

黄 静, 刘霄悦, 张建成, 等. 不同碳素纳米材料对黄曲霉毒素 B₁ 的吸附[J]. 江苏农业学报, 2022, 38(2): 539-548.
doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2022.02.030

不同碳素纳米材料对黄曲霉毒素 B₁ 的吸附

黄 静¹, 刘霄悦¹, 张建成², 张初署², 唐月异², 王 冕², 朱立飞²

(1. 辽宁工程技术大学, 辽宁 阜新 125105; 2. 山东省花生研究所, 山东 青岛 266100)

摘要: 黄曲霉毒素 B₁ (AFB₁) 对人体有较强的毒性, 因此脱除食品中的 AFB₁ 具有重要意义。为了探究碳素纳米材料对 AFB₁ 的吸附机理, 研究石墨、石墨烯、氧化石墨烯对 AFB₁ 的吸附, 建立等温吸附曲线, 进行吸附动力学、热力学分析, 结合结构表征, 探究其吸附过程, 并用这 3 种碳素纳米材料脱除食品 (食用醋、花生奶、花生油) 中的 AFB₁。结果表明, 3 种碳素纳米材料对 AFB₁ 的吸附过程均符合 Freundlich 模型 (R^2 为 0.944 1~0.988 5)、准二级动力学模型 (R^2 为 0.973 5~0.997 2), 吸附以多分子层化学吸附为主。吸附过程均为自发放热过程, 温度会影响碳素纳米材料的吸附能力, 在 25~45 °C 条件下, 温度升高不利于吸附进行。3 种碳素纳米材料对 AFB₁ 均具有较强的吸附能力, 综合考虑, 石墨烯的吸附能力最强, 可有效脱除食品 (食用醋、花生奶、花生油) 中的 AFB₁。本研究系统探究碳素纳米材料对 AFB₁ 的吸附过程和吸附机理, 可为碳素纳米材料用于脱除食品中的 AFB₁ 提供理论、技术支持。

关键词: 碳素纳米材料; 黄曲霉毒素; 吸附过程; 吸附机理

中图分类号: TQ424 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2022)02-0539-10

Adsorption of aflatoxin B₁ by carbon nanomaterials

HUANG Jing¹, LIU Xiao-yue¹, ZHANG Jian-cheng², ZHANG Chu-shu², TANG Yue-yi², WANG Mian², ZHU Li-fei²

(1. Liaoning Technical University, Fuxin 125105, China; 2. Shandong Peanut Research Institute, Qingdao 266100, China)

Abstract: Aflatoxin B₁ (AFB₁) has serious toxic effects on human health, so it is of great significance to remove AFB₁ from food. In order to explore the adsorption mechanism of carbon nanomaterials on AFB₁, absorption of graphite, graphene and graphene oxide on AFB₁ was studied, the isothermal adsorption curve was established, and the adsorption kinetics and thermodynamics were analyzed. Moreover, combined with the structure characterization, the adsorption process was explored, and the three kinds of carbon nanomaterials were used to remove AFB₁ in food (edible vinegar, peanut milk, peanut oil). The results showed that the adsorption process of three carbon nanomaterials on AFB₁ conformed to Freundlich model ($R^2 = 0.944\ 1\sim0.988\ 5$) and quasi-second-order kinetic model ($R^2 = 0.973\ 5\sim0.997\ 2$), and the adsorption was dominated by multi-molecule chemisorption. The adsorption process was spontaneous exothermic process, the temperature would affect the adsorption capacity of adsorption materials. At 25~45 °C, the increase of temperature was not conducive to adsorption. The three carbon nanomaterials had strong adsorption capacity for AFB₁. In general, graphene had the strongest

adsorption capacity, which could effectively remove AFB₁ from food (edible vinegar, peanut milk, peanut oil). This study systematically explored the adsorption process and mechanism of carbon nanomaterials for AFB₁, which could provide theoretical and technical support for the application of carbon nanomaterials in the removal of AFB₁ in food.

Key words: carbon nanomaterials; aflatoxin; adsorption process; adsorption mechanism

收稿日期: 2021-08-25

基金项目: 辽宁省教育厅青年项目 (理) (LJ2017QL030); 青岛市民生计划基金项目 (19-6-1-61-nsh); 山东省农业科学院农业科技创新工程基金项目 (CXGC2021C07); 山东省自然科学基金项目 (ZR2020MC103)

作者简介: 黄 静 (1978-), 女, 辽宁沈阳人, 博士, 副教授, 主要从事生物化学及复合材料研究。 (E-mail) 15918893@qq.com

近年来,日益严重的食品安全问题使食品的质量和安​​全引起全世界公众的关注。黄曲霉毒素作为一种有毒物质,对人和动物都有很强的致癌、致畸、致细胞突变性,一直是大众关注的重点。黄曲霉毒素是一类主要由黄曲霉菌和寄生曲霉菌等真菌产生的次生代谢产物。到目前为止,已经发现了 20 多种不同形式的天然黄曲霉毒素,其中黄曲霉毒素 B₁ (AFB₁) 的毒性和致癌性最大,被认定为 IA 级致癌物^[1]。

AFB₁ 在收获前、收获后、贮藏期间和运输期间均会污染粮食作物,AFB₁ 对人体有较大的毒害作用,如何去除食品中的 AFB₁ 一直是科学家们研究的热点。目前去除 AFB₁ 的方法主要分为两类,一类是利用物理、生物或化学解毒方法降解污染食品中的 AFB₁。物理处理是利用紫外线、电子束以及 γ 射线照射降解 AFB₁,尽管这种方法简单且运行成本低,但是强射线会破坏食品中的其他营养成分,影响食品的质量,从而限制其实际应用。生物法是利用微生物的酶促或发酵过程降解食品中的 AFB₁,生物法的条件苛刻,成本高。化学法是利用化学碱等化学试剂降解 AFB₁,但这些化学试剂可能会造成二次污染,并对产品的营养成分产生不利影响^[2-3]。另一类可用的方法是通过各种吸附剂吸附毒素,这类方法具有经济、高效、易于操作以及可大规模应用等特点,是一类非常有前途的方法^[4]。

吸附剂种类对毒素的去除效率有很大影响。目前广泛应用的吸附剂主要有活性炭、硅酸盐、高岭石、膨润土和蒙脱石等^[5-7]。活性炭是被公认的去除植物油中 AFB₁ 的有效吸附剂,但有研究发现每添加 1.0 kg 活性炭,植物油的损失将达到 4.4 kg^[8]。小颗粒吸附剂因其大的表面积和低的营养损耗而具有很好的利用价值。石墨烯和氧化石墨烯等纳米材料因其体积小、比表面积大、无毒以及良好的生物相容性而受到关注^[9]。由于具有优异的吸附性能,石墨烯和氧化石墨烯作为吸附剂的用量较少^[10],所以广泛应用在环境污染物去除、水过滤等领域,如去除水溶液中的金属离子和染料等^[11-13]。更重要的是,与传统吸附剂相比,石墨烯和氧化石墨烯具有强烈的 π - π 相互作用,对芳香族化合物具有良好的选择性吸附能力,但石墨烯和氧化石墨烯在去除真菌毒素方面的研究较少。Horky 等^[14]利用氧化石墨烯吸附粉碎小麦中霉菌毒素,并进行了体外消化试验,结果

表明,氧化石墨烯适用于吸附黄曲霉毒素、玉米赤霉烯酮和脱氧雪腐镰刀菌烯醇。Bai 等^[15]利用两亲性分子双十烷基二甲基溴化铵 (DDAB) 修饰的石墨烯吸附玉米油中的玉米赤霉烯酮,认为氧化石墨烯作为吸附剂,用于去除有机污染物,具有非常独特的结构优势。Ji 等^[16]利用磁性石墨烯和磁性氧化石墨烯去除花生油中的 AFB₁,研究吸附时间、温度、吸附剂用量等对吸附效果的影响,发现磁性石墨烯具有分离容易、去除效率高的优点,在去除污染油中 AFB₁ 方面具有巨大应用潜力。上述研究主要集中在石墨烯和氧化石墨烯对真菌毒素的吸附条件上,未对吸附过程和吸附机理做系统研究。

氧化石墨烯是石墨在一定条件下与强氧化剂反应制得的,表面含有大量含氧基团,如羧基、羟基、环氧基等,具有良好的分散性,但由于氧化作用会引起电子共轭损失,可能会影响其吸附能力。石墨烯是将氧化石墨烯还原,恢复石墨烯的结构和性质,具有良好的吸附性,但分散性略差。石墨烯、氧化石墨烯对 AFB₁ 的吸附过程、吸附机理及其吸附性能差异的研究较为少见。石墨作为石墨烯和氧化石墨烯的制备原料,在真菌毒素吸附方面是否具有作用却一直少有报道。本研究拟通过动力学和热力学研究石墨、石墨烯、氧化石墨烯对 AFB₁ 的吸附过程,探索吸附机理,并用来脱除食品(花生奶、花生油和食用醋)中的 AFB₁,以期为碳素纳米材料用于脱除食品中的 AFB₁ 提供理论、技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本研究所用试验材料主要为石墨,青岛华泰润滑密封科技有限责任公司提供。

1.2 试验仪器

本研究所用试验仪器主要包括:HR30-IIA2 型生物安全柜(青岛海尔特种电器有限公司产品)、IS-RDD3 台式恒温振荡器(精骐有限公司产品)、iMark 酶标仪(Bio-Rad 公司产品)。

1.3 试验方法

1.3.1 材料的制备及表征 氧化石墨烯通过改进文献^[10]的方法制备,具体过程为:在三口烧瓶中加入石墨粉和硝酸钠,两者的添加量分别为 6.00 g 和 3.00 g,然后将 150 ml 浓硫酸加入到上述混合体系中,控制系统温度低于 5 ℃,在此状态下反应 2 h

后,将 24.00 g 高锰酸钾在 1 h 内分 6 次加入到上述体系中,并通过冰水浴维持体系温度不超过 10 ℃,机械搅拌 1 h 后,将冰水浴转为温水浴,并将体系温度维持在 35 ℃左右,机械搅拌 2 h 后,将 270 ml 去离子水缓慢加入到上述系统中进行快速搅拌,并控制体系温度不超过 90 ℃,搅拌 15 min 后,将双氧水缓慢地加入到上述反应体系中,目的是去除未反应的高锰酸钾,直到反应产物变为亮黄色即可停止加入,紧接着将反应产物用 1.45 mol/L 的稀盐酸洗涤数次,直至加入氯化钡无沉淀生成,再用蒸馏水洗涤数次,直至加入硝酸银无沉淀生成,将反应产物放入 60 ℃ 的干燥烘箱中干燥,得到未羧化的氧化石墨烯,再通过超声法,使 0.75 g 未羧化的氧化石墨烯均匀分散在 300 ml 去离子水中,然后在室温条件下加入 50.00 ml 溴化氢,机械搅拌 12 h,再将 15.00 g 乙二酸加入到上述反应体系中,继续反应 4 h,最后将上述产物用蒸馏水洗涤数次,置于 50 ℃ 的干燥箱中干燥。

配制 2.0 mg/ml 的氧化石墨烯溶液,使用低浓度氨水将氧化石墨烯溶液的 pH 调至 9,加入水合肼(80%)作为还原剂,超声分散 5 min 使溶液分散均匀,在 80 ℃ 水浴中反应 1 h,离心得到沉淀,用蒸馏水清洗以去除过量的水合肼。固体物质在 40 ℃ 的真空干燥箱中干燥 48 h 后,充分研磨得到石墨烯。

将样品均匀分散在水或乙醇中,在铜网上滴入少量极稀的样品溶液,干燥后用透射电镜(JEOL 公司产品)进行形貌观察。

1.3.2 吸附试验 取 0.1 mg/ml 的吸附材料 1.0 ml,分别加入 AFB₁ 甲醇溶液至终质量浓度为 0.5 μg/ml、1.0 μg/ml、2.0 μg/ml、6.0 μg/ml、12.0 μg/ml、14.0 μg/ml、16.0 μg/ml、20.0 μg/ml、30.0 μg/ml,在 25 ℃ 下恒温振荡,按照一定时间间隔取样离心,测定上清液中 AFB₁ 的质量浓度,直至吸附达到平衡,计算吸附量,绘制等温曲线。每个试验设置 3 个重复。按照公式 1 计算样品对 AFB₁ 的吸附量(mg/g)。

$$Q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

式中:V 是溶液的体积(ml);m 为吸附剂的质量(mg);Q 是 AFB₁ 的吸附量(mg/g);C₀、C_e 分别为吸附前、吸附后 AFB₁ 的质量浓度(μg/ml)。

采用 Langmuir 方程(公式 2)以及 Freundlich 方程(公式 3)对试验数据进行拟合。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (2)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

式中:C_e 是平衡溶液中 AFB₁ 的质量浓度(μg/ml);Q_e 是吸附剂对 AFB₁ 的单位吸附量(mg/g);Q_{max} 是最大吸附量(mg/g);K_L 是 Langmuir 模型的吸附常数(L/mg),是与吸附自由能有关的常数;K_F 和 n⁻¹ 是 Freundlich 模型中分别代表吸附容量(L/mg)和吸附强度的常数。

pH 对吸附的影响:通过添加适当量的 0.1 mol/L 氢氧化钠或盐酸,在 pH 为 3~7 的酸碱度范围内进行试验,用蒸馏水分别配置 0.1 mg/ml 石墨、石墨烯、氧化石墨烯样品,吸取 1.0 ml 样品分别加 AFB₁ 甲醇溶液至质量浓度为 12.0 μg/ml,在 25 ℃ 条件下吸附 2 h,离心,取上清液,测定上清液中 AFB₁ 质量浓度。

吸附动力学拟合:用蒸馏水分别配置 0.1 mg/ml 石墨、石墨烯、氧化石墨烯样品,吸取 1.0 ml 样品分别加 AFB₁ 甲醇溶液至质量浓度为 12.0 μg/ml,在 25 ℃、35 ℃、45 ℃ 条件下分别吸附 0.5 h、1.0 h、2.0 h、3.0 h、4.0 h、5.0 h、6.0 h、7.0 h,离心,取上清液,测定上清液中 AFB₁ 质量浓度,按公式 1 计算样品在不同时间内对 AFB₁ 的吸附量。采用准一级动力学方程(公式 4)和准二级动力学方程(公式 5)对该吸附过程进行拟合。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5)$$

式中:k₁ 为准一级速率常数(min⁻¹);Q_e 和 Q_t 分别为平衡吸附量(mg/g)和 t 时刻吸附量(mg/g);k₂ 为准二级速率常数[g/(mg·min)]。

吸附热力学拟合:用蒸馏水分别配置 0.1 mg/ml 石墨、石墨烯、氧化石墨烯样品,吸取 1.0 ml 样品分别加 AFB₁ 甲醇溶液至质量浓度为 12.0 μg/ml,在 25 ℃、35 ℃、45 ℃ 温度下进行试验,定时取样分析,计算不同时间下 3 种碳素纳米材料的 AFB₁ 吸附量。根据溶液中 AFB₁ 质量浓度的变化,分析 3 种碳素纳米材料对 AFB₁ 吸附的热力学参数。自由能变化(ΔG)、标准焓变(ΔH)和标准熵变

(ΔS)等相关参数计算公式如下:

$$\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

式中, T 为温度(K); Q_e 为平衡吸附量(mg/g); C_e 是平衡溶液中 AFB₁ 的质量浓度($\mu\text{g/ml}$); ΔG 为自由能变化(kJ/mol); ΔH 为标准焓变(kJ/mol); ΔS 为标准熵变[J/(mol·K)]; R 为气体常数 8.314 J/(mol·K)。

1.3.3 石墨烯在食品 AFB₁ 脱除中的应用 将碳素纳米材料应用于市售的花生奶、花生油、食用醋中。取 1 ml 花生奶、花生油、食用醋,加入一定量 AFB₁ 甲醇溶液,再加入不同量的碳素纳米材料,混匀,25 °C 下恒温振荡 1 h 后,12 000 r/min 离心 5 min,检测上清液样品中 AFB₁ 的质量浓度(C_e)。同时,在 1 ml 花生奶、花生油、食用醋中加入等量的 AFB₁ 甲醇溶液,混匀,25 °C 下恒温振荡吸附 1 h 后,12 000 r/min 离心 5 min,检测上清液样品中 AFB₁ 的质量浓度(C_0),作为空白对照。材料的吸附量按公式 1 计算。

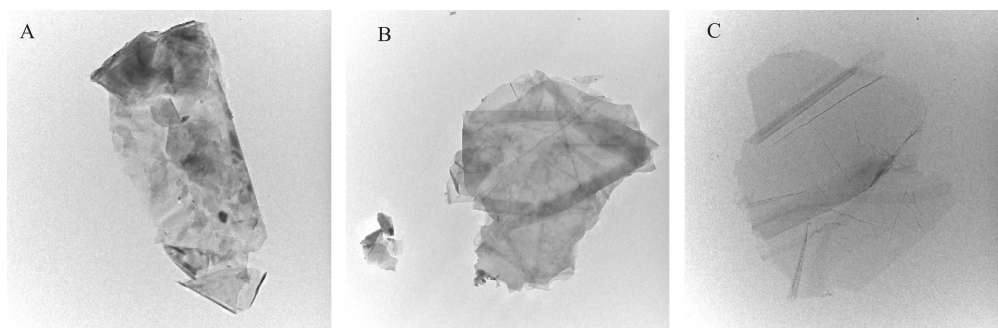
1.3.4 AFB₁ 质量浓度的测定 取 0.5 ml 样品于 10.0 ml 离心管中,加入 60% 甲醇 2.5 ml,剧烈振荡

10 min,离心,取上清液 0.1 ml,加入 0.4 ml 去离子水,振荡 5 s。取 50.0 μl 溶液,采用酶联免疫分析法(ELISA)测定 AFB₁ 的质量浓度。

2 结果与分析

2.1 结构表征

利用透射电镜对石墨及其制备的石墨烯、氧化石墨烯进行形貌和结构分析,图 1 为放大 25 000 倍的透射电镜图。石墨材料厚度不均,薄处为几个片层的堆叠,厚处为 10 个以上片层的堆叠,但透射电镜图显示其纵向尺寸是纳米级(图 1A)。石墨烯呈片状结构,有褶皱,光能透过片层,这说明石墨烯很薄,片层区域颜色深浅不一,褶皱区颜色较深,说明石墨烯由单片层和多片层构成(图 1B)。氧化石墨烯与石墨烯结构相似,有褶皱,颜色深浅不一,说明氧化石墨烯是一到多层的片层结构(图 1C)。研究结果表明,石墨烯和氧化石墨烯均为层状结构,显示出 2D 结构,具有纳米级的单层纵向尺寸和几微米的横向尺寸;石墨为 3D 结构,纵向为纳米级厚度,3 种材料均为纳米级材料。



A: 石墨; B: 石墨烯; C: 氧化石墨烯。

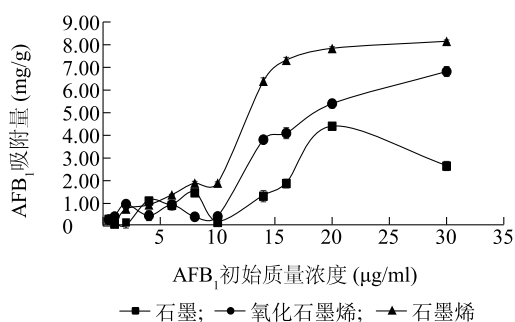
图 1 3 种碳素纳米材料的透射电镜图

Fig.1 Transmission electron microscopy images of three carbon nanomaterials

2.2 AFB₁ 初始质量浓度对 3 种碳素纳米材料吸附量的影响

图 2 显示,石墨、石墨烯、氧化石墨烯均对 AFB₁ 有很强的吸附作用,并且石墨烯、氧化石墨烯的 AFB₁ 吸附量总体随着 AFB₁ 初始质量浓度的增加而增加。AFB₁ 初始质量浓度为 10~30 $\mu\text{g/ml}$ 时,石墨烯和氧化石墨烯的吸附量明显高于石墨,说明对于高质量浓度的 AFB₁,石墨烯和氧化石墨烯更具有吸附优势,分析

原因可能是石墨为颗粒的多层堆积,厚度大,其相对的吸附表面积小,而石墨烯和氧化石墨烯为单层或者少数几个片层的折叠,厚度小,可用于吸附的表面积大。比较石墨烯与氧化石墨烯的吸附曲线,发现随着初始质量浓度的增加,石墨烯的吸附量明显大于氧化石墨烯,其原因是氧化石墨烯由于氧化引起电子共轭损失,造成了对 AFB₁ 吸附能力的下降。因此,对于 AFB₁ 质量浓度高的样品,石墨烯是更优的选择。



AFB₁: 黄曲霉毒素 B₁。

图2 黄曲霉毒素 B₁ (AFB₁) 初始质量浓度对 3 种碳素纳米材料吸附的影响

Fig.2 Effects of initial concentration of aflatoxin B₁ (AFB₁) on the adsorption of three carbon nanomaterials

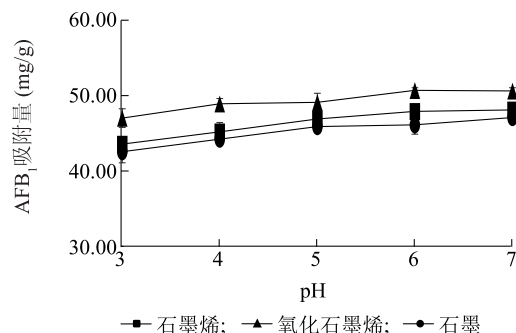
2.3 pH 对 3 种碳素纳米材料 AFB₁ 吸附量的影响

提取液的酸碱度会影响吸附效率,是决定提取效率的一个重要因素,因为分析物在不同酸碱度环境中可能以不同形式存在。通过调节溶液的酸碱度,可以实现吸附剂对吸附质更好的吸附作用。添加适当量的 0.1 mol/L 氢氧化钠或盐酸,在 pH 为 3~7 的酸碱度范围内进行试验,优化溶液的酸碱度。图 3 显示,3 种碳素纳米材料对黄曲霉毒素 B₁ 的吸附量随着 pH 的升高而逐渐增大。当溶液 pH=3 时,3 种碳素材料对 AFB₁ 的吸附量表现为:氧化石墨烯 (47.00 mg/g) > 石墨烯 (43.55 mg/g) > 石墨 (42.55 mg/g)。当溶液 pH 从 3 上升到 7 时,吸附量明显增加。据观察,在 pH=7 时,获得最佳吸附效果,这是因为黄曲霉毒素 B₁ 是中性化合物,能够稳定存在于中性样品溶液中。水的 pH 通常为 6~7,因此,本试验可以在自然酸碱度条件下进行。

2.4 3 种碳素纳米材料对 AFB₁ 吸附的等温线

为了深入探索 3 种碳素纳米材料对 AFB₁ 的吸附机理,建立等温吸附模型对试验数据进行拟合,结果(图 4、表 1)表明, Freundlich 模型的相关系数最高,更符合各碳素纳米材料对 AFB₁ 的吸附规律,同时 Freundlich 模型拟合结果也说明碳素纳米材料对 AFB₁ 的吸附主要以多分子层吸附为主。 Freundlich 模型拟合吸附容量常数 (K_F) 和吸附强度常数 (n^{-1}) 分别反应了吸附能力和吸附难易程度^[12]。3 种碳素纳米材料 K_F 值的大小表现为:石墨烯 > 氧化石墨烯 > 石墨,表明石墨烯对 AFB₁ 的吸附能力最强,其次是氧化石墨烯,石墨对 AFB₁ 的吸附能力最弱,这与

结果 2.2 部分得到的结论一致。3 种碳素纳米材料的吸附强度常数 n^{-1} 值均小于 1,说明石墨、石墨烯和氧化石墨烯对 AFB₁ 的吸附易于进行^[17]。综上所述,3 种碳素纳米材料对 AFB₁ 的吸附过程以多分子层吸附为主,其中石墨烯的吸附能力最强。



AFB₁: 黄曲霉毒素 B₁。

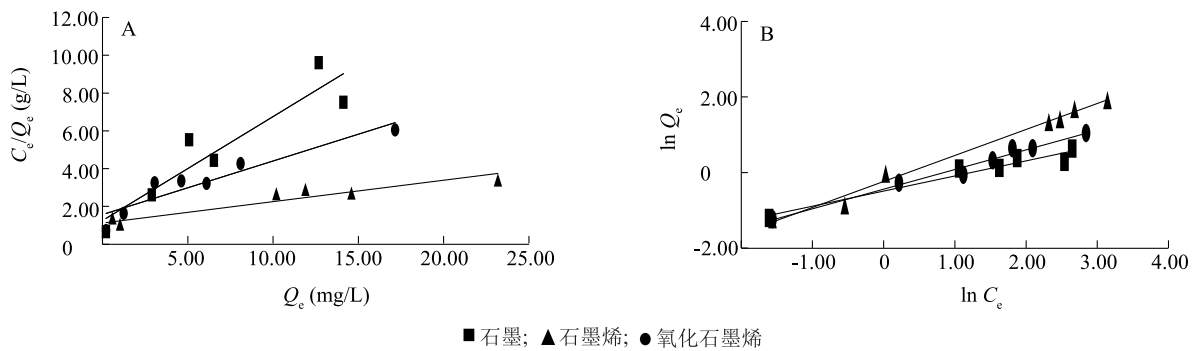
图3 pH 对 3 种碳素纳米材料吸附的影响

Fig.3 Effects of pH on adsorption of three carbon nanomaterials

2.5 3 种碳素纳米材料对 AFB₁ 吸附的动力学拟合结果

探索各材料对 AFB₁ 的吸附过程和吸附机理,研究不同温度和吸附时间下碳素纳米材料对 AFB₁ 的吸附,图 5 显示,3 种碳素纳米材料在 25 ℃ 对 AFB₁ 的吸附量较大,其次是 35 ℃, 45 ℃ 条件下的吸附量明显低于其他 2 个温度,表明温度明显影响 3 种碳素纳米材料的吸附能力,温度升高不利于吸附的进行。在 25 ℃,石墨、氧化石墨烯对 AFB₁ 最大吸附量分别为 40.909 4 mg/g 和 49.142 4 mg/g;而对于石墨烯,当吸附时间为 0.5~3.0 h 时,石墨烯对 AFB₁ 的吸附量增长迅速,之后缓慢增长,说明吸附一直处于未饱和的状态,7.0 h 时达到最大吸附量,为 53.985 5 mg/g;吸附时间为 5.0~7.0 h 时,石墨烯对 AFB₁ 的吸附量高于石墨和氧化石墨烯,所以石墨烯对 AFB₁ 的吸附能力更好。

采用准一级、准二级反应动力学模型拟合 3 种碳素纳米材料吸附 AFB₁ 的数据。结果(表 2、图 6)表明,3 种碳素纳米材料的准二级动力学相关系数 R^2 为 0.973 5~0.997 2,相同温度条件下准二级反应动力学模型的 R^2 均高于准一级反应动力学模型,说明准二级反应动力学模型更适用于该吸附过程,并且可以描述吸附的全过程,吸附过程伴随化学键的断裂和形成,由此可以推断,3 种碳素纳米材料对 AFB₁ 的吸附主要以化学吸附为主。



C_e : 吸附后 AFB₁ 质量浓度 ($\mu\text{g/ml}$); Q_e : AFB₁ 吸附量 (mg/g)。A: Langmuir 模型; B: Freundlich 模型。

图 4 3 种碳素纳米材料吸附 AFB₁ 的等温吸附模型

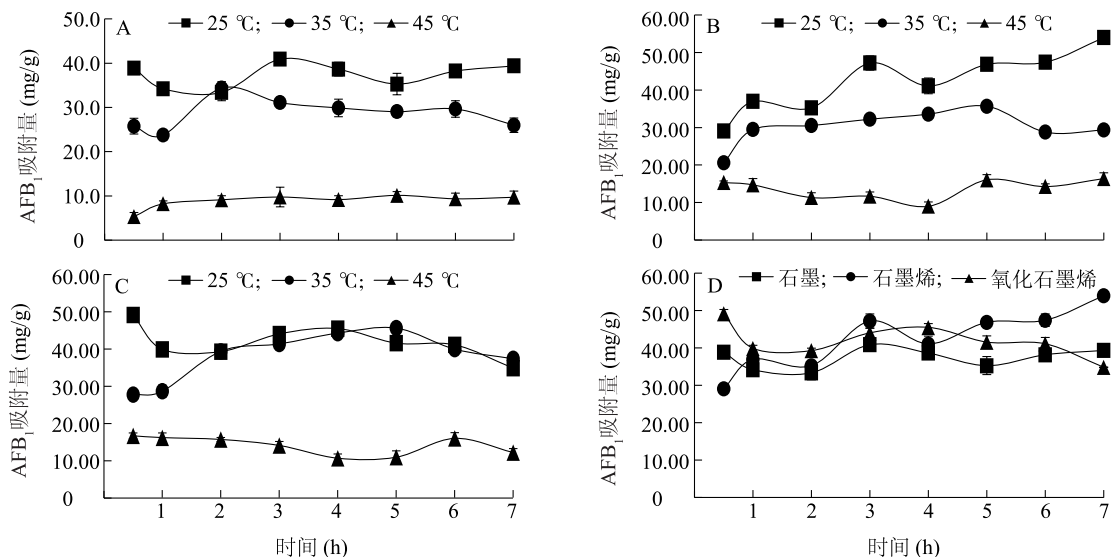
Fig.4 Isothermal adsorption models for AFB₁ adsorption by three carbon nanomaterials

表 1 3 种碳素纳米材料吸附 AFB₁ 的等温方程拟合参数

Table 1 Isothermal equation fitting parameters of AFB₁ adsorption by three carbon nanomaterials

吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	Q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n^{-1}	K_F (L/mg)	R^2
石墨	1.814 6	2.261 8	0.865 9	0.399 9	0.612 5	0.944 1
石墨烯	8.849 6	9.957 5	0.889 6	0.689 7	0.787 1	0.988 5
氧化石墨烯	3.526 1	5.537 4	0.881 5	0.520 3	0.641 2	0.981 1

Q_{\max} : Langmuir 模型拟合的平衡吸附量; K_L : Langmuir 模型的吸附常数 (L/mg); n^{-1} : Freundlich 模型中代表吸附强度的常数; K_F : Freundlich 模型中代表吸附容量的常数 (L/mg); R^2 : 决定系数。



AFB₁: 黄曲霉毒素 B₁。A: 石墨; B: 石墨烯; C: 氧化石墨烯; D: 25 °C 条件下 3 种碳素纳米材料对 AFB₁ 的吸附。

图 5 不同温度下 3 种碳素纳米材料对 AFB₁ 的吸附曲线

Fig.5 Adsorption curves of AFB₁ by three carbon nanomaterials at different temperatures

2.6 3 种碳素纳米材料对 AFB₁ 吸附的热力学拟合结果

研究碳素纳米材料对 AFB₁ 的吸附热力学, 从而深入探索吸附反应的类型及机理^[16]。图 7 显示, 随着温度升高, 3 种碳素纳米材料对 AFB₁ 的吸附量都

呈下降趋势, 说明高温条件不利于碳素纳米材料对 AFB₁ 的吸附。对试验数据进行热力学拟合, 结果 (图 8、表 3) 表明, 标准焓变 ΔH 均小于 0, 说明吸附过程为放热过程^[18], 因此升高温度不利于材料对 AFB₁ 的吸附, 这与前面的动力学分析结果一致; 自

由能变化 ΔG 均小于 0,说明吸附过程是自发进行的,随着温度升高, ΔG 逐渐变大,意味着自发程度变小,升温不利于吸附进行^[19]。

表 2 3 种碳素纳米材料对 AFB₁ 吸附过程的动力学拟合参数
Table 2 Kinetic fitting parameters in the adsorption process of AFB₁ by three carbon nanomaterials

吸附剂	T (℃)	Q _e (mg/g)	准一级动力学			准二级动力学		
			k ₁ (min ⁻¹)	Q _{e1} (mg/g)	R ²	k ₂ [(g/(mg·min))]	Q _{e2} (mg/g)	R ²
石墨	25	40.909 4	-0.089 3	4.025 7	0.081 6	0.130 6	39.525 7	0.988 5
	35	34.397 8	0.021 8	4.460 2	0.004 7	0.200 6	29.069 8	0.997 2
	45	10.122 3	-0.248 4	2.399 6	0.501 0	0.644 1	9.881 4	0.994 7
石墨烯	25	53.985 5	-0.229 3	23.740 9	0.718 4	0.035 9	50.581 7	0.984 7
	35	35.678 2	-0.125 1	6.973 4	0.127 1	0.024 2	45.662 1	0.989 7
	45	16.374 6	-0.099 0	2.763 2	0.049 5	0.026 8	20.703 9	0.984 6
氧化石墨烯	25	49.142 4	0.194 0	2.958 0	0.303 2	0.028 3	54.054 1	0.973 5
	35	45.616 1	-0.210 9	10.892 8	0.221 4	1.716 1	38.167 9	0.991 7
	45	16.664 4	0.230 7	0.799 7	0.287 6	0.221 1	11.025 4	0.986 0

T:反应温度(℃);Q_e:平衡吸附量(mg/g);k₁:准一级速率常数(min⁻¹);Q_{e1}:准一级动力学拟合的平衡吸附量(mg/g);k₂:准二级速率常数[g/(mg·min)];Q_{e2}:准二级动力学拟合的平衡吸附量(mg/g);R²:动力学决定系数。

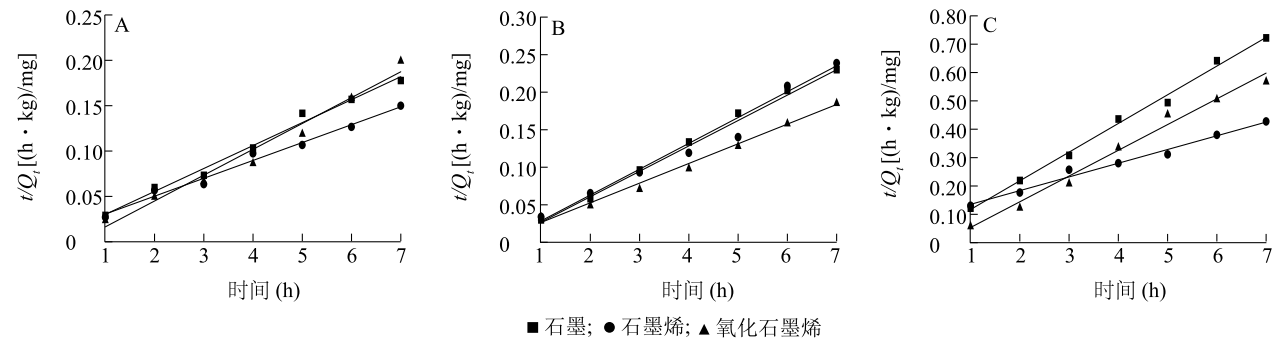
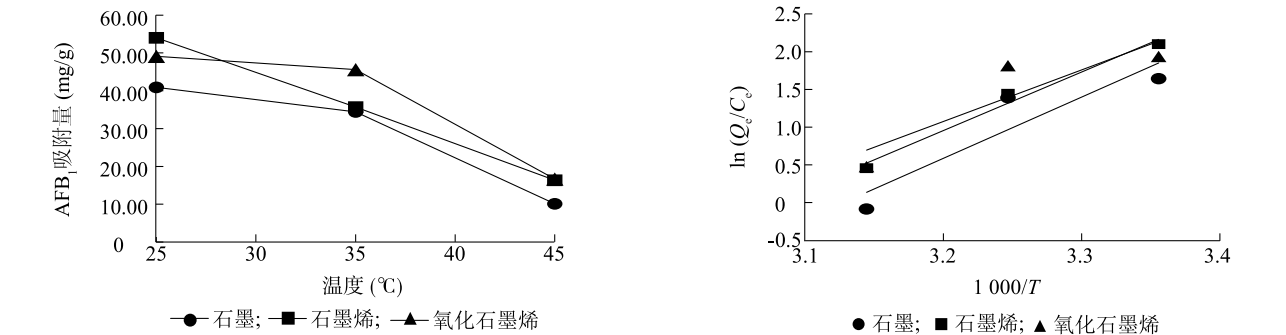


图 6 3 种碳素纳米材料对 AFB₁ 吸附的准二级动力学拟合曲线

Fig.6 Quasi-second-order kinetic fitting curves of AFB₁ adsorption by three carbon nanomaterials



AFB₁:黄曲霉毒素 B₁。
图 7 温度对 3 种碳素纳米材料吸附 AFB₁ 的影响
Fig.7 Effects of different temperatures on adsorption of AFB₁ by three carbon nanomaterials

C_e:吸附后 AFB₁质量浓度(μg/ml);Q_e:AFB₁吸附量(mg/g);T:开尔文温度(K)。
图 8 3 种碳素纳米材料对 AFB₁ 吸附的热力学拟合曲线
Fig.8 Thermodynamic fitting curves of AFB₁ adsorption by three carbon nanomaterials

2.7 石墨烯在食品 AFB₁ 脱除中的应用

综合考虑,石墨烯的吸附性能优于石墨和氧化石墨烯,因此本研究选择石墨烯脱除食品中的

AFB₁。由图 5B 可以看出,温度为 25 ℃ 时,0.1 mg/ml 的石墨烯在 1 h 内对水溶液中 AFB₁ 的吸附量为 37.0 mg/g,能够快速、高效地吸附 AFB₁,实际应用中需要考虑生产效率,故选用吸附时间为 1 h,研究石墨烯添加量对食品(花生奶、花生油、食用醋)中 AFB₁ 的去除效果。

结果(表 4)表明,石墨烯能有效去除花生奶、花生油、食用醋中的 AFB₁,总体而言,相同条件下花生奶中 AFB₁ 的吸附率最高,其次是食用醋,花生油最低。当 AFB₁ 的质量浓度为 18.45 μg/ml,石墨烯在食用醋、花生奶、花生油中的添加量为 3.00 mg/ml

时,吸附后 AFB₁ 的质量浓度达到欧盟限量标准(不超过 2.00 μg/kg)。当 AFB₁ 的质量浓度为 28.55 μg/ml,石墨烯的添加量为 2.00 mg/ml 时,吸附后 AFB₁ 的质量浓度均能达到国家限量标准(食用醋、花生奶中不超过 5.00 μg/kg,花生油中限量 20.00 μg/kg)。对于花生奶、花生油、食用醋,当 AFB₁ 的质量浓度大于等于 36.55 μg/ml 时,用 3.00 mg/ml 的石墨烯吸附 1 h,均能使 AFB₁ 的质量浓度达到国家限量标准。我们可以根据食品受 AFB₁ 污染程度的不同,酌情添加不同量的吸附剂,这可以实现资源的有效利用,利于可持续发展。

表 3 3 种碳素纳米材料对 AFB₁ 吸附的热力学拟合参数

Table 3 Thermodynamic fitting parameters of AFB₁ adsorption by three carbon nanomaterials

吸附剂	反应温度(℃)	$\ln(Q_e/C_e)$	ΔH (kJ/mol)	ΔS [J/(mol·K)]	ΔG (kJ/mol)	R^2
石墨	25	1.643 4	-67.519 7	-211.200 5	-4.581 9	0.843 5
	35	1.391 0			-2.469 9	
	45	-0.084 5			-0.357 9	
石墨烯	25	2.101 6	-64.614 7	-198.845 9	-5.370 2	0.982 3
	35	1.443 4			-3.370 2	
	45	0.457 2			-1.381 7	
氧化石墨烯	25	1.936 6	-59.937 6	-173.280 4	-5.300 0	0.798 2
	35	1.810 0			-3.570 0	
	45	0.480 0			-1.830 0	

C_e : 吸附后 AFB₁ 质量浓度(μg/ml); Q_e : AFB₁ 吸附量(mg/g); T : 反应温度(℃); ΔH : 标准焓变(kJ/mol); ΔS : 标准熵变[J/(mol·K)]; ΔG : 自由能变化(kJ/mol); R^2 : 热力学决定系数。

表 4 石墨烯对食品(食用醋、花生奶和花生油)中 AFB₁ 的脱除

Table 4 Removal of AFB₁ from food (edible vinegar, peanut milk and peanut oil) by graphene

粮油制品	AFB ₁ 质量浓度(μg/L)	反应溶液体积(ml)	石墨烯添加量(mg)	溶液中剩余 AFB ₁ 质量浓度(μg/L)	实际吸附率(%)	AFB ₁ 吸附量(μg/g)
食用醋	18.45	1	1	2.89	84.34	15.56
		1	2	1.74	90.57	8.36
		1	3	0.31	98.32	6.05
	28.55	1	1	10.08	64.69	18.47
		1	2	3.15	88.97	12.70
		1	3	1.61	94.36	8.98
	36.55	1	1	17.79	51.33	18.76
		1	2	11.30	69.08	12.63
		1	3	3.36	90.81	11.06
花生奶	18.45	1	1	1.80	90.24	16.65
		1	2	0.38	97.94	9.04
		1	3	0.06	99.67	6.13
	28.55	1	1	9.89	65.36	18.66
		1	2	3.76	86.83	12.40
		1	3	1.01	96.46	9.18

续表4 Continued4

粮油制品	AFB ₁ 质量浓度 ($\mu\text{g/L}$)	反应溶液体积 (ml)	石墨烯添加量 (mg)	溶液中剩余 AFB ₁ 质量浓度($\mu\text{g/L}$)	实际吸附率 (%)	AFB ₁ 吸附量 ($\mu\text{g/g}$)
花生油	36.55	1	1	15.42	57.81	21.13
		1	2	8.30	77.29	14.13
		1	3	2.58	92.94	11.32
	18.45	1	1	5.43	70.57	13.02
		1	2	4.02	78.21	7.22
		1	3	1.36	92.63	5.70
	28.55	1	1	13.04	54.33	15.51
		1	2	6.43	77.48	11.06
		1	3	1.79	93.73	8.92
	36.55	1	1	18.82	48.51	17.73
		1	2	15.39	57.89	10.58
		1	3	8.62	76.42	9.31

AFB₁:黄曲霉毒素 B₁。

3 讨 论

本研究以3种碳素纳米材料(石墨、石墨烯、氧化石墨烯)为吸附剂,探索它们对 AFB₁的吸附能力和吸附机理。结果表明,3种碳素纳米材料对 AFB₁均具有较强的吸附能力。石墨价格低廉,制备简单,在实际应用中具有一定优势,但石墨易发生团聚,因此可以考虑将石墨制作成净化柱,应用于农产品 AFB₁检测的预处理中,其低廉的价格具有竞争优势。

在本研究中,石墨烯和氧化石墨烯对水溶液中 AFB₁的最大吸附量分别为53.985 5 mg/g和49.142 4 mg/g。以往的研究中,对水溶液中 AFB₁的吸附,壳聚糖修饰的磁性石墨烯最大吸附量为31.100 0 mg/g^[3],酸处理的榴莲皮和葡萄茎最大吸附量分别为4.800 0 mg/g和12.700 0 mg/g^[20-21],橘皮提取物改性杂化膨润土的最大吸附量为166.000 0 mg/g^[6],辛基酚聚氧乙烯醚改性蒙脱土的最大吸附量为2.780 0 mg/g^[22],石墨烯和氧化石墨烯对 AFB₁的吸附能力较高,是有前途的吸附剂。石墨烯对粉碎小麦中 AFB₁的吸附量为0.045 0 mg/g^[14];磁性石墨烯对花生油中 AFB₁的吸附量为1.680 0 ng/g^[16];以稻壳灰为原料制备的磁性介孔二氧化硅对植物油中 AFB₁的吸附量为1.120 0 mg/g^[23];0.3%用量的磁性凹凸棒可以脱除花生油中90%的 AFB₁(33.830 0 ng/g),其吸附量为0.011 0 mg/g^[24]。

添加1~3 mg/ml的石墨烯,用于吸附花生奶、花

生油和食用醋中不同质量浓度的 AFB₁,本研究发现,石墨烯对 AFB₁有很强的吸附能力,但其1 h的吸附量远低于预期,分析原因可能是复杂机制会影响石墨烯对 AFB₁的吸附,例如食品中的蛋白质、脂肪和糖等物质附着在石墨烯表面,影响了石墨烯对 AFB₁的吸附,降低吸附量。在今后的研究中,重点在于如何提高石墨烯对 AFB₁的结合特异性,减少其他物质对其吸附性能的影响,同时在实际应用中发现石墨烯在食品中特别是植物油中不易分离,因此,今后的研究应对石墨烯等碳素纳米材料进行改性,如制备磁性石墨烯,提高其在食品中的分离效率。

石墨、石墨烯、氧化石墨烯的动力学和热力学分析结果表明,3种碳素纳米材料对 AFB₁的吸附机理相同,吸附过程均为多层分子化学吸附和自发放热过程,温度升高不利于对 AFB₁的吸附。3种碳素纳米材料对 AFB₁的吸附过程主要以化学吸附为主,其机理可能是碳素纳米材料含有的大量可以自由移动的 π 电子与 AFB₁苯环形成强烈的 π - π 电子堆叠作用。Ji等^[16]认为磁性石墨烯对污染花生油中 AFB₁的吸附过程也属于化学吸附,其吸附机理为通过吸附剂与 AFB₁亲水位点之间的电子分配或交换,涉及化合价力。二元非离子/两性离子表面活性剂混合物改性的有机蒙脱土吸附 AFB₁主要通过疏水作用和离子偶极作用与 AFB₁结合^[25]。热力学研究结果表明,石墨、石墨烯、氧化石墨烯对 AFB₁的吸附是自发放热的过程,在25~45℃条件下,温度升高不利于吸附的进行,因此碳素纳米材料在实际应用中无

需通过提高温度来增加吸附量,不用增加能耗,这一吸附特征有利于碳素纳米材料在 AFB₁ 吸附中的应用。

参考文献:

- [1] BEDIAKO K A, OFORI K, OFFEI S K, et al. Aflatoxin contamination of groundnut (*Arachis hypogaea* L.): predisposing factors and management interventions[J]. Food Control, 2019, 98: 61-67.
- [2] JI C, FAN Y, ZHAO L H. Review on biological degradation of mycotoxins[J]. Animal Nutrition, 2016, 2: 127-133.
- [3] PIROUZ A A, KARJIBAN R A, BAKAR F A, et al. A novel adsorbent magnetic graphene oxide modified with chitosan for the simultaneous reduction of mycotoxins[J]. Toxins, 2018, 10: 361.
- [4] LUO Y, LIU X J, YUAN L, et al. Complicated interactions between bio-adsorbents and mycotoxins during mycotoxin adsorption: Current research and future prospects[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 96: 127-134.
- [5] SUN Z W, HUANG D, DUAN X H, et al. Functionalized nano-flower-like hydroxyl magnesium silicate for effective adsorption of aflatoxin B₁ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 387: 121792.
- [6] RASHEED U, AIN Q U, YASEEN M, et al. Modification of bentonite with orange peels extract and its application as mycotoxins' binder in buffered solutions and simulated gastrointestinal fluids [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 267: 122105.
- [7] ZHANG W, ZHANG L Y, JIANG X, et al. Enhanced adsorption removal of aflatoxin B₁, zearalenone and deoxynivalenol from dairy cow rumen fluid by modified nano-montmorillonite and evaluation of its mechanism[J]. Animal Feed Science and Technology, 2020, 259: 114366.
- [8] 叶盛群, 谌刚, 韩秀山. 食用油吸附脱色剂对植物油中黄曲霉毒素含量的影响[J]. 精细与专用化学品, 2013, 21(7): 20-22.
- [9] SUN X M, LIU Z, WELSHER K, et al. Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery[J]. Nano Research, 2008, 1: 203-212.
- [10] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
- [11] ZHANG P P, LI J, LYU L X, et al. Vertically aligned graphene sheets membrane for highly efficient solar thermal generation of clean water[J]. ACS Nano, 2017, 11(5): 5087-5093.
- [12] 郑慧玲. 功能化氧化石墨烯复合材料的制备及其对污染物吸附研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- [13] LYU M Q, YAN L W, LIU C, et al. Non-covalent functionalized graphene oxide (GO) adsorbent with an organic gelator for co-adsorption of dye, endocrine-disruptor, pharmaceutical and metal-ion[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 349: 791-799.
- [14] HORKY P, VENUSOVA E, AULICHOVA T, et al. Usability of graphene oxide as a mycotoxin binder; *in vitro* study [J]. PLoS One, 2020, 15(9): e0239479.
- [15] BAI X J, SUN C, XU J, et al. Detoxification of zearalenone from corn oil by adsorption of functionalized GO systems [J]. Applied Surface Science, 2018, 430: 198-207.
- [16] JI J M, XIE W L. Detoxification of aflatoxin B₁ by magnetic graphene composite adsorbents from contaminated oils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 381: 120915.
- [17] KANG S C, ZHAO Y L, WANG W, et al. Removal of methylene blue from water with montmorillonite nanosheets/chitosan hydrogels as adsorbent [J]. Applied Surface Science, 2018, 448: 203-211.
- [18] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 55-57.
- [19] 陈国华. 应用物理化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 37-40.
- [20] ADUNPHATCHARAPHON S, PETCHKONGKAEW A, GRECO D, et al. The effectiveness of durian peel as a multi-mycotoxin adsorbent [J]. Toxins, 2020, 12(2): 108.
- [21] FERNANDES J M, CALADO T, GUIMARAES A, et al. *In vitro* adsorption of aflatoxin B₁, ochratoxin A, and zearalenone by micronized grape stems and olive pomace in buffer solutions [J]. Mycotoxin Research, 2019, 35: 243-252.
- [22] WANG G, MIAO Y, SUN Z, et al. Simultaneous adsorption of aflatoxin B₁ and zearalenone by mono- and di-alkyl cationic surfactants modified montmorillonites [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 511: 67-76.
- [23] LI Y A, WANG R, CHEN Z X, et al. Preparation of magnetic mesoporous silica from rice husk for aflatoxin B₁ removal: optimum process and adsorption mechanism [J]. PLoS One, 2020, 15(9): e0238837.
- [24] JI J, XIE W L. Removal of aflatoxin B₁ from contaminated peanut oils using magnetic attapulgite [J]. Food Chemistry, 2021, 339: 128072.
- [25] SUN Z M, LIAN C, LI C Q, et al. Investigations on organo-montmorillonites modified by binary nonionic/zwitterionic surfactant mixtures for simultaneous adsorption of aflatoxin B₁ and zearalenone [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 565: 11-22.

(责任编辑: 王妮)