

氯化十六烷基吡啶改性蒙脱石对赭曲霉毒素 A 的吸附效果及机理

雷 洁^{1,3}, 孙红娟^{1,3}, 彭同江^{1,2,3}, 白轩豪^{1,2}

(1. 西南科技大学环境与资源学院, 四川 绵阳 621010; 2. 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;
3. 西南科技大学矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621010)

摘 要: 赭曲霉毒素 A (OTA) 常见于霉变饲料中, 动物食用后会严重损害其身体机能; 蒙脱石具有良好的吸附性能, 常用作吸附剂, 具有保护动物胃肠粘膜的作用。使用氯化十六烷基吡啶(CPC)改性蒙脱石, 通过 X 射线衍射、红外光谱、润湿接触角等揭示改性前后蒙脱石的层间距、官能团和亲疏水性变化规律, 并对比蒙脱石改性前后对 OTA 的吸附效果。结果表明: CPC 成功进入蒙脱石层间且疏水性提升; 改性后的蒙脱石(CPC-Mt)对 OTA 的吸附率高于未改性的蒙脱石。CPC-Mt 对 OTA 的吸附动力学和等温线表明: CPC-Mt 吸附 OTA 符合准二级动力学吸附模型和 Linear 等温线模型, 说明 CPC-Mt 对 OTA 以化学吸附为主, 且满足吸附/分配模型。根据等温线结果提出吸附机理, CPC-Mt 与 OTA 主要以疏水和静电作用相结合。

关键词: 蒙脱石; 有机改性; 赭曲霉毒素 A; 吸附动力学

中图分类号: S816 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3150-09

网络出版时间: 2024-08-29



霉菌毒素是由真菌产生的次级代谢产物^[1], 广泛存在于自然界中, 种类繁多且毒性大。常存在于饲料(如谷物、玉米、小麦等作物)中, 降低饲料品质的同时, 也间接影响人和动物的机体健康^[2]。赭曲霉毒素 A 属于异香豆素类化合物, 在 1993 年被国际癌症研究机构(IARC)列为 2B 类致癌物霉菌毒素^[3-4]。当人、畜、禽类等食用被赭曲霉毒素 A (OTA) 污染的粮食作物或饲料时, 会发生中毒, 症状严重可能会侵害动物肝脏、肾脏和神经系统等, 甚至出现死亡^[5-6]。因此, 迫切需要一种有效吸附粮食或饲料中 OTA 的方法, 对降低动物的患病几率、死亡风险, 提高社会效益都具有重要意义。

目前, 霉菌毒素的去除方法主要包括生物法、化学法和物理吸附法^[7-10]。酶和乳酸杆菌等微生物具有降解霉菌毒素的能力, 通过自身产物在胞外结合 ZEN 和 AFB₁ 等毒素达到有效降解毒素的作用^[8]。在低浓度臭氧化学条件下处理霉菌毒素, 有降解霉菌毒素的效果; 但在复杂的体内环境中, 生物法和化学法使用成本高、脱霉效果差且有一定的降解阈值, 反应过程也会破坏食品品质和结构, 影响适口

性和营养价值^[11]。而天然硅酸盐矿物作为饲料添加剂可有效降低生物体吸收霉菌毒素的风险, 如蒙脱石、凹凸棒石和海泡石等, 具有一定的霉菌毒素结合能力, 但其表面亲水性强, 与弱/非极性的真菌毒素(如 OTA)结合率极低。因此, 本工作选用蒙脱石进行改性处理, 增加矿物的疏水性, 提高对弱/非极性霉菌毒素的吸附能力。蒙脱石是由 2 层 Si—O 四面体中间夹杂 1 层铝氧(羟基)八面体组成的二维层状结构的黏土矿物^[12], 晶格中出现类质同象替代导致带负电荷^[13], 因此蒙脱石具有良好的吸附性能和离子交换性能。已有研究表明, 使用烷基季铵盐修饰蒙脱石可以显著提高对强极性霉菌毒素的吸附效果^[14]; 吡啶盐 CPC 尽管在医药、食品、制药、杀菌等方面应用广泛^[15-16], 但利用 CPC 修饰蒙脱石用于对 OTA 的吸附研究尚未报道。

本工作以吡啶盐 CPC 作为改性剂, 制备 OTA/蒙脱石复合吸附材料, 探究蒙脱石有机改性前后的物相结构、官能团及亲疏水性能的变化规律。通过模拟体液环境进行分批吸附实验, 结合动力学和等温吸附模型分析有机改性蒙脱石对 OTA 的吸

收稿日期: 2024-01-24。 修订日期: 2024-02-18。

基金项目: 国家自然科学基金(42072048); 中国建筑材料工业地质勘查中心揭榜挂帅专项资助(建地科[2022]05 号)。

第一作者: 雷 洁(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 孙红娟(1976—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2024-01-24. Revised date: 2024-02-18.

First author: LEI Jie (1999—), female, Master candidate.

E-mail: 2909623772@qq.com

Correspondent author: SUN Hongjuan (1976—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: sunhongjuan@swust.edu.cn

附行为, 为有效吸附饲料中的霉菌毒素提供新的技术方案。

1 实验

1.1 原料与试剂

原料: 蒙脱石样品采自新疆夏子街膨润土矿山(编号为 X-NMt), 阳离子交换容量(CEC)为 98 mmol/100 g, 其化学成分见表 1, 结合物相分析(图 1)可知该样品是以钠蒙脱石为主要矿物。

表 1 原料 X-NMt 化学成分表

Table 1 Chemical composition of X-NMt raw materials

										w/%
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	Other	
63.98	18.27	5.88	0.55	4.32	4.14	0.32	0.71	0.55	1.28	

w is mass fraction.

化学试剂: 氯化十六烷基吡啶(CPC)、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠和磷酸均为分析纯; 甲醇和乙腈为色谱纯, 均购自成都科隆化工试剂厂。赭曲霉毒素 A (OTA)标准品, 纯度(质量分数)≥99.0%, 购于青岛普瑞邦有限公司。

1.2 实验与表征方法

1.2.1 改性蒙脱石(CPC-Mt)的制备 称取 5.00 g 蒙脱石矿粉于 100 mL 超纯水中, 浸泡、搅拌均匀分散, 置于 70 °C 水浴 10 min, 加入不同 CEC (蒙脱石阳离子交换容量)倍数的 CPC。在 70 °C 水浴中以 180 r/min 搅拌 3 h, 反应结束后, 高速离心洗涤至无 Cl⁻产生, 滤渣在 105 °C 烘干研磨、过筛得到改性产物。样品编号为 xCPC-Mt (x 分别为 0.5CEC、1.0CEC、1.5CEC 和 2.0CEC)。

1.2.2 改性蒙脱石对 OTA 的吸附 所有吸附实验均在 pH=3 的条件下进行, 该条件由 PBS 缓冲液调节, 反应温度为 37 °C, 在密封的 50 mL 聚丙烯离心管中进行吸附实验。将 1.0 g 真菌毒素粉末溶解于色谱级的甲醇溶液中配置成 20 mg/L 的 OTA 储备液。具体实验流程: 分别在离心管中各加入 5 mg 不同的霉菌毒素吸附剂, 用 pH=3 的 PBS 缓冲液将毒素初始质量浓度配置为 2 mg/L 的 OTA 溶液, 37 °C 恒温振荡吸附 120 min。振荡结束后, 取上清液过 0.22 μm 滤膜后, 利用液相色谱检测(配有荧光检测器)。

1.3 样品表征

使用日本理学 Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)分析蒙脱石改性前后的物相变化, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 狭缝系统(DS) 0.5°, 扫描范围 2θ=3°~80°, 连续扫描。使用德国布鲁克

INVENIO S 型红外光谱仪(FT-IR)分析蒙脱石改性前后的官能团变化, 测试条件: 室温测定, 扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹。使用美国 ThermoFisher 公司 UltiMata3000DGLC 型双三元-二维液相色谱检测反应后霉菌毒素的剩余质量浓度以确定毒素的吸附量和吸附率, 测试条件: 色谱柱: C₁₈ 柱, 柱长 150 mm, 内径 4.6 mm, 粒径 5 μm (或等效柱); 色谱参数: 进样量 20 μL, 流速 1.0 mL/min, 流动相: 50 mL 色谱纯乙腈(含质量分数为 1% 的乙酸); 50 mL 去离子水, 检测波长: 激发波长 381 nm, 发射波长 470 nm, 柱温 35 °C。使用德国克吕士 K100 型表面张力测试系统检测蒙脱石改性前后润湿接触角的变化判断蒙脱石改性前后亲/疏水性的变化, 接触角测量范围: 0~180°。使用美国 TA 仪器公司 SDT Q600 型同步热分析仪检测材料的质量损失, 温度范围: 室温~1 000 °C, 升温速率: 10 °C/min, 高纯氮气气氛。

2 结果与讨论

2.1 蒙脱石改性前后结构和性能的变化

2.1.1 蒙脱石改性前后的结构变化 图 1 为蒙脱石原样及 CPC 改性蒙脱石的 XRD 谱。由图 1 可见, 经 CPC 改性后, 蒙脱石的底面晶层间距(d_{001})发生变化。蒙脱石的 d_{001} 晶面间距为 1.25 nm, 在 0.5~2.0 倍 CEC 用量下分别为 1.41、1.42、1.52 nm 和 1.47 nm, 其晶面间距随着改性剂用量的增加而增大, 由 1.25 nm 增加到 1.52 nm, 1.5CEC 用量下蒙脱石的层间距最大, 且随着改性剂用量的增加逐渐向低角度偏移, 说明 CP⁺与蒙脱石层间阳离子发生离子交换后进入

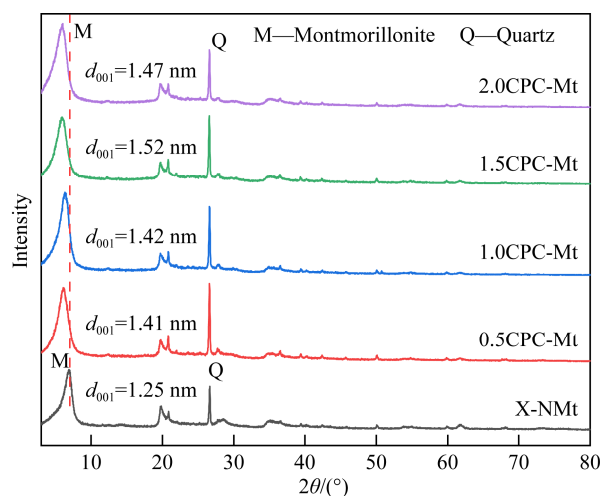


图 1 蒙脱石原样和 CPC 改性蒙脱石的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of original montmorillonite and cetylpyridine chloride (CPC) modified montmorillonite

层间或 CPC 的长碳链通过静电作用与蒙脱石相结合^[17–18], 使得蒙脱石层间距增加。根据陈德芳等^[19]提出的有机阳离子链长 L 与蒙脱石层面的夹角 θ 与层间距 d_{001} 间的关系为: $d_{001} = L \sin \theta + 0.96$, 已知 CPC 的链长为 2.35 nm, 苯环大小约为 0.21 nm, 计算得到 CP^+ 与蒙脱石的最大夹角 $\theta = 13.6^\circ$, 即 CPC 分子很有可能以 13.6° 倾斜排列在蒙脱石层间。当改性剂用量为 2.0CEC 时, 样品 d_{001} 值有减小趋势, 表明 Na^+ 释放量稳定, 未进一步发生离子交换所致^[17]。因此, 选择改性剂用量为 1.5CEC 作为最佳改性条件。

2.1.2 蒙脱石改性前后的红外分析 图 2 为蒙脱石原样和 CPC 改性蒙脱石的 FT-IR 谱。由图 2 可见,

X-NMt 和 CPC 改性蒙脱石均在 $3\,622\text{ cm}^{-1}$ 处出现较强的 —OH 拉伸振动峰, 在 $1\,633\text{ cm}^{-1}$ 处是由蒙脱石表面吸附水中 H—O—H 的弯曲振动引起^[20], $2\,914$ 、 $2\,848\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,468\text{ cm}^{-1}$ 分别对应表面活性剂 CPC 中 —CH_2 的反对称、对称拉伸振动峰和剪切振动^[21–23]; $1\,490\text{ cm}^{-1}$ 处对应为 CPC 苯环上的 C—H 伸缩振动^[12]; $900\sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$ 谱带主要由硅酸盐基团的拉伸振动引起, $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 附近为 Si—O—Si 骨架振动峰^[24]。随着改性剂的增加, 有机改性蒙脱石中 CPC 的 $\text{—CH}_2/\text{C—H}$ 吸收峰强度逐渐增加, 导致蒙脱石晶格发生一定程度的变化, 说明 CPC 与蒙脱石成功复合。

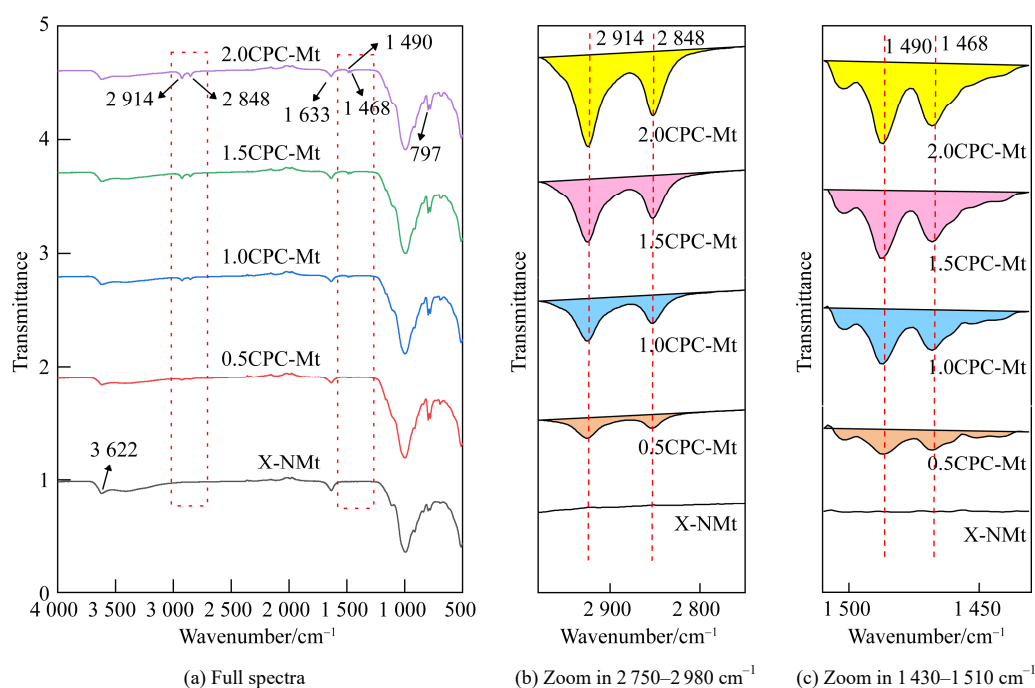
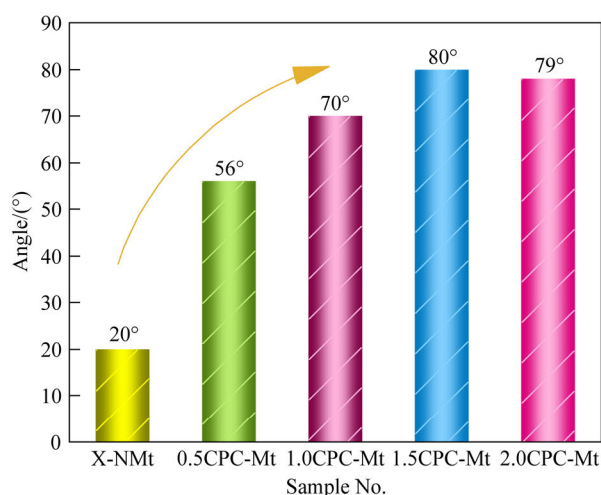


图 2 蒙脱石原样和 CPC 改性蒙脱石的 FT-IR 谱
Fig. 2 FT-IR spectra of original montmorillonite and CPC modified montmorillonite

2.1.3 蒙脱石改性前后润湿接触角变化 图 3 为蒙脱石原样和 CPC 改性蒙脱石的接触角。由图 3 可见, 经过不同剂量 CPC 改性后的蒙脱石接触角均大于 X-NMt (20°), 随着改性剂用量的增加, 接触角整体呈上升趋势, 是由于蒙脱石层间插入 CP^+ 和表面吸附的 CP^+ , 导致蒙脱石表面由亲水性逐渐向疏水性转变, 进一步为吸附非极性 OTA 分子提供吸附潜力。当 CPC 用量为 1.5CEC 和 2.0CEC 时, 接触角未大幅度变化, 说明改性剂用量为 1.5CEC 时, 蒙脱石层间 CP^+ 基本达到饱和, 这与前面的实验结果相对应。

2.1.4 蒙脱石改性前后热重变化 图 4 为蒙脱石改性前后的热重分析曲线(TGA)。由图 4a 可见,

X-NMt 出现 3 个吸热谷, $50\sim 150^\circ\text{C}$ 为蒙脱石层间吸附水的脱除, 质量损失率为 9.6%; 第 2 阶段是蒙脱石中结晶水的脱除, 质量损失率为 4.6%; 随着温度的升高, 第 3 个吸热谷为蒙脱石结构羟基水和晶格被破坏所致, 质量损失率为 0.5%。由图 4b 可见, 样品 1.5CPC-Mt 出现 4 个质量损失阶段, 第 1 阶段为 CPC-Mt 层间吸附水的脱除; 第 2、3 阶段除 CPC-Mt 层间结晶水的脱除外, 主要归因于有机物 CPC 的分解增加质量损失^[25–27]。X-NMt 的物理吸附水量均高于 CPC-Mt 的吸水量, 说明 CPC-Mt 的疏水性优于 X-NMt^[28]。综上所述, CPC 改性蒙脱石随着改性剂剂量的增加, 表面吸附水减少, 有机碳含量逐渐增加, 而有机碳和疏水性增加有利于对 OTA 的吸附。



(a) General diagram of contact angle changes

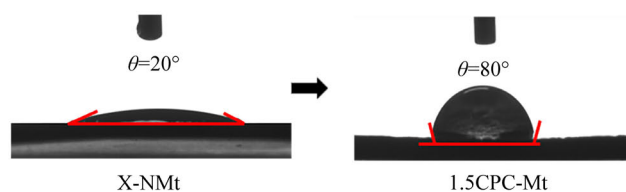
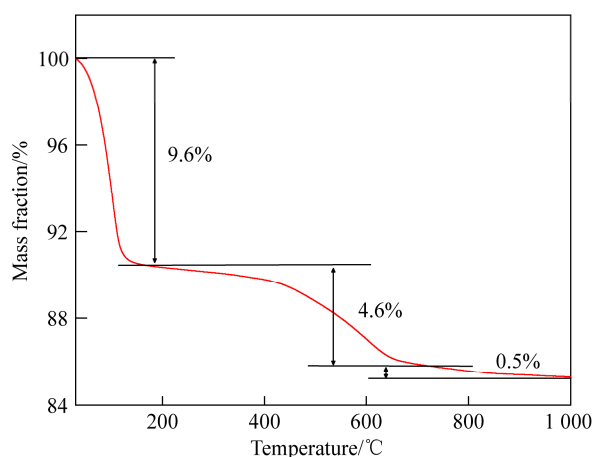
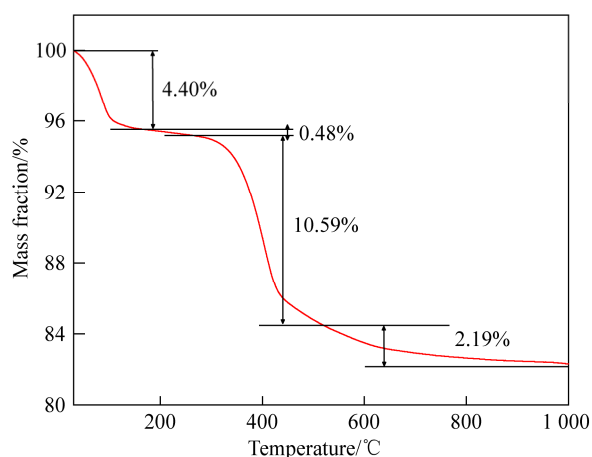
(b) Contact angle (θ) diagram of 1.5CPC-Mt sample

图 3 蒙脱石原样和 CPC 改性蒙脱石的接触角

Fig. 3 Contact angle diagram of original montmorillonite and CPC modified montmorillonite



(a) Montmorillonite



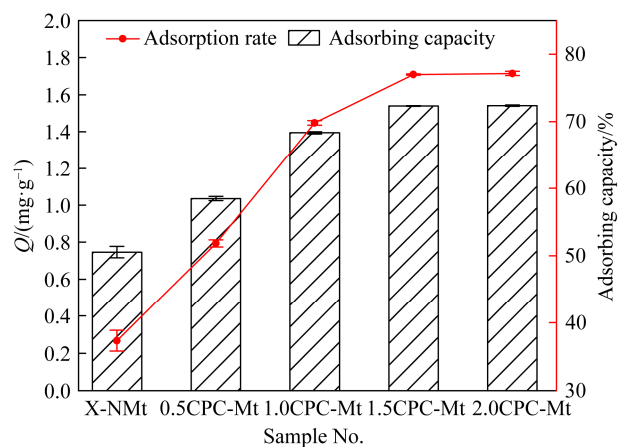
(b) CPC modified montmorillonite

图 4 蒙脱石原样和 CPC 改性蒙脱石的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA curves of original montmorillonite and CPC modified montmorillonite

2.2 蒙脱石改性前后对 OTA 的吸附影响

2.2.1 蒙脱石改性前后对 OTA 的吸附效果 图 5 为蒙脱石原样和 CPC 改性蒙脱石对 OTA 的吸附效果。由图 5 可见, X-NMt 对 OTA 的吸附率为 36.0%, 样品 0.5CPC-Mt~样品 2.0CPC-Mt 对 OTA 的吸附率分别达到 51.3%、70.0%、77.1%和 77.5%。与 X-NMt 相比, CPC 改性蒙脱石对 OTA 的吸附率最大为 X-NMt 的 2 倍, 说明改性蒙脱石层间距的增加可以容纳更多的 CP^+ , CP^+ 所含的长碳链与 OTA 间可通过碳链疏水作用/静电作用紧密结合^[29-30], OTA 与 CP^+ 的有效结合提升吸附率; 而 1.5CEC 和 2.0CEC 的 CPC 对 OTA 的吸附率几乎不变, OTA 的吸附主要由 CP^+ 在蒙脱石层间的含量决定^[17]。因此, CPC-Mt 对 OTA 的吸附效果整体呈现出先增加后稳定的趋势。



Q is the amount of OTA adsorbed.

图 5 蒙脱石和 CPC 改性蒙脱石对 OTA 的吸附效果

Fig. 5 Ochratoxin A (OTA) adsorption effects of montmorillonite and CPC modified montmorillonite

2.2.2 pH 值对吸附效果的影响 图 6 为不同 pH 值下蒙脱石材料对 OTA 的吸附效果。由图 6 可见, X-NMt 对 OTA 的吸附量随着 pH 值的增加而略微增加, 原因是 X-NMt 在不同 pH 值条件下表面的负电荷增加, 从而增加对 OTA 的吸附能力。CPC-Mt 吸附 OTA 也受 pH 值的影响, 随着 pH 值增加吸附效果变好, 这与 Alford 等^[31]研究一致, 这是由于吸附物和吸附剂的表面电荷特性随着 pH 值的变化而变化。而 OTA 是一种可电离的物质, pK_a (OTA 的解离常数) 为 4.3~4.4 (羧基) 和 7.0~7.3 (酚羟基)^[32-33], 在 $pH < 4.3$ 时, OTA 以质子化和非离子的形式存在; $pH > 7.3$ 时, 以单阴离子(OTA^-)和二价阴离子(OTA^{2-})的形式存在^[33], 阴离子与 CP^+ 可通过静电作用相结合。

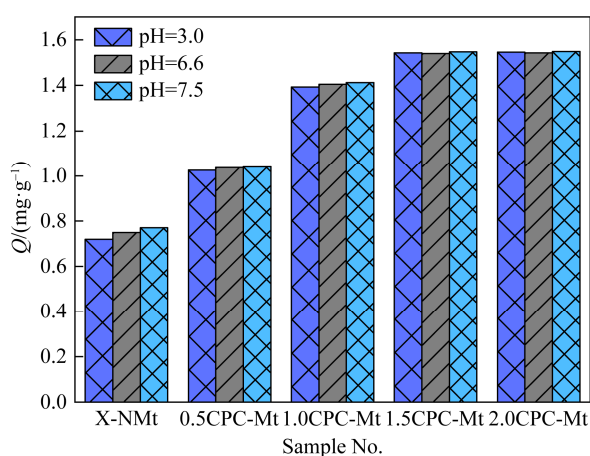
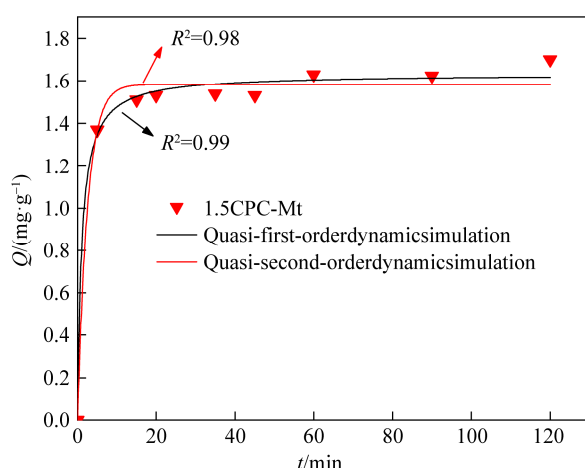


图 6 不同 pH 值下蒙脱石和 CPC 改性蒙脱石对 OTA 的吸附效果

Fig. 6 OTA adsorption effects of montmorillonite and CPC modified montmorillonite at different pH values



(a) Adsorption kinetics

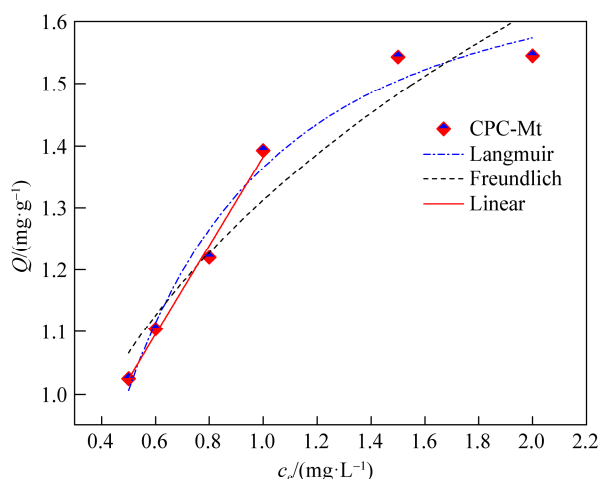
因此, 在模拟肠液 pH 值的条件下对 OTA 的吸附效果略优于胃液条件下对 OTA 的吸附, 也说明 CPC-Mt 在整个模拟体液过程中无 OTA 解吸附发生。

2.3 吸附机理

2.3.1 OTA 在 CPC-Mt 上的吸附动力学、等温吸附行为 从改性结果和吸附结果来看, 1.5CEC 和 2.0CEC 吸附效果相差不大, 考虑成本后选用样品 1.5CPC-Mt 作为最佳吸附剂, 对 OTA 在样品 1.5CPC-Mt 蒙脱石材料上的整体吸附行为进行研究。

动力学模型可以直接反应吸附过程中传质速率的快慢。为揭示蒙脱石改性前后对 OTA 的动力学吸附特性, 分别采用准一级、准二级动力学模型进行拟合分析^[34-35]。图 7a 中经过样品 1.5CPC-Mt 对 OTA 的吸附更符合准二级动力学吸附模型($R^2 > 0.99$), 结合表 2 所示, 理论计算吸附量十分接近实际吸附量, 进一步证明符合准二级动力学吸附模型。前 5 min 向真菌毒素溶液中添加改性蒙脱石, 吸附量迅速从 0 增加至 1.37 mg/g, 15 min 后基本达到吸附平衡。CPC 改性后蒙脱石对 OTA 的最大平衡吸附量为 1.70 mg/g, 前 15 min 的高吸附能力是由于有机蒙脱石丰富的吸附位点, 随着时间增加, CPC 改性蒙脱石上大量的吸附位点逐渐被 OTA 填充^[36], 且结果证明 CPC 改性蒙脱石对 OTA 的吸附过程受化学反应的控制^[28]。

不同的等温线模型表示吸附过程及吸附机理不同, 等温线拟合模型也不同^[37-38]。图 7b 为样品 1.5CPC-Mt 对 OTA 的吸附等温线模型。结合图 7b 和表 3 可见, OTA 的吸附等温线在一定质量浓度范



(b) Adsorption isotherm

c_e is OTA mass concentration at adsorption equilibrium; R^2 is the degree of fit.

图 7 样品 1.5CPC-Mt 对 OTA 的吸附动力学拟合曲线和吸附等温线

Fig. 7 OTA adsorption kinetics fitting curves and adsorption isotherm of 1.5CPC-Mt sample

表 2 蒙脱石材料对 OTA 的吸附动力学拟合参数

Table 2 Fitting parameters of OTA adsorption kinetics of montmorillonite materials

Sample No.	$c_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Pseudo-first-order			Quasi-second-order		
		$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
1.5CPC-Mt	2.00	1.58	0.40	0.98	1.63	0.58	0.99

c_0 is the initial mass concentration of OTA; q_e is the equilibrium adsorption amount; k_1 is a quasi-first model rate constant; k_2 is a quasi-second-order model rate constant.

表 3 蒙脱石材料对 OTA 的吸附等温线拟合参数

Table 3 Fitting parameters of OTA adsorption isotherm of montmorillonite material

OTA	Langmuir			Freundlich			Linear	
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$k_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2	k_d	R^2
1.5CPC-Mt	1.72	3.74	0.96	1.31	0.30	0.91	0.71	0.99

q_m is the maximum adsorption capacity; k_L is Langmuir constant; k_F and $1/n$ is the Freundlich constant; k_d is a linear adsorption coefficient.

围内符合 Linear 等温线，表明吸附过程满足吸附/分配模型，CPC-Mt 由亲水转变为疏水对弱极性 OTA 的吸附有着关键作用。当 CP^+ 插入蒙脱石后， CP^+ 的有机碳链可作为分配介质，OTA 可通过疏水分配作用吸附到改性蒙脱石中。因此，CPC-Mt 由亲水转变为疏水对弱极性 OTA 的吸附有着关键作用。

图 8 为 CPC-Mt 对 OTA 的吸附机理示意图。根据以上实验结果得出，X-NMt 对 OTA 的吸附能力较差，经 CPC 改性后的蒙脱石对 OTA 的吸附过程满足 Linear 等温线，最大吸附量由蒙脱石原样的 0.72 mg/g 提升到 CPC-Mt 的 1.55 mg/g，CPC-Mt 对

OTA 的吸附亲和力大大提升。改性后的蒙脱石层间距增加、亲水性下降，更有利于吸附 OTA，说明蒙脱石结构和界面的改变为吸附 OTA 提供了吸附位点和吸附能力。同时，OTA 中含有的羧基是由 1 个羟基和 1 个羰基构成，在模拟体液(pH=3)的酸性环境中，羟基氧原子采取 sp^2 杂化，p 轨道与羰基中的 π 键发生 $\text{p}-\pi$ 共轭，导致 $\text{O}-\text{H}$ 键的极性增加，更易于电离出质子而带负电荷^[39]。 CP^+ 与电离后的 OTA 通过正负电荷间的 Coulomb 力相互作用^[40]，有利于吸附更多的 OTA。因此，CPC-Mt 与 OTA 以碳链疏水和静电作用为主要的吸附机理。

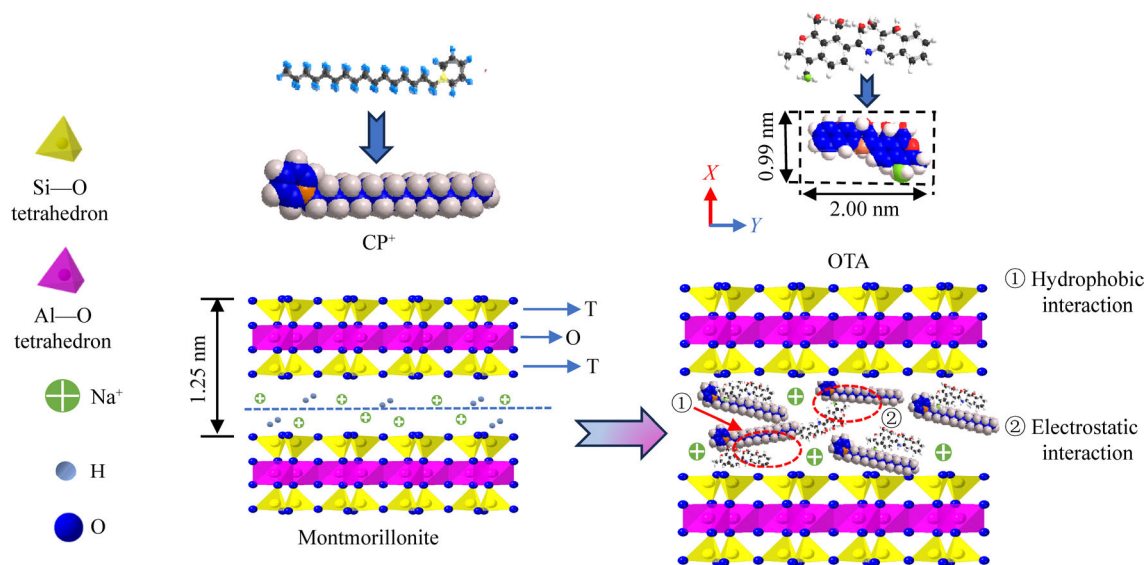


图 8 CPC 改性蒙脱石对 OTA 的吸附机理示意图

Fig. 8 OTA adsorption mechanism of CPC modified montmorillonite

3 结论

1) 使用 CPC 改性蒙脱石，通过 XRD、FT-IR、

润湿接触角等方法对改性前后蒙脱石的层间距、官能团和亲疏水性进行表征发现，CPC 成功进入蒙脱石层间，且蒙脱石由亲水性转变为疏水性。

2) 通过模拟动物体液环境将 CPC-Mt 用于吸附 OTA 发现, CPC-Mt 相较于 X-NMt 对 OTA 的吸附率显著提升, 吸附率从 X-NMt 的 36.0% 提高到最大为 77.5%。

3) 根据动力学吸附拟合曲线证明 CPC-Mt 对 OTA 的吸附更符合准二级动力学吸附模型, 表明 OTA 的吸附受化学反应的控制; OTA 的吸附等温线在一定质量浓度范围内符合 Linear 等温线, 表明吸附过程满足吸附/分配模型, CPC-Mt 由亲水转变为疏水对弱极性 OTA 的吸附有着关键作用。

4) 根据吸附机理分析, 当 CP^+ 插入蒙脱石后, CP^+ 的有机碳链可以作为分配介质, OTA 的有机部分可通过疏水分配作用吸附到改性蒙脱石中; 且 OTA 与 CP^+ 也能通过静电作用相互吸附。

参考文献:

- AGAHI F, JUAN C, FONT G, et al. In silico methods for metabolomic and toxicity prediction of Zearalenone, α -Zearalenone and β -Zearalenone[J]. Food Chem Toxicol, 2020, 146: 111818.
- GONÇALVES R A, SCHATZMAYR D, ALBALAT A, et al. Mycotoxins in aquaculture: Feed and food[J]. Rev Aquac, 2020, 12(1): 145–175.
- 胡绍科. 饲料霉菌毒素的危害以及控制措施[J]. 畜牧兽医科技信息, 2023(3): 183–185.
- HU Shaoke. Chin J Anim Husb Veterinary Med, 2023(3): 183–185.
- 高婧, 刘惠卿, 张真真, 等. 赭曲霉毒素 A 的产生、毒性机制与生物合成研究进展[J]. 微生物学通报, 2023, 50(3): 1265–1280.
- GAO Jing, LIU Huiqing, ZHANG Zhenzhen, et al. Microbiol China, 2023, 50(3): 1265–1280.
- BITTNER A, CRAMER B, HUMPF H U. Matrix binding of ochratoxin A during roasting[J]. J Agric Food Chem, 2013, 61(51): 12737–12743.
- CICOŇOVÁ P, LACIAKOVÁ A, MÁTĚ D. Prevention of ochratoxin A contamination of food and ochratoxin A detoxification by microorganisms—A review[J]. Czech J Food Sci, 2010, 28(6): 465–474.
- AGRIPOULOU S, KOLIADIMA A, KARAIKAKIS G, et al. Kinetic study of aflatoxins' degradation in the presence of ozone[J]. Food Contr, 2016, 61: 221–226.
- AL-NUSSAIRAWI M, RISA A, GARAI E, et al. Mycotoxin biodegradation ability of the cupriavidus genus[J]. Curr Microbiol, 2020, 77(9): 2430–2440.
- REJEB R, ANTONISSEN G, DE BOEVRE M, et al. Calcination enhances the aflatoxin and Zearalenone binding efficiency of a Tunisian clay[J]. Toxins, 2019, 11(10): 602.
- 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.
- RAJENDRAN R M, UMESH B, CHIRAKKAL H. Assessment of H- β zeolite as an ochratoxin binder for poultry[J]. Poult Sci, 2020, 99(1): 76–88.
- CHEN S W, XIE J X, YANG Z Z. Effect of reactive montmorillonite with amino on the properties of polyimide/montmorillonite nanocomposite[J]. Polym Bull, 2020, 77(2): 687–699.
- LÜ X, PENG T J, SUN H J, et al. Effects of pH value on composite structure of poly-titanium-ion/montmorillonite and its TiO_2 nano-particle[J]. J Inorg Mater, 2013, 27(12): 1294–1300.
- MALACHOVÁ K, PRAUS P, RYBKOVÁ Z, et al. Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites[J]. Appl Clay Sci, 2011, 53(4): 642–645.
- COSTA X, LAGUNA E, HERRERA D, et al. Efficacy of a new mouth rinse formulation based on 0.07% cetylpyridinium chloride in the control of plaque and gingivitis: A 6-month randomized clinical trial[J]. J Clin Periodontol, 2013, 40(11): 1007–1015.
- GRABIŇSKA-SOTA E. Genotoxicity and biodegradation of quaternary ammonium salts in aquatic environments[J]. J Hazard Mater, 2011, 195: 182–187.
- LIU S R, CHEN M, CAO X Q, et al. Chromium (VI) removal from water using cetylpyridinium chloride (CPC)-modified montmorillonite[J]. Sep Purif Technol, 2020, 241: 116732.
- LV M X, MAO J Q, ZHOU Y, et al. Adsorption performance and mechanism of mycotoxin on montmorillonite modified by organosilicon grafting[J]. Arab J Chem, 2021, 14(9): 103314.
- 陈德芳, 王重, 李运康. 有机膨润土的性能与结构关系的研究[J]. 西安交通大学学报, 2000, 34(8): 92–95.
- CHEN Defang, WANG Zhong, LI Yunkang. J Xi'an Jiaotong Univ, 2000, 34(8): 92–95.
- GAN F Q, HANG X S, HUANG Q Y, et al. Assessing and modifying China bentonites for aflatoxin adsorption[J]. Appl Clay Sci, 2019, 168: 348–354.
- DEMIRCAN D, ILK S, ZHANG B Z. Cellulose-organic montmorillonite nanocomposites as biomacromolecular quorum-sensing inhibitor[J]. Biomacromolecules, 2017, 18(10): 3439–3446.
- LIU Y W, LUAN J D, ZHANG C Y, et al. The adsorption behavior of multiple contaminants like heavy metal ions and p-nitrophenol on organic-modified montmorillonite[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2019, 26(10): 10387–10397.
- TZOU Y M, CHAN Y T, CHEN S E, et al. Use 3-D tomography to reveal structural modification of bentonite-enriched clay by nonionic surfactants: Application of organo-clay composites to detoxify aflatoxin B1 in chickens[J]. J Hazard Mater, 2019, 375: 312–319.
- MARKOVIĆ M, DAKOVIĆ A, ROTTINGHAUS G E, et al. Adsorption of the mycotoxin Zearalenone by clinoptilolite and phillipsite zeolites treated with cetylpyridinium surfactant[J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2017, 151: 324–332.
- LUO W H, OUYANG J P, ANTWEI P, et al. Microwave/ultrasound-assisted modification of montmorillonite by conventional and gemini alkyl quaternary ammonium salts for adsorption of chromate and phenol: Structure-function relationship[J]. Sci Total Environ, 2019, 655: 1104–1112.
- MA L Y, CHEN Q Z, ZHU J X, et al. Adsorption of phenol and Cu(II) onto cationic and zwitterionic surfactant modified montmorillonite in single and binary systems[J]. Chem Eng J, 2016, 283: 880–888.
- MARTÍN J, DEL MAR ORTA M, MEDINA-CARRASCO S, et al. Evaluation of a modified mica and montmorillonite for the adsorption of ibuprofen from aqueous media[J]. Appl Clay Sci, 2019, 171: 29–37.
- 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]. J Colloid Interface Sci, 2020, 565: 11–22.

- [29] KWOLEK T, HODOROWICZ M, STADNICKA K, et al. Adsorption isotherms of homologous alkyltrimethylbenzylammonium bromides on sodium montmorillonite[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 264(1): 14–19.
- [30] OTHMANI-ASSMANN H, BENNA-ZAYANI M, GEIGER S, et al. Physico-chemical characterizations of Tunisian organophilic bentonites[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(29): 10869–10877.
- [31] ALFORD R, MISHAEL Y G. Bifunctional clay based sorbent for 'Ochratoxin A' removal and wine fining[J]. *Food Chem*, 2023, 416: 135827.
- [32] BAZIN I, FAUCET-MARQUIS V, MONJE M C, et al. Impact of pH on the stability and the cross-reactivity of ochratoxin A and citrinin[J]. *Toxins*, 2013, 5(12): 2324–2340.
- [33] POÓR M, KUZMA M, MATISZ G, et al. Further aspects of ochratoxin A-cation interactions: Complex Formation with zinc ions and a novel analytical application of ochratoxin A-magnesium interaction in the HPLC-FLD system[J]. *Toxins*, 2014, 6(4): 1295–1307.
- [34] GUPTA V K, GUPTA M, SHARMA S. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud–An aluminium industry waste[J]. *Water Res*, 2001, 35(5): 1125–1134.
- [35] LARGO F, HAOUNATI R, AKHOUAIRI S, et al. Adsorptive removal of both cationic and anionic dyes by using sepiolite clay mineral as adsorbent: Experimental and molecular dynamic simulation studies[J]. *J Mol Liq*, 2020, 318: 114247.
- [36] DEGHANI M H, ZAREI A, MESDAGHINIA A, et al. Production and application of a treated bentonite–chitosan composite for the efficient removal of humic acid from aqueous solution[J]. *Chem Eng Res Des*, 2018, 140: 102–115.
- [37] WANG G F, MIAO Y S, SUN Z M, et al. Simultaneous adsorption of aflatoxin B₁ and Zearalenone by mono- and di-alkyl cationic surfactants modified montmorillonites[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 511: 67–76.
- [38] DAKOVIĆ A, MATIJAŠEVIĆ S, ROTTINGHAUS G E, et al. Adsorption of Zearalenone by organomodified natural zeolitic tuff[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2007, 311(1): 8–13.
- [39] 王彦广. 有机化学[M]. 4 版. 北京: 化学工业出版社, 2020.
- [40] 邹致远, 陈扬, 龙鑫鑫, 等. 生物炭对含氢键供体染料的吸附性能及机理[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(10): 3181–3191.
- ZOU Zhiyuan, CHEN Yang, LONG Xinxin, et al. *Chin J Environ Eng*, 2022, 16(10): 3181–3191.

Adsorption Effect and Mechanism of Cetylpyridine Chloride Modified Montmorillonite on Ochratoxin A

LEI Jie^{1,3}, SUN Hongjuan^{1,3}, PENG Tongjiang^{1,2,3}, BAI Xuanhao^{1,2}

(1. School of Environment and Resources, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;

2. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycling of Ministry of Education, Mianyang 621010, Sichuan, China;

3. Institute of Mineral Materials and Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Extended Abstract

Introduction Mycotoxins are secondary metabolites with a high toxicity produced by fungi and widely exist in feeding, thus reducing feed quality and affecting human-being and animal health. Montmorillonite as a feed additive can effectively reduce the risk of mycotoxin absorption by organisms, but its surface is highly hydrophilic, and the binding rate with weak/non-polar mycotoxins (such as OTA) is low. In this paper, OTA/montmorillonite composite adsorption material (*i.e.*, CPC-MT) was prepared with pyridine salt CPC as a modifier. Its structure before and after montmorillonite modification was analyzed. The OTA adsorption behavior of modified montmorillonite was investigated through batch adsorption experiments combined with kinetic and isothermal adsorption models, so as to provide a technical scheme for effective adsorption of mycotoxins in feed.

Methods Cetylpyridine chloride (CPC) modified montmorillonite was prepared in water bath under stirring. The modified product was obtained by centrifugal washing, drying, grinding and sieving. The layer spacing, functional groups and hydrophilicity (*i.e.*, contact angle) of montmorillonite before and after modification were determined by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and contact angle measurement. In a simulated body fluid environment at different pH values, the adsorption effect of montmorillonite on OTA before and after modification was analyzed, and the adsorption mechanism was further discussed through adsorption kinetics and adsorption isotherm.

Results and discussion The XRD analysis shows that the crystal surface spacing of montmorillonite after CPC modification gradually increases from 1.25 nm to 1.52 nm with the increase of the amount of modifier. The layer spacing of montmorillonite at 1.5 CEC is the maximum, and gradually shifts to a lower angle as the amount of modifier increases. These results indicate that the long carbon chains entering the interlayer or CPC of CP⁺ after ion exchange with the interlayer cations of montmorillonite are combined with montmorillonite due to the electrostatic interaction. According to the organic cation chain length, the angle between the layers of montmorillonite and the layer spacing, the CPC is arranged in the interlayer of montmorillonite at an angle of 13.6°. From the FT-IR analysis, the antisymmetric and symmetric tensile vibration and shear vibration of –CH₂ in CPC and the C–H stretching vibration on CPC benzene ring appear in organic modified montmorillonite, and the intensity of the –CH₂/C–H absorption peak of CPC gradually increases, resulting in a certain degree of change in the lattice of montmorillonite. This indicates that CPC and

montmorillonite are combined. From the contact angle analysis, the surface of montmorillonite changes from hydrophilic to hydrophobic, and CP^+ between montmorillonite layers basically reaches a saturation value at 1.5CEC. The TGA analysis shows that CPC-Mt has a mass loss peak with increased decomposition of organic matter, decreased surface adsorbed water, and increased organic carbon content, which is conducive to the OTA adsorption.

The results of batch adsorption experiment show that as the amount of modifier increases the adsorption rate of X-NMt to OTA is 36.0%, and the adsorption rate of 0.5–2.0 CPC-Mt to OTA is 51.3%, 70.0%, 77.1% and 77.5%, respectively. In addition, the adsorption effect of CPC-Mt on OTA at a certain pH value of a simulated intestinal fluid is slightly better than that of gastric fluid, indicating that no OTA desorption occurs during the whole process of a simulated body fluid.

Conclusions CPC entered the interlayer of montmorillonite, and the montmorillonite changed from hydrophilic to hydrophobic when using CPC modified montmorillonite. When CPC-Mt was used to adsorb OTA in simulated animal body fluids, the adsorption rate of CPC-Mt increased from 36.0% to 77.5%, compared with that of X-NMt. The adsorption behavior of OTA by CPC-Mt followed the quasi-second-order kinetic adsorption model, indicating that OTA adsorption was controlled by chemical reaction. The adsorption process followed the adsorption/distribution model, and the transformation of CPC-Mt from hydrophilic to hydrophobic played a key role in the adsorption of weak polar OTA. According to the adsorption mechanism analysis, the organic carbon chain of CP^+ was used as a distribution medium, and the organic part of OTA was absorbed into the modified montmorillonite through hydrophobic distribution when CP^+ was inserted into montmorillonite. OTA and CP^+ could adsorb each other due to the electrostatic interaction.

Keywords montmorillonite; organic modification; ochratoxin A; adsorption kinetics