

基于钛基复合材料的赭曲霉毒素 A 的光催化降解研究

李倩, 王芳, 周游, 虞倩茹, 吴世嘉*

江南大学食品学院, 无锡 214036

摘要 制备了一种钛基光催化材料, 研究了其对赭曲霉毒素 A (Ochratoxin A, OTA) 的降解效率, 分析了 OTA 在光催化降解过程中的产物, 为霉菌毒素的脱除提供了新方法。采用钛酸酯水解法, 在上转换材料 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Tm}$ 表面包覆锐钛矿 TiO_2 纳米层形成核壳结构光催化材料 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Tm}@\text{TiO}_2$, 借助 TEM、XRD、UV-Vis DRS 和 FL 对其进行了结构表征。光催化降解实验表明, 在紫外-可见-近红外光 (200~2500 nm) 辐照下, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Tm}@\text{TiO}_2$ 可以产生光催化效应, 释放活性氧自由基, 实现对 OTA 的降解。进一步优化光催化降解实验条件, 结果表明, 当光催化材料用量为 10 mg/ml、溶液 pH 为 6.2 时, 初始浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 OTA 在 500 W 氙灯光照 30 min 后降解率达 98.7%, 反应符合一级动力学方程。利用超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱技术研究了 OTA 的降解产物。分析鉴定了 2 种产物, 质荷比 (m/z) 为 256.015 和 360.061, 推测其分子式分别为 $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}$ 和 $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClNO}_4$ 。研究结果为 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Tm}@\text{TiO}_2$ 光催化降解霉菌毒素提供了理论参考和实践依据。

关键词 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Tm}@\text{TiO}_2$; 上转换; 光催化技术; 赭曲霉毒素 A

小麦、大米等谷物在田间或储存期间易被霉菌感染, 导致霉菌毒素污染。常见的赭曲霉毒素是曲霉属和镰刀菌属的代谢产物, 其中以赭曲霉毒素 A (ochratoxin A, OTA) 的毒性最大。OTA 的化学结构由异香豆素和 β -苯丙氨酸通过酰胺键相连组成,

分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ClNO}_6$, 分子量为 403.8, 熔点为 169°C ^[1]。OTA 常见于谷物、咖啡、可可、香料与葡萄酒中。在家畜的一些器官和组织中, 甚至在乳制品、血液中也发现了 OTA^[2]。已知的 OTA 的毒性包括肾毒性、肝脏毒性、致畸性、遗传毒性和免疫毒

收稿日期: 2019-11-05; 修回日期: 2020-01-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31772086)

作者简介: 李倩, 硕士研究生, 研究方向为食品安全控制, 电子信箱: 18861824447@163.com; 吴世嘉 (通信作者), 教授, 研究方向为食品安全检测与控制, 电子信箱: wusj1986@163.com

引用格式: 李倩, 王芳, 周游, 等. 基于钛基复合材料的赭曲霉毒素 A 的光催化降解研究[J]. 科技导报, 2021, 39(5): 131-140; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2021.05.015

性。OTA 的危害性还体现在影响血液凝固、抑制蛋白质合成、促进细胞膜过氧化、破坏钙稳态并抑制线粒体呼吸等方面^[3]。国际癌症研究机构(IARC)将 OTA 列为潜在的人类致癌物(2B类)^[4]。

鉴于 OTA 的高毒性以及高温下非常稳定并且耐水解,一般用于食品和饲料的加工方法不能消除 OTA 这一事实,各国制定了粮食及饲料中 OTA 的限量标准。欧盟规定谷物原料中 OTA 的最大限量为 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。中国 GB 2761-2017《食品安全国家标准食品中真菌毒素限量》对谷类及其制品中 OTA 的最大限量规定为 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。预防粮食中真菌生长和真菌毒素的产生是阻止真菌毒素对动物和人类产生有害影响的最佳方法,对已经产生的真菌毒素进行脱毒也是一项必要手段。现有的 OTA 脱毒方法可分为物理、化学、生物方法。物理方法包括辐射法、吸附剂、热处理等^[5-7]。常用的化学方法是碱处理法,使用碱性过氧化氢、氢氧化钠、甲胺和氢氧化钙等均能取得一定的 OTA 降解效果^[8]。生物方法也是一类有效脱毒的方法,许多微生物(如细菌、酵母和大型真菌等)具有降解 OTA 的能力^[9-11]。OTA 对人类健康的危害及其对经济损失的影响使得寻找新型的脱毒方法对于缓解 OTA 带来的问题具有重大的现实意义。

纳米非均相光催化是一种先进的氧化技术,近些年来在空气净化、水消毒和废水处理中表现不凡^[12-13]。该技术利用纳米催化剂在太阳光照射下受激活化,产生活性物种,进而有效治理环境污染。二氧化钛(TiO_2)作为一种无机半导体光催化剂,因其环境友好、高光活性、化学稳定性、低成本等优点而备受青睐。然而, TiO_2 在实际应用中存在着一定的局限性,由于其宽带隙,仅能被太阳辐射能中占比约 5% 的紫外光激发。为了提高 TiO_2 的光催化性能,研究人员在 TiO_2 光催化材料改性方面做出了许多努力,包括掺杂金属或非金属、染料敏化、功能性结合半导体等^[14-16],借助以上方法,可以将 TiO_2 的光响应范围扩展至可见光区域,但仍未达到近红外光区域。上转换材料和半导体复合材料的出现给出了解决方案。Qin W 等^[17]采用改良水解法,将稀土离子掺杂的上转换材料与 TiO_2 相结合,

成功制备出具有近红外光响应的 $\text{YF}_3:\text{Yb},\text{Tm}@\text{TiO}_2$ 复合光催化剂。Su 等^[18]和 Zhang 等^[19]进一步制备了能够在近红外光下发挥光催化性能的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@\text{TiO}_2$,通过 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 作为光传导材料将近红外光转换为紫外光,进而激发 TiO_2 产生活性物种,可降解罗丹明 B 和亚甲基蓝。以上研究均证明了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 与 TiO_2 进行复合可以将 TiO_2 的光响应范围扩展至近红外光区域,制备得到的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@\text{TiO}_2$ 将在污染物的去除方面有很大的应用潜力。

霉菌毒素在自然界中分布极为广泛,严重危害人畜健康,并且难以去除。在此背景下,本研究制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@\text{TiO}_2$ 并将其创新性地用于霉菌毒素 OTA 的脱除,研究了光催化降解机理和反应条件,并采用超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱分析了光催化降解过程中的中间产物。本研究为 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@\text{TiO}_2$ 的应用找到了新方向,也为霉菌毒素的去除提供了新思路。

1 材料与方法

1.1 材料

OTA 标准品购自普瑞邦公司;氯化镱、氯化钇、氯化铈购自百灵威科技有限公司;油酸、氢氧化钠、氟化铵、氨水、乙醇、异丙醇、环己烷、甲醇购自国药集团化学试剂有限公司;1-十八烯、十六烷基甲基溴化铵购自阿拉丁试剂有限公司;双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯、二氧化钛购自 Sigma-Aldrich 公司;乙腈、甲醇、醋酸为色谱纯,其余试剂均为分析纯;超纯净水为实验室自制。

1.2 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@\text{TiO}_2$ 光催化材料的制备

称取 0.2410 g 氯化钇,0.0775 g 氯化镱,0.0019 g 氯化铈到三口烧瓶中,加入 6 mL 油酸和 15 mL 1-十八烯。在磁力搅拌下,通入 N_2 15 min。随后将溶液加热到 160 $^\circ\text{C}$ 并保持 30 min。加入含有 0.1 g 氢氧化钠与 0.148 g 氟化铵的 10 mL 甲醇溶液,升温至 50 $^\circ\text{C}$,保持 30 min,再升温至 70 $^\circ\text{C}$ 。在 N_2 保护下,加热至 300 $^\circ\text{C}$,持续 1 h。加入乙醇沉淀 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$,离心收集。取 0.05 g 上述的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$

分散在 10 mL 环己烷中。称取 0.05 g 十六烷基甲基溴化铵分散在 20 mL 去离子水中,将含有 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 纳米粒子的环己烷溶液加入到十六烷基甲基溴化铵的水溶液中,放入 80°C 水浴锅蒸去环己烷。离心收集十六烷基甲基溴化铵修饰的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$,分散在 10 mL 异丙醇中。

为了进一步得到核壳结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@TiO_2$ 光催化材料,向异丙醇溶液中加入 2.5 mL H_2O 和 0.3 mL 氨水 (28 wt%),搅拌均匀,将含有 36 μL 双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯的 10 mL 异丙醇加入到上述溶液,搅拌 12 h,乙醇洗涤,离心收集 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@TiO_2$ 并于 60°C 进行真空干燥。将干燥后的样品在 500°C 退火 3 h 获得晶态的 TiO_2 壳层。

1.3 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@TiO_2$ 光催化降解 OTA

将 24 mg $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@TiO_2$ 加入到 3 mL 初始浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 OTA 溶液中。在实验过程中,分别配制 0.8 mg/mL 的 TiO_2 和 8 mg/mL 的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@TiO_2$ 溶液(保证 TiO_2 与 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@TiO_2$ 光催化剂中的 TiO_2 保持相同的摩尔浓度),并设置空白组(不加光催化剂,只光照)作为对照。光照前,在暗环境中搅拌 2 h 以达到材料对 OTA 吸附-解吸平衡。在紫外(200~400 nm)、近红外(780~2500 nm)、全波长(200~2500 nm)3 种不同光源下进行 OTA 的光降解实验,取光催化降解时间为 0 min、5 min、10 min、15 min、20 min 和 30 min 的反应液 200 μL ,离心,过 0.22 μm 的有机滤膜。滤膜后采用高效液相色谱法定量 OTA 浓度。

为考察 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@TiO_2$ 用量对光催化效率的影响,取 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@TiO_2$ 质量浓度为 6 mg/mL、8 mg/mL、10 mg/mL、12 mg/mL,初始 OTA 浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$,溶液 pH 为 6.2,其余步骤如上。

为了考察 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@TiO_2$ 的稳定性,在初始浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 OTA 溶液中加入 30 mg $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@TiO_2$,体系 pH 为 6.2,在全波长光下照射 30 min,通过 4 次循环光催化降解实验考察 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@TiO_2$ 光催化剂的稳定性。每次光催化实验结束后,用超纯水和无水乙醇分别洗涤 3 次,离心收集 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@TiO_2$ 以重复使用。

1.4 光催化效率及降解产物分析

利用高效液相色谱法对 OTA 进行定量分析。色谱条件:SunFire C18 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm),流动相为 $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{水}}:V_{\text{乙酸}}=96:102:2$,流速为 1.0 mL/min,柱温 35°C,进样体积 20 μL ,荧光检测器激发波长 333 nm,发射波长 477 nm。通过计算作用不同时间后的 OTA 浓度 c 与达到吸附-解吸平衡后初始 OTA 浓度 c_0 的比值 c/c_0 ,得到 OTA 的光催化降解率。利用超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱技术研究了 OTA 的降解产物。质谱条件:喷雾电压 5.5 kV;雾化气压力 40 psi;辅助气 60 psi;毛细管温度 325°C;正离子模式下,扫描质荷比 m/z 范围为 100~1000。

2 结果与分析

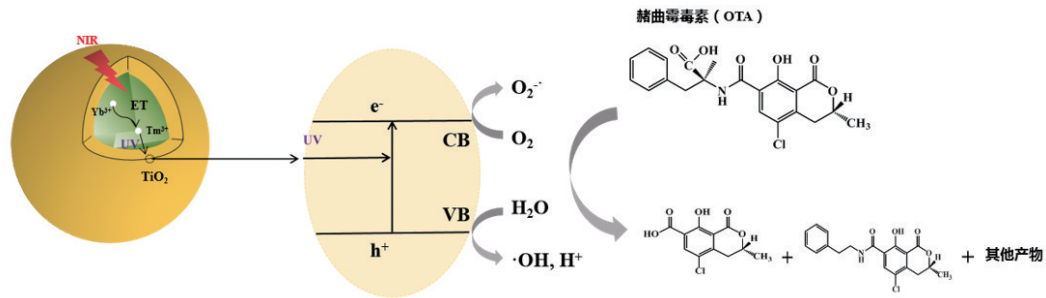
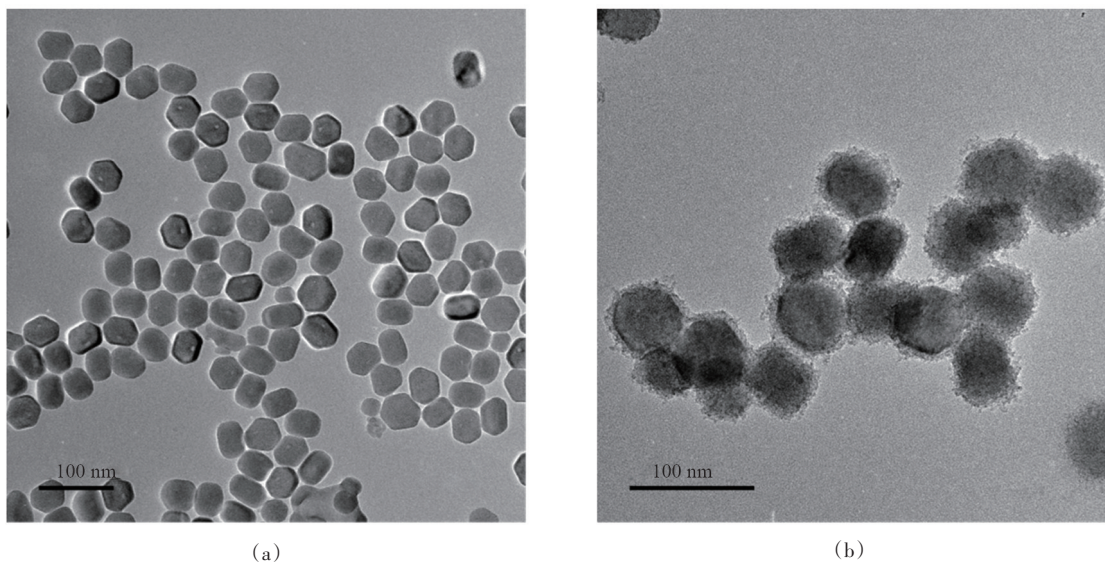
2.1 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@TiO_2$ 光催化降解原理

在具备将近红外光转换成可见光甚至更高能量的紫外光这一特殊光学性能的材料中,稀土元素掺杂的 $\beta\text{-NaYF}_4$ 上转换材料被认为是最有效的。 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 中的 Yb^{3+} 可被近红外光激发, Yb^{3+} 上的能量进而转移到 Tm^{3+} 的 ${}^3\text{H}_5$ 能级。 Tm^{3+} 中 ${}^1\text{I}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ (345 nm) 和 ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (360 nm) 产生的能量大于 TiO_2 的禁带宽度,通过 Tm^{3+} 离子的跃迁激发 TiO_2 价带上的电子跃迁至导带,在价带上留下空穴,随后电子和空穴迁移到了 TiO_2 表面,分别与 H_2O 和 O_2 相互作用,最终生成活性氧自由基,主要包括羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧阴离子自由基($\cdot\text{O}_2^-$),产生的活性氧自由基能与 OTA 反应,破坏 OTA 的结构,达到脱毒目的(图 1)。

2.2 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@TiO_2$ 光催化材料的表征及分析

2.2.1 TEM 分析

通过透射电子显微镜(TEM)表征材料的形貌。通过图 2(a)可以看出,合成得到的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 呈六方相,形貌规则,尺寸分布均匀,约为 50 nm。图 2(b)中的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@TiO_2$ 具有明显的核壳结构。经过退火处理,壳层的 TiO_2 颗粒晶化围在

图1 NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂光催化降解 OTA 的原理图2 NaYF₄:Yb,Tm(a)和NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂(b)的TEM图

NaYF₄:Yb,Tm 纳米粒子表面,内核 NaYF₄:Yb,Tm 的形貌、尺寸经退火后无明显变化。

2.2.2 XRD 分析

通过 X 射线衍射仪 (XRD) 表征材料的晶型。NaYF₄:Yb,Tm 和 NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂ 催化剂的 XRD 谱图见图 3。从图 3(a) 中可以看出,NaYF₄:Yb,Tm 纳米粒子的衍射峰与 β-NaYF₄ 标准卡片 (JCPDS 16-0334) 相一致,未观察到其他杂质衍射峰,表明合成的 NaYF₄:Yb,Tm 具有六方相晶型。图 3(b) 中 NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂ 除具有与 β-NaYF₄ 标准卡片一致的衍射峰外,在 2θ 为 25.2° 处有较为明显的衍射峰,对应于锐钛矿型 TiO₂ 的 101 面的特征衍射峰 (JCPDS 21-1272),这表明经过 500°C 煅烧,锐钛矿 TiO₂ 的形成。此外,内核 NaYF₄:Yb,Tm

粒子的特征衍射峰的位置和强度未观察到明显变化,因此采用 500°C 高温煅烧处理不会影响 NaYF₄:Yb,Tm 的晶相结构。

2.2.3 光谱分析

图 4 (a) 为 NaYF₄:Yb,Tm 和 NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂ 的紫外-可见漫反射光谱图。观察图 4(a) 可以看到 NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂ 在 980 nm 和 380 nm 处有明显的吸收峰。980 nm 的吸收峰是 Yb³⁺ 的 ²F_{7/2} → ²F_{5/2} 跃迁产生的,NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂ 在 380 nm 处的吸收峰对应于锐钛矿 TiO₂ 在 380 nm (3.2 eV) 的特征吸收峰。在 980 nm 激光照射下,NaYF₄:Yb,Tm 和 NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂ 的荧光光谱见图 4(b)。其中,NaYF₄:Yb,Tm 纳米粒子在 289.6 nm、344.6 nm、360.4 nm、450.8 nm、475.4 nm 处的

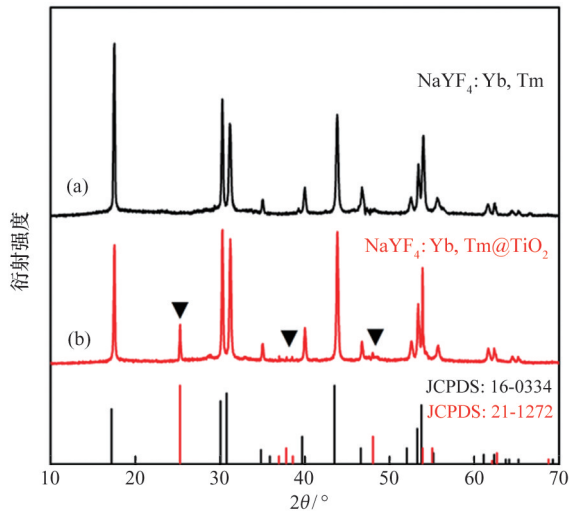


图3 NaYF₄:Yb,Tm(a)和NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂(b)的XRD图谱

发射峰来自于激活剂Tm³⁺的辐射跃迁^[17]。NaYF₄:Yb,Tm纳米粒子在混入或包覆了TiO₂后产生了明显的光谱变化,表明了能量转移的发生。与NaYF₄

:Yb,Tm的上转换光谱相比,在紫外区,NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂、NaYF₄:Yb,Tm与TiO₂的混合材料在354 nm处的发射强度显著减少,参考锐钛矿TiO₂的特征吸收峰及图4(a)中NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂复合材料的紫外-可见漫反射光谱,这一现象可归因于TiO₂主要吸收紫外光这一固有特性。NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂中,NaYF₄:Yb,Tm与TiO₂紧密结合,通过辐射再吸收过程和荧光共振能量转移过程进行能量传递。NaYF₄:Yb,Tm与TiO₂仅物理混合时,能量通过辐射再吸收过程进行传递。相比物理混合,NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂中的TiO₂能更好地吸收NaYF₄:Yb,Tm的上转换紫外发射光,从而导致紫外区的荧光光谱强度下降更为明显。上述XRD、UV-Vis DRS和FL的结果证明了NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂已被成功制备,NaYF₄:Yb,Tm可以将近红外光转换为紫外光,从而被TiO₂利用,产生活性氧自由基。

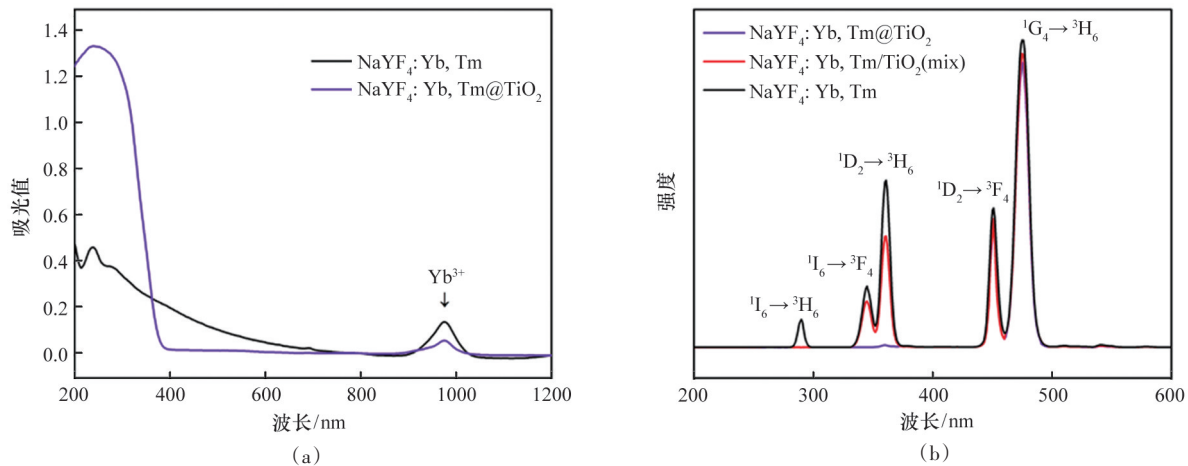


图4 NaYF₄:Yb,Tm和NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂的紫外-可见漫反射光谱(a)上转换发射光谱图(b)

2.3 NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂光催化降解OTA的研究

2.3.1 光源对OTA光催化降解效率的影响

OTA在不同光源下的降解情况见图5。在UV光(200~400 nm)照射下,归因于OTA在紫外波段有光吸收,不添加任何催化剂的空白组在30 min后由于光降解效应,OTA的降解率达到41.2%。由于TiO₂的光催化效应,添加有TiO₂和NaYF₄:Yb,

Tm@TiO₂的实验组在光降解与光催化的协同作用下,30 min后OTA的降解率分别为70.0%和67.8%,高于空白组。在NIR光(780~2500 nm)照射下,不添加任何催化剂的空白组30 min后OTA的降解率为3.2%。添加有TiO₂和NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂的实验组在30 min后OTA降解率分别为2.9%和16.5%。仅在添加了NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂复

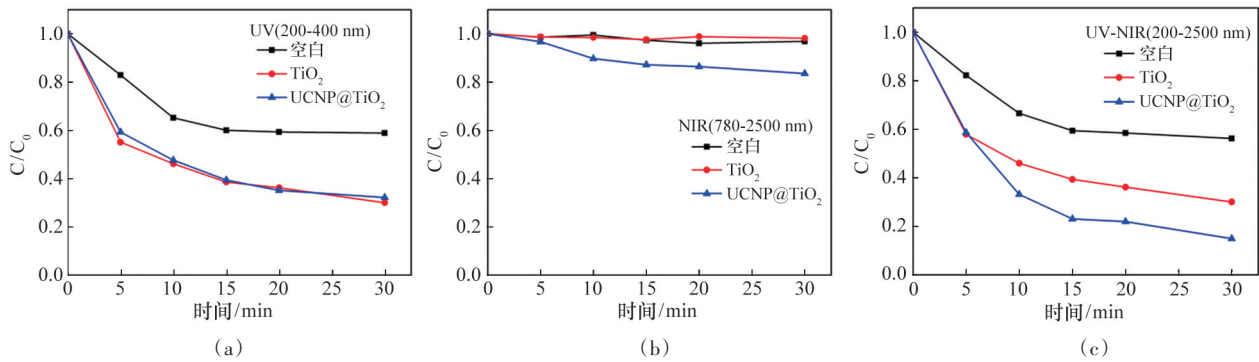


图5 不同光源下OTA的光催化降解效果:UV 200~400 nm(a) NIR 780~2500 nm(b)
UV-Vis-NIR 200~2500 nm(c)

合材料的实验组中,OTA有较为明显的降解。在UV-Vis-NIR光(200~2500 nm)照射下,不添加任何催化剂的空白组30 min后OTA的降解率为43.8%,添加有TiO₂和NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂的实验组30 min后OTA降解率分别为68.9%和85.1%。从上述结果中可以看出,相比TiO₂,NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂可以利用近红外光,从而在近红外光和全波长光照射下,有效降解OTA,实现比TiO₂更高的光催化效率。

2.3.2 NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂用量对OTA光催化降解效率的影响

NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂用量对OTA降解效果的影响见图6。由图6可知,随着催化剂用量的增加,OTA的降解率不断增加,当催化剂用量达10 mg/mL时,OTA的降解率最高,达到98.7%。当催化剂用量继续增加至12 mg/mL时,OTA的降解率降低至88.9%,这一结果可以解释为在一定范围内,随着催化剂用量的增加,体系中产生更多的活性氧自由基,从而反应更多的OTA,但当体系中催化剂用量达到一定值时,体系浊度增加,屏蔽了光子的吸收进而导致光催化效率的降低,影响了光催化效果。因此,选择10 mg/mL这一最佳用量进行后续的光催化材料稳定性实验。此外,为评估NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂光催化降解霉菌毒素OTA在反应时间以及反应效果上都具备一定的优势。

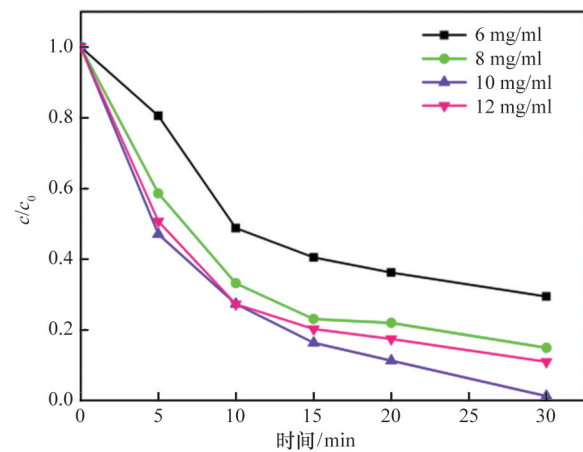


图6 不同NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂用量对OTA降解效果的影响

表1 不同OTA脱除方法比较

方法	初始OTA浓度	反应条件	OTA去除率
臭氧处理 ^[22]	5 μg/mL	50 mg/L 臭氧, 30 s	22%
电子束辐照 ^[23]	310.0 μg/L	5 kGy	93.19%
烘烤 ^[24]	1 μg/kg	200°C, 40 min	64%
细菌B-1 ^[25]	1 μg/mL	2 d	87%
重组蛋白羧肽酶A ^[26]	4 μg/mL	24 h	72.3%
NaYF ₄ :Yb,Tm@TiO ₂ 光催化	5 μg/mL	UV-Vis-NIR 30 min	98.7%

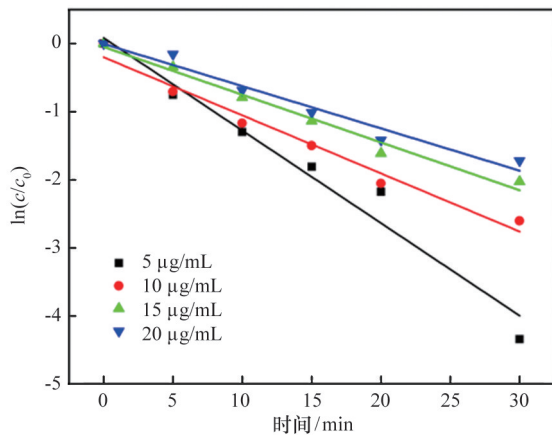
2.3.3 NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂光催化材料稳定性研究

除了光催化活性,稳定性也是衡量光催化剂优

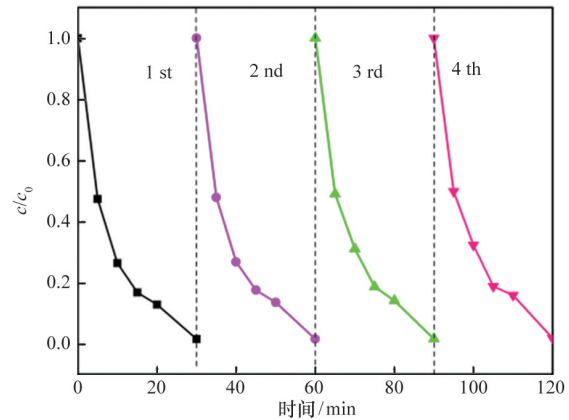
劣的一个方面,高化学稳定性的光催化材料具有良好的应用价值。在全波长光照射下,NaYF₄:Yb, Tm@TiO₂多次循环使用后的光催化表现如图7所示。NaYF₄:Yb, Tm@TiO₂首次使用30 min后对OTA的降解率为98.7%;经过4次循环使用后,对OTA的降解率为98.2%。4次实验后,NaYF₄:Yb, Tm@TiO₂的催化活性略有下降,考虑到材料回收过程中不可避免的损失,可以得出合成的NaYF₄:Yb, Tm@TiO₂光催化材料具有良好的稳定性。

2.3.4 光催化降解OTA的动力学分析

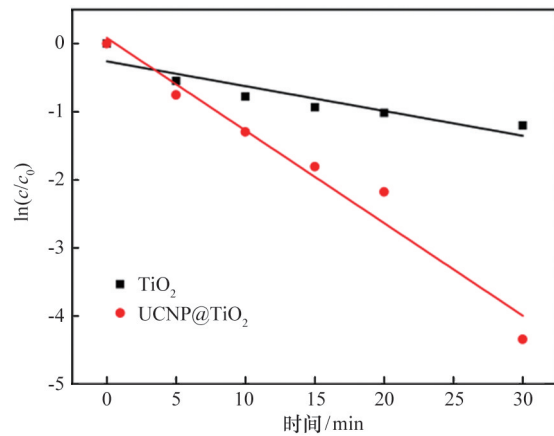
反应速率常数可以反映光催化剂的光催化活性。采用Langmuir-Hinshewood一级反应动力学模型对具有不同初始浓度的OTA的光催化降解过程进行拟合,拟合曲线如图8(a)所示,ln(c/c₀)与光降解时间t呈良好的线性关系,符合一级动力学规律,



(a)

图7 NaYF₄:Yb, Tm@TiO₂纳米材料循环利用降解OTA图

相关系数R²均在0.98以上。此外,从图8(b)可以观察到, TiO₂的动力学速率常数K为0.036 min⁻¹, NaYF₄:Yb, Tm@TiO₂表现出更大的速率常数,为0.135 min⁻¹,约为TiO₂的3.75倍。



(b)

图8 NaYF₄:Yb, Tm@TiO₂对不同浓度OTA降解的动力学曲线(a)与不同光催化剂降解OTA的动力学曲线(b)

2.3.5 光催化降解OTA产物分析

在UV-Vis-NIR光照射下添加30 mg的NaYF₄:Yb, Tm@TiO₂进行OTA(20 μg/mL)光催化降解实验。OTA的保留时间为7.86 min,反应溶液中OTA的浓度随着光照时间的增加而降低,出现了2个中间产物。如图9所示,2种产物的质荷比(m/z)分别

是256.015和360.061。m/z 256.015与OTA断裂酰胺键的产物OTα(C₁₁H₉O₅Cl)的分子量一致,推测其为OTα^[21]。m/z 360.061推测是脱羧基的OTA(C₁₉H₁₇ClNO₄)。降解产物的安全性需要进一步通过体内及体外毒理学实验证明。

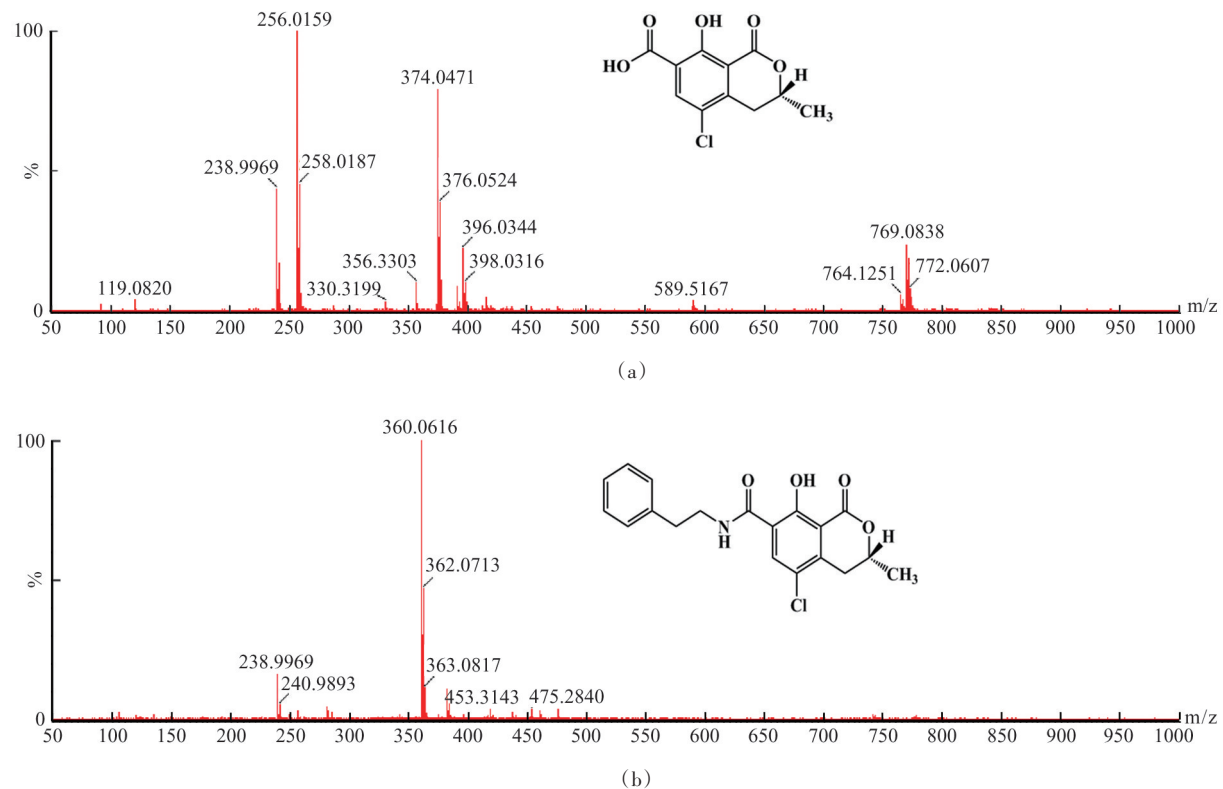


图9 NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂光催化降解OTA产物质谱图

3 结论

采用钛酸酯水解法和退火处理在 NaYF₄:Yb, Tm 表面包覆了锐钛矿 TiO₂ 纳米层,得到了具有核壳结构的 NaYF₄:Yb, Tm@TiO₂ 复合光催化材料。通过 TEM、XRD、UV-Vis DRS 和 FL 表征,证明了 NaYF₄:Yb, Tm@TiO₂ 光催化剂被成功合成。NaYF₄:Yb, Tm@TiO₂ 能够不断吸收近红外光子,通过紫外上转换发光的辐射再吸收过程和荧光共振能量传递过程将能量传递给 TiO₂ 用于光催化降解反应。考察了光源对 OTA 光催化降解效率的影响,结果表明,NaYF₄:Yb, Tm@TiO₂ 在 UV、NIR 光下均能降解 OTA,其中在 UV-Vis-NIR 光下的降解效率最高,照射 30 min 后,对初始浓度为 5 μg/mL 的 OTA 的降解率接近 100%。NaYF₄:Yb, Tm@TiO₂ 对 OTA 的光催化降解反应可用一级反应动力学方程进行描述。通过超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱鉴定了两种中间产物,质荷比分别为 256.015 和

360.061。本研究为 OTA 的有效脱除提供了理论依据,为探索霉菌毒素的降解方法提供了新途径。

参考文献(References)

- [1] Hussein H S, Brasel J M. Toxicity, metabolism, and impact of mycotoxins on humans and animals[J]. *Toxicology*, 2001, 167(2): 101-134.
- [2] Calado T, Fernández-Cruz M L, Verde S C, et al. Gamma irradiation effects on ochratoxin A: Degradation, cytotoxicity and application in food[J]. *Food Chemistry*, 2018, 240: 463-471.
- [3] Silva L J G, Rodrigues A P, Pereira A, et al. Ochratoxin A in the portuguese wine market, occurrence and risk assessment[J]. *Food Additives and Contaminants Part B*, 2019, 12(2): 145-149.
- [4] Yang S, Zhang H, De Saeger S, et al. In vitro and in vivo metabolism of ochratoxin A: A comparative study using ultra-performance liquid chromatography-quadrupole/time-of-flight hybrid mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(13): 3579-3589.

- [5] Espejo, F. Effect of photo-Fenton reaction on physico-chemical parameters in white wine and its influence on ochratoxin A contents using response surface methodology [J]. *European Food Research and Technology*, 2016, 242(1): 91-106.
- [6] Peng C H, Ding Y, An F P, et al. Degradation of ochratoxin A in aqueous solutions by electron beam irradiation[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, 306(1): 39-46.
- [7] Castellari M, Versari A, Fabiani A, et al. Removal of ochratoxin A in red wines by means of adsorption treatments with commercial fining agents[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(8): 3917-3921.
- [8] Josefsson B G E, Möller T E. Heat stability of ochratoxin A in pig products[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1980, 31(12): 1313-1315.
- [9] Scott P M. Effects of processing and detoxification treatments on ochratoxin A: Introduction[J]. *Food Additives and Contaminants*, 1996, 13(1): 19-21.
- [10] Prete V D, Rodriguez H, Carrascosa A V, et al. In vitro removal of ochratoxin A by wine lactic acid bacteria[J]. *Journal of Food Protection*, 2007, 70(9): 2155-2160.
- [11] Petrucci L, Sinigaglia M, Corbo M R, et al. Ochratoxin A removal by *Saccharomyces cerevisiae* strains: Effect of wine-related physicochemical factors[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2013, 93(9): 2110-2115.
- [12] Cho S M, Jeong S E, Lee K R, et al. Biodegradation of ochratoxin A by *Aspergillus tubingensis* isolated from meju[J]. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2016, 26(10): 1687-1695.
- [13] Suri R P S, Thornton H M, Muruganandham M. Disinfection of water using Pt- and Ag-doped TiO₂ photocatalysts[J]. *Environmental Technology*, 2012, 33(14): 1651-1659.
- [14] Zhong L X, Haghghat F. Photocatalytic air cleaners and materials technologies-Abilities and limitations[J]. *Building and Environment*, 2015, 91: 191-203.
- [15] Mogal S I, Mishra M, Gandhi V G, et al. Metal doped titanium dioxide: synthesis and effect of metal ions on physico-chemical and photocatalytic properties[J]. *Materials Science Forum*, 2012, 734: 364-378.
- [16] Kobasa I M, Gussyak N B, Odosii L I. Titanium dioxide sensitization with a biscyanine dye in the photocatalytic reduction of methylene blue[J]. *Kinetics and Catalysis*, 2015, 56(2): 158-163.
- [17] Qin W, Zhang D, Zhao D, et al. Near-infrared photocatalysis based on YF₃:Yb³⁺,Tm³⁺/TiO₂ core/shell nanoparticles[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(13): 2304-2306.
- [18] Su W, Zheng M, Li L, et al. Directly coat TiO₂ on hydrophobic NaYF₄:Yb,Tm nanoplates and regulate their photocatalytic activities with the core size[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(33): 13486-13491.
- [19] Zhang Y W, Hong Z L. Synthesis of lanthanide-doped NaYF₄@TiO₂ core-shell composites with highly crystalline and tunable TiO₂ shells under mild conditions and their upconversion-based photocatalysis[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(19): 8930-8933.
- [20] 唐玉朝, 胡春, 王怡中. TiO₂光催化反应机理及动力学研究进展[J]. *化学进展*, 2002, 14(3): 192-199.
- [21] Xiong K, Wang X L, Zhi H W, et al. Identification and safety evaluation of a product from biodegradation of ochratoxin A by an *Aspergillus* strain[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2017, 97(2): 434-443.
- [22] 罗小虎, 李克, 王韧, 等. 臭氧、电子束辐照降解玉米赤霉烯酮和赭曲霉毒素 A[J]. *食品与机械*, 2017, 33(12): 98-102.
- [23] 郭东权, 王娴, 董威杰, 等. 电子束辐照对玉米品质及赭曲霉毒素 A 降解效果的探讨[J]. *中国粮油学报*, 2018, 33(5): 76-81.
- [24] Vidal A, Sanchis V, Ramos A J, et al. Thermal stability and kinetics of degradation of deoxynivalenol, deoxynivalenol conjugates and ochratoxin A during baking of wheat bakery products[J]. *Food Chemistry*, 2015, 178: 276-286.
- [25] 王峻峻, 张红印, 杨其亚. 降解赭曲霉毒素 A 菌株的筛选及其鉴定[J]. *食品科学*, 2014, 35(21): 154-158.
- [26] 师磊, 许文涛, 田晶晶, 等. 一种降解赭曲霉毒素 A 的羧肽酶原在毕赤酵母中的表达[J]. *中国食品学报*, 2015, 15(6): 44-49.

Study of photocatalytic degradation of ochratoxin A on NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂

LI Qian, WANG Fang, ZHOU You, YU Qianru, WU Shijia*

School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214036, China

Abstract Titanium-based photocatalytic materials are synthesized to measure the photocatalytic activity against ochratoxin A (OTA) and the degradation products of OTA after photocatalysis are identified. The NaYF₄:Yb,Tm nanoparticles coated with anatase TiO₂ (NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂) are synthesized by hydrolysis of the titanium precursor to form a core-shell composite. The synthesized composite are characterized by TEM, XRD, UV-Vis DRS and FL. Under UV-Vis-NIR (200~2500 nm) irradiation, NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂ have a photocatalytic degradation effect and result in production of strong oxidizing free radicals, which can effectively degrade the OTA. After further optimization, the optimum loading of catalyst is found to be 10 mg/mL. Under pH of 6.2 and 500 W xenon lamp (light source), the photocatalytic degradation efficiency of 5 μg/mL OTA can reach up to 98.7% after 30 min. This photocatalytic reaction follows the first-order kinetics. Two products C₁₁H₉O₅Cl and C₁₉H₁₇ClNO₄ are formed during the OTA degradation, which have been assessed by ultraperformance liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry, the mass-to-charge ratios (*m/z*) are 256.015 and 360.061, respectively. The present study may open a new avenue to degrade other toxin.

Keywords NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂; upconversion; photocatalysis technology; ochratoxin A ●



(责任编辑 王丽娜)