

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2024.03.018

和肖营, 朱延光, 王平东, 等. 石墨相氮化碳在玉米赤霉烯酮降解中的应用[J]. 粮油食品科技, 2024, 32(3): 162-169.

HE X Y, ZHU Y G, WANG P D, et al. Application of graphitic carbon nitride in zearalenone degradation[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2024, 32(3): 162-169.

# 石墨相氮化碳在玉米赤霉烯酮降解中的应用

和肖营<sup>1</sup>, 朱延光<sup>2</sup>, 王平东<sup>3</sup>, 陈晋莹<sup>2</sup>✉

1. 中储粮江苏质检中心有限公司杭州分公司, 浙江 杭州 310000;
2. 中储粮成都储藏研究院有限公司, 四川 成都 610000;
3. 中储粮江苏质检中心有限公司, 江苏 南京 210000

**摘要:** 采用传统的热裂解法合成了光催化材料——石墨相氮化碳 ( $g-C_3N_4$ ), 研究了其对玉米赤霉烯酮 (ZEN) 的降解效率。通过 X 射线衍射 (XRD)、傅里叶变换红外 (FTIR)、X 射线光电子能谱 (XPS)、扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 对  $g-C_3N_4$  结构进行了解析。光催化降解实验表明, 在紫外光 (254 nm, 包括 185 nm) 下,  $g-C_3N_4$  可诱导光催化效应, 释放活性氧自由基, 降解 ZEN。对 ZEN 光催化降解的实验条件进行了探索。结果表明, 当光催化材料的质量为 20 mg, 紫外灯的波长为 254 nm (功率为 50 W), 初始浓度为 0.5  $\mu\text{g/mL}$ , 照射时间为 60 min 时, ZEN 的降解率为 96.0%。同时, 对 ZEN 粉末样品的光催化降解实验条件进行了优化。结果表明, 当光催化材料的质量为 800 mg、紫外灯的波长为 254 nm (功率为 50 W)、照射时间为 50 min 时, ZEN 的降解率为 80.0%。该结果为光催化降解 ZEN 提供了理论参考和实践依据。

**关键词:** 玉米赤霉烯酮; 石墨相氮化碳; 光催化降解; 热裂解法; 光催化材料

中图分类号: TS201.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2024)03-0162-08

网络首发时间: 2024-05-11 15:19:20

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/11.3863.ts.20240510.1914.009>

## Application of Graphitic Carbon Nitride in Zearalenone Degradation

HE Xiao-ying<sup>1</sup>, ZHU Yan-guang<sup>2</sup>, WANG Ping-dong<sup>3</sup>, CHEN Jin-ying<sup>2</sup>✉

1. Hangzhou Branch of China National Grain and Cereals Storage and Quality Inspection Center (Jiangsu) Co., Ltd, Hangzhou, Zhejiang 310000, China;
2. Sinograin Chengdu Storage Research Institute Co.Ltd, Chengdu, Sichuan 610000, China;
3. China National Grain and Cereals Storage and Quality Inspection Center (Jiangsu) Co., Ltd, Nanjing, Jiangsu 210000, China

**Abstract:** A semiconductor nanomaterial was prepared and its degradation efficiency on zearalenone (ZEN) was investigated. The photocatalytic material, graphitic carbon nitride ( $g-C_3N_4$ ), was synthesized by the conventional thermal cracking method, and its structure was analyzed by (X-ray diffraction) XRD, Fourier transform infrared (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM)

收稿日期: 2023-12-18

基金项目: “十四五”国家重点研发计划项目 (2022YFE0137500-04)

Supported by: National Key Research and Development Project of the 14th five-year plan, China (No. 2022YFE0137500-04)

作者简介: 和肖营, 女, 1990 年出生, 硕士, 工程师, 研究方向为食品质量与安全。E-mail: hexiaoying607@163.com

通讯作者: 陈晋莹, 男, 1987 年出生, 博士, 副研究员, 研究方向为食品质量与安全。E-mail: chen2331738@yeah.net

and transmission electron microscopy (TEM). The photocatalytic degradation experiments showed that  $g-C_3N_4$  induced photocatalytic effects under ultraviolet light (254 nm, including 185 nm), releasing reactive oxygen radicals to degrade ZEN. The experimental conditions for the photocatalytic degradation of ZEN were explored. The results showed that the degradation rate of ZEN was 96.0% when the mass of the photocatalytic material, the wavelength of the UV lamp, the initial concentration and the irradiation time were 20 mg, 254 nm (50 W), 0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  and 60 min, respectively. Meanwhile, the experimental conditions for the photocatalytic degradation of ZEN powder samples were optimized. The results showed that the degradation rate of ZEN was 80.0% when the mass of the photocatalytic material, the wavelength of the UV lamp, and the irradiation time were 800 mg, 254 nm (50 W) and 50 min, respectively. The results could provide a theoretical reference and practical basis for the photocatalytic degradation of ZEN.

**Key words:** zearalenone; graphitic carbon nitride; photocatalytic degradation; thermal cracking; photocatalytic materials

玉米赤霉烯酮 (Zearalenone, ZEN) 是一种由镰刀菌产生的次级代谢产物, 是世界上污染最严重的真菌毒素之一。据报道, 玉米、小麦和高粱等农作物中都含有玉米赤霉烯酮<sup>[1]</sup>。长期食用被 ZEN 污染的食物和饲料可致癌, 严重威胁人类健康和畜牧业的经济效益<sup>[2]</sup>。因此, 降解 ZEN 毒素的方法一直以来是研究的热点问题, 目前已研究过的方法包括物理法、化学法和生物法, 但这些方法均存在不同程度的缺陷, 包括能耗、二次污染和大规模应用的限制等<sup>[3-5]</sup>。因此, 亟需找到一种即环境友好又降解高效的方法。

纳米异相光催化技术是一种先进的氧化技术<sup>[6]</sup>, 光催化剂是一种具有光功能特性的半导体材料。其完成光催化反应的方式有光激发、光生电子空穴对的分离以及氧化还原反应。光催化技术正是借助光催化剂吸收光的能量产生电子 ( $e^-$ ) 和空穴 ( $h^+$ ) 对, 并转化为强氧化性的活性自由基, 参与污染物的氧化反应<sup>[7]</sup>。近年来光催化技术被广泛应用于水消毒和废水处理等领域<sup>[8-11]</sup>, 在农业领域, 可用于水果蔬菜的保鲜和提升种子发芽率<sup>[10]</sup>。虽在真菌毒素的脱毒上起步较晚, 但已在小麦、小麦粉和植物油中真菌毒素的脱毒上有了初步研究。单晓雪等利用纳米  $TiO_2$  通过固态搅拌方式对 2018 年收获的小麦样品中的脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (Deoxynivalenol, DON) 进行光降解, 结果表明紫外光光照 6 h 后, 小麦粉和籽粒中 DON 的降解率分别达到 40.0% 和 32.8%<sup>[12]</sup>。Wu 等利用转换荧光材料 UCNP ( $NaYF_4:Yb,Tm$ ) 复

合  $TiO_2$ , 全波段下 (200~2 500 nm), 通过荧光共振能量转移和辐射再吸收的方式将红外光转化为紫外光。对小麦中呕吐毒素进行光降解, 2 h 内的降解率可达 69.8%<sup>[13]</sup>。Magzoub 等对花生油中的 AFB1 和 AFB2 进行研究, 将  $TiO_2$  固定在玻璃片上, 其降解率分别可达 99.4% 和 99.2%, 降解效果良好<sup>[14]</sup>。因此, 光催化技术可为降解霉菌毒素提供一种新思路。

目前, 应用于光催化降解反应的光催化剂一般都含有金属或金属基材料, 导致成本大幅增加, 同时加重环境污染。而作为一种非金属聚合物半导体材料的石墨氮化碳 ( $g-C_3N_4$ ) 因框架坚固、稳定性高、优异的光电化学性质、无毒、低成本和易于制备等特点, 近年来在光催化领域引起了广泛关注<sup>[15]</sup>。此外, 有研究证实  $g-C_3N_4$  在降解污染物 (如甲基橙和罗丹明 B) 方面具有较好的光催化特性<sup>[16]</sup>, 这对研究其在降解真菌毒素方面具有重要意义。

本文将  $g-C_3N_4$  光催化技术应用到 ZEN 样品的降解中。探索了光催化降解 ZEN 主要参考实验条件, 同时, 探究了 ZEN 粉末样品的光催化降解实验条件。本研究为  $g-C_3N_4$  光催化降解真菌毒素提供了理论参考和实践依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 化学试剂

所有试剂均为分析纯。实验用水为去离子水, 特性为 18.2  $M\Omega/cm$ 。

## 1.2 石墨相氮化碳的合成

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 系列是通过热缩聚法制备的<sup>[17]</sup>, 首先将三聚氰胺和氯化铵 (质量比分别为 10 : 1、5 : 1、2 : 1、1 : 1) 按一定比例混合, 然后在马弗炉中加热至 550 °C 并保持该温度 4 h, 得到浅黄色产物, 分别标记为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-5、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-2、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-1。

## 1.3 仪器与设备

高效液相色谱仪 1290 infinity II: 安捷伦科技公司; 高效液相质谱仪 Orbitrap-Ultimate 3000、透射电子显微镜: 美国赛默飞世尔科技有限公司; X'pert Pro MPD 衍射仪、傅立叶变换红外光谱仪: 荷兰飞利浦公司; 扫描电子显微镜 S3400: 日立公司。

## 1.4 实验方法

### 1.4.1 ZEN 光催化降解

具体实验步骤如下:

a) 取 4 mL 0.5 μg/mL ZEN 工作溶液于 10 mL 石英管中, 加入 20 mg g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 振荡均匀, 在 50 W (254 nm) 紫外灯下进行光催化反应, 测定反应所需的最佳照射时长。辐照结束后, 依次通入氮气少许, 避免紫外灯产生的过量臭氧与溶液发生作用。待测样品于 4 °C 下保存 (表 1)。

表 1 不同波长玉米赤霉烯酮光催化降解  
Table 1 Photocatalytic degradation of zearalenone at different wavelengths

紫外波长/nm	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 的质量/mg	ZEN 初始浓度/(μg/mL)	照射时间/min
254 (包含 185, 50 W)	20	0.5	60
254 (包含 185, 50 W)			
365 (100 W)			

b) 取 4 mL 0.5 μg/mL ZEN 工作溶液于 10 mL 石英管中, 加入不同含量的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 振荡均匀, 在 50 W (254 nm) 紫外灯条件下进行光催化反应, 反应时间为 60 min, 测定反应所需最佳催化剂用量。辐照结束后, 依次通入氮气少许, 避免紫外灯产生过量臭氧与溶液发生作用。待测样品于 4 °C 下保存 (表 2)。

c) 取 4 mL 0.5 μg/mL ZEN 工作液于 10 mL 石

英管中, 加入 20 mg g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 振荡均匀, 进行光催化反应, 反应时间为 60 min, 研究不同时间下紫外光对反应的影响。待测样品保存于 4 °C 中 (表 3)。

表 2 不同质量催化材料玉米赤霉烯酮光催化降解  
Table 2 Photocatalytic degradation of zearalenone by different mass catalytic materials

紫外波长/nm	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 的质量/mg	ZEN 初始浓度/(μg/mL)	照射时间/min
254 (包含 185, 50 W)	10	0.5	60
	20		
	40		
	80		
	160		

表 3 不同照射时间玉米赤霉烯酮光催化降解  
Table 3 Photocatalytic degradation of zearalenone under different irradiation time

紫外波长/nm	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 的质量/mg	ZEN 初始浓度/(μg/mL)	照射时间/min
254 (包含 185, 50 W)	20	0.5	10
			20
			30
			40
			50
			60

### 1.4.2 ZEN 样品粉末的光催化降解

具体实验步骤如下:

a) 先将玉米赤霉烯酮样品研磨, 取 20 mg 粉末样品放入玻璃培养皿中, 然后加入 800 mg g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 将含有玉米赤霉烯酮的粉末样品与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 充分混合, 在 254 nm 紫外灯 (功率为 50 W) 下进行光催化反应, 研究粉末样品中玉米赤霉烯酮降解反应所需的最佳照射时间 (表 4)。

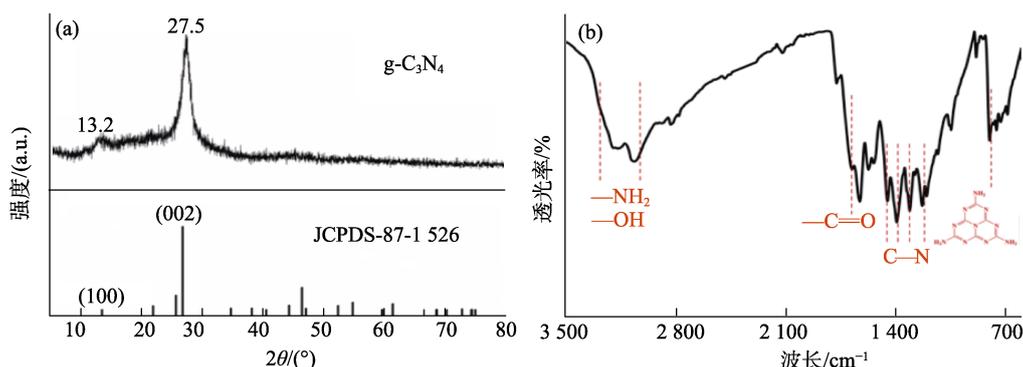
表 4 玉米赤霉烯酮粉末样品的不同光催化降解时间  
Table 4 Different photocatalytic degradation time of zearalenone powder samples

紫外波长/nm	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 的质量/mg	ZEN 初始浓度/(μg/kg)	照射时间/min
254 (包含 185, 0 W)	800	505.3	10
			20
			30
			40
			50
			60

b) 同样地, 将 20 mg 粉末样品放入玻璃培养皿中, 然后加入不同含量的  $g-C_3N_4$ , 随后将含有 ZEN 的粉末样品与  $g-C_3N_4$  充分混合, 在 254 nm 紫外灯 (功率为 50 W) 和 50 min 的照射时间下进行光催化反应, 以探索粉末样品中 ZEN 降解反应所需的最佳光催化剂含量 (表 5)。

表 5 不同质量催化材料玉米赤霉烯酮粉末样品光催化降解  
 Table 5 Photocatalytic degradation of zearalenone powder samples with different quality catalytic materials

紫外波长/nm	$g-C_3N_4$ 的质量/mg	ZEN 初始浓度/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	照射时间/ min
254 (包括 185, 50 W)	400	505.3	50
	600		
	800		
	1 000		
	1 200		



注: (a)  $g-C_3N_4$  的 XRD 图; (b)  $g-C_3N_4$  的傅立叶变换红外光谱。

Note: (a) XRD pattern of  $g-C_3N_4$ ; (b) Fourier transform infrared spectroscopy of  $g-C_3N_4$ .

图 1  $g-C_3N_4$  光谱图

Fig.1 Spectrogram of  $g-C_3N_4$

## 2.2 材料的优化

不同比例合成材料对 ZEN 溶液的降解率。从图 2 可以看出, 降解率随着三聚氰胺和氯化铵质

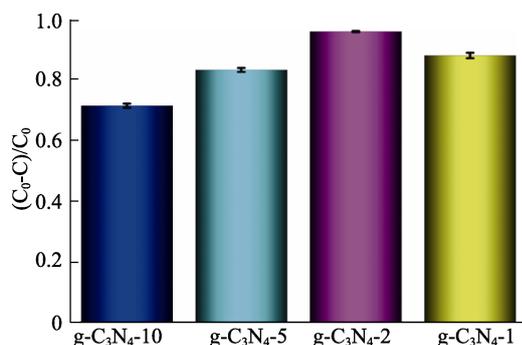


图 2 不同材料对 ZEN 的降解率

Fig.2 Degradation rate of ZEN by different materials

## 1.5 分析方法

玉米赤霉烯酮的检测方法为 GB 5009.209—2016《食品安全国家标准 食品中玉米赤霉烯酮的测定》中的高效液相色谱法 (HPLC)。

## 2 结果与分析

### 2.1 $g-C_3N_4$ 的合成实验

通过一系列实验研究了  $g-C_3N_4$  的结构、组成和形态。与  $g-C_3N_4$  的标准结构单元 (JCPDS 编号: 87-1526) 相比, X 射线衍射图谱中  $g-C_3N_4$  的两个主要典型衍射峰非常吻合 (图 1a), 表明  $g-C_3N_4$  合成成功。此外, 傅立叶变换红外光谱中出现在  $807\text{ cm}^{-1}$  处的代表峰是  $g-C_3N_4$  的三三嗪单元, 而  $1\ 200\sim 1\ 600\text{ cm}^{-1}$  范围内的峰是 C-N 的伸缩振动 (图 1b)。此外,  $3\ 000\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$  范围内的宽峰是由氨基和羟基引起的, 以上结果表明  $g-C_3N_4$  成功合成。

量比的增加而增加, 在 2 : 1 时达到最高值 ( $g-C_3N_4-2$ ), 而后下降。分析原因为  $g-C_3N_4-2$  有更多的活性位点, 可以产生活性氧进行降解。因此, 选择  $g-C_3N_4-2$  进行后续实验, 简称为  $g-C_3N_4$ 。

为了研究  $g-C_3N_4$  的外表面成分和化学状态, 进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 实验。图 3a 显示, 只有 3 种元素 (碳、氮和氧), 表明在热缩聚过程中没有带入杂质。图 3b 显示  $g-C_3N_4$  的 C 1s 光谱包含 5 个峰, 分别是  $sp^2C-C$  键 ( $284.6\text{ eV}$ )、 $C-OH$  键 ( $286.7\text{ eV}$ )、 $C=O$  键 ( $287.9\text{ eV}$ )、 $N-C=N$  键中的  $sp^2$  碳 ( $288\text{ eV}$ ) 以及  $O=C-OH$  键 ( $289.1\text{ eV}$ )。图 3c 中  $398.4\text{ eV}$ 、 $400.0\text{ eV}$  和  $401.0\text{ eV}$  处的峰分别属于  $C=N-C$ 、 $N-(C)3$

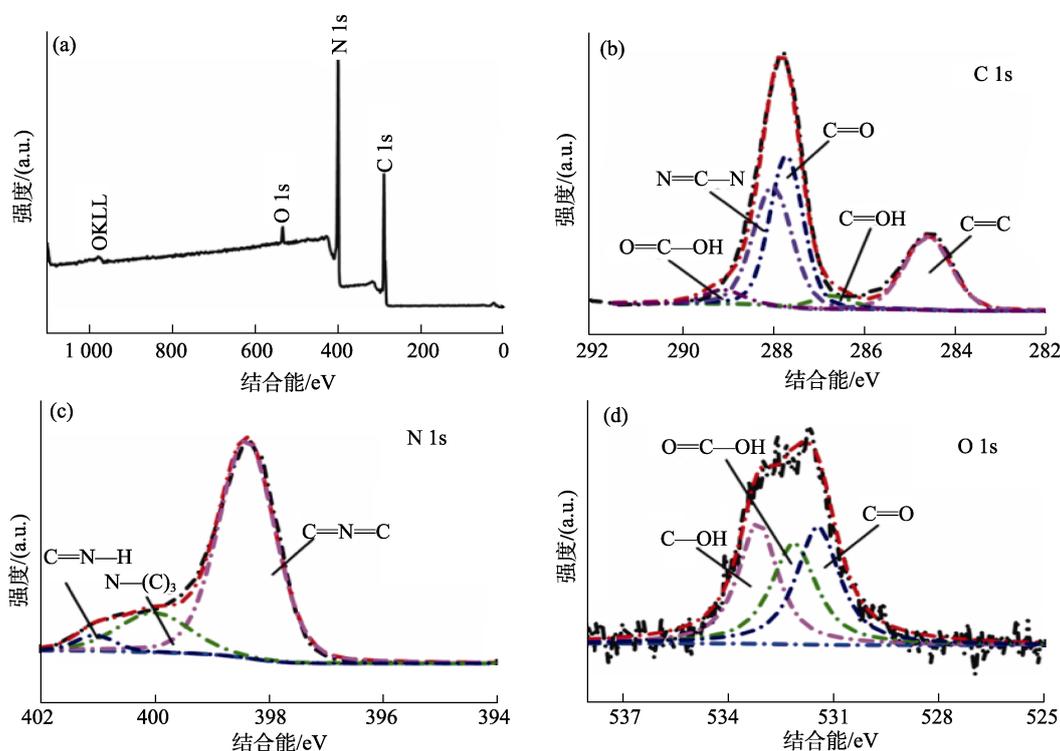
和 C—N—H 键。图 3d 中 533.2 eV、532.3 eV 和 531.7 eV 处的峰被确认为 C—OH、O=C—OH 和 C=O 的氧官能团键。

此外，还采用了 SEM 和 TEM 技术来解析 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的形态。根据图 4 中的结果，发现其结构上存在大量孔洞。同时，图 5 中的图像也进一步佐证了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的孔洞结构。因此，三聚氰胺和氯化铵的热缩聚引入了孔洞，并使结构变得更加蓬松。

### 2.3 ZEN 光催化降解条件的确立

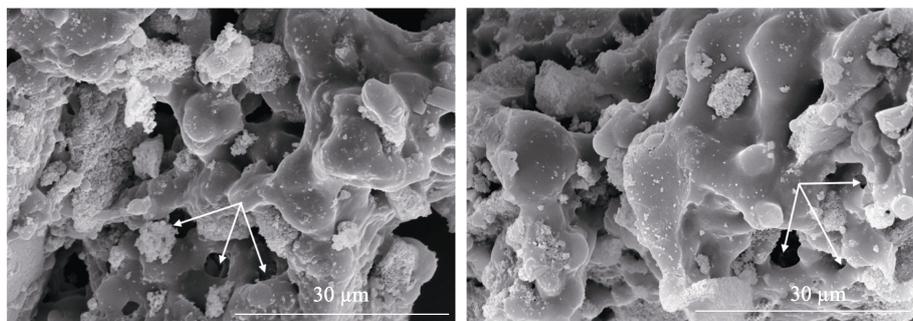
将 ZEN 一级标准物质 (100 μg/mL) 用乙腈

稀释至一定浓度 0.5 μg/mL，在 4 °C 下保存待用。选择 254 nm (包含 185 nm 波长，功率通常为 20 W 和 50 W) 和 365 nm 波长 (功率通常为 100 W、200 W 和 400 W) 的紫外灯，探讨不同波长紫外灯对 ZEN 降解的影响。200 W 和 400 W 的紫外灯在不添加光催化剂的情况下能够快速降解 ZEN，使 ZEN 的浓度达到较低水平，但高功率紫外灯在实际应用中损耗较大，因此本研究不使用 200 W 和 400 W 的紫外灯。选择 100 W 紫外灯波长为 365 nm 进行实验。



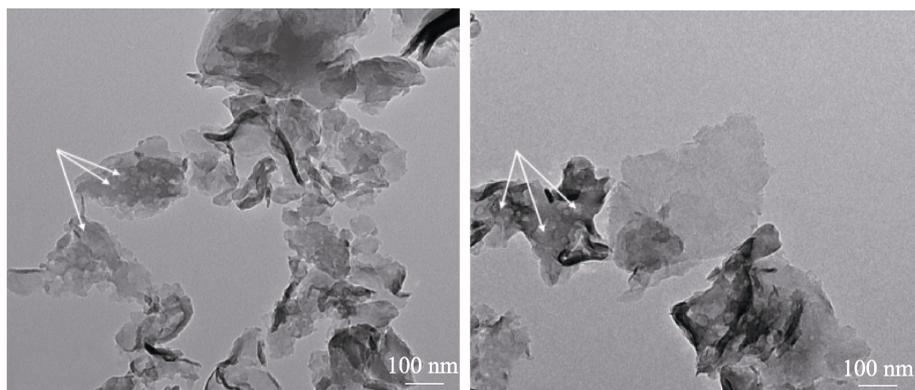
注：(a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 XPS 全谱；(b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 C 1s XPS 图谱；(c) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 N 1s XPS 图谱；(d) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 O 1s XPS 图谱。  
Note: (a) The whole XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (b) C 1s XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (c) N 1s XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (d) O 1s XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

图 3 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 XPS 光谱  
Fig.3 XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



注：箭头所示为孔洞结构。  
Note: The arrow indicates a hole structure.

图 4 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的扫描电镜图像  
Fig.4 Scanning electron microscopy images of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



注：箭头所示为孔洞结构。

Note: The arrow indicates a hole structure.

图 5 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的透射电镜图像

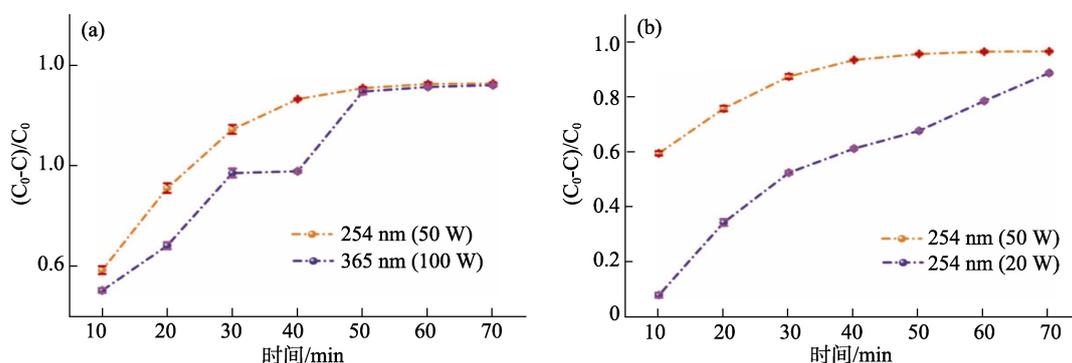
Fig.5 TEM picture of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

从图 6a 可以看出, 在 10~40 min 内, 波长为 254 nm (功率为 50 W) 的 ZEN 降解率高于波长为 365 nm (功率为 100 W) 的降解率, 在 40~50 min 内, 波长为 365 nm 的 ZEN 降解率迅速增加。在 50~60 min 内, 波长为 365 nm 的 ZEN 降解率与波长为 254 nm 的基本相同。与波长为 254 nm (功率为 20 W) 的 ZEN 相比, 波长为 254 nm (功率为 50 W) 的 ZEN 在 50~60 min 内的降解率更高 (图 6b)。考虑到能量消耗和辐照时间的实际情况, 最终选择波长为 254 nm、功率为 50 W 的紫外光作为最佳辐照波长。

研究在波长为 254 nm (功率为 50 W) 条件下的最佳辐照时间和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的最佳含量。与对照组

相比, 加入 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 后 ZEN 的降解率进一步提高。且降解率随着光照时间的增加而增加, 在 60 min 时达到最高值, 在 60~70 min 变化不大 (图 7a)。因此, 60 min 为最佳光照时间。

图 7b, 与未添加 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的正常对照组相比, 当添加不同质量的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 时, ZEN 的降解率大大增加。随着 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量的增加, 降解率逐渐升高, 在 80 mg 时达到最大值, 然后逐渐降低。其原因可能是过量 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的加入减少了与玉米赤霉烯酮的有效接触面积, 导致降解率较低。此外, 对比不同 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量可以发现, 当 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量从 20 mg 增加到 80 mg 时, 玉米赤霉烯酮的降解率增加较少。因此, 为充分利用光催化剂的有效作

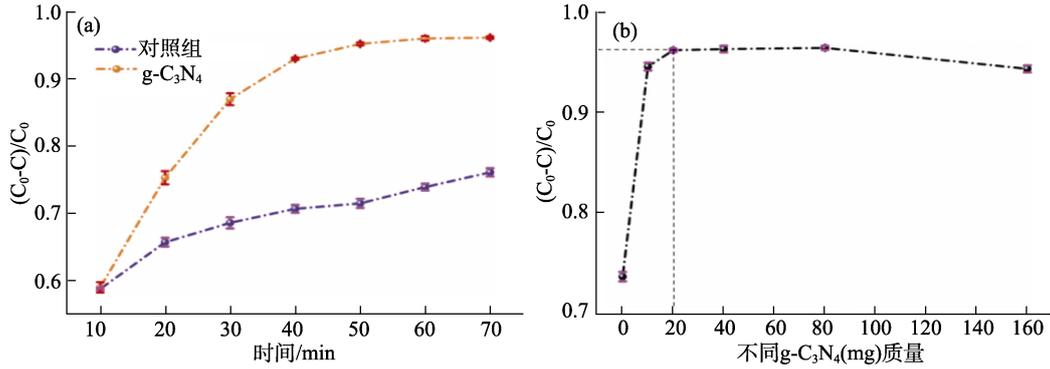


注：(a) 波长为 254 nm (50 W) 和 365 nm (100 W) 的紫外灯的降解曲线。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 质量：20 mg, 照射时间：10~70 min。(b) 波长为 254 nm (20 W 和 50 W) 的紫外灯在不同功率下的降解曲线。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 质量：20 mg, 照射时间：10~70 min。误差条代表 ±SD (标准偏差)。

Note: (a) Degradation curves of UV lamps with wavelengths of 254 nm (50 W) and 365 nm (100 W). The quality of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 20 mg, irradiation time: 10~70 min. (b) Degradation curves of UV lamps with wavelengths of 254 nm (20 W and 50 W) at different powers. The quality of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 20 mg, irradiation time: 10~70 min. The error bar represented ± SD (standard deviation).

图 6 不同波长、不同功率紫外灯照射下 ZEN 的降解曲线

Fig. 6 Degradation curve of ZEN under different wavelength and different power UV lamp irradiation



注：(a) 波长为 254 nm (50 W) 的紫外灯的降解曲线。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 质量：20 mg，照射时间：10~70 min。(b) 波长为 254 nm (20 W 和 50 W) 的紫外灯在不同 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量下的降解曲线。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 质量：10~160 mg，辐照时间：60 min。误差条代表±SD (标准偏差)。  
Note: (a) Degradation curve of UV lamp with wavelength of 254 nm (50 W). The quality of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 20 mg, irradiation time: 10~70 min. (b) Degradation curves of UV lamps with wavelengths of 254 nm (20 W and 50 W) at different g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contents. The quality of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 10~160 mg, irradiation time: 60 min. The error bar represented ± SD (standard deviation).

图 7 不同辐照时间、不同质量下 ZEN 的降解曲线

Fig. 7 Degradation curves of ZEN under different irradiation time and different mass

用，选择 20 mg g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作为光催化剂降解的最佳含量。研究表明，ZEN 在上述条件下的光催化降解后的降解率可达 96%。

## 2.4 ZEN 样品粉末的光催化降解

通过对 ZEN 一级标准物质的优化，选择波长为 254 nm、功率为 50 W 的紫外光作为玉米赤霉烯酮样品粉末的光源。

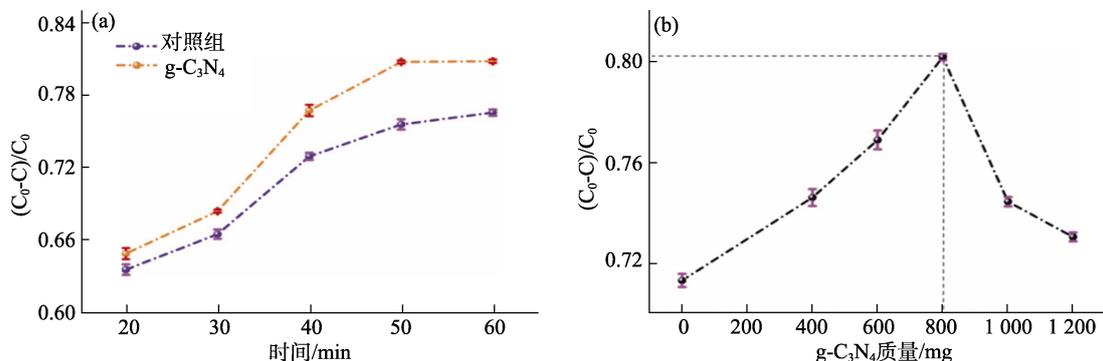
从图 8a 中可以看出，加入 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 后，正常对照组相比，ZEN 粉末样品的降解率进一步提高。随着光照时间的增加，ZEN 的降解率逐渐升高，在 50 min 时达到最高值，在 50~60 min 内变化不大。因此，我们选择 50 min 作为样品粉末降解的最佳光照时间。在图 8b 中，与未添加 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

的正常对照组相比，当添加不同质量的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 时，ZEN 的降解率逐渐增加。随着 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量的增加，ZEN 的降解率逐渐增加，在 800 mg 时达到最高值，然后迅速下降。分析原因为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的加入可能会大大减少与含有 ZEN 的粉末样品的有效接触面积，从而导致降解率降低。因此，选定 800 mg g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为所需光催化剂的最佳含量。

结果显示 ZEN 粉末样品在光催化降解后的降解率可达 81%。

## 2.5 机理分析

通过查阅王轶凡关于玉米赤霉烯酮的臭氧降解产物分析及其处理前后的安全性评价<sup>[18]</sup>，提出了 ZEN 光催化降解的机理 (图 9)：在活性氧的



注：(a) 波长为 254 nm (50 W) 的紫外灯的降解曲线。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 质量：800 mg，照射时间：10~60 min。(b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 不同含量下波长为 254 nm (50 W) 的紫外灯的降解曲线。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 质量：400~1 200 mg，辐照时间：50 min。误差条代表±SD (标准偏差)。

Note: (a) Degradation curve of UV lamp with wavelength of 254 nm (50 W). The mass of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 800 mg, irradiation time: 10~60 min. (b) The degradation curves of UV lamp with a wavelength of 254 nm (50 watts) under different g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contents. The mass of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 400~1 200 mg, irradiation time: 50 min. The error bar represented ± SD (standard deviation).

图 8 紫外灯的降解曲线

Fig.8 Degradation curves of UV lamps

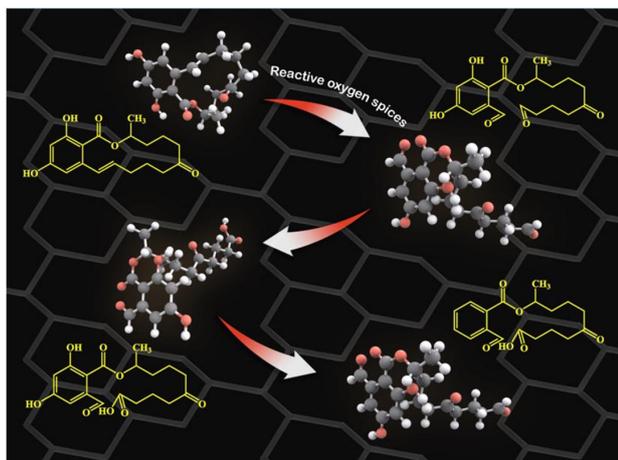


图 9 降解反应机理示意图

Fig.9 Degradation reaction mechanism diagram

作用下, ZEN 中的双键断裂, ZEN 分解成开环化合物, 在双键两端形成醛。过渡态产物继续被臭氧氧化, 远离苯环的醛基形成羧基, 先于邻近苯环的醛基。分析原因可能为与苯环相连的醛基与苯环形成  $\pi-\pi$  共轭, 从而增加了羰基电子云的密度和 H 的高场位移, 因此化学活性不如远离苯环的醛基。由于活性氧亲电机理的作用, 另一种过渡态产物中苯环上的两个羟基 (OH-1 和 OH-3) 被破坏, 得到最终产物。

### 3 结论

本研究制备了一种半导体纳米材料, 研究了其对 ZEN 的降解效率。光催化降解实验表明, 在紫外波长 (254 nm, 包括 185 nm) 条件下,  $g-C_3N_4$  可诱导光催化效应, 释放活性氧自由基, 降解 ZEN, 为粮食中 ZEN 的降解提供了一种新方法。光降解粮油产品中真菌毒素的研究虽起步较晚, 但已初步应用于小麦、小麦粉和植物油中呕吐毒素和黄曲霉毒素的降解中。本研究为  $g-C_3N_4$  光催化降解真菌毒素提供了理论参考和实践依据, 是未来生物降解真菌毒素的发展方向。

### 参考文献:

- [1] DESVIGNES C, CHAURAND M, DUBOIS M, et al. Changes in common wheat grain milling behavior and tissue mechanical properties following ozone treatment[J]. *Journal of Cereal Science*, 2008, 47(2): 245-251.
- [2] MARIN D E, TARANU I, PISTOL G, et al. Effects of zearalenone and its metabolites on the swine epithelial intestinal cell line: IPEC 1[J]. *Proceedings of The Nutrition Society*, 2013, 72(OCE1): 85-89.

- [3] AZIZ N H, MOUSSA L A A, FAR F M E. Reduction of fungi and mycotoxins formation in seeds by gamma-radiation[J]. *Journal of Food Safety*, 2010, 24(2): 109-127.
- [4] MCKENZIE K S, SARR A B, MAYURA K, et al. Oxidative degradation and detoxification of mycotoxins using a novel source of ozone[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 1997, 35(8): 807-820.
- [5] 冯利, 程丹丹, 曹珍. 食品和饲料中霉菌毒素污染及生物降解方法[J]. *中国饲料*, 2021(20): 4.
- [6] FENG L, CHENG D D, CAO Z. Methods for biodegradation of mycotoxins contamination and food and feed[J]. *China Feed*, 2021(20): 4.
- [7] KAMAT P V, TVRDY K, BAKER D R, et al. Beyond photovoltaics: semiconductor nanoarchitectures for liquid-junction solar cells[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11): 6664.
- [8] MIN L, WU X Z, TETSUYA S, et al. Time-resolved chemiluminescence study of the TiO<sub>2</sub> photocatalytic reaction and its induced active oxygen species[J]. *Luminescence*, 2010, 22(2): 105-112.
- [9] BHUNIA A K, SAHA S. Characterization of zinc oxide nanocrystals with different morphology for application in ultraviolet-light photocatalytic performances on rhodamine B[J]. *Luminescence: the journal of biological and chemical luminescence*, 2021, 36(1): 149-162.
- [10] ASMUSSEN R M, TIAN M, CHEN A. A new approach to wastewater remediation based on bifunctional electrodes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(13): 5100.
- [11] 李德超. 光催化技术在污水处理方面的应用分析[J]. *低碳世界*, 2014(8): 2.
- [12] LI D C. Analysis of the application of photocatalytic technology in wastewater treatment[J]. *Low Carbon World*, 2014(8): 2.
- [13] TANG Y, SU Y, YANG N, et al. Carbon nitride quantum dots: A novel chemiluminescence system for selective detection of free chlorine in water[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(9): 4528.
- [14] 单晓雪, 杨娟, 廖子龙, 等. 二氧化钛光催化对小麦呕吐毒素降解效果的研究[J]. *化学试剂*, 2020, 42(9): 5.
- [15] SHAN X X, YANG J, LIAO Z L, et al. Degradation of wheat vomiting toxin by titanium dioxide photocatalysis[J]. *Chemical Reagents*: 1-7.
- [16] 吴松, 陈雪燕, 邹贵容, 等. 石墨相氮化碳在光催化降解领域的研究进展[J]. *辽宁化工*, 2021, 50(9): 1318-1320.
- [17] WU H, CHEN X S, ZHOU J R, et al. Research progress of graphite carbon nitride in the photocatalytic degradation field[J]. *Liaoning Chemical*, 2021, 050(9): 1318-1320.
- [18] MAGZOUB R A M, YASSIN A A A, ABDEL-RAHIM A M, et al. Photocatalytic detoxification of aflatoxins in Sudanese peanut oil using immobilized titanium dioxide[J]. *Food Control*, 2019, 95: 206-214.
- [19] YAN S C, LV S B, LI Z S, et al. Organic-inorganic composite photocatalyst of  $g-C_3N_4$  and TaON with improved visible light photocatalytic activities[J]. *Dalton Transactions*, 2010, 39.
- [20] THOMAS A, FISCHER A, GOETTMANN F. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008(41): 18.
- [21] GOETTMANN F, FISCHER A, ANTONIETTI M, et al. Chemical synthesis of mesoporous carbon nitrides using hard templates and their use as a metal-free catalyst for friedel-crafts reaction of benzene[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(27): 4467-4471.
- [22] 王铁凡. 玉米赤霉烯酮的臭氧降解产物分析及其处理前后的安全性评价[D]. 江南大学[2024-01-05].
- [23] WANG Y F. Elucidation of zearalenone ozonolytic products and safety evaluation of pre-and post-treated zearalenone[D]. Jiangnan University. [2024-01-05].

备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lyspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。