



بررسی تاثیر نانوذرات سیلیکا و فرایند فرابنفش بر میزان سم‌زدایی زیرالنون در روغن‌های آفتابگردان

ندا غفاری^۱، احسان صادقی^{۲*}، نسرین چوبکار^۳

۱- گروه مواد غذایی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

۲- مرکز تحقیقات عوامل محیطی موثر بر سلامت دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

۳- مرکز تحقیقات بیوتکنولوژی گیاهی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ های مقاله : تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۴/۱۳	در این مطالعه، اثر نانوذرات سیلیکا (SNPs) و تابش UV بر حذف زیرالنون (ZEN) از روغن آفتابگردان بررسی شد. نمونه روغن آفتابگردان خالص آلودگی به ZEN را نشان نداد. بهترین شرایط برای حذف ZEN توسط SNPs در زمان تماس ۲۴۰ دقیقه، غلظت اولیه ZEN برابر با ۲۵ میکروگرم بر لیتر، و مقدار ۴ میلی گرم SNPs تعیین شد. داده‌های سینتیکی مطابق مدل فروندلیچ و مدل شبه مرتبه دوم بودند. نتایج نشان داد که SNPs ظرفیت جذب بالایی داشته و به عنوان یک جاذب مناسب برای حذف ZEN در روغن آفتابگردان عمل می‌کنند. تاثیر SNPs در کاهش ZEN بسیار موثرتر از تابش UV بود. مکانیسم جذب احتمالی شامل پیوند شیمیایی گروه عملکردی ZEN با گروه‌های سیلیکا و تخلخل بالای SNPs می‌باشد. استفاده از SNPs به دلیل هزینه کم و عدم اثر سمی، روش موثری برای حذف ZEN از محصولات غذایی معرفی شد. این روش می‌تواند به عنوان یک راهکار موثر برای حذف ZEN در نمونه‌های طبیعی مانند روغن خوراکی مورد استفاده قرار گیرد.
کلمات کلیدی: نانوذرات سیلیکا، زیرالنون، روغن آفتابگردان، تابش UV، جذب سطحی	
DOI:10.22034/FSCT.21.157.31. * مسئول مکاتبات: ehsan.sadeghi59@yahoo.com	

۱- مقدمه

ایمنی مواد غذایی نقش مهمی در زندگی انسان دارد. مایکو-توکسین‌ها^۱ متابولیت‌های ثانویه سمی هستند که توسط طیف گسترده‌ای از قارچ‌ها تولید می‌شوند و رشد آنها زندگی انسان را تهدید می‌کند. مایکوتوکسین‌ها به دلیل داشتن تنوع ساختمانی و خصوصیات متفاوت فیزیکی، طیف وسیعی از اثرات بیولوژیک نظیر ژنوتوکسیسیته، جهش زایی، سرطانی‌زایی، ناقص‌الخلقه‌زایی، اثرات سمی بر کلیه، کبد، پوست، سیستم اعصاب و ... را ایجاد می‌نمایند [۱، ۲]. مایکوتوکسین‌ها مولکول‌های کوچک و کاملاً پایدار هستند که حذف یا ریشه‌کن کردن آن‌ها بسیار دشوار است و در عین حفظ خصوصیات سمی خود وارد زنجیره خوراک می‌شوند. با توجه به سمیت مایکوتوکسین‌ها و ایجاد خطرات جدی برای انسان‌ها و حیوانات می‌توان با کنترل تمامی مراحل از مزرعه تا رسیدن محصول به مصرف کننده میزان تولید مایکوتوکسین را به حداقل رساند. آفلاتوکسین ب^۱ (AFB₁)^۲، فومونیسین ب^۳ (FB₁)^۳، دئوکسی نیوالنون (DON)^۴، اکراتوکسین آ (OTA)^۵ و زیرالنون (ZEN)^۶ پنج مایکوتوکسین اصلی که آلودگی اصلی در محصولات کشاورزی و مواد غذایی را باعث می‌شوند و مشکل سازترین انواع آلودگی قارچی در محصولات کشاورزی را ایجاد می‌کنند [۳، ۴].

ZEN یک مایکوتوکسین غیراستروئیدی و استروژنیک است که توسط چندین گونه از قارچ‌های فوزاریومی مانند فوزاریوم گرامیناروم^۷ و فوزاریوم کالموروم^۸، تولید می‌شود و به عنوان یک اختلال غدد درون ریز در پستانداران نقش دارد [۵]. ZEN به عنوان یک مایکوتوکسین استروژنیک شناخته می‌شود، که این به معنای آن است که ZEN می‌تواند به عنوان مشابه هورمون استروژن در بدن عمل کرده و تنظیمات هورمونی نامتناسب را در افراد، به ویژه زنان و دختران، ایجاد کند. این مایکوتوکسین به علت تأثیرات استروژنی‌اش

می‌تواند منجر به اختلالات هورمونی، کاهش کیفیت اسپرم، ناقص‌الخلقه‌های جنینی، و حتی آسیب‌های جدی به سیستم عصبی، کبد، و سیستم ایمنی بدن شود. مصرف مواد غذایی آلوده به ZEN می‌تواند به طور جدی به سلامتی انسان‌ها و حیوانات آسیب بزند، به همین دلیل کنترل و حذف این مایکوتوکسین از محصولات غذایی حائز اهمیت بسیاری است. اگر ZEN در طول فرایند تولید حذف نشود زنجیره غذایی را از طریق چندین ماده غذایی از جمله ذرت، گندم، جو، جو دوسر و ... تحت تأثیر قرار می‌دهد. روغن‌های خوراکی، روغن‌های خوراکی گیاهی، آجیل، ادویه جات، شیر، تخم مرغ، گوشت، فرآورده‌های تخمیر شده، نوشیدنی‌ها و حتی آب آشامیدنی می‌تواند در معرض این سم باشند [۶، ۷].

سازمان خواربار و کشاورزی ملل متحد (FAO) آلودگی ZEN را برای محصولات غذایی مختلف در محدوده ۵۰ تا ۱۰۰۰ میکروگرم در کیلوگرم با سطح نظارتی بالاتر برای محصولات ذرت گزارش کرده است [۶]. در بسیاری از کشورها، حداکثر سطح مجاز ZEN در مواد غذایی بین ۲۰ تا ۱۰۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم برای مصرف انسان تعیین شده است [۶]. به دلیل شرایط نامناسب فرایند و ذخیره‌سازی، محصولات کشاورزی که برای استخراج روغن‌ها استفاده می‌شوند، به عنوان محیط‌های بالقوه برای رشد قارچ‌ها و تولید مایکوتوکسین‌هایی نظیر ZEN شناخته شده‌اند [۸].

برای حذف مایکوتوکسین زیرالنون (ZEN) از روغن‌های خوراکی، مواجهه با مشکلات فنی و عملیاتی چندگانه‌ای وجود دارد که نیازمند رویکردهای مناسب و کارآمد برای حل آنها هستند. این مشکلات شامل موارد زیر می‌شود: اولاً، ZEN به عنوان یک مایکوتوکسین با پایداری حرارتی بالا، مانع از تخریب کامل آن در روش‌های حرارتی می‌شود، بنابراین نیازمند استفاده از روش‌هایی است که با پایداری

5. Ochratoxin A
6. Zearalenone
7. Fusarium graminearum
8. Fusarium culmorum

1. Mycotoxins
2. Aflatoxin B1
3. Fumonisin B1
4. Deoxynivalenol

حرارتی ZEN مقابله کنند[۹]. دوماً، در فرایندهای حذف ZEN، خطر انتقال این مایکوتوکسین به دیگر محصولات وجود دارد که ممکن است به تلف شدن آن منجر شود، بنابراین استفاده از روش‌های ایمن و کارآمد حیاتی است. سوماً، ZEN حساس به شرایط فیزیکی و شیمیایی خاصی است که برای حذف آن نیازمند شرایط دقیقی هستیم، مانند pH محیط، دما، زمان تماس و غلظت مواد جاذب. چهارماً، انتخاب روش مناسب برای حذف ZEN نیازمند بررسی دقیق کارایی و بازدهی فرایندهاست که هزینه کمتری داشته و همچنین از لحاظ محیطی پایدار و قابل قبول باشد. و پنجماً، استفاده از مواد جاذبی که توانایی جذب ZEN را دارند، نیازمند فرایندها و تجهیزات پیچیده‌ای است که انتخاب مواد جاذبی با ثبات و عملکرد مطلوب، چالشی اساسی در این زمینه است [۱۰].

تلاش‌های زیادی برای حذف یا کاهش ZEN با استفاده از روش‌های مختلف صورت گرفته است [۱۱]. مواد افزودنی خوراکی و مواد جاذب بی‌اثر، بیشترین کاربرد را برای کاهش اثرات سمی ZEN نشان داده‌اند. تابش UV نیز به عنوان روشی برای سم‌زدایی روغن‌های خوراکی پیش از بسته‌بندی و تخریب سموم در غذاها مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فرآیند سم‌زدایی کارآمد، سریع، پایدار و اقتصادی است و همچنین کاهش کیفیت مواد مغذی، رنگ و از بین رفتن طعم محصول را به حداقل می‌رساند [۱۲].

در سال‌های اخیر، استفاده از نانومواد، از جمله پلیمرها، نانوذرات فلزی (MeNPs)^۹، نقاط کوانتومی (QDs)^{۱۰}، نانولوله‌های کربنی (CNTs)^{۱۱} و نانوذرات مغناطیسی (MNPs)^{۱۲} به عنوان جاذب برای حذف مایکوتوکسین‌ها از مواد غذایی توجه زیادی را به منظور توسعه فرایندهای سم‌زدایی جدید به خود جلب کرده است. نانومواد و نانوذرات به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، می‌توانند به غلظت‌های بالاتر مایکوتوکسین‌ها متصل شوند. علاوه بر این، نانوذرات می‌توانند گروه‌های عاملی مختلف را با استفاده از لیگاند‌های خاص یا پوشاننده‌های سطحی تغییر دهند [۶].

برای استفاده از نانوذرات سیلیکا به عنوان جاذب برای حذف ZEN از روغن‌های خوراکی، ویژگی‌ها و خصوصیات زیر بسیار مهم هستند: اولاً، نانوذرات سیلیکا دارای سطح بالا و ساختار پوشش داده شده سطحی هستند که این ویژگی باعث افزایش تماس نانوذرات با ZEN در روغن‌های خوراکی می‌شود و احتمال جذب مواد آلاینده را افزایش می‌دهد. دوماً، ظرفیت بالای بارگذاری نانوذرات سیلیکا باعث می‌شود که توانایی جذب و نگهداری ZEN بر روی نانوذرات بهبود یابد و نیاز به تعویض مکرر جاذب کاهش یابد [۱۳]. سوماً، به دلیل ساختار خود، نانوذرات سیلیکا پایداری بالایی در شرایط مختلف مانند دما، pH خوردگی دارند که این ویژگی می‌تواند باعث حفظ عملکرد جذبی آنها در طول زمان شود. چهارماً، نانوذرات سیلیکا قابلیت دارند که با استفاده از پوشش‌های سطحی مختلف، خواص جذبی و انتقالی خود را تنظیم کنند که این امکان را برای افزایش انتخاب‌پذیری نانوذرات برای ZEN فراهم می‌سازد. و در پنجم، ساختار منظم و همگن نانوذرات سیلیکا باعث می‌شود که توزیع و جذب مواد آلاینده به طور یکنواخت و بهینه صورت گیرد، که این امر به بهبود اثربخشی حذف ZEN از روغن‌های خوراکی کمک می‌کند. با توجه به این ویژگی‌ها و خصوصیات، نانوذرات سیلیکا به عنوان جاذب‌های مناسبی برای حذف ZEN از روغن‌های خوراکی معرفی می‌شوند که می‌توانند به طور مؤثر به کنترل آلودگی مایکوتوکسینی در محصولات خوراکی کمک کنند [۱۴، ۱۵].

تابش فرابنفش (UV) به عنوان یک روش فیزیکی مؤثر برای حذف مایکوتوکسین‌ها از مواد غذایی، به ویژه برای ZEN، مورد توجه قرار گرفته است. این روش از خواص تابش UV برای شکستن بندهای شیمیایی ZEN بهره می‌برد، که باعث کاهش فعالیت سمی این مایکوتوکسین و کاهش خطرات سلامتی می‌شود. تابش UV همچنین می‌تواند به طور معناداری توانایی سمی ZEN را کاهش دهد و از مواد غذایی آلوده به این مایکوتوکسین حفاظت کند. از جمله مزایای

11. Carbon nanotubes
12. Magnetic NPs

9. Metal nanoparticles
10. Quantum dots

مورد استفاده قرار گیرند [۱۹]. همچنین Nicolau-Lapeña به بررسی استفاده از تابش نور فرابنفش (UV-C 254nm) برای کاهش پتولین در محصولات مشتق از سیب و آبیوه‌ها پرداختند. نتایج نشان داد که تابش با انرژی ۸/۸ (UV-1) و ۳۵/۱ (UV-2) kJ m^{-2} توانایی از بین بردن اسپوره‌های *Penicillium expansum* CMP-1 روی سطح سیب را داشت [۲۰]. Garcia و همکاران (۲۰۲۳) نیز با استفاده از مدل کینتیک تولید آفلاتوکسین توسط قارچ *آسپرژیلوس فلاووس* در محیط آگار ذرت و دانه ذرت را بررسی کردند. نتایج نشان داد که اندازه کلونی/مساحت، وزن خشک بیوماس و تجمع آفلاتوکسین با هم در ارتباط مستقیم بوده و مدل Luedeking-Piret برای مدل‌سازی تولید AFB1 مورد استفاده قرار گرفت [۲۱].

تاکنون، تحقیقی در زمینه استفاده همزمان از نانوذرات سیلیکا و تابش UV برای حذف زیرالنون از روغن‌های آفتابگردان انجام نشده است. بنابراین، هدف اصلی این مطالعه، بررسی و مقایسه تأثیر این دو عامل بر کارایی حذف زیرالنون از روغن‌های آفتابگردان است. این تحقیق به دنبال بررسی عمیق‌تر مکانیسم‌های جذب و تخلیه زیرالنون تحت شرایط مختلف زمانی، غلظتی و میزان نانوذرات سیلیکا است تا بهینه‌سازی فرایند حذف و بهبود کارایی آن در محیط‌های واقعی غذایی را ممکن سازد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

پودر استاندارد ZEN از شرکت سیگما آلد ریچ (ایالات متحده آمریکا) خریداری شد. اسید فرمیک (HCOOH)، تترااتیل ارتوسیلیکات (TEOS)، متانول و استونیتریل از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد. معرف‌های تجزیه‌ای و مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه بدون خالص‌سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. از متانول، HCOOH ، استونیتریل و آب مقطر به عنوان حلال استفاده شد. آب مقطر به عنوان فاز متحرک در HPLC و همچنین به عنوان حلال در تهیه محلول‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

اقتصادی و اجرایی این روش می‌توان به کارایی و سرعت بالا در حذف ZEN، کاهش ضایعات و افزایش بازده تولید، و استفاده از یک تکنولوژی پایدار و کم‌مصرف انرژی اشاره کرد. به طور کلی، استفاده از تابش UV به عنوان یک روش کارآمد و پایدار برای حذف ZEN از مواد غذایی، از نظر اقتصادی و محیطی مزایای قابل توجهی دارد و به بهبود کیفیت و سلامت محصولات غذایی کمک می‌کند [۱۶].

در تحقیقات مرتبط با مایکوتوکسین‌ها، به ویژه زیرالنون، مدل‌ها و سینتیک‌ها به عنوان ابزارهای حیاتی برای تحلیل و پیش‌بینی فرایند حذف و تخریب این مواد نوپاش توسط عوامل خارجی، مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این تحقیق، از مدل‌های ریاضی و سینتیکی برای بررسی فرایند حذف ZEN تحت تأثیر نانوذرات سیلیکا و تابش UV استفاده شد [۱۷]. مدل‌هایی همچون مدل لانگمویر و فرست پورم برای تعیین نرخ حذف ZEN در شرایط مختلف به کار رفتند. این مدل‌ها به ما کمک می‌کنند تا عملکرد نانوذرات سیلیکا و تابش UV در حذف ZEN را به طور دقیق و کمی تحلیل کنیم و با استفاده از تکنیک‌های تجزیه و تحلیل داده‌ها، مکانیزم‌های موثر در سم‌زدایی ZEN را بهبود بخشیم. این مطالعات نشان می‌دهند که مدل‌های ریاضی و سینتیکی نه تنها به بهبود فهم از فرایندهای حذف ZEN کمک می‌کنند، بلکه از اهمیت بسزایی برای بهبود تکنولوژی‌های سم‌زدایی از مایکوتوکسین‌ها برخوردارند [۱۸].

مطالعات متعددی در زمینه اثر نانوذرات سیلیکا به عنوان جاذب‌های کارآمدی برای حذف مایکوتوکسین‌ها صورت گرفته است. به عنوان مثال Raesi و همکاران (۲۰۲۲) تأثیر نانوذرات ZnO بر فرایند حذف آفلاتوکسین B1 (AFB1) از محلول‌های آبی تحت نور UV را بررسی کردند. استفاده از ۰.۱۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر ZnO به مدت ۶۰ دقیقه باعث حذف کامل AFB1 با غلظت اولیه ۱۰ میکروگرم بر لیتر شد. نتایج نشان داد که این فرایند با مدل شبه اولین گونه و ایزوترم لانگمویر سازگار بوده و نانوذرات ZnO می‌توانند به عنوان یک روش موثر برای تخلیص AFB1 در مواد غذایی مایع

۲-۲- آنالیز HPLC

اندازه‌گیری ZEN در سه مرتبه اندازه‌گیری تکراری با یک سیستم HPLC آزورا (آلمان) همراه با آشکارساز فلورسانس RF-20A ساخت کشور ژاپن مدل Shimadzu و مشتق‌سازی فتوشیمیایی پس از ستون مدل LCTech GmbH ساخت کشور آلمان انجام شد. سیستم HPLC شامل یک ستون تجزیه‌ای C18 با طول ۲۵۰ و قطر ۴/۶ میلی‌متر و اندازه ذرات ۵ میکرومتر مجهز به یک پیش ستون بود که دمای ستون را در ۴۰ درجه سانتی‌گراد حفظ می‌کرد. استونیتریل و آب با نسبت ۸۰ به ۲۰ حجمی/حجمی با

سرعت جریان ۱/۰ میلی‌لیتر در دقیقه به عنوان فاز متحرک استفاده شد. طول موج برانگیختگی و نشر آشکارساز فلورسانس به ترتیب ۲۷۴ و ۴۴۰ نانومتر بود. حجم محلول استاندارد و نمونه تزریقی ۲۰ میکرولیتر بود. محلول استوک ZEN (۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) با حل کردن ZEN در متانول/آب با نسبت ۸۰ به ۲۰ حجمی/حجمی و محلول ۱٪ HCOOH تهیه شد و محلول‌ها در دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. شکل ۱ کروماتوگرام استاندارد ZEN را با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر نشان می‌دهد.

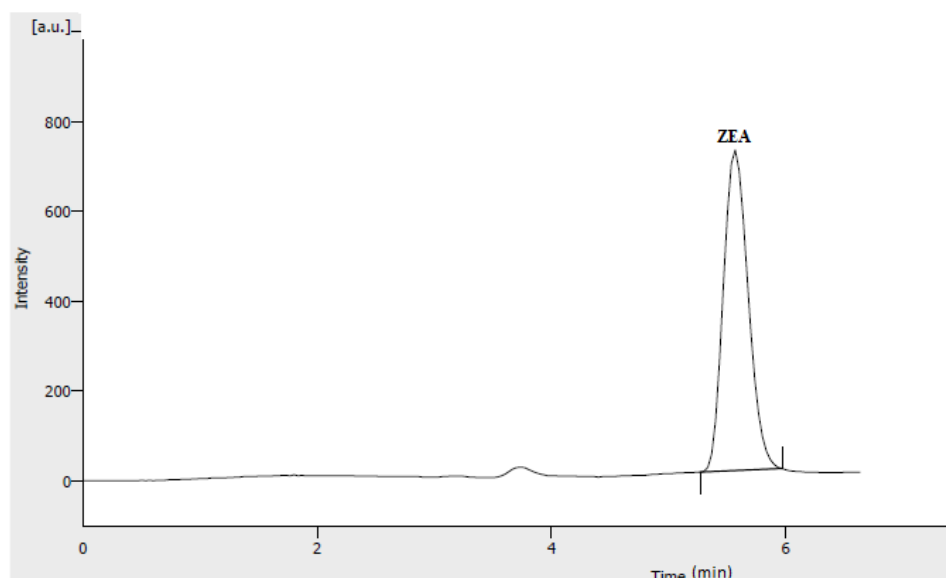


Fig 1 HPLC chromatogram of ZEN standard at 10 mg/L concentration

اسید و باز به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود. واکنش تشکیل ژل سیلیکا، هم در محیط بازی و هم در محیط اسیدی دارای دو مرحله است: در مرحله اول، پیش‌ماده‌ی آلکوکسیدی با آب واکنش می‌دهد و تبدیل به گروه‌های سیلانول می‌شود (آبکافت) در مرحله دوم، گروه‌های سیلانول حاصل از مرحله اول، با یکدیگر واکنش و ژل سیلیکا را تشکیل می‌دهند (تراکم) [۲۲]. SNPs بر اساس روش گزارش شده قبلی تهیه شدند [۲۳]. سنتز SNPs در این کار از حل کردن ۱ میلی‌لیتر TEOS و ۳ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید در ۲۵ میلی

۲-۳- سنتز SNPs

روش‌های فراوانی برای تولید SNPs وجود دارد. مواد اولیه برای سنتز SNPs، اغلب پیش‌ماده‌های آلکوکسیدی مانند تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) و تترااتیل اورتوسیلیکات (TMOS) و یا پیش‌ماده‌های نمک فلزی مانند سدیم سیلیکات است. این مواد، هم در محیط‌های اسیدی و هم در محیط‌های بازی با آب واکنش می‌دهند و در نهایت ژل سیلیکا حاصل می‌شود. در عمل، برای پیشروی واکنش از

گیرد. در نهایت به مدت دو ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد قرار می‌گیرد تا نانوذرات سیلیکای ما حاصل شود. شکل ۲ مراحل آماده‌سازی SNPs را نشان می‌دهد.

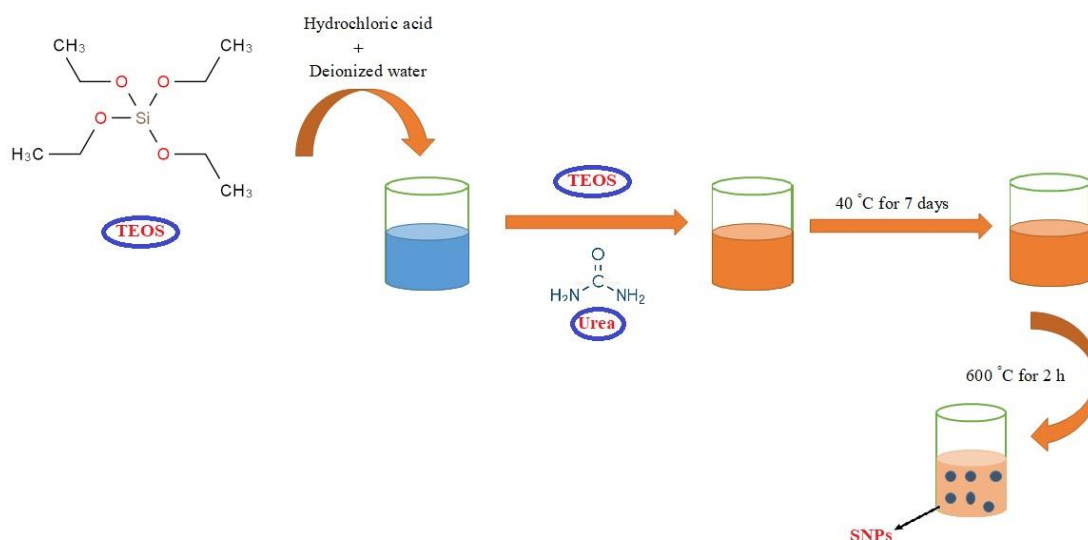


Fig 2 The pathway of synthesis of SNPs

(R%) مورد بررسی قرار گرفت که با معادلات زیر قابل محاسبه است [۲۲]:

$$\text{ZEN درصد حذف} = ((C_0 - C_t) / C_0) \times 100$$

(۱)

$$C_0 - C_t = \text{ظرفیت جذب در شرایط تعادل}$$

$$V/W \quad (۲)$$

در معادلات بالا R% درصد حذف ZEN، C_0 و C_t غلظت اولیه و نهایی ZEN بر حسب میکروگرم بر لیتر، q_e ظرفیت جذب در شرایط تعادل بر حسب میکروگرم بر گرم، V حجم محلول بر حسب میلی‌لیتر و W وزن جاذب (SNPs) بر حسب میلی‌گرم نشان می‌دهند.

۲-۵- سم‌زدایی ZEN با اشعه UV

در این آزمایش، ۱۰ میلی‌لیتر مخلوط حجمی/حجمی متانول/آب (۵۰:۵۰) و محلول ۱ HCOOH % حاوی ۱۰۰

لیتر آب دیونیزه شده در دمای محیط آغاز می‌شود. محلول ساخته شده از ۲ میلی‌لیتر TEOS و ۱۰ میلی‌لیتر اوره (۹ مولار) به آرامی به محلول قبل اضافه می‌شود. این محلول جدید به مدت ۷ روز در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد قرار می‌-

۲-۴- فرایند جذب ZEN

آزمایشات جذب با افزودن مقدار مشخصی از SNPs به عنوان جاذب به ۱۰ میلی‌لیتر محلول ZEN با غلظت‌های مختلف انجام شد. برای ارزیابی اثر زمان تماس بر روی حذف ZEN، آزمایشات در فواصل زمانی معین از ۱۰ تا ۳۰۰ دقیقه در مخلوط حجمی/حجمی متانول/آب (۵۰:۵۰) و محلول ۱% HCOOH انجام شد. محلول‌های ZEN، در زمان‌های تماس تعیین شده، در ۶۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند، پس از آن مایع رویی با یک کاغذ صافی با قطر منافذ ۰/۲ میکرومتری صاف گردید. غلظت باقیمانده ZEN توسط روش HPLC اندازه‌گیری شد. پس از بهینه‌سازی زمان تماس، غلظت اولیه ZEN (محدوده ۲۵ تا ۱۲۵ میکروگرم بر لیتر) و مقدار SNPs (۰ تا ۸ میلی‌گرم) تغییر یافت. هر آزمایش جذب ZEN از طریق SNPs با استفاده از دو پارامتر ظرفیت جذب (q) و درصد حذف

میکروگرم بر لیتر ZEN در یک لوله آزمایش ریخته شد و به مدت ۰ تا ۳۶۰ دقیقه تحت تابش مستقیم UV در فاصله ۱۰ سانتی متر از لامپ UV با توان ۱۵ وات قرار گرفت. پس از سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها در ۶۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه و صاف کردن محلول با کاغذ صافی ۰/۲ میکرومتری، غلظت باقیمانده ZEN با روش HPLC اندازه‌گیری شد. برای ارزیابی تاثیر تابش UV بر حذف ZEN، درصد حذف ZEN (R%) با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد

۶-۲- مطالعه سینتیک جذب

برای مطالعه سینتیک جذب ZEN توسط نانوذرات سیلیکا (SNPs)، محلول‌های استاندارد ZEN با غلظت‌های مشخص (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، و ۵۰ میلی گرم در لیتر) در دمای ثابت (۲۵) درجه سانتی‌گراد تهیه شدند. مقدار معینی از نانوذرات سیلیکا به هر یک از این محلول‌ها اضافه شد و مخلوط‌ها در بازه‌های زمانی مشخص (۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، و ۱۸۰ دقیقه) نمونه‌برداری شدند. غلظت باقی مانده ZEN در هر نمونه با استفاده از روش طیف‌سنجی UV-Vis در طول موج ۲۷۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. داده‌های به دست آمده برای تعیین پارامترهای سینتیک، شامل ثابت سرعت جذب (k) و ظرفیت جذب تعادلی (qe)، با استفاده از مدل‌های سینتیکی درجه اول و دوم کاذب تحلیل شدند. این تحلیل‌ها با نرم افزار OriginPro نسخه ۲۰۲۱ (OriginLab Corporation)، ایالات متحده) انجام شد تا بهترین مدل سینتیکی که توصیف‌کننده‌ی فرآیند جذب ZEN توسط نانوذرات سیلیکا باشد، تعیین شود [۲۴].

۶-۲- سم‌زدایی ZEN در روغن آفتابگردان

در این بخش، فرآیند سم‌زدایی ZEN در روغن آفتابگردان با استفاده از نانوذرات سیلیکا (SNPs) و تابش UV شرح داده می‌شود. نمونه‌های روغن آفتابگردان با غلظت‌های مشخصی از ZEN آلوده شدند. سپس، تاثیر SNPs و تابش UV بر میزان حذف ZEN بررسی شد.

۶-۲-۱- آزمایش جذب ZEN توسط SNPs

برای بررسی جذب ZEN توسط نانوذرات سیلیکا (SNPs)، نمونه‌های روغن آفتابگردان با غلظت‌های مختلف (25) ZEN، 50، 75، 100 میکروگرم بر لیتر) تهیه و مقادیر مختلفی از (1) SNPs، 2، 3، 4، 5 میلی گرم) به ۱۰ میلی لیتر از این نمونه‌ها اضافه شد. نمونه‌ها در فواصل زمانی مختلف (۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ دقیقه) در دمای محیط نگهداری و سپس در ۶۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند. مایع رویی صاف گردیده و غلظت باقیمانده ZEN با استفاده از روش HPLC اندازه‌گیری شد.

۷-۲- طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوری (FTIR)

برای بررسی تعاملات شیمیایی بین ZEN و نانوذرات سیلیکا (SNPs)، از طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوری (FTIR) استفاده شد. نمونه‌های SNPs، ZEN و ZEN جذب شده بر روی SNPs آماده شدند و طیف‌های FTIR آن‌ها در محدوده ۴۰۰۰-۶۰۰ سانتی‌متر-۱ با استفاده از دستگاه FTIR (Bruker Vertex 70) ایالات متحده) ثبت گردید. تغییرات در باندهای جذبی مشخص، به ویژه در ناحیه‌های مربوط به گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربونیل و سیلیکاتی مورد تحلیل قرار گرفت.

۸-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای بررسی مورفولوژی و اندازه نانوذرات سیلیکا (SNPs) و تاثیر جذب ZEN بر روی سطح آنها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نمونه‌ها با لایه‌ای نازک از طلا پوشش داده شدند تا رسانایی الکتریکی آنها بهبود یابد. تصاویر SEM با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA3 ساخته شده توسط جمهوری چک (Tescan) گرفته شد.

۷-۲- آزمون‌های آماری

برای تجزیه و مقایسه داده‌ها از نرم افزار SPSS نسخه ۲۱ (ایالات متحده آمریکا) استفاده شد. تمام آزمایشات جذب در سه آزمایش تکراری، همراه با تجزیه دو بار تکرار HPLC انجام شد. داده‌های تجربی به صورت میانگین و انحراف

را می‌توان به ترتیب به ارتعاش کششی متقارن و ارتعاش جنبانه‌ای پیوندهای Si-O-Si نسبت داد. این داده‌ها گزارشات در مطالعات قبلی در مورد پیک‌های سیلیکا را تایید می‌کنند [۲۲].

SEM برای ارزیابی ویژگی‌های سطحی ساختار SNPs سنتز شده به کار برده شد. شکل ۴ تصویر SEM مربوط به SNPs را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، ذرات سیلیکا در خوشه‌هایی با اندازه‌های مختلف از ۴۷ تا ۶۸ نانومتر به هم چسبیده‌اند. با چسبیدن خوشه‌ها به هم، یک شبکه پیوسته تشکیل شده که در نتیجه آن، ذرات به صورت ژل ظاهر می‌شوند. خوشه‌ها بر اندازه دیگر خوشه‌های اطراف خود تأثیر گذاشته و در نتیجه، تراکم آن‌ها توسط تعدادشان محدود می‌شود [۲۲].

معیار برای سه آزمایش تکراری گزارش شد. میانگین $\pm$ فاصله اطمینان ۹۵٪ برای مشخص کردن تفاوت‌های معنی‌دار بین میانگین‌ها در هر آزمایش و نتیجه در نظر گرفته شد. جهت مقایسه تمامی نتایج با یکدیگر از آنالیز واریانس ANOVA یک طرفه در سطح اطمینان ۹۵٪ استفاده و معنی‌داری هر مقدار میانگین مشخص شد ($P < 0.05$).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین مشخصات SNPs

طیف FT-IR مربوط به SNPs در شکل ۳ نشان داده شده است. یک پیک قوی متمایز و پهن در 1107 cm^{-1} با ارتعاش کششی نامتقارن پیوندهای Si-O-Si مطابقت نشان داد. پیک‌های ظاهر شده در محدوده 801 cm^{-1} و 469 cm^{-1}

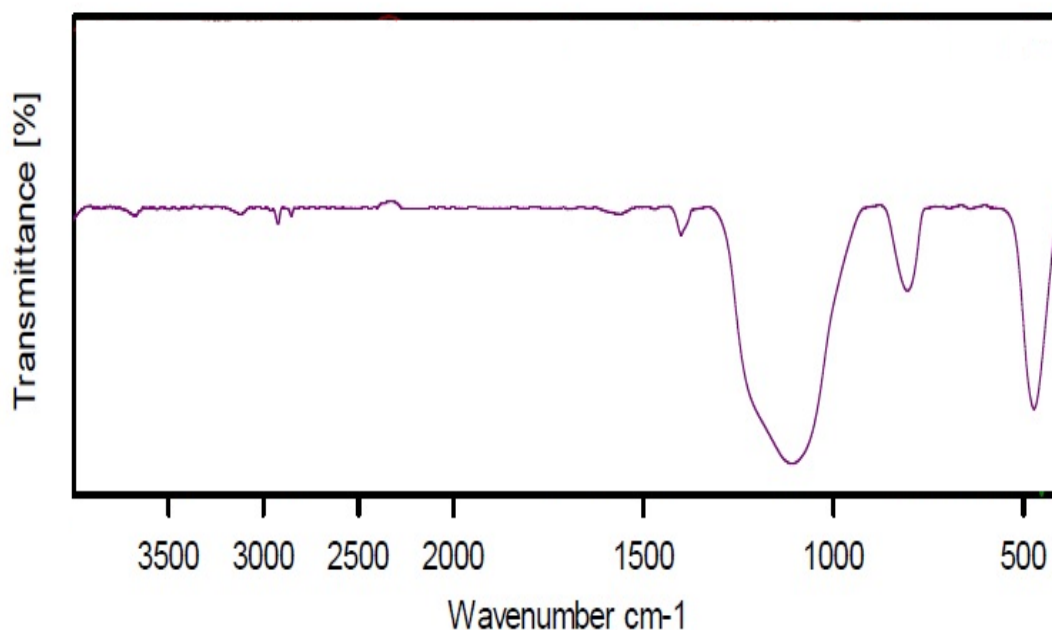


Fig 3 FT-IR spectra of SNPs

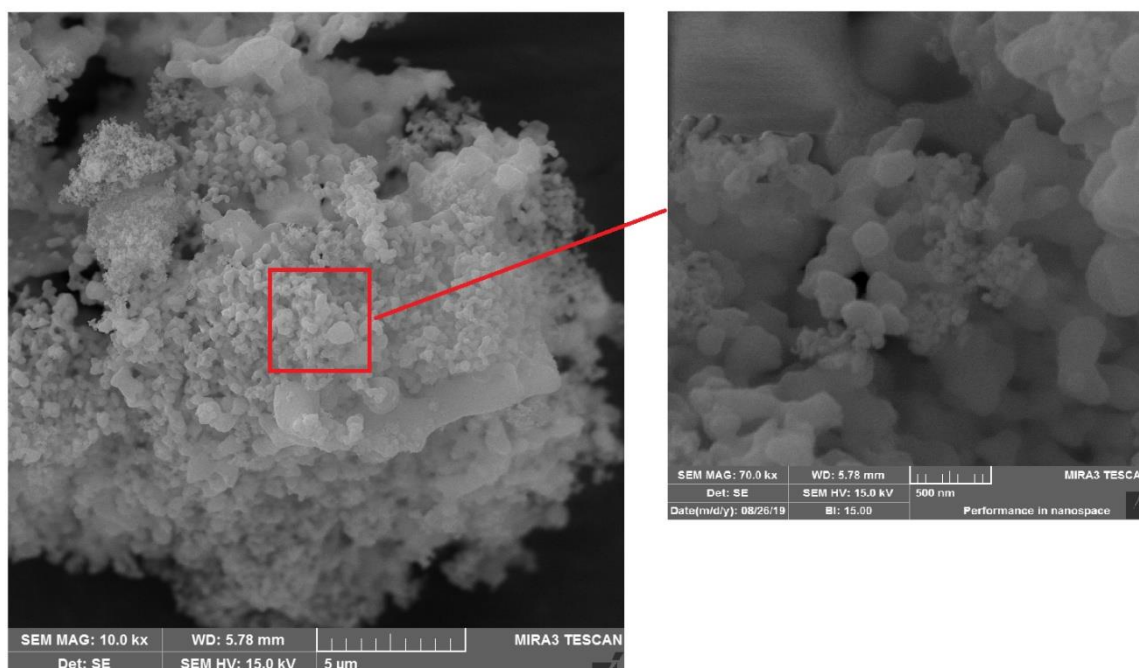


Fig 4 SEM image of synthesized SNPs

بسیار تحت تأثیر آشکارساز مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۲].

۳-۳- تأثیر زمان تماس بر جذب ZEN

برای بررسی اثر زمان تماس بر جذب ZEN، آزمایشات حذف با ۲۵ میکروگرم بر لیتر محلول ZEN بین ۱۰ تا ۳۰۰ دقیقه در دمای اتاق انجام شد. شکل ۵ نتایج به دست آمده را نشان می‌دهد. با افزایش زمان تماس، اثر حذف ZEN بر روی سطح SNPs افزایش یافت و زمان تعادل حذف در مدت ۲۴۰ دقیقه به دست آمد. حذف ZEN به سرعت تا زمان مشخصی افزایش یافت و سپس با رسیدن به تعادل به آرامی افزایش یافت. پس از ۲۴۰ دقیقه، تغییر ظرفیت جذب اثر قابل توجهی نشان نداد. بر این اساس، بهترین زمان برای تعادل جذب ۲۴۰ دقیقه برای جذب ZEN انتخاب شد که جذب سریع ZEN توسط SNPs نشان داد که به دلیل وجود گروه‌های عاملی فعال، مساحت سطح و تخلخل بالاتر در سطح SNPs و مکان‌های فعال برای فرآیند جذب رخ می‌دهد. این عوامل باعث انتشار سریعتر مولکول‌های ZEN در محلول به سطح جاذب می‌شوند [۲۲].

۳-۲- اعتبارسنجی روش

HPLC با آشکارساز فلورسانس برای تجزیه و شناسایی ZEN انتخاب شد [۲۲]. معادله رگرسیون خطی $y = 1.0317x + 32.782$ برای منحنی استاندارد ZEN با ضریب همبستگی ۰/۹۹۷۸ بر اساس ارتباط خطی بین سطح پیک و غلظت‌های متفاوت ZEN (۵، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر) به دست آمد. به منظور ارزیابی دقت و صحت روش به صورت تجربی، تزریق غلظت‌های ۲۵ و ۵۰ میکروگرم بر لیتر ZEN به نمونه روغن آفتابگردان انجام شد. میانگین بازیابی و انحراف استاندارد نسبی (RSD)، با توجه به تعداد اندازه‌گیری برابر ۳ ($n=3$)، برای ۲۵ و ۵۰ میکروگرم بر لیتر ZEN، به ترتیب ۹۶/۲۳٪، ۳/۷۴٪ و ۹۴/۰۷٪، ۳/۱۵٪ محاسبه شد. نتایج نشان داد که این روش برای تعیین ZEN در نمونه‌های حقیقی قابل اطمینان است. حد کمی (LOQ) و حد تشخیص (LOD)، به ترتیب ۲ و ۰/۵ میکروگرم بر لیتر بر اساس دستیابی به نسبت سیگنال به نویز $(S/N) \geq 3$ و $(S/N) \geq 6$ به ترتیب برای LOD و LOQ تعیین شدند که

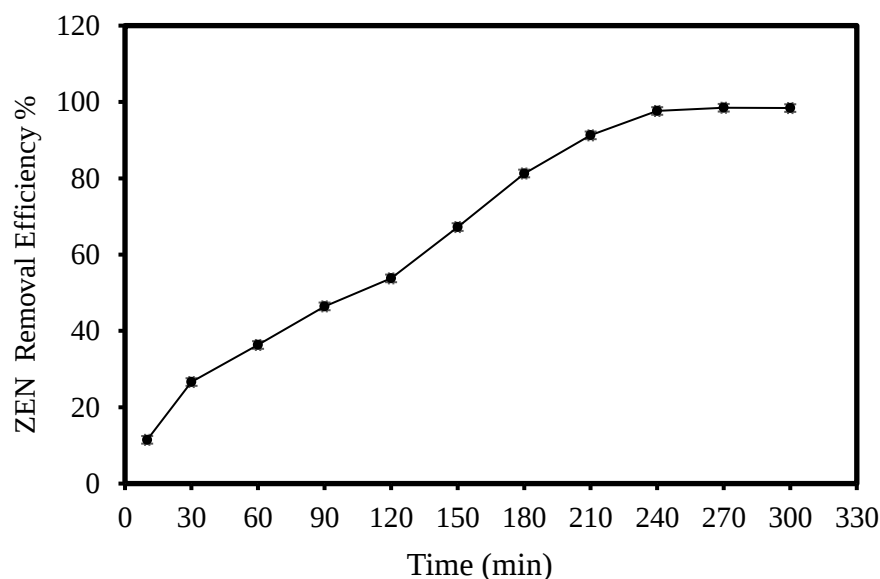


Fig 5 Effect of contact time on ZEN removal efficiency

محلول بیشتر می شود. در نتیجه، حداکثر راندمان حذف برای ZEN در ۲۵ میکروگرم در لیتر به دست آمد. در محلول های رقیق، به دلیل تحرک بیشتر مولکول های ZEN، برهمکنش و تمایل SNPs به جذب مولکول های ZEN بیشتر می باشد. در غلظت های اولیه ZEN ۲۵ و ۱۲۵ میکروگرم بر لیتر، میانگین راندمان حذف به ترتیب ۹۷/۶۴ و ۸۳/۸۲ درصد و انحراف استاندارد ۰/۵۱ و ۰/۹۹ به دست آمد، در حالی که این نتایج نشان دهنده تفاوت معنی دار بین غلظت ها می باشد ($P < 0.05$).

۳-۴- تاثیر غلظت اولیه بر جذب ZEN

تأثیر غلظت اولیه ZEN بر راندمان حذف در محدوده غلظت ۲۵ تا ۱۲۵ میکروگرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶ A). راندمان حذف به طور قابل توجهی با افزایش غلظت ZEN تا ۱۲۵ میکروگرم بر لیتر کاهش یافت. با افزایش بیشتر غلظت ZEN در محلول آبی، راندمان جذب کاهش یافت. از طرف دیگر، هر چه غلظت ZEN بدون تغییر در جرم جاذب در محلول بیشتر باشد، جرم مولکول های ZEN در

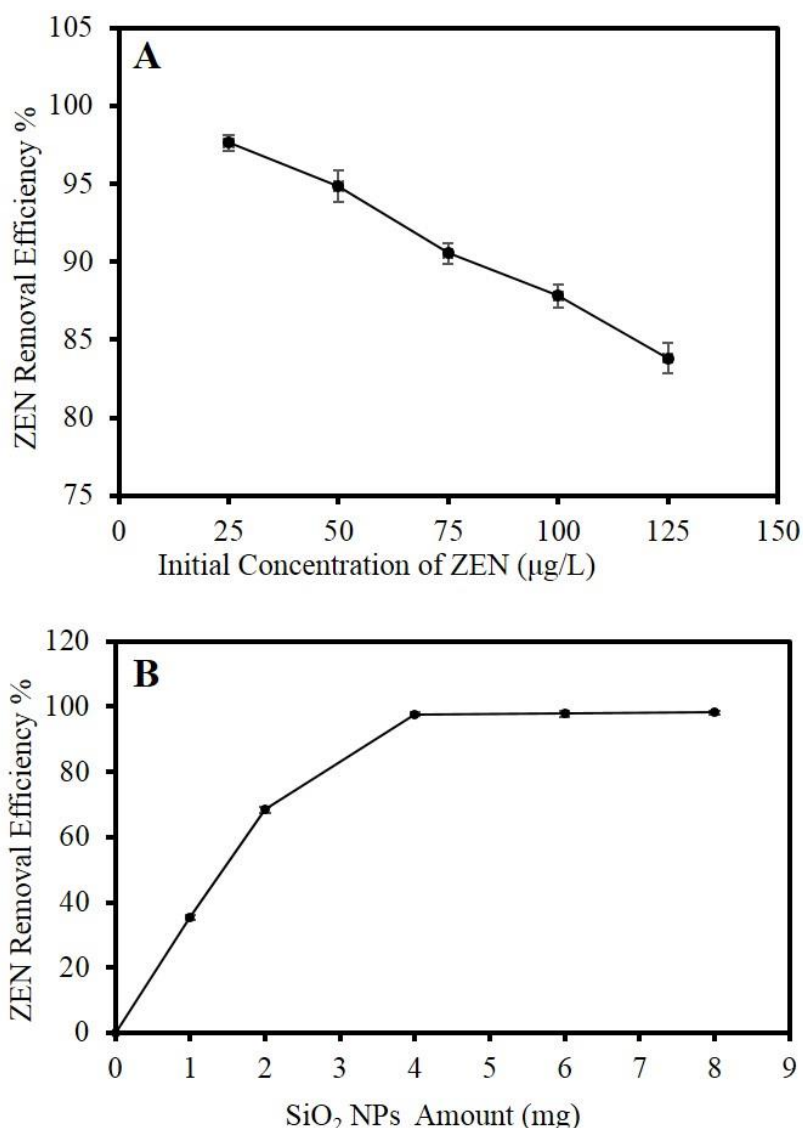


Fig 6 Effect of initial concentration of ZEN (A) and SNPs (B) on ZEN removal efficiency

جاذب، راندمان حذف ممکن است کاهش یابد. حداکثر راندمان حذف با به کار بردن ۴ میلی گرم SNPs برای جذب ZEN به دست آمد، بنابراین این مقدار به عنوان بهترین مقدار برای انتخاب شد.

جاذب‌های مایکوتوکسین در حال حاضر مستقیم‌ترین، عملی‌ترین و امکان پذیرترین راه برای کاهش آلودگی ZEN در مواد غذایی هستند و بسیاری از انواع جاذب‌های مایکوتوکسین معمولاً در بازار استفاده می‌شوند. به عنوان مثال، افزودن درصد کمی از عوامل ضد قارچی (اسید سوربیک، اسید بنزوئیک، پروپیونات کلسیم و اسید پروپیونیک) می‌تواند آلودگی را به میزان قابل توجهی کاهش دهد. اما کیفیت این جاذب ها متفاوت است و استاندارد ملی

۳-۵- تاثیر مقدار SNPs بر جذب ZEN

شکل ۶ اثر مقدار SNPs به عنوان جاذب بر جذب ZEN را نشان می‌دهد. در این مرحله، حذف ZEN توسط SNPs با مقادیر مختلف جاذب از ۰ تا ۸ میلی گرم مورد مطالعه قرار گرفت. در نتیجه، با افزایش SNPs تا ۴ میلی گرم، راندمان حذف ZEN افزایش یافت که منجر به افزایش سطح جاذب و همچنین فرآیند جذب شد. پس از افزودن مقادیر بیشتری از SNPs، راندمان حذف ZEN تقریباً بدون تغییر باقی ماند. افزایش SNPs در محلول ممکن است باعث ایجاد تجمع جاذب شود. بنابراین، سایت‌های جذب موجود ممکن است کارایی موثر جذب را کاهش دهند. بنابراین، با افزایش دوز

برای مدل شبه مرتبه اول و معادله ۴ برای مدل شبه مرتبه دوم بیان می‌شوند:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (4)$$

که q_e مقدار ZEN در شرایط تعادل بر حسب میکروگرم بر گرم، q_t مقدار ZEN در هر زمان بر حسب میکروگرم بر گرم، k_1 ثابت سرعت شبه مرتبه اول بر حسب min^{-1} و k_2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم بر حسب $\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ می‌باشد. بر اساس نمودار خطی $\ln(q_e - q_t)$ در برابر t در معادله ۳ (شکل ۷A) و t/q_t در برابر t در معادله ۴ (شکل ۷B)، پارامترهای q_e ، k_1 و k_2 به دست آمدند. مقدار q_e برابر $61/02$ میکروگرم بر گرم محاسبه شد.

همانطور که نشان داده شد، ضریب همبستگی مدل سینتیکی مرتبه اول برای جذب ZEN کمتر از ضریب همبستگی در مدل مرتبه دوم است. این نتایج نشان می‌دهد که مدل شبه مرتبه دوم می‌تواند سینتیک جذب ZEN توسط SNPs را بسیار بهتر از مدل شبه مرتبه اول نشان دهد. بنابراین مدل شبه مرتبه دوم استفاده شد، که نشان داد که سرعت جذب به غلظت جذب شونده وابسته نیست، بلکه به ظرفیت جذب بستگی دارد [۲۲]. اگر مدل سینتیکی به خوبی با مدل شبه مرتبه اول مطابقت داشته باشد، نشان می‌دهد که واکنش بیشتر به سمت جذب فیزیکی (فرایند کنترل شده انتشار) تمایل دارد. به طور مشابه، اگر واکنش به خوبی با مدل شبه مرتبه دوم مطابقت داشته باشد، نشان دهنده تمایل به جذب شیمیایی (واکنش جذب در سطح مشترک مایع / جامد در جذب) را نشان می‌دهد [۲۲]. جدول ۱ پارامترهای سینتیکی محاسبه شده را نشان می‌دهد. بنابراین، این نتایج نشان داد که مرحله محدودکننده سرعت، انتشار فیلم مایع در فرایند جذب بود [۲۲].

واحدی برای آنها وجود ندارد. بنابراین، ضرورت زیادی برای ایجاد یک روش ارزیابی خاص برای بررسی اثر سم‌زدایی جاذب‌های مایکوتوکسین وجود دارد [۲۲].

Savi و همکاران (۲۰۲۳) نشان دادند که نانوذرات سیلیکا مسوپور (MSN) توانایی خوبی در جذب آفلاتوکسین B1 (AFB1) دارند. نتایج نشان داد که با غلظت $0/1$ میلی گرم در میلی لیتر MSN، ظرفیت جذب AFB1 به 30% می‌رسد که با افزایش غلظت به 2 میلی گرم در میلی لیتر، به 70% افزایش می‌یابد. این نانوذرات در مدت زمان کوتاهی (حدود ۱۵ دقیقه) حدود 67% از AFB1 را جذب کرده و ظرفیت جذب آن‌ها در محلول پایدار می‌ماند [۱۴].

۳-۶- مطالعه سینتیک جذب

جذب، به دلیل طراحی و عملکرد نسبتاً ساده، مقرون به صرفه بودن و کارایی انرژی، یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین روش‌ها به شمار می‌آید [۲۲]. برای مطالعه نتایج تجربی، از مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای بررسی فرایند جذب و ارزیابی مکانیسم سینتیکی جذب استفاده شد [۲۲]. به منظور بررسی مکانیسم جذب و توانایی سرعت کنترل مراحل جذب، مانند انتقال جرم و فرآیندهای واکنش شیمیایی، از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای آزمایش داده‌های تجربی استفاده شد. فرض بر این بود که مرتبه واکنش و ثابت سرعت توسط آزمایش‌ها تعیین شود [۲۲]. این دو مدل در طیف گسترده‌ای از سیستم‌های جذب، از زیست توده گرفته تا نانومواد به عنوان جاذب، به کار گرفته شده‌اند [۲۲]. تجزیه و آنالیز در شرایط تعادل برای ارزیابی تمایل یا ظرفیت یک جاذب بسیار مهم و اساسی است. بنابراین، تعیین اینکه چگونه میزان جذب به غلظت جاذب و جذب شونده در یک محلول بستگی دارد و چگونه سرعت جذب تحت تأثیر ظرفیت جذب یا ویژگی جاذب از نظر سینتیکی قرار می‌گیرد، مهم است. این مدل‌ها با معادله ۳

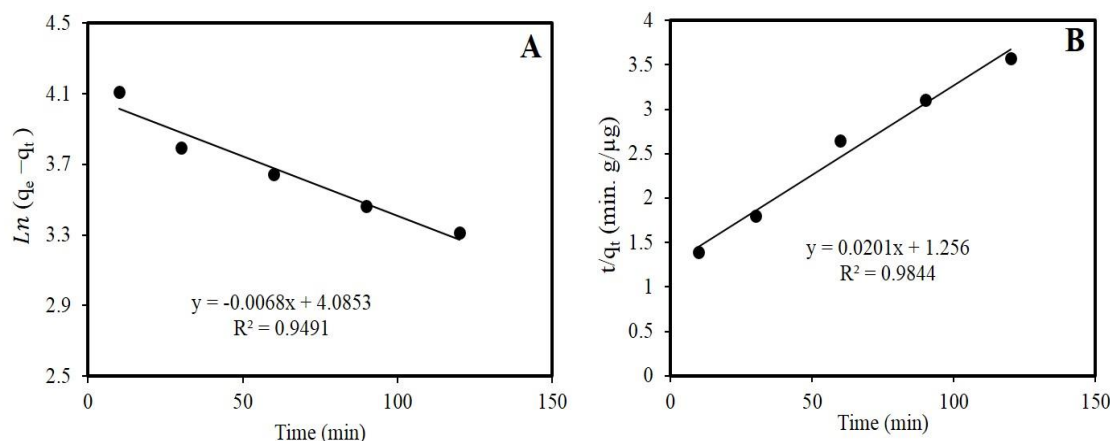


Fig 7 Plots of pseudo-first (A) and pseudo-second (B) order kinetic models of ZEN adsorption on silica NPs

Table 1 Parameters of kinetic models in ZEN adsorption by SNPs

Sorbent	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	Regression equation	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	Regression equation	k ₂ (g μg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
Silica NPs	$\ln(q_e - q_t) = 4.0853 - 0.0068t$	0.0068	0.949	$t/q_t = 1.256 + 0.0201t$	0.021	0.984

حداکثر مقدار ZEN در هر گرم جاذب ($\mu\text{g/g}$) و K_L ثابت لانگمویر ($l/\mu\text{g}$) است. نمودار خطی C_e/q_e در برابر C_e در شکل ۸A می‌تواند برای اندازه‌گیری پارامترهای K_L و q_m استفاده شود.

با نشان دادن سطح به عنوان سایت‌های جاذب متنوع و توزیع ناهمگن، مدل فروندلیچ به عنوان یک مدل جاذب چند لایه، بر روی سطح جاذب‌ها بر اساس رابطه زیر مورد استفاده قرار می‌گیرد:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

معادله فوق در حالت خطی با معادله زیر ارائه می‌شود:

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (7)$$

۳-۷- ایزوترم جاذب

ایزوترم‌ها در ارزیابی فرآیند جاذب، به عنوان یکی از جزئیات مهم، توزیع گونه مورد نظر را بین فاز جاذب یا جامد و محلول حاوی آنالیت یا فاز مایع پس از رسیدن فرآیند جاذب به حالت تعادل، نشان می‌دهد. برای ارزیابی ایزوترم‌های تعادلی در فرآیند جاذب، مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ اغلب مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۲]. توزیع همگن سطح جاذب با سایت‌های مشابه، با استفاده از مدل لانگمویر بر اساس معادله زیر مورد بررسی قرار می‌گیرد:

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/K_L q_m \quad (8)$$

که C_e غلظت تعادلی یک ماده در محلول ($\mu\text{g/l}$)، q_e مقدار ZEN در هر گرم جاذب در شرایط تعادل ($\mu\text{g/g}$)، q_m

رویکردهای مختلفی برای مدل سازی و پیش بینی این فرآیندها استفاده کرده اند. [۲۵] برخی از این مطالعات به بررسی سینتیک جذب و اجذیت جاذب های مختلف برای آفلاتوکسین پرداخته اند، در حالی که دیگران از مدل های ریاضی برای شبیه سازی و پیش بینی حذف آفلاتوکسین استفاده کرده اند [۲۶، ۲۷]. مطالعه ای از هاشمی و امیر در سال ۲۰۲۰ نشان داد که مدل سازی با استفاده از مدل Langmuir و Freundlich به خوبی می تواند جذب آفلاتوکسین B1 توسط نانوذرات گرافن اکسید را توصیف کند و با داده های آزمایشگاهی سازگاری دارد [۲۸]. همچنین عباسی و همکاران (۲۰۲۱) نشان دادند که نانوکامپوزیت گرافن اکسید مغناطیسی (MGO) به طور موثری برای حذف همزمان آفلاتوکسین B1 (AFB1) و اوکراتوکسین A (OTA) قابل استفاده است. بهینه سازی شرایط با استفاده از روش سطح پاسخ نشان داد که بهینه سازی pH، زمان و دما موثر در جذب این مایکوتوکسین ها است. مدل کینتیکی پسودو-دومین و ایزوترم فروندلیش به خوبی با داده های تجربی همخوانی داشته و نشان داد که جذب این مایکوتوکسین ها به صورت اندرکنش های فیزیکی نظیر اتصال هیدروژنی، استوکیمیک پای پای، الکترواستاتیک و هیدروفوبیک رخ می دهد.

که مقدار ZEN در هر گرم جاذب در شرایط تعادل q_e ($\mu\text{g/g}$)، ثابت فروندلیچ K_F (g/l)، n شدت جذب و C_e غلظت تعادلی یک ماده در محلول ($\mu\text{g/l}$) است. بر اساس نمودار خطی $\ln q_e$ در برابر $\ln C_e$ همانطور که در شکل ۸B نشان داده شده است، پارامترهای K_F و n را می توان محاسبه کرد.

عملکرد جذب جاذب با توجه به مدل های فوق با افزودن ۴ میلی گرم SNPs به ۲۵ میکروگرم بر لیتر ZEN به عنوان غلظت اولیه به مدت ۲۴۰ دقیقه ارزیابی شد. غلظت باقیمانده ZEN توسط HPLC اندازه گیری شد و پارامترها در مدل های فروندلیچ و لانگمویر محاسبه شدند (جدول ۲). این نتایج نشان داد که تحت شرایط تجربی مورد مطالعه، جذب ZEN بر روی SNPs بهترین تطابق را با مدل فروندلیچ به دلیل ضریب همبستگی بالا نشان داد. بر این اساس، مدل فروندلیچ به عنوان یک مدل مناسب برای ارزیابی تعادل جذب ZEN بر روی SNPs شناخته شد، که یک سطح چندلایه و ناهمگن در فرایند جذب را ارائه کرد.

مطالعات پیشین در زمینه مدل سازی کاهش یا حذف مایکوتوکسین ها، به ویژه آفلاتوکسین، متنوع هستند و از

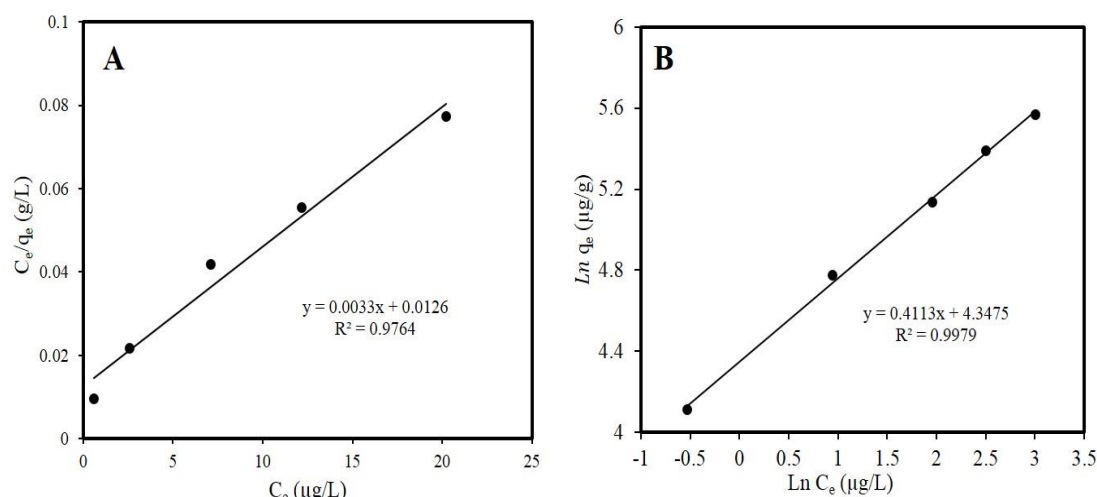


Fig 8 Plots of Langmuir isotherm (A) and Freundlich isotherm (B) models of SNPs for ZEN adsorption
Table 2 Langmuir and Freundlich isotherm constants in ZEN adsorption by SNPs

Sorbent	Langmuir isotherm model			Freundlich isotherm model		
	q_m ($\mu\text{g/g}$)	K_L ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	R^2	K_F ($\mu\text{g g}^{-1}(\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$)	n	R^2
SNPs	303.03	0.262	0.9764	77.29	2.431	0.9979

فیزیکوشیمیایی محصولات غذایی ندارد [۲۲]. اشعه UV همچنین می‌تواند به راحتی از طریق مایعات شفاف نفوذ کند، اما نفوذ آن به ترکیبات جامد محدود است. بنابراین، بازده سم‌زدایی در محصولات مرتبط با مواد غذایی حاوی مقادیر بالایی از مواد جامد معلق پایین است [۲۲]. بنابراین، در آزمایشات سم‌زدایی با اشعه UV، محصولات غذایی غیر شفاف یا پودری باید به صورت یک لایه نازک استفاده شوند [۲۲].

موراتا و همکارانش تأثیر تابش ضعیف UV (0.1 mW cm^{-2}) و قوی UV (24 mW cm^{-2}) را برای کاهش سطح ZEN مورد بررسی قرار دادند. در مطالعه آنها، ZEN ($30 \text{ میلی گرم بر کیلوگرم}$) به ترتیب با تابش قوی در طی ۱۵ دقیقه و تابش ضعیف در طی ۶۰ دقیقه به طور کامل کاهش یافت [۲۲]. در کار دیگری، ۶۲ تا ۷۹٪ از ZEN در دانه‌های ذرت پس از قرار گرفتن در معرض نور UV در 15 J/cm^2 کاهش یافت [۲۲]. در مطالعه حاضر، سطح ZEN به طور قابل توجهی به $98/81\%$ با تابش UV در ۲۶۵ نانومتر در طول ۱۸۰ دقیقه کاهش یافت.

۳-۸- تخریب ZEN توسط تابش UV

به منظور مقابله با سموم، تابش UV به دلیل حساسیت نوری بلندمدت به عنوان یک روش فیزیکی بسیار موثر شناخته شده است. تابش UV به عنوان یک روش غیرحرارتی برای ضدعفونی مواد غذایی، برتری‌هایی مانند سازگاری با محیط زیست، مقرون به صرفه بودن، و عملی بودن را ارائه می‌دهد و همچنین نتایج سمیت و تولید زیاله را به تصویر نمی‌کشد [۲۲]. تأثیر این فرآیند وابسته به پارامترهایی مانند زمان قرار گرفتن در معرض تابش و شدت تابش است. درمان UV در این مطالعه در ۲۶۵ نانومتر نشان داد که سطح ZEN با تابش UV در طول ۱۸۰ دقیقه به $98/81\%$ کاهش یافت (شکل ۹). مکانیسم سم‌زدایی در سراسر پرتوهای UV در ماکرومولکول‌ها به شکستن پیوندهای شیمیایی بستگی دارد که منجر به ایجاد واحدهای کوچک درشت مولکول می‌شود. اگرچه مکانیسم دقیق کاهش و غیرفعال شدن ZEN توسط اشعه UV ناشناخته است، اما ممکن است به دلیل تجزیه ساختار این سم به قطعات غیرسمی یا کمتر سمی باشد. در کل، بر اساس نتایج گزارش شده، استفاده از مقادیر تابش UV ضعیف، اثرات بسیار مضر بر ویژگی‌های حسی و

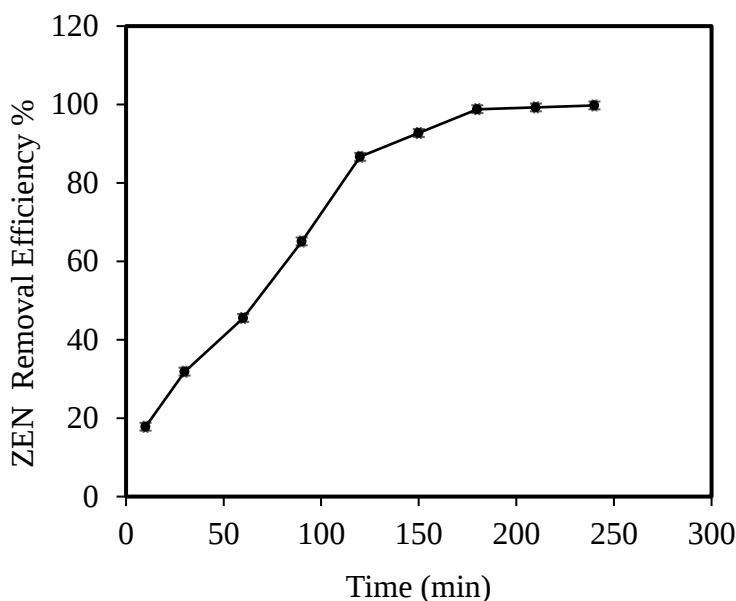


Fig 9 Effect of UV irradiation on ZEN adsorption with variation of time

آمد. علاوه بر این، داده‌های سینتیکی بر اساس مدل فروندلیچ با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تطابق نشان دادند. این داده‌ها حاکی از آن هستند که SNPs دارای بیشترین ظرفیت جذب بوده و همچنین می‌توانند به عنوان یک جاذب مناسب برای حذف ZEN در روغن آفتابگردان مورد استفاده قرار گیرند. مطالعه حاضر تایید کرد که اثر SNPs در کاهش مقدار ZEN بسیار موثرتر از تابش UV بوده است. مشخص شد که فرآیند جذب با مدل فروندلیچ سازگارتر است، و این نشانگر روند جذب برای ZEN توسط SNPs است که توسط یک جاذبه چندگانه در سطح لایه و بین لایه‌های ساختار سیلیکا صورت می‌گیرد. مکانیسم جذب احتمالی به این صورت است که گروه عملکردی مولکول زیرالنون می‌تواند با گروه‌های سیلیکا پیوند شیمیایی خاصی واکنش نشان دهد، بنابراین جذب شیمیایی خوبی برای ZEN اتفاق افتاد. به طور کلی تعامل شیمیایی با گروه‌های عاملی SNPs به و همچنین تخلخل این ذرات به نظر می‌رسد مکانیسم اصلی جذب ZEN بر روی سطح جاذب است. استفاده از SNPs در کاهش ZEN در مقایسه تابش UV مؤثرتر بود. انتخاب ارزان‌ترین هزینه در فرایند حذف آلودگی از محصولات آلوده خوراک بسیار مهم است و در این کار موثرترین روش

۳-۹- تعیین مقدار کمی ZEN در نمونه روغن

آفتابگردان

برای ارزیابی کیفیت روش جدید سم‌زدایی توسط SNPs، یک نمونه روغن آفتابگردان خالص توسط تزریق ۲۵ میکروگرم بر لیتر ZEN آلوده شد و با تابش UV مقایسه شد. بر اساس شرایط بهینه و زمان در معرض قرار گرفتن راندمان حذف ZEN توسط SNPs و تابش UV به ترتیب ۹۲/۱٪ در ۲۴۰ دقیقه و ۹۶/۲۲٪ در ۱۸۰ دقیقه برآورد شد. نتایج نشان داد که ZEN، با راندمان حذف بالا در نمونه‌های روغن آفتابگردان بسیار حساس به SNPs و تابش UV است.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، اثر SNPs به عنوان جاذب و همچنین تابش UV، بر روی نمونه روغن آفتابگردان با ZEN مورد بررسی قرار گرفت. نمونه روغن آفتابگردان خالص آلودگی ZEN را نشان نداد. بهترین شرایط برای حذف ZEN توسط SNPs در زمان تماس به مدت ۲۴۰ دقیقه با غلظت اولیه ZEN به مقدار ۲۵ میکروگرم بر لیتر و ۴ میلی‌گرم SNPs به دست

اندازه منافذ ریز، آبدوستی و سطح جذب بسیار بالا به دلیل نسبت سطح به حجم چشمگیر می‌تواند به عنوان یک ترکیب جدید جهت ساخت فیلم در صنعت بسته‌بندی و نگهداری مواد غذایی معرفی گردد. در نتیجه، این روش می‌تواند به عنوان یک روش موثر برای حذف قابل توجه ZEN در نمونه‌های طبیعی مانند روغن خوراکی قابل استفاده باشد.

استفاده از یک جاذب که هزینه و بی اثر در حذف آفلاتوکسین‌ها است. استفاده از SNPs همچنین باعث کاهش سطح ZEN به همان روش وابسته به زمان، اما با سرعت بیشتری می‌شود. بنابراین در شرایط آزمایشگاهی تأیید شد که SNPs در کاهش سطح ZEN مؤثر است. SNPs سنتز شده هیچ گونه اثر سمی و مخرب بر روی مواد غذایی ندارد و با توجه به ویژگی‌های منحصربه‌فرد همچون

۵- منابع

- [7] Akhavan-Mahdavi S, Mirzazadeh M, Alam Z, Solaimanimehr S. The effect of chitosan coating combined with cold plasma on the quality and safety of pistachio during storage. *Food Science & Nutrition*. 2023;11(7):4296-307.
- [8] Noroozi R, Sadeghi E, Rouhi M, Safajoo S, Razmjoo F, Paimard G, et al. Fates of aflatoxin B1 from wheat flour to Iranian traditional cookies: Managing procedures to aflatoxin B1 reduction during traditional processing. *Food science & nutrition*. 2020;8(11):6014-22.
- [9] Zhang W, Zhang S, Wang J, Dong J, Cheng B, Xu L, et al. A novel adsorbent albite modified with cetylpyridinium chloride for efficient removal of zearalenone. *Toxins*. 2019;11(11):674.
- [10] Poór M, Faisal Z, Zand A, Bencsik T, Lemli B, Kunsági-Máté S, et al. Removal of zearalenone and zearalenols from aqueous solutions using insoluble beta-cyclodextrin bead polymer. *Toxins*. 2018;10(6):216.
- [11] Wu N, Ou W, Zhang Z, Wang Y, Xu Q, Huang H. Recent advances in detoxification strategies for zearalenone contamination in food and feed. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2021;30:168-77.
- [12] Wang N, Wu W, Pan J, Long M. Detoxification strategies for zearalenone using microorganisms: A review. *Microorganisms*. 2019;7(7):208.
- [13] Tan H, Guo T, Zhou H, Dai H, Yu Y, Zhu H, et al. A simple mesoporous silica nanoparticle-based fluorescence aptasensor for the detection of zearalenone in grain and cereal products. *Food Science & Nutrition*. 2022;10(16):4804-13.
- [1] Ahmadi M, Jahed Khaniki G, Shariatifar N, Molaee-Aghaee E. Investigation of aflatoxins level in some packaged and bulk legumes collected from Tehran market of Iran. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2022;102(16):4804-13.
- [2] Fakhri Y, Ghorbani R, Taghavi M, Keramati H, Amanidaz N, Moradi B, et al. Concentration and prevalence of aflatoxin M1 in human breast milk in Iran: Systematic review, meta-analysis, and carcinogenic risk assessment: A review. *Journal of food protection*. 2019;82(5):785-95.
- [3] Babakhanian A, Momeni T, Aberoomand-azar P, Kaki S, Torki M, Kiaie SH, et al. A fabricated electro-spun sensor based on Lake Red C pigments doped into PAN (polyacrylonitrile) nano-fibers for electrochemical detection of Aflatoxin B1 in poultry feed and serum samples. *Analyst*. 2015;140(22):7761-7.
- [4] Richard JL. Some major mycotoxins and their mycotoxicoses—An overview. *International journal of food microbiology*. 2007;119(1-2):3-10.
- [5] Gazzah AC, Camoin L, Abid S, Bouaziz C, Ladjimi M, Bacha H. Identification of proteins related to early changes observed in Human hepatocellular carcinoma cells after treatment with the mycotoxin Zearalenone. *Experimental and toxicologic pathology*. 2013;65(6):809-16.
- [6] Poór M, Kunsági-Máté S, Bálint M, Hetényi C, Gerner Z, Lemli B. Interaction of mycotoxin zearalenone with human serum albumin. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2017;170:16-24.

- [21] Garcia D, Ramos AJ, Sanchis V, Marín S. Modeling kinetics of aflatoxin production by *Aspergillus flavus* in maize-based medium and maize grain. *International journal of food microbiology*. 2013;162(2):182-9.
- [22] Buckley A, Greenblatt M. The sol-gel preparation of silica gels. *Journal of chemical education*. 1994;71(7):599.
- [23] Al-Harbi T, Al-Hazmi F, Mahmoud WE. Synthesis and characterization of nanoporous silica film via non-surfactant template sol-gel technique. *Superlattices and Microstructures*. 2012;52(4):643-7.
- [24] Zhao Z, Liu N, Yang L, Wang J, Song S, Nie D, et al. Cross-linked chitosan polymers as generic adsorbents for simultaneous adsorption of multiple mycotoxins. *Food Control*. 2015;57:362-9.
- [25] Aguilar-Zuniga K, Laurie VF, Moore-Carrasco R, Ortiz-Villeda B, Carrasco-Sánchez V. Agro-industrial waste products as mycotoxin biosorbents: a review of in vitro and in vivo studies. *Food Reviews International*. 2023;39(5):2914-30.
- [26] Jard G, Liboz T, Mathieu F, Guyonvarc'h A, Lebrihi A. Review of mycotoxin reduction in food and feed: from prevention in the field to detoxification by adsorption or transformation. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2011;28(11):1590-609.
- [27] Pourmohammadi K, Sayadi M, Abedi E, Mousavifard M. Determining the adsorption capacity and stability of Aflatoxin B1, Ochratoxin A, and Zearalenon on single and co-culture *L. acidophilus* and *L. rhamnosus* surfaces. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2022;110:104517.
- [28] Hashemi SMB, Amiri MJ. A comparative adsorption study of aflatoxin B1 and aflatoxin G1 in almond butter fermented by *Lactobacillus fermentum* and *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *lactis*. *LWT*. 2020;128:109500.
- Analytical and bioanalytical chemistry. 2020;412:5627-35.
- [14] Savi GD, Torres Zanon E, Scussel R, Córneo EdS, Guimarães Furtado B, Macuvelo DLP, et al. Mesoporous silica nanoparticles adsorb aflatoxin B1 and reduce mycotoxin-induced cell damage. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. 2023;58(1):1-9.
- [15] Horky P, Skalickova S, Baholet D, Skladanka J. Nanoparticles as a solution for eliminating the risk of mycotoxins. *Nanomaterials*. 2018;8(9):727.
- [16] Liu M, Zhao L, Gong G, Zhang L, Shi L, Dai J, et al. Invited review: Remediation strategies for mycotoxin control in feed. *Journal of Animal Science and Biotechnology*. 2022;13(1):19.
- [17] Haidukowski M, Casamassima E, Cimmarusti MT, Branà MT, Longobardi F, Acquafredda P, et al. Aflatoxin B1-adsorbing capability of *Pleurotus eryngii* mycelium: efficiency and modeling of the process. *Frontiers in Microbiology*. 2019;10:1386.
- [18] Kifer D, Jakšić D, Šegvić Klarić M. Assessing the effect of mycotoxin combinations: which mathematical model is (the most) appropriate? *Toxins*. 2020;12(3):153.
- [19] Raesi S, Mohammadi R, Khammar Z, Paimard G, Abdalbeygi S, Sarlak Z, et al. Photocatalytic detoxification of aflatoxin B1 in an aqueous solution and soymilk using nano metal oxides under UV light: Kinetic and isotherm models. *Lwt*. 2022;154:112638.
- [20] Nicolau-Lapeña I, Rodríguez-Bencomo JJ, Colás-Medà P, Viñas I, Sanchis V, Alegre I. Ultraviolet applications to control patulin produced by *Penicillium expansum* CMP-1 in apple products and study of further patulin degradation products formation and toxicity. *Food and Bioprocess Technology*. 2023;16(4):804-23.



Scientific Research

Evaluation the Effect of Silica Nanoparticles and Ultraviolet Process on Deoxynivalenol Detoxification in Sunflower Oils

Neda Ghaffari¹, Ehsan Sadeghi*², Nasrin Choobkar³

1- Food Department, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran

2- Research Center for Environmental Factors Affecting Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

3- Plant Biotechnology Research Center, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Article History: Received:2024/3/5 Accepted:2024/7/3 Keywords: Silica Nanoparticles, Zearalenone, Sunflower Oil, UV Radiation, Adsorption DOI: 10.22034/FSCT.21.157.31. *Corresponding Author E- ehsan.sadeghi59@yahoo.com	In this study, the effect of silica nanoparticles (SNPs) and UV radiation on the removal of zearalenone (ZEN) from sunflower oil was investigated. Pure sunflower oil samples showed no contamination with ZEN. The optimal conditions for ZEN removal using SNPs were determined to be a contact time of 240 minutes, an initial ZEN concentration of 25 µg/L, and 4 mg of SNPs. The kinetic data conformed to the Freundlich model and pseudo-second-order model. The results showed that SNPs have a high adsorption capacity and act as an effective adsorbent for removing ZEN from sunflower oil. The effect of SNPs in reducing ZEN was significantly more effective than UV radiation. The probable adsorption mechanism includes the chemical bonding of ZEN functional groups with silica groups and the high porosity of SNPs. Due to the low cost and non-toxic nature, the use of SNPs was introduced as an effective method for ZEN removal from food products. This method can be utilized as an efficient approach for ZEN removal in natural samples like edible oil.