

磁性表面分子印迹聚合物萃取鱼肉中的四环素残留

叶 润 赵 雷 李园鑫 蔡 静 孙 伟 陈 琼 张文谦

(信阳农林学院药学院, 河南 信阳 464000)

摘要: [目的]以四环素(TC)为模板分子,通过溶胶—凝胶法制备磁性表面分子印迹聚合物(MMIPs),结合分光光度法,富集检测鱼肉中TC残留。[方法]以荷花玉兰籽作为原料,质量分数60%的磷酸溶液为活化剂,制备活性炭(LAC);采用共沉淀法对LAC进行赋磁,制备磁性活性炭(MLAC);以MLAC为载体,TC为模板分子,制备MMIPs,探究其对TC的吸附性能,采用SEM、EDS、BET和FTIR等方法进行表征分析;经MMIPs富集分离,分光光度法检测鱼肉中的TC。[结果]在298 K,600 mg/L的TC溶液中,MMIPs的印迹因子最大,为1.92,吸附量为108.18 mg/g;MMIPs经过6次重复利用后,吸附量为76.46 mg/g,仍可达到第1次吸附量的69.23%;MMIPs对并苯四环类结构的物质具有很强的吸附选择性。MMIPs对于TC的吸附可以用一级动力学表示,符合Langmuir等温吸附模型,表观常数 $n > 1$,吸附是均相固体的单分子层吸附;热力学参数 $\Delta H > 0$,表明吸附为吸热过程,高温有利于吸附; $\Delta S > 0$,系统混乱程度增大; $\Delta G < 0$,吸附过程为自发过程。当加标质量浓度为10~60 $\mu\text{g/mL}$ 时,回收率为81.87%~91.13%,RSD为2.55%~3.16%,实现了对鱼肉中TC的富集、检测。[结论]制备的MMIPs吸附量大,选择性好,具有良好的实际应用价值。

关键词:荷花玉兰籽;磁性表面分子印迹聚合物;四环素;表征;吸附动力学;热力学

Magnetic surface molecularly imprinted polymers for the extraction and analysis of tetracycline residues from fish meat

Ye Run Zhao Lei Li Yuanxin Cai Jing Sun Wei Chen Qiong Zhang Wenqian

(School of Pharmacy, Xinyang Agriculture and Forestry University, Xinyang, Henan 464000, China)

Abstract: [Objective] This study aims to prepare magnetic surface molecularly imprinted polymers (MMIPs) via a sol-gel method using tetracycline (TC) as the template molecule, and to combine them with spectrophotometry for the enrichment and detection of TC residues in fish meat. [Methods] Activated carbon (LAC) is prepared from *Magnolia grandiflora* seeds using 60% (w/w) phosphoric acid solution as the activator. Magnetic activated carbon (MLAC) is then obtained by co-precipitation-based magnetization of LAC. Using MLAC as the carrier and TC as the template molecule, MMIPs are synthesized, and their adsorption performance toward TC is investigated. The resulting materials are characterized by SEM, EDS, BET, and FTIR. After enrichment and separation by MMIPs, TC in fish meat is determined by spectrophotometry. [Results] At 298 K in a 600 mg/L TC solution, the MMIPs exhibit a maximum imprinting factor of 1.92, with an adsorption capacity of 108.18 mg/g. After six consecutive reuse cycles, the adsorption capacity of MMIPs remains at 76.46 mg/g, still reaching 69.23% of the initial adsorption capacity. The MMIPs also demonstrate strong adsorption selectivity toward substances with a fused tetracyclic ring structure. The adsorption of TC onto MMIPs follows pseudo-first-order kinetics and conforms to the Langmuir isotherm model, with an apparent constant $n > 1$, indicating monolayer adsorption on a homogeneous solid surface. The thermodynamic parameter shows $\Delta H > 0$, suggesting that the adsorption is endothermic and favored at higher temperatures; $\Delta S > 0$, indicating an increase in

基金项目:河南省科技攻关项目(编号:252102230013,252102310515);河南省高等学校重点科研项目计划(编号:25B150025)

通信作者:孙伟(1984—),男,信阳农林学院副教授,硕士。E-mail:sunwei20051984@163.com

收稿日期:2025-10-15 改回日期:2026-03-19

引用格式:叶润,赵雷,李园鑫,等.磁性表面分子印迹聚合物萃取鱼肉中的四环素残留[J].食品与机械,2026,42(9):53-64.

Citation:Ye Run, Zhao Lei, Li Yuanxin, et al. Magnetic surface molecularly imprinted polymers for the extraction and analysis of tetracycline residues from fish meat[J]. Food & Machinery, 2026, 42(9): 53-64.

system disorder; and $\Delta G < 0$, confirming that the adsorption process is spontaneous. At spiked concentration levels of 10~60 $\mu\text{g/mL}$, the recoveries range from 81.87% to 91.13%, with RSD values between 2.55% and 3.16%, demonstrating successful enrichment and detection of TC in fish meat. [Conclusion] The prepared MMIPs exhibit high adsorption capacity, good selectivity, and promising potential for practical applications.

Keywords: *Magnolia grandiflora* seeds; magnetic surface molecularly imprinted polymers; tetracycline; characterization; adsorption kinetics; thermodynamics

四环素类(TCs)抗生素是一类由放线菌产生的广谱抗生素,因含并苯四环骨架而得名,包括四环素(TC)、土霉素(OTC)、强力霉素(DC)和金霉素(CTC)等^[1]。TCs 抗生素对大多数革兰阳性菌、革兰阴性菌以及支原体属、衣原体属、克立氏体属等都有很好的抑制作用^[2]。然而,TCs 抗生素在生物体内分解的时间较长,部分抗生素必然随着代谢被排出体外进入到土壤及水体中,造成环境污染。

目前,TCs 抗生素残留的检测方法主要有高效液相色谱法、微生物抑制法、电化学传感器检测法等,这些检测方法都有一定的检测限。抗生素残留基质复杂且浓度低,尤其是在一些食品、中药材、土壤中等,通常在“ $\mu\text{g/kg}$ ”甚至“ ng/kg ”级别,受其他物质干扰,如果不能有效富集,检测过程将非常困难,甚至无法被检测出来^[3]。分子印迹聚合物(MIPs)是以特定的目标分子为模板,通过合适的单体聚合形成高聚物,当模板分子被洗脱后,会在聚合物中留下印迹位点,能够选择性地结合目标分子^[4-5]。但是聚合时,MIPs 因为没有合适的载体作为附着点,会出现聚集不均匀,呈块状,导致比表面积降低,模板分子只能接触到表面,吸附量偏小^[6]。因此,选择合适的物质作为载体,制备表面分子印迹以提高其对模板分子的吸附量尤为重要。王雅群等^[7]以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 为载体,制备四环素表面分子印迹聚合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIP}$,对四环素的最大吸附量为 56.28 mg/g ,结合 HPLC 实现了对鹅肉、鸭肉、鱼肉等四环素残留的检测;商健等^[8]以 SiO_2 为载体制备了类红细胞状表面分子印迹聚合物,用于对牛奶中四环素的富集、检测,最大吸附量高达 76.16 mg/g ;苏立强等^[9]以改性磁性壳聚糖为载体,制备表面分子印迹材料,用于对猪肉和蜂蜜样品中四环素的富集检测,最大吸附量为 56.60 mg/g 。上述四环素表面分子印迹的吸附量普遍偏小,且以活性炭为载体的研究尚未见报道。

荷花玉兰(*Magnolia grandiflora* L.)作为一种常见的被子植物,种植广泛,每年会有大量的荷花玉兰籽被丢弃或烧掉,造成大量的资源浪费及环境污染。荷花玉兰籽中含有大量的纤维素和半纤维素,是制备活性炭的原料。试验拟以荷花玉兰籽为原料,以磷酸为活化剂制备活性炭,再采用共沉淀法制备磁性活性炭,凭借其丰富的孔道及较大的比表面积,选择其作为载体。通过溶胶-凝胶法制备磁性表面分子印迹聚合材料,探究其对四环素的

吸附性能,为实现四环素的准确富集及高效检测提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

荷花玉兰(*Magnolia grandiflora* L.)籽:采摘于信阳农林学院校内,经陈琼教授鉴定为木兰科木兰属植物荷花玉兰的成熟种子;

磷酸、氢氧化钠、冰乙酸、正硅酸乙酯(TEOS):分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

盐酸:分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司;

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:分析纯,郑州派尼化学试剂厂;

甲醇:分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;

四环素(TC)、土霉素(OTC)、环丙沙星、磺胺嘧啶标准品:98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

溴化钾:光谱纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

纯化水:实验室自制;

紫外可见分光光度计:UV-5100型,上海元析仪器有限公司;

箱式电阻炉: SX2-4-10A 型,绍兴市上虞道墟科析仪器厂;

电子天平: FA2004 型,上海浦春计量仪器有限公司;

高速多功能粉碎机: JP-800C 型,永康市久品工贸有限公司;

台式离心机: TGL-16G 型,上海安亭科学仪器厂;

实验室超纯水机: YK-RO-B 型,铭族家科技开发(厦门)有限责任公司;

电热鼓风干燥箱: 101-2BS 型,上海力辰邦西仪器科技有限公司;

玻璃仪器气流烘干箱: KQC-20 型,巩义市河洛德正仪器厂;

电动搅拌器: JB-80SH 型,上海析牛莱伯仪器有限公司;

数显恒温水浴锅: HH-6 型,常州天瑞仪器有限公司;

循环水真空泵: SHZ-D(Ⅲ)型,上海力辰邦西仪器科技有限公司;

傅立叶变换红外光谱仪:Nicolet iS5型,赛默飞世尔科技公司;

射线衍射仪:D8X型,德国布鲁克公司;

场发射扫描电子显微镜:MIRA型,捷克泰思肯有限公司;

全自动比表面及孔径分析仪:PhysiMaster PM7220型,华璞恒创仪器科技有限公司;

数显恒温多头磁力搅拌器:HJ-6A型,金坛区白塔安瑞实验仪器厂;

气浴恒温振荡箱:THZ-82B型,常州市国旺仪器制造有限公司。

1.2 方法

1.2.1 四环素标准曲线的绘制 精密称取0.500 g四环素标准品,加入30 mL甲醇充分溶解,定容,配制成质量浓度为500 mg/L的标准溶液。分别移取0.4,0.8,1.2,2.0,2.4,4.0 mL溶液于100 mL容量瓶,稀释成质量浓度为2.0,4.0,6.0,10.0,12.0,20.0 mg/L的四环素溶液。检测波长为357 nm^[10],以甲醇作为空白对照。

1.2.2 荷花玉兰活性炭的制备 将荷花玉兰籽清洗干净,60℃干燥24 h,粉碎过100目筛。以质量分数为60%的磷酸溶液为活化剂,浸渍比1:3(g/mL),浸泡12 h,抽滤,105℃干燥6 h,置于坩埚中,并用锡纸包裹置于箱式电阻炉中,550℃活化2 h。冷却至室温,用纯化水洗涤抽滤至中性,105℃干燥4 h,得荷花玉兰活性炭(LAC)。

1.2.3 荷花玉兰籽磁性活性炭的制备 参照Feng等^[11]的方法并修改。分别称取11.702 g FeCl₃·6H₂O和4.203 g FeCl₂·4H₂O($n_{\text{Fe}^{3+}}:n_{\text{Fe}^{2+}}$ 为2:1)混匀,加入20 mL纯化水,加入4.950 g LAC,60℃磁力搅拌,反应过程中逐滴加入150 mL 5 mol/L的NaOH溶液作为沉淀剂,充分反应3 h,静置,用质量分数为10%的盐酸溶液调节pH至9~10,用纯化水洗涤抽滤至中性,105℃烘干,得到荷花玉兰籽磁性活性炭(MLAC)。

1.2.4 磁性表面分子印迹聚合物的制备 参照张莉等^[12]的方法并修改。精密称取0.444 g TC作模板分子,加入30 mL甲醇,搅拌。加入2 mL 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES),400 r/min搅拌30 min。加入0.8 g MLAC作为载体,搅拌30 min,加入4 mL交联剂TEOS,搅拌5 min,加入0.5 mL 1 mol/L的醋酸溶液作为催化剂,搅拌5 min。40℃水浴搅拌10 h,制备MMIPs-TC。相同条件下,不加模板分子(TC)制备MNIPs。

将制备的MMIPs-TC及MNIPs先用甲醇洗去表面颜色,再使用甲醇-乙酸混合溶液($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{乙酸}}$ 为9:1)连续洗脱^[13],取上清液测定吸光度,直至检测不到四环素,用纯化水洗脱至中性。将洗脱后的MMIPs-TC和MNIPs于60℃干燥,即得磁性表面分子印迹聚合物(MMIPs)及非

印迹聚合物(MNIPs),置于密封袋中保存。

1.2.5 吸附性能考察

(1) 静态吸附:称取0.100 g四环素,用甲醇配制成1 000 mg/L的四环素溶液,分别移取4.0,8.0,12.0,16.0,20.0 mL配制成质量浓度为200,400,600,800,1 000 mg/L的溶液。取20 mL溶液,分别加入0.1 g MMIPs和MNIPs,用保鲜膜封口,298 K、150 r/min振荡3 h。静置,取上清液过0.45 μm薄膜,测定357 nm处吸光度。分别按式(1)、式(2)计算四环素吸附量和印迹因子^[12]。

$$Q = \frac{(C_0 - C_1) \times V \times 10^{-3}}{m}, \quad (1)$$

$$K = \frac{Q_M}{Q_N}, \quad (2)$$

式中:

C_0 ——四环素溶液的初始质量浓度,mg/L;

C_1 ——吸附后四环素溶液的质量浓度,mg/L;

V ——四环素溶液的体积,L;

m ——MMIPs或MNIPs的质量,g;

Q ——MMIPs或MNIPs的吸附量,mg/g;

K ——印迹因子;

Q_M ——MMIPs对TC的吸附量,mg/g;

Q_N ——MNIPs对TC的吸附量,mg/g。

(2) 选择性吸附:分别配制20 mL质量浓度为600 mg/L的四环素、土霉素、环丙沙星和磺胺嘧啶溶液各2份,加入0.1 g MMIPs,298 K、120 r/min振荡3 h,静置。取上清液过0.45 μm薄膜,分别测定357,270,272,254 nm处吸光度^[14-16],按式(1)计算MMIPs和MNIPs对不同物质的吸附量。

(3) 吸附动力学:称取0.1 g MMIPs,加入20 mL质量浓度分别为550,650,700,750 mg/L的四环素溶液,298 K、120 r/min下进行吸附,每隔30 min取上清液,过0.45 μm滤膜,测定吸光度,按式(3)计算 t 时刻的吸附量 Q_t 。采用准一级和准二级动力学模型进行拟合。同理,计算308,318 K下的 Q_t ^[17]。

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V \times 10^{-3}}{m}, \quad (3)$$

式中:

C_t —— t 时刻四环素的质量浓度,mg/L;

Q_t —— t 时刻四环素的吸附量,mg/g。

(4) 吸附热力学:精密称取0.1 g MMIPs,加入20 mL质量浓度分别为500,550,600,650,700,750,800 mg/L的四环素溶液。298 K、120 r/min吸附3 h,静置。取上清液过0.45 μm滤膜,测定吸光度,按式(4)计算平衡吸附量 Q_e 。采用Langmuir和Freundlich等温吸附模型进行拟合。同理,计算308,318 K下的 Q_e 。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V \times 10^{-3}}{m}, \quad (4)$$

式中:

C_e ——平衡后四环素的质量浓度, mg/L;

Q_e ——四环素平衡吸附量, mg/g。

(5) 重复利用性能: 准确移取 20.0 mL 质量浓度为 600 mg/L 的四环素溶液, 加入 0.1 g MMIPs。298 K、120 r/min 振荡 3 h, 静置。取上清液过 0.45 μ m 滤膜, 测定吸光度, 按式(5)计算四环素的去除率 γ 。用甲醇—乙酸混合溶液(体积比 9:1)洗脱 MMIPs, 重复吸附—洗脱 6 次。

$$\gamma = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%, \quad (5)$$

式中:

γ ——四环素的去除率, %。

1.2.6 材料表征 使用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)、傅里叶红外谱图(FTIR)、X射线衍射仪(XRD)、比表面及孔径分析仪(BET)等进行表征。

1.2.7 方法的加标试验 取鲤鱼, 剔除鱼骨头, 将鱼肉捣碎。称取 10 g 样品, 加入 1 mL 质量浓度分别为 10, 20, 40, 60 μ g/mL 的 TC 标准品溶液, 再加入 20 mL 甲醇作溶剂, 超声 30 min, 5 000 r/min 离心 10 min, 过滤, 加入 1 mg MMIPs, 振荡 3 h。富集完成后, 用甲醇—乙酸混合溶液洗脱。洗脱液于 N_2 流下干燥, 并溶解于 5 mL 甲醇中, 平行测定 3 次, 用于分光光度计检测。称取 10 g 样品, 不加标准品, 加入等体积溶剂作为对照。

1.3 数据处理

各试验均平行测定 3 次, 取平均值。用 Excel 2021、Origin 2022 软件进行数据分析处理、作图。

2 结果与分析

2.1 吸附性能

以四环素质量浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 得回

归方程为 $y = 0.044\ 14x + 0.002\ 07$, $R^2 = 0.999\ 4$ 。在 2.0~20.0 mg/L 质量浓度范围内, 四环素的质量浓度与吸光度有良好的线性关系。

由图 1(a)可知, 初始阶段, MMIPs 和 MNIPs 的吸附量增加较快, 随着四环素质量浓度的增加, 增速变缓, 逐渐达到吸附平衡, 在质量浓度为 800 mg/L 时达到最大值。当质量浓度为 600 mg/L 时, MMIPs 和 MNIPs 对四环素的吸附量分别为 108.18, 56.43 mg/g, 此时印迹因子最大, 为 1.92。相比之下, MMIPs 的吸附量远高于 MNIPs, 主要是因为 MMIPs 表面形成了四环素的印迹空腔, 而 MNIPs 主要靠表面的官能团进行吸附。王雅群等^[7]以 $Fe_3O_4@SiO_2$ 为载体制备了四环素分子印迹聚合材料, 对四环素的最大吸附量为 56.28 mg/g, 与之相比, 试验方法制备的表面分子印迹 MMIPs 的吸附量提高了近 2 倍。这主要是因为以活性炭为载体, 凭借其丰富的空隙结构及较大的比表面积, 为分子印迹聚合物提供了更多的结合位点, 便于其在表面聚集, 避免了聚合包埋过深、洗脱阻力大等缺点。

由图 1(b)可知, MMIPs 对四环素、土霉素、环丙沙星及磺胺嘧啶的吸附量分别为 106.37, 89.33, 7.63, 3.37 mg/g。MMIPs 对四环素和土霉素表现出很强的吸附能力, 主要是因为 MMIPs 内部形成了很多四环素的印迹空腔, 而四环素和土霉素结构相似, 都具有并苯四环类骨架结构, 可以被印迹位点识别, 从而被选择吸附; MMIPs 对环丙沙星和磺胺嘧啶的吸附量很低, 主要是因为这两类物质结构与四环素相差较大, 无法被有效识别。综上, MMIPs 对具有并苯四环类骨架结构的物质表现出很强的吸附选择性。

由图 1(c)可知, 298 K 下, 质量浓度为 600 mg/L 的四环素溶液中, MMIPs 对四环素的初始吸附量为 110.44 mg/g, 去除率为 46.02%; 经过 6 次吸附—解吸循环后, MMIPs 的吸附量下降到 76.46 mg/g, 为初始吸附量的 69.23%, 仍表现出较强的吸附能力。综上, MMIPs 具备良好的稳定性和较好的重复利用性。

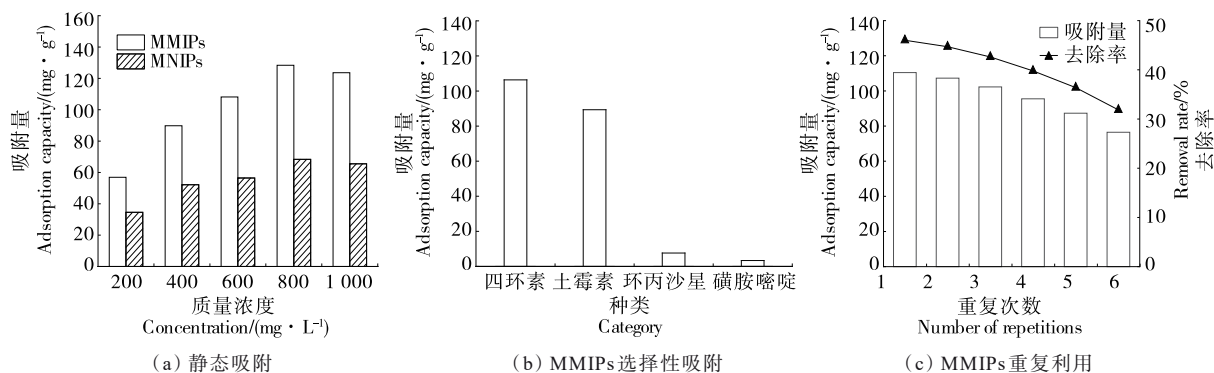


Figure 1 Adsorption performance for tetracycline

2.2 表征分析

2.2.1 SEM分析 由图2可知,1 000倍下LAC呈蜂窝状多孔结构,且孔隙分布不均匀;5 000倍下孔道表面光滑清晰。这些结构均可使LAC比表面积增大,为分子印迹材料提供更多的结合位点。MLAC在1 000倍下可以看到赋磁后的活性炭仍呈蜂窝状多孔结构;5 000倍下孔道表面有颗粒聚集,可能是赋磁后的铁氧化物附着在孔道表面。MMIPs在1 000倍下能够看到活性炭的表面被物质

包裹,孔道减少,出现团聚现象;放大10 000倍后,样品表面粗糙结构疏松,说明经过溶胶-凝胶反应,内部形成网状空隙结构,模板分子(TC)印迹在样品表面经过洗脱留下印迹位点,起到了致孔作用^[18]。MNIPs在1 000倍下可以看到表面也有物质包裹,孔道减少,出现团聚现象;放大10 000倍后,样品也形成了网状结构,但是与MMIPs相比,因其未添加模板分子(TC),表面更加稠密,不存在TC的印迹位点。

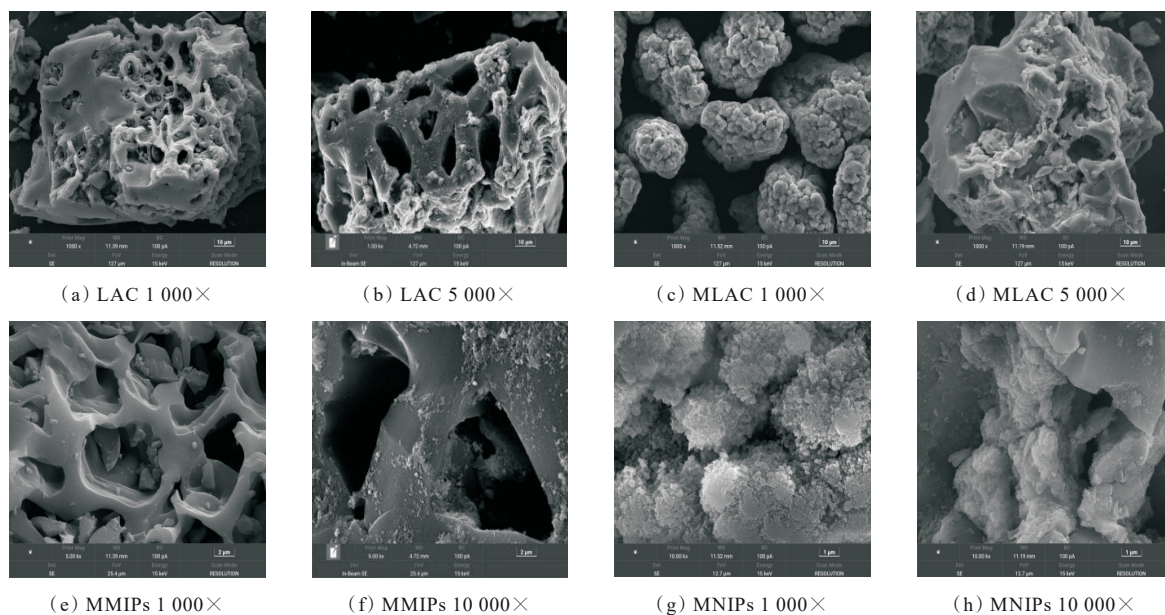


图2 SEM图

Figure 2 SEM images

2.2.2 EDS分析 由图3可知,LAC的EDS谱峰主要有C、O元素;MLAC的EDS谱峰主要有Fe、C、O元素;MLAC中Fe元素含量明显增加,说明赋磁成功。MMIPs和MNIPs的谱峰中N、Si元素含量明显增加,说明APTES和TEOS成功聚合在活性炭表面。

2.2.3 BET分析 孔径0~2 nm的为微孔,2~50 nm的为介孔,>50 nm的为大孔。由图4~图5可知,LAC的N₂吸附等温线在相对压力较高区域存在明显的回滞环,吸附线和脱附线分离,形状较为对称,符合H3型回滞环,存在微孔、介孔和大孔^[19]。LAC的孔径分布曲线在1.4 nm处有1个峰,存在大量微孔结构;孔径>1.4 nm时曲线开始下降,在29 nm后逐渐趋于平缓,说明介孔主要集中在2~29 nm。根据BET的分析结果,LAC的比表面积为876.23 m²/g,总孔体积为0.56 cm³/g,平均孔径为2.58 nm。

MLAC的N₂吸附等温线形状符合H4型回滞环,在中间区吸附量增加缓慢,较高相对压力区有明显的吸附-脱附分离。MLAC的孔径分布曲线在2.8,3.6,6.3 nm处各有1个峰,说明MLAC有大量介孔存在,孔径>6.3 nm

曲线开始下降,30 nm后逐渐趋于平缓,说明介孔主要分布在2~30 nm。MLAC的比表面积为743.49 m²/g,总孔体积为0.35 cm³/g,平均孔径为3.11 nm。与LAC相比,MLAC比表面积下降,总孔体积减少,平均孔径增大,可能是铁氧化物聚沉时堵塞了一部分小孔。

MMIPs的N₂吸附等温线在相对压力较高区域有回滞环,形状符合H3型回滞环,吸附和脱附曲线在较高压力下分离明显。MMIPs的孔径分布曲线在1.4 nm处有1个峰,说明MMIPs含有大量的微孔;孔径>1.4 nm曲线开始下降,孔的数量逐渐降低,在30 nm之后逐渐平缓,说明介孔主要集中在2~30 nm。MMIPs的比表面积为112.13 m²/g,总孔体积为0.20 cm³/g,平均孔径为1.44 nm。与LAC和MLAC相比,MMIPs的比表面积、总孔体积和平均孔径数值均下降明显,主要是因为载体表面及孔道形成了网状聚合结构,减少了孔道数量。

MNIPs的N₂吸附等温线形状符合H3型回滞环,吸附和脱附曲线在较高压力下分离明显。MNIPs的孔径分布曲线在1.4 nm处有1个峰,说明MNIPs含有微孔;在

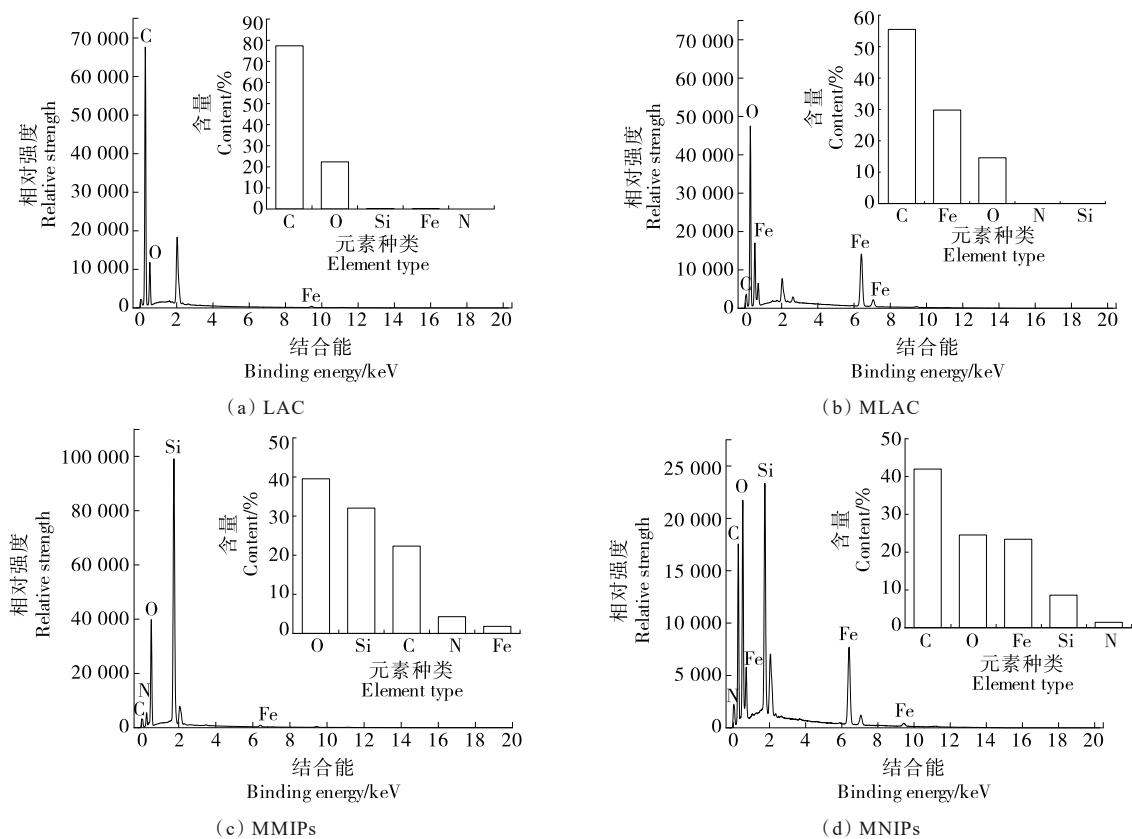
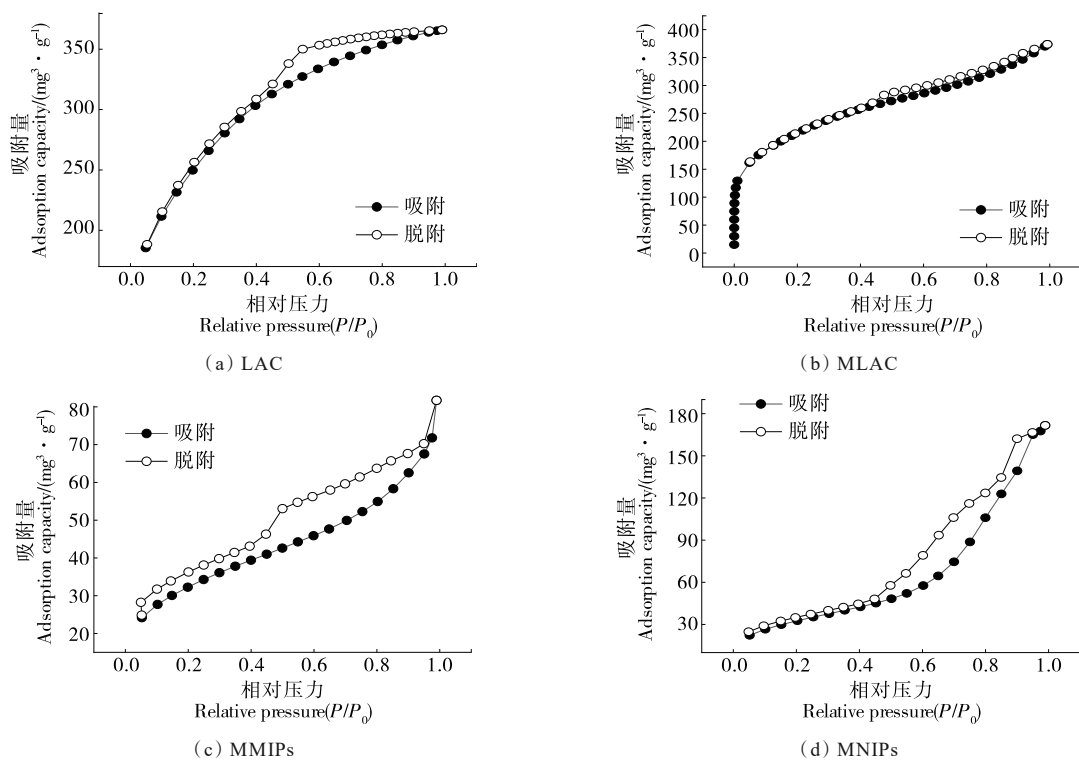


图 3 EDS 图

Figure 3 EDS images

图 4 N_2 吸附—解吸等温线Figure 4 Adsorption desorption isotherm of N_2

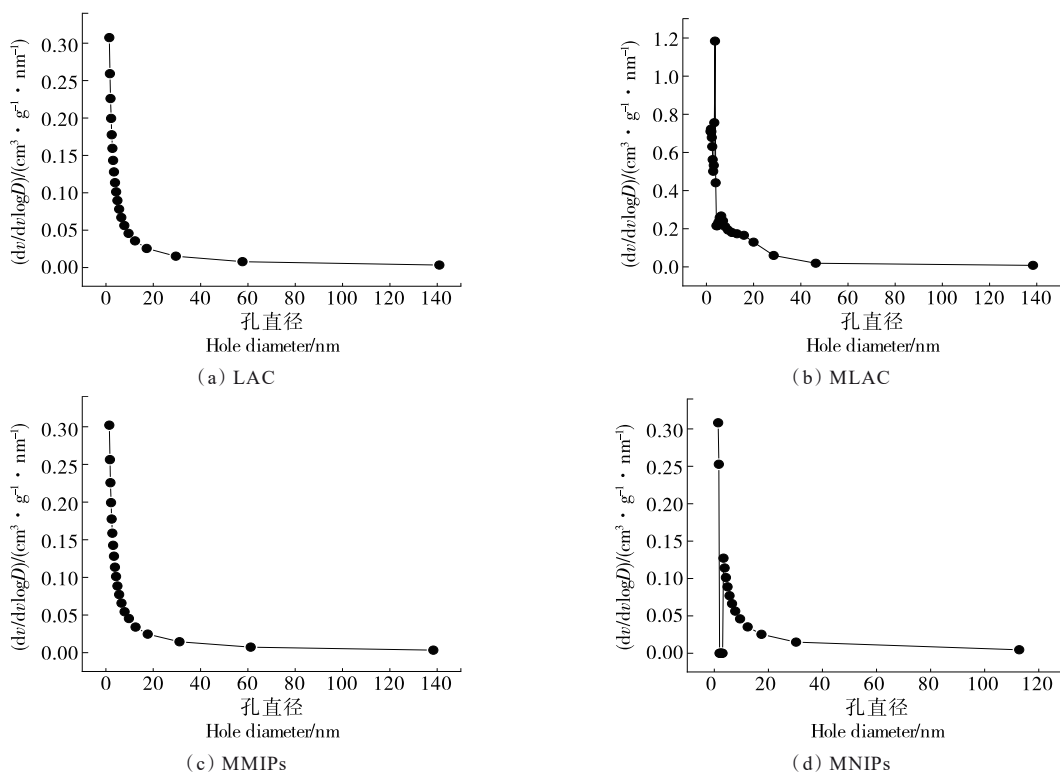


图5 孔径分布

Figure 5 Distribution of pore sizes

3.4 nm 处有 1 个峰,孔径>3.4 nm 后曲线开始下降,孔的数量逐渐降低,在 31 nm 后逐渐平缓,说明 MNIPs 有大量介孔存在,主要分布在 3.4~31 nm。MNIPs 的比表面积为 162.28 m²/g,总孔体积为 0.27 cm³/g,平均孔径为 1.78 nm,数值与 MMIPs 的相近,主要是因为载体表面及孔道形成了网状聚合结构,减少了孔道数量。

2.2.4 FTIR 表征分析 由图 6 可知,497 cm⁻¹ 处为 Fe—O 键振动吸收峰,MLAC、MMIPs 和 MNIPs 3 种材料红外光谱中均存在此吸收峰,说明铁氧化物附着成功;1 060 cm⁻¹ 处为 Si—O 键的伸缩振动峰^[20],表明在 MMIPs 和 MNIPs 内部形成 Si—O—Si 网状结构,APTES 成功接枝在活性炭表面;1 350~1 600 cm⁻¹ 处吸收峰为二乙烯基苯的苯环 C=C 骨架振动^[21];MMIPs 和 MNIPs 的红外光谱曲线在特征峰位置和强度上无显著差异。

2.2.5 磁分离效果 由图 7 可知,在 10°~80° 范围内,MLAC、MMIPs 和 MNIPs 3 种材料中检测到 6 种衍射峰,2θ 分别为 30.32°,35.56°,43.30°,53.58°,57.34°,62.78°,与 Fe₃O₄ 的特征峰(JCPDS 19-0629)基本吻合^[22],证明材料赋磁成功。由于 MMIPs 和 MNIPs 被分子印迹层包裹,MNIPs 和 MMIPs 的峰宽略有增加,强度下降,在 20°~30° 处有一个非晶散射峰,半峰宽较大,说明两者为非晶型结构,属于聚合物基质^[23]。

磁分离前后,在外加磁场作用下,MMIPs 迅速分离,

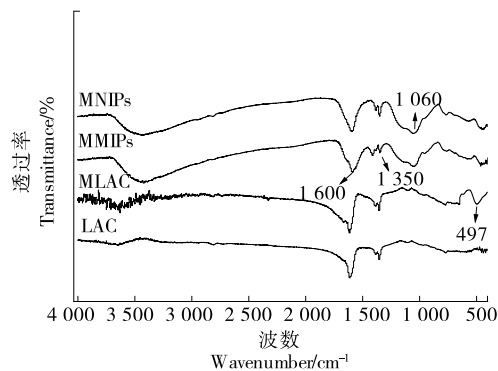


图6 FTIR 光谱图

Figure 6 FTIR spectrogram

也证明其具有良好的磁性,达到回收的要求和目的。

2.3 吸附动力学

2.3.1 吸附动力学曲线 由图 8 可知,随着时间的增加,MMIPs 对 TC 的吸附量逐渐增大,在 120 min 时基本达到吸附平衡。此外,随四环素初始质量浓度的增加,平衡时的吸附量增大,主要是因为质量浓度越大,内驱力越大,足以克服液相到固相扩散的阻力。

2.3.2 吸附动力学模型 将试验结果代入一级动力学方程[式(6)],以 $\ln(Q_e - Q_t)$ 对 t 进行拟合;二级动力学方程见式(7),以 t/Q_t 对 t 进行拟合^[24]。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t, \quad (6)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}, \quad (7)$$

式中:

K_1 ——一级动力学常数;

K_2 ——二级动力学常数。

由图 9 和表 1 可知,MMIPs 对四环素的一级动力学和二级动力学的 R^2 均 >0.98 ;但测量的 Q_e 与一级动力学拟合的结果相近,与二级动力学拟合的结果相差较大,且二级动力学的 R^2 小于一级动力学的,说明吸附过程更符合

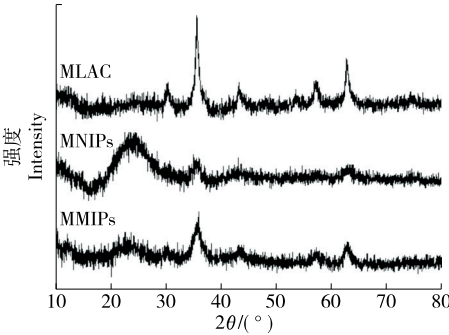


图 7 XRD 图

Figure 7 XRD image

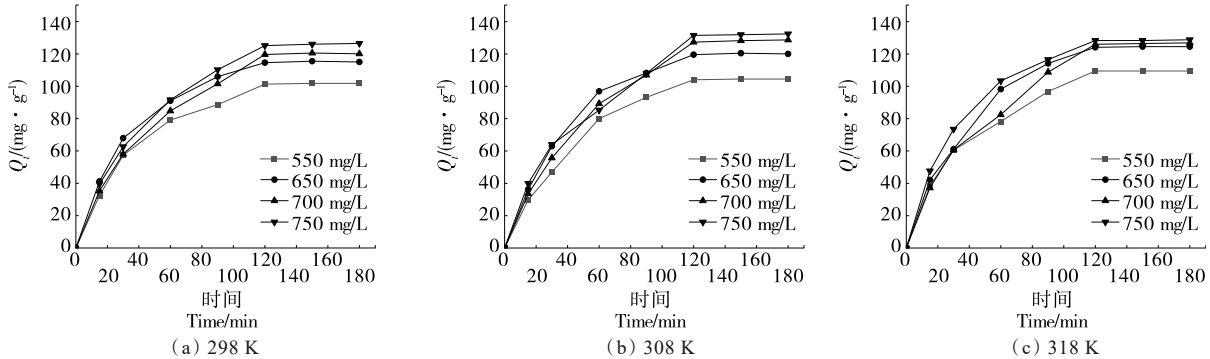


图 8 MMIPs 的吸附动力学曲线

Figure 8 Adsorption kinetics curve of MMIPs

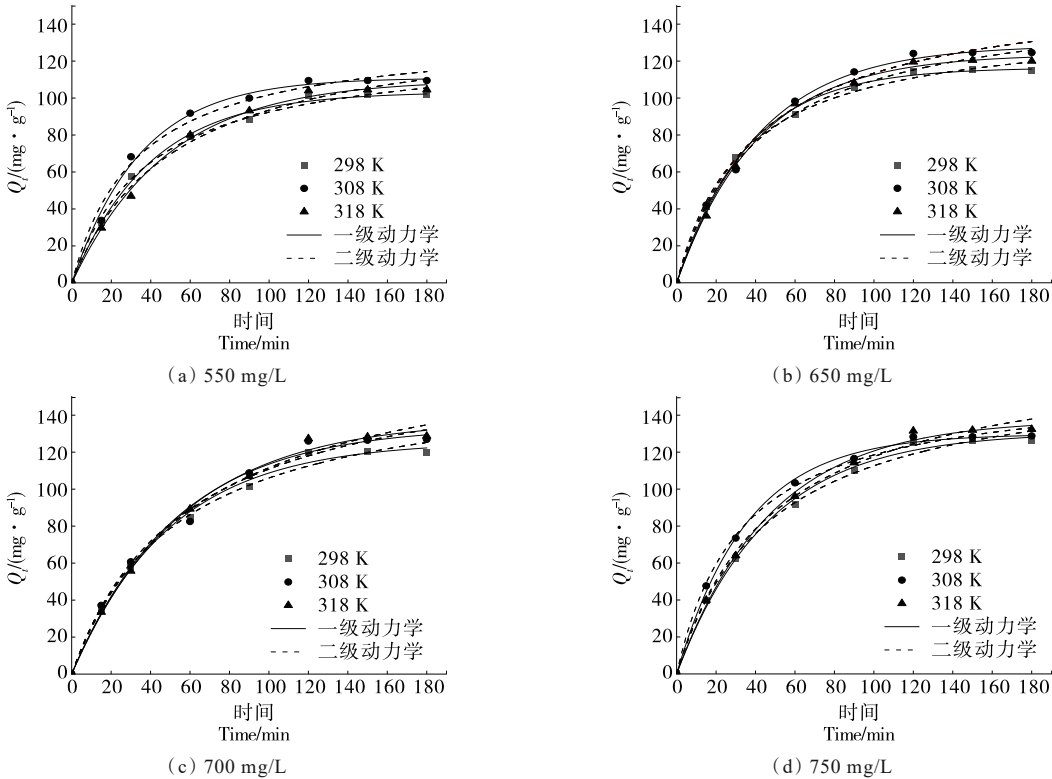


图 9 吸附动力学模型

Figure 9 Adsorption kinetics model

表1 吸附动力学模型拟合结果
Table 1 Fitting results of adsorption kinetics model

T/K	$C_0/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	拟一级动力学			拟二级动力学			测量 $Q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
		预测 $Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_1	R^2	预测 $Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_2	R^2	
298	550	103.30	0.025 2	0.996 5	127.96	5.44×10^4	0.995 1	103.58
	650	116.43	0.027 9	0.998 0	141.50	8.55×10^4	0.996 0	116.85
	700	125.71	0.020 0	0.995 4	161.89	8.05×10^4	0.994 3	121.90
	750	130.75	0.021 6	0.996 6	166.09	9.65×10^4	0.995 6	129.22
308	550	110.92	0.028 7	0.995 3	135.15	7.52×10^4	0.987 7	111.74
	650	128.58	0.018 8	0.996 9	160.93	9.96×10^4	0.991 6	125.91
	700	133.90	0.017 8	0.991 4	173.95	9.24×10^4	0.990 9	128.70
	750	129.80	0.027 9	0.997 9	157.63	1.19×10^5	0.996 7	129.66
318	550	109.88	0.020 7	0.996 7	141.91	5.51×10^4	0.989 9	105.85
	650	123.68	0.024 2	0.998 5	154.97	8.98×10^4	0.992 0	121.38
	700	137.42	0.017 7	0.996 5	182.08	9.55×10^4	0.993 3	129.15
	750	137.59	0.020 9	0.997 1	176.00	1.10×10^5	0.995 0	133.74

一级动力学吸附模型,该吸附以物理吸附为主^[22]。相固体表面的单分子层吸附,表观常数 n 均 >1 ,说明吸附非常紧密。

2.4 吸附热力学

2.4.1 等温吸附模型 将试验结果代入 Langmuir 方程 [式(8)],以 C_e/Q_e 对 C_e 进行拟合;Freundlich 方程见式(9),以 $\ln Q_e$ 对 C_e 进行拟合^[25]。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m k_L}, \tag{8}$$

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{\ln C_e}{n}, \tag{9}$$

式中:

Q_m ——最大吸附量,mg/g;

k_L ——结合常数;

k_F ——Freundlich 系数;

n ——表观常数。

由图 10、表 2 和表 3 可知,Langmuir 方程和 Freundlich 方程两种模型的 R^2 均 >0.98 ,且 Langmuir 模型的更大,因此吸附模型更符合 Langmuir 吸附模型,吸附是发生在均

表2 Langmuir 方程拟合结果
Table 2 Fitting results of Langmuir equation

T/K	回归方程	K_L	$Q_m/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
298	$C_e/Q_e=0.004\ 9C_e+1.264\ 3$	0.003 9	202.8	0.987 0
308	$C_e/Q_e=0.005\ 7C_e+2.873\ 6$	0.002 0	174.0	0.985 7
318	$C_e/Q_e=0.005\ 7C_e+5.224\ 7$	0.001 1	174.0	0.996 9

表3 Freundlich 方程拟合结果
Table 3 Fitting results of Freundlich equation

T/K	回归方程	K_F	n	R^2
298	$\ln Q_e=0.425\ 2\ln C_e+2.270\ 0$	9.68	2.352	0.995 8
308	$\ln Q_e=0.420\ 7\ln C_e+2.348\ 5$	10.47	2.377	0.980 0
318	$\ln Q_e=0.403\ 4\ln C_e+2.434\ 5$	11.41	2.479	0.992 4

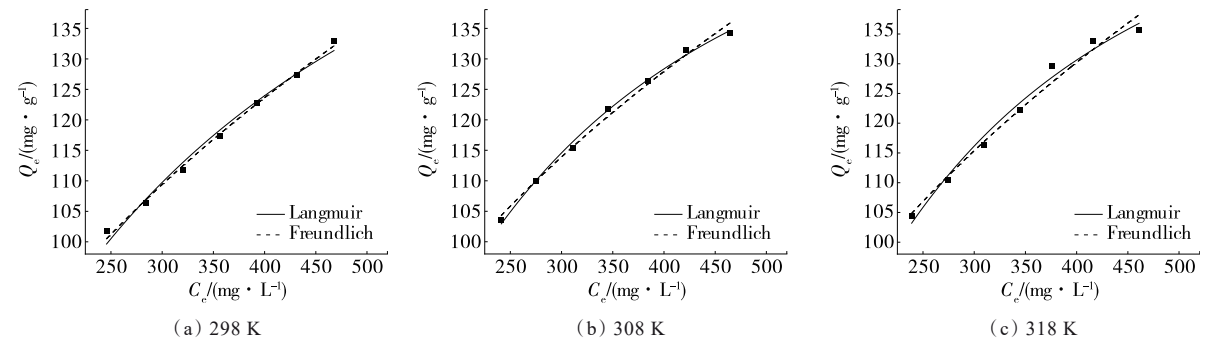


图10 热力学吸附模型
Figure 10 Adsorption model Thermodynamic

2.4.2 吸附热力学参数 将试验结果代入 Clapeyron-Clausius 方程[式(10)],以 $\ln C_e$ 对 $1/T$ 进行线性拟合,求得吸附焓变 ΔH ;由 Gibbs 方程[式(11)]结合表观常数 n 计算吉布斯自由能变 ΔG ;由 Gibbs-Helmholtz 方程[式(12)]计算吸附熵变 ΔS ^[26]。

$$\ln C_e = -\ln k_0 + \frac{\Delta H}{RT}, \tag{10}$$

$$\Delta G = -nRT, \tag{11}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}, \tag{12}$$

式中:

ΔH ——焓变,kJ/mol;
 ΔG ——吉布斯自由能变,kJ/mol;
 ΔS ——熵变,(J·K)/mol;
 R ——常数,8.134 (J·K)/mol。

由表 4 可知, $\Delta H>0$,说明 MMIPs 对四环素的吸附为吸热过程,高温有利于吸附,且 ΔH 数值基本 <6 kJ/mol,说明吸附过程受物理吸附控制,当 $\Delta H<40$ kJ/mol 时,吸附过程主要受物理吸附控制^[27]; $\Delta S>0$,对四环素的吸附是熵增加过程,主要是因为四环素被溶剂分子包裹,被吸附时有序溶剂层解体,溶剂分子自由度增加; $\Delta G<0$,吸附过程为自发吸附过程。

表 4 吸附热力学参数
Table 4 Parameters of adsorption thermodynamics

T/K	$\Delta G/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$						
		500 mg/L	550 mg/L	600 mg/L	650 mg/L	700 mg/L	750 mg/L	800 mg/L
298	-5.83							
308	-6.09	1.11	1.45	1.57	1.54	1.62	1.48	5.76
318	-6.55							

T/K	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1})$						
	500 mg/L	550 mg/L	600 mg/L	650 mg/L	700 mg/L	750 mg/L	800 mg/L
298	23.3	24.4	24.8	24.7	25.0	24.5	21.5
308	23.4	24.5	24.9	24.8	25.0	24.6	21.6
318	24.1	25.2	25.5	25.4	25.7	25.2	22.4

2.5 加标回收率

由表 5 可知,采用表面分子印迹选择性富集萃取一分光光度法检测鱼肉加标样品,当加标质量浓度为 10~60 $\mu\text{g/mL}$ 时,回收率可达到 81.87%~91.13%,RSD 为 2.55%~3.16%,说明该 MMIPs 材料对鱼肉中 TC 的选择性富集可行,检测方法适用于对鱼肉中残留 TC 的微量检测。

表 5 鱼肉中 TC 的加标回收率及相对标准偏差
Table 5 Spiked recoveries and relative standard deviation of TC in fish meat

加标质量浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	检测质量浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %
10	8.187	81.87	2.93
20	17.342	86.71	3.16
40	35.568	88.92	2.77
60	54.678	91.13	2.55

2.6 实际样品测定

利用试验建立的选择性富集—检测方法对 2 种鲤鱼进行分析,结果发现,基地中鲤鱼的 TC 含量为 217.65 $\mu\text{g/kg}$,

超过 GB 31650—2019 中规定的 100 $\mu\text{g/kg}$ 的标准,可能是因为试验基地在养殖时,间断性使用了 TC 作为杀菌剂,导致药物在鱼体内残留;而在超市购买的鲤鱼中未检出 TC 残留,说明随着市场相关部门监管力度的加大,抗生素残留问题有显著改善。

3 结论

以荷花玉兰籽为原料,质量分数 60% 的磷酸溶液为活化剂,制备了活性炭,对活性炭进行赋磁制备了磁性活性炭。以磁性活性炭为载体,四环素为模板分子,加入 3-氨丙基三乙氧基硅烷、正硅酸乙酯,制备了磁性表面分子印迹聚合物。静态吸附中,在 298 K,质量浓度为 600 mg/L 时,印迹因子最大,磁性表面分子印迹聚合物对四环素的吸附量为 108.18 mg/g。重复利用 6 次后,磁性表面分子印迹聚合物的吸附量为 76.46 mg/g,仍能达到初始吸附量的 69.23%,具有良好稳定性;与非印迹聚合物相比,磁性表面分子印迹聚合物对四环素及土霉素这种并苯四环类结构具有很强的吸附选择性。此外,磁性表面分子印迹聚合物对鱼肉中四环素具有很强的选择富集能力,后续可研究其与 HPLC、荧光光度计、电化学等检测设备联用,更加精准地检测环境、食品、中药材等中的抗生素残留。

参考文献

- [1] 刘子雄, 谢国丹, 谭贵良, 等. DES-UPLC-MS/MS法测定水产品中4种四环素药物残留[J]. 食品与机械, 2022, 38(2): 40-45.
Liu Z X, Xie G D, Tan G L, et al. Rapid determination of drug residues of four kinds of tetracyclines using DES-UPLC-MS/MS in aquatic products[J]. Food & Machinery, 2022, 38(2): 40-45.
- [2] 李希冉, 郭梦晗, 李欣怡, 等. 水环境四环素类抗生素降解技术研究进展[J]. 化学工程师, 2024, 38(5): 69-72, 102.
Li X R, Guo M H, Li X Y, et al. Research progress on degradation technology of tetracycline antibiotics in water[J]. Chemical Engineer, 2024, 38(5): 69-72, 102.
- [3] 王晨宇, 李肖然, 全珂, 等. 纳米材料修饰电化学传感器检测四环素的研究进展[J]. 食品与机械, 2024, 40(11): 200-210.
Wang C Y, Li X R, Quan K, et al. Study on the detection of tetracycline by electrochemical sensors modified with nanomaterials[J]. Food & Machinery, 2024, 40(11): 200-210.
- [4] 韩颜蓉, 陈彦荣, 王晨宇, 等. 分子印迹电化学传感器在兽药残留检测中的应用进展[J]. 食品与机械, 2025, 41(7): 207-218.
Han Y R, Chen Y R, Wang C Y, et al. Progress in the application of molecularly imprinted electrochemical sensors in the detection of veterinary drug residues[J]. Food & Machinery, 2025, 41(7): 207-218.
- [5] Chen S J, Fu J X, Li Z W, et al. Preparation and application of magnetic molecular imprinted polymers for extraction of cephalexin from pork and milk samples[J]. Journal of Chromatography A, 2019, 1 602: 124-134.
- [6] 兰雄, 刘钦, 周新涛, 等. 吸附法脱除废水中四环素的研究进展[J]. 过程工程学报, 2022, 22(8): 989-1 000.
Lan X, Liu Q, Zhou X T, et al. Research progress of adsorption method to remove tetracycline from wastewater[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2022, 22(8): 989-1 000.
- [7] 王雅群, 潘道东. 磁性分子印迹固相萃取食品中的四环素类抗生素残留[J]. 食品工业科技, 2015, 36(18): 53-58.
Wang Y Q, Pan D D. Magnetic molecularly imprinted nanocomposites combined with solid phase extraction detect tetracycline antibiotic residues[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(18): 53-58.
- [8] 商健, 马林智, 雷超, 等. 类红细胞状表面分子印迹聚合物的制备及其用于牛奶中四环素的选择性富集[J]. 色谱, 2024, 42(12): 1 117-1 125.
Shang J, Ma L Z, Lei C, et al. Preparation of a red-blood-cell-like surface molecularly imprinted polymer and its application to the selective enrichment of tetracycline in milk[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(12): 1 117-1 125.
- [9] 苏立强, 滕跃, 王媛媛, 等. 磁性壳聚糖表面印迹四环素材料的制备及其吸附性能研究[J]. 分析试验室, 2017, 36(9): 1 071-1 075.
Su L Q, Teng Y, Wang Y Y, et al. Study on preparation and adsorption properties of magnetic-chitosan surface imprinted tetracycline[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(9): 1 071-1 075.
- [10] 姚志翔, 张安龙, 黄思粤, 等. 氮硫共掺杂生物炭活化过碳酸钠降解盐酸四环素的研究[J]. 应用化工, 2024, 53(11): 2 616-2 621, 2 628.
Yao Z X, Zhang A L, Huang S Y, et al. Degradation of tetracycline hydrochloride by sodium percarbonate activated by nitrogen and sulfur co-doped biochar[J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(11): 2 616-2 621, 2 628.
- [11] Feng Z Q, Chen H L, Li H Q, et al. Preparation, characterization, and application of magnetic activated carbon for treatment of biologically treated papermaking wastewater[J]. Science of the Total Environment, 2020, 713: 136423.
- [12] 张莉, 汪鑫, 范维刚, 等. 溶胶凝胶法制备布洛芬表面分子印迹聚合物及其性能研究[J]. 日用化学工业, 2022, 52(5): 493-498.
Zhang L, Wang X, Fan W G, et al. Preparation of surface molecularly imprinted polymers with ibuprofen template by sol-gel method and their properties[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2022, 52(5): 493-498.
- [13] 韩宇, 王雨, 李耀磊, 等. 龙胆苦苷磁性分子印迹聚合物的制备[J]. 世界中医药, 2024, 19(13): 1 916-1 922.
Han Y, Wang Y, Li Y Y, et al. Preparation of magnetic molecularly imprinted polymers of gentianoside[J]. World Chinese Medicine, 2024, 19(13): 1 916-1 922.
- [14] 崔诗瑶, 李婧, 苏玉红. 蔬菜中四环素和土霉素含量测定的快速前处理方法[J]. 应用化工, 2019, 48(8): 2 005-2 007, 2 015.
Cui S Y, Li J, Su Y H. Rapid pretreatment method for determination of tetracycline and oxytetracycline in vegetables[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(8): 2 005-2 007, 2 015.
- [15] 高雪, 韩兴威, 孙杰, 等. 镁铁水滑石修饰3D石墨烯吸附丙沙星研究[J]. 功能材料, 2025, 56(4): 4 024-4 031, 4 057.
Gao X, Han X W, Sun J, et al. Adsorption behavior of (Mg-Fe) LDHs decorated rGO towards ciprofloxacin[J]. Journal of Functional Materials, 2025, 56(4): 4 024-4 031, 4 057.
- [16] 贺艳, 王晶, 赵曼, 等. 可降解微塑料对磺胺嘧啶的吸附行为研究[J]. 环境科学与技术, 2024, 47(2): 17-26.
He Y, Wang J, Zhao M, et al. Study on adsorption behaviors of sulfadiazine on degradable microplastics[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 47(2): 17-26.
- [17] 叶润, 张景怡, 胡佳雪, 等. 磁性棕榈叶柄活性炭的制备及其对土霉素的吸附性能分析[J]. 化学研究与应用, 2025, 37(9): 2 751-2 759.
Ye R, Zhang J Y, Hu J X, et al. Preparation of magnetic palm stem activated carbon and analysis of its adsorption performance for oxytetracycline[J]. Chemical Research and Application, 2025, 37(9): 2 751-2 759.

- [18] 张磊, 周文静, 龚雪云, 等. 溶胶—凝胶法制备的罗丹明 B/二氧化钛分子印迹聚合物的结构与吸附性能[J]. 化学研究, 2014, 25(5): 504-508.
- Zhang L, Zhou W J, Gong X Y, et al. Structure and adsorption performance of Rhodamine B/titanium dioxide molecularly imprinted polymers prepared by sol-gel method[J]. Chemical Research, 2014, 25(5): 504-508.
- [19] 刘总堂, 孙玉凤, 费正皓, 等. 氢氧化钾改性玉米秸秆生物炭对水中土霉素的吸附特性及机制[J]. 环境科学, 2024, 45(1): 594-605.
- Liu Z T, Sun Y F, Fei Z H, et al. Adsorption performance and mechanism of oxytetracycline in water by KOH modified biochar derived from corn straw[J]. Environmental Science, 2024, 45(1): 594-605.
- [20] 彭飞. 核壳型磁性分子印迹聚合物的制备表征及其对两种抗生素的吸附性能研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆师范大学, 2022: 41.
- Peng F. Preparation characterization of core shell magnetic molecularly imprinted polymers and their adsorption properties toward two antibiotics[D]. Urumqi: Xinjiang Normal University, 2022: 41.
- [21] 马珍珍, 何金兴, 赵涛, 等. 基于皮克林乳液聚合四环素磁性分子印迹—生物炭微球的研制[J]. 食品与机械, 2020, 36(5): 70-75, 94.
- Ma Z Z, He J X, Zhao T, et al. Study on the preparation of tetracycline magnetic molecularly imprinted biochar microspheres based on Pickering emulsion polymerization[J]. Food & Machinery, 2020, 36(5): 70-75, 94.
- [22] 双梦, 张冰冰, 王玲, 等. 磁性艾茎活性炭的制备及吸附亚甲基蓝的研究[J]. 化学研究与应用, 2024, 36(6): 1 389-1 394.
- Shuang M, Zhang B B, Wang L, et al. Preparation of magnetic artemisia stem activated carbon and study of adsorption for Methylene Blue[J]. Chemical Research and Application, 2024, 36(6): 1 389-1 394.
- [23] 郭峰, 赵秋瑞, 耿春辉, 等. 基于表面印迹技术的双酚 A 磁性分子印迹聚合物的制备、表征及应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(11): 195-203.
- Guo F, Zhao Q R, Geng C H, et al. Preparation, characterization and application of bisphenol A magnetic molecularly imprinted polymer based on surface imprinting technology[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(11): 195-203.
- [24] Pan B C, Xiong Y, Li A M, et al. Adsorption of aromatic acids on an aminated hypercrosslinked macroporous polymer[J]. Reactive and Functional Polymers, 2002, 53(2/3): 63-72.
- [25] 柳富杰, 黄释慧, 潘莉莉. 纳米碳酸钙表面改性沸石对模拟蔗汁中酚酸的吸附性能[J]. 食品与机械, 2024, 40 (1): 33-39.
- Liu F J, Huang S H, Pan L L. Study on the adsorption properties of nano-calcium carbonate surface modified zeolite to phenolic acid in simulated cane juice[J]. Food & Machinery, 2024, 40(1): 33-39.
- [26] Zou S P, Liu M, Wang Q L, et al. Preparative separation of echinocandin B from *Aspergillus nidulans* broth using macroporous resin adsorption chromatography[J]. Journal of Chromatography B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 2015, 978/979: 111-117.
- [27] 谭佳琪, 孙旗, 刘春成, 等. 大孔树脂吸附树莓花色苷的吸附性能[J]. 食品科技, 2018, 43(9): 302-309.
- Tan J Q, Sun Q, Liu C C, et al. Adsorption properties of macroporous resin for adsorption of anthocyanins from raspberry[J]. Food Science and Technology, 2018, 43(9): 302-309.