

引用本文: 范兴雅, 苏江尚, 梁昊彬, 童华叶, 李昊峰, 吕道飞, 柳泽伟, 彭俊洁, 许锋, 王勋, 颜健, 陈忻. 铝基MOFs材料的制备及其对牡蛎肽腥味脱除性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(5): 390-398.

Citation: FAN Xing-ya, SU Jiang-shang, LIANG Hao-bin, TONG Hua-ye, LI Jiong-feng, LYU Dao-fei, LIU Ze-wei, PENG Jun-jie, XU Feng, WANG Xun, YAN Jian, CHEN Xin. Synthesis of Al-Based MOFs and Its Efficacy in Eliminating Fishy Odor from Oyster-Derived Peptides [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(5): 390-398.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2025)05-0390-09

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025050390

## 铝基MOFs材料的制备及其对牡蛎肽腥味脱除性能研究\*

范兴雅, 苏江尚, 梁昊彬, 童华叶, 李昊峰, 吕道飞\*\*, 柳泽伟, 彭俊洁, 许锋, 王勋\*\*, 颜健, 陈忻

(佛山大学环境与化工学院, 佛山 528000)

**摘要:** 牡蛎是我国南方主要养殖贝类, 营养丰富、药用价值高, 其所含的牡蛎肽具有抵抗机体氧化、延缓衰老等作用, 但牡蛎浓郁的腥味阻碍了其在化妆品、食品中的应用。文章采用基于铝基金属有机框架(MOFs)材料的吸附脱腥技术, 以间苯二甲酸和十八水硫酸铝为原料制备了CAU-10-H材料, 通过粉末X射线衍射(PXRD)、孔隙结构表征、热重分析等手段研究其结构性质, 运用气相色谱-质谱联用(GC-MS)、吸附等温线测试等方法对比其与商用活性炭对牡蛎肽中腥味物质的脱除效果。经CAU-10-H材料吸附处理后, 牡蛎肽中的主要腥味物质苯乙烯、5-氨基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺等被完全脱除。在298 K、0.09 kPa条件下, CAU-10-H和活性炭对典型恶臭蒸汽苯乙烯的吸附量分别为129 mg/g和69 mg/g, 表明相较于活性炭, CAU-10-H对苯乙烯的吸附性能更好。

**关键词:** CAU-10-H, 活性炭, 苯乙烯, 气相色谱-质谱联用

**中图分类号:** TQ0 **文献标志码:** A

### 1 前言

牡蛎(*Ostrea*)是我国首批药食同源资源之一, 富含蛋白质(45%~47%)、牛磺酸(50.6 mg/g)、不饱和脂肪酸及硒、锌等微量元素, 具有抗癌、抗菌、抗氧化、抗血栓等特性, 也可用于辅助治疗慢性胃病<sup>[1-5]</sup>。然而, 牡蛎具有极强的腥味, 这极大地限制了其在食品、化妆品等领域的应用<sup>[6]</sup>。牡蛎腥味是多种因素共同作用的结果, 一般由多种挥发性气味物质相互作用产生: 首先, 养殖环境中存在的部分醇、醛、酮等物质会产生腥味; 其次, 牡蛎机体内的脂肪氧化、酶促等反应生成的产物也具有一定的腥味<sup>[7-8]</sup>。

目前, 牡蛎等水产品中腥味物质的脱除, 主要采用化学法、生物法和物理法等方法。

Zhang等<sup>[9]</sup>研究了臭氧水洗涤和臭氧气浮这两种化学脱腥法对鲮鱼鱼肉中土腥素的脱除效果。结果表明, 经5~20 min处理后, 两种方法对土腥素的去除率分别为42.09%~54.28%和42.78%~69.19%。然而, 化学脱腥法可能导致水产品中的蛋白质变性, 同时一些有害的化学物质容易残留在样品中。Xu等<sup>[10]</sup>采用酿酒酵母进行微生物发酵, 以脱除海藻内的3,5-辛二烯-2-酮、1-辛烯-3-醇、(E)-2-壬烯醛等腥味物质。结果表明, 通过这种生物脱腥法处理后, 腥味物质3,5-辛二烯-2-酮可转化为无腥味的6-辛二烯-2-酮, 海藻的鱼腥味明显降低。尽管部分生物脱腥法取得了较好的脱腥效果, 但其发酵过程难以控制, 且容易产生新的异味物质。

物理脱腥法因其操作简单、安全性高、无化学试剂残留、不破坏活性物质结构等优点,

\* 收稿日期: 2025-05-27

基金项目: 2024年广东省海洋经济发展专项资助(项目号GDNRC[2024]49)。

作者简介: 范兴雅(2002—), 硕士研究生。

\*\*通信作者: 吕道飞, E-mail: lvdaofei@163.com; 王勋, E-mail: cexunwang@fosu.edu.cn.

被认为是一种极具潜力的脱腥技术<sup>[11]</sup>。吸附脱腥法是一种高效的物理脱腥法,其利用吸附剂的孔道结构对腥味物质进行吸附脱除。吸附剂是决定吸附脱腥效率的关键因素,常见的吸附剂有活性炭、分子筛和大孔树脂等<sup>[12-13]</sup>。Chen等<sup>[14]</sup>使用柱状和颗粒状活性炭对牡蛎水解物进行脱腥处理,结果显示,处理120~180 min后,典型腥味物质三甲胺的去除率可达70%。然而,目前已报道的活性炭、分子筛等吸附剂普遍存在对腥味物质吸附容量低、吸附选择性差的问题。金属有机框架(MOFs)材料由金属离子或金属簇与桥连的有机配体相互连接而形成,具有大比表面积、高孔隙率、孔径可调控以及多功能活性位点等优异特性<sup>[15-17]</sup>,在吸附分离领域具有良好的应用潜力,尤其适用于腥味物质的高效脱除。本研究合成了一种铝基MOFs材料CAU-10-H,将其用于脱除牡蛎中的腥味物质,并与商用活性炭进行对比。结果表明,CAU-10-H是一种极具应用潜力的脱腥吸附剂。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

仪器:台式高速离心机(TG16-WS,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司),超声波清洗机(JP-040S,深圳市洁盟清洗设备有限公司),电热鼓风干燥箱(DHG-9070A,上海一恒科学仪器有限公司),比表面及孔径分析仪(3H-2000PS1,贝士德仪器科技有限公司),多站重量法气体蒸气吸附仪(BSD-VVS,贝尔德仪器科技有限公司),热重分析仪(TGA 550,美国TA仪器公司),气相色谱-质谱仪(G3540A,安捷伦科技有限公司),多头磁力搅拌器(HJ-6,江苏金怡仪器科技有限公司),高精度电子天平(BSA224S-CW,赛多利斯公司),X射线衍射仪(Miniflex600,日本Rigaku有限公司),氨基酸分析仪(Biochrom30+,英国Biochrom公司)。

试剂:十八水硫酸铝(分析纯,纯度>99.0%,上海泰坦科技有限公司),活性炭(长葛市炭尔诺催化技术有限公司),ZSM-5分子筛(北京华威锐科化工有限公司),13X分子筛(赛默飞世尔科技公司),XAD16非离子型大孔树脂(上海麦克林生化科技股份有限公司),甲醇(分析纯,纯度>99.0%,天津市富宇精细化工有限

公司),N,N-二甲基甲酰胺(分析纯,纯度>99.0%,天津市富宇精细化工有限公司),间苯二甲酸(分析纯,纯度>99.0%,上海泰坦科技有限公司),氯化钠(分析纯,纯度>99.0%,西陇科学股份有限公司),苯乙烯(分析纯,纯度>99.0%,天津市永大化学试剂有限公司)。

### 2.2 CAU-10-H的制备

根据Pei等<sup>[18]</sup>的方法制备CAU-10-H材料。称取200 mg (1.2 mmol)的间苯二甲酸和800 mg (1.2 mmol)的十八水硫酸铝,将其加入1 mL N,N-二甲基甲酰胺和4 mL蒸馏水的混合溶液中超声溶解15 min,再搅拌5 min,使固体完全溶解。将混合溶液转入5 mL反应釜中,在408 K下加热12 h。反应结束后,将反应釜冷却4 h,再依次用蒸馏水和甲醇离心洗涤2次。最后通过抽滤处理收集CAU-10-H样品,将样品在393 K下干燥12 h,即可得到白色粉末状的CAU-10-H材料。

### 2.3 CAU-10-H和活性炭的表征

使用X射线衍射仪分析合成的CAU-10-H和商用活性炭(未预处理)的结构。粉末X射线衍射(PXRD)测试光源选用单色Cu-K $\alpha$ 辐射,扫描速度为10°/min,扫描角度 $2\theta$ 范围为5°~50°,工作电压为40 kV,工作电流为15 mA。使用比表面及孔隙分析仪测定77 K下N<sub>2</sub>的吸附-脱附等温线,样品在测试前于423 K脱气720 min。基于77 K下N<sub>2</sub>的吸附等温线,计算材料的Brunauer-Emmett-Teller (BET)和Langmuir比表面积。基于密度泛函理论(DFT)模型计算材料的孔径分布。热重分析在N<sub>2</sub>氛围下进行,以10 K/min的速率从常温升至1023 K。为研究CAU-10-H的水汽稳定性,将约80 mg样品置于70%RH(相对湿度)的密闭容器内24 h,随后对其进行PXRD和比表面积测试。

### 2.4 CAU-10-H和活性炭对牡蛎肽的脱腥性能

#### 2.4.1 牡蛎肽溶液的制备

参照文献<sup>[19]</sup>中金枪鱼肽的处理方法制备牡蛎肽溶液。称取0.1 g牡蛎肽粉溶于30 mL蒸馏水中,超声处理15 min后,再磁力搅拌5 min,即可制得牡蛎肽溶液。

#### 2.4.2 吸附剂对牡蛎肽的吸附

将CAU-10-H和活性炭于408 K下干燥12 h备用。称取干燥后的CAU-10-H和活性炭各0.5 g

分别加入牡蛎肽溶液中, 于 298 K 下搅拌吸附 720 min。吸附后过滤收集滤液, 得到吸附处理后的牡蛎肽溶液。

### 2.4.3 牡蛎肽溶液的表征

参照文献[20-21]对吸附处理前后的牡蛎肽溶液进行气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 表征。具体步骤如下: 量取 8 mL 牡蛎肽溶液, 在 298 K 下萃取 30 min, 萃取结束后立即将萃取针放入进样口中解析 4 min, 进样口温度为 537 K。注意: 萃取头首次使用前需在 250 °C 下老化 1 h。

GC 条件: HP-5GC-MS 色谱柱 (5% 苯基, 95% 聚二甲基硅氧烷; 30 m×0.32 mm×0.25 μm); 载气为高纯度氦气 (纯度 99.999%), 流速为 1.0 mL/min; 不分流进样, 进样口温度为 523 K。色谱柱初始温度为 313 K, 保持 3 min, 随后以 6 K/min 的速率升至 473 K, 再以 10 K/min 的速率升至 523 K, 并保持 10 min。

MS 条件: 电离源为 EI; 离子阱温度为 427 K, 气质联用传输线温度为 523 K, 质量扫描范围为 33~300 amu; 扫描速率为 0.220 s/scan; 电子能量为 70 eV。

### 2.4.4 吸附剂对牡蛎肽中氨基酸成分的影响

使用氨基酸测试仪测试脱腥前后牡蛎肽溶液中氨基酸成分的含量。牡蛎肽溶液注入后, 氨基酸通过阳离子交换树脂柱, 利用其等电点、电荷及疏水性的差异, 通过缓冲液梯度洗脱实现分离。

### 2.4.5 吸附剂对主要腥味物质的吸附

使用 GC-MS 对牡蛎肽溶液的挥发性物质进行定性与定量分析, 选取匹配分数高于 70%、含量较高且带有典型腥味的物质进行单组分吸附研究。根据表 1, 选取典型腥味物质苯乙烯作为目标物, 使用多站重量法气体蒸气吸附仪探究 CAU-10-H 与活性炭对苯乙烯的吸附性能。具体步骤如下: 称取 CAU-10-H 和活性炭各 80 mg, 于 423 K 下真空脱气 12 h, 随后测定 298 K 下两种吸附剂对苯乙烯的吸附等温线。

### 2.4.6 吸附模拟计算原理

该模拟基于分子力学和蒙特卡罗 (MC) 方法, 结合经验力场 (UFF) 描述原子间相互作用<sup>[22]</sup>。通过构建 CAU-10-H 骨架和苯乙烯的周期性模型, 利用 Lennard-Jones 势和库仑定律分别计算范德华力和静电作用, 并引入周期性边界

条件模拟真实晶体环境。在模拟过程中, 动态追踪苯乙烯吸附过程, 统计其与骨架的相互作用能及几何距离。能量分布曲线的峰值位置反映结合强度, 峰宽表征吸附位点多样性, 结果与实验数据或量子化学计算交叉验证。

## 3 结果与讨论

### 3.1 CAU-10-H 的晶体结构

如图 1 所示, 八面体配位的铝中心由来自 4 个不同羧酸根的 4 个氧原子和 2 个顺式桥接的 OH<sup>-</sup> 配位。由此形成的 AlO<sub>6</sub> 八面体通过顶点共享形成一维四重螺旋链, 其进一步与有机连接体 (1,3-H<sub>2</sub>BDC) 连接, 共同构成 CAU-10-H 的三维框架。因此, CAU-10-H 沿 *c* 轴方向展现出一维方形孔道, 孔道内表面有裸露的氧原子和芳香环。由于铝中心的配位达到饱和, CAU-10-H 的框架中不存在强开放金属位点 (OMSs)。

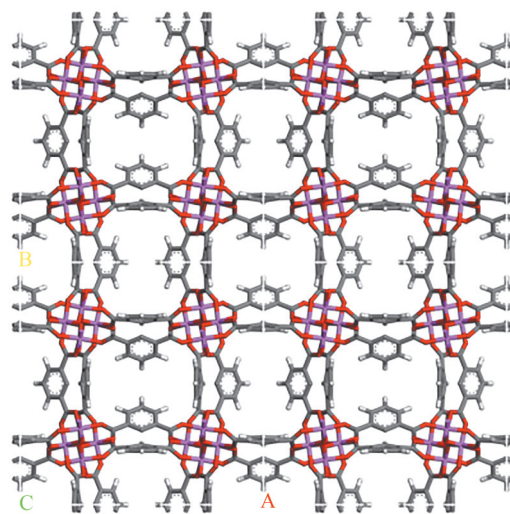


图1 CAU-10-H 的晶体结构。

Figure 1 Crystal structure of CAU-10-H.

### 3.2 PXRD 表征

由图 2 可知, 本研究制备的 CAU-10-H 的 PXRD 衍射峰与其模拟图谱基本一致, 表明本研究成功制备了高纯度的 CAU-10-H 材料。图 3 为商用活性炭的 PXRD 图谱, 从图中可以看出, 其在 2θ 为 28° 处出现一个特征峰, 这与文献[23]报道的活性炭出峰位置一致。

### 3.3 孔隙结构和比表面积

由图 4 可知, CAU-10-H 和活性炭在 77 K 下的 N<sub>2</sub> 吸附等温线均属于 I 型, 表明两种材料均属

于微孔材料。在相对压力 ( $p/p_0$ ) 为 0.99 时, CAU-10-H 和活性炭的饱和吸附量分别为 255.59 mL/g 和 244.86 mL/g。

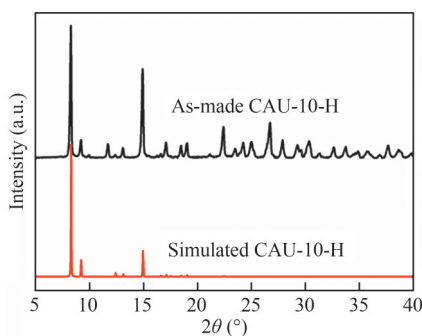


图2 CAU-10-H的PXRD图谱.

Figure 2 PXRD spectra of CAU-10-H.

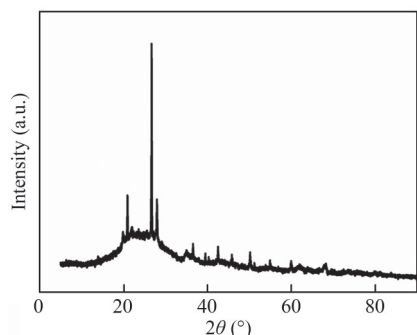


图3 活性炭的PXRD图谱.

Figure 3 PXRD spectrum of activated carbon.

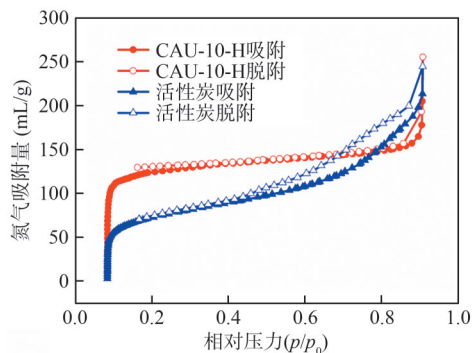


图4 CAU-10-H和活性炭在77 K下的N<sub>2</sub>吸附等温线.

Figure 4 N<sub>2</sub> adsorption isotherms of CAU-10-H and activated carbon at 77 K.

由图5可知, CAU-10-H的孔径集中在0.54 nm, 活性炭的孔径主要分布在0.51、0.57和0.63 nm处。CAU-10-H和活性炭的BET比表面积分别为481.95 m<sup>2</sup>/g和278.29 m<sup>2</sup>/g, Langmuir比表面积分别为584.81 m<sup>2</sup>/g和392.22 m<sup>2</sup>/g; 两种材料的总孔容积均为0.35 mL/g。

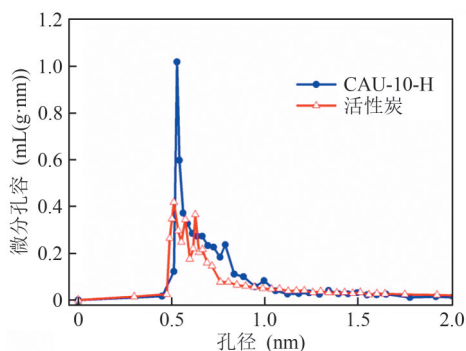


图5 CAU-10-H和活性炭吸附后的孔径分布.

Figure 5 Pore size distribution of CAU-10-H and activated carbon after adsorption.

### 3.4 热重表征

由图6可知, 活性炭在750 °C前的失重率约为10.5%, 失重部分主要为材料吸附的水汽及气体分子。CAU-10-H的失重主要分为两个阶段: 第一阶段失重发生在65 °C前, 失重率约为17%, 这部分失重主要由材料孔道内残留的甲醇及气体分子脱附引起; 第二阶段失重发生在464 °C后, 失重原因为CAU-10-H材料中有机配体分解, 此时材料骨架结构发生坍塌。由此可见, CAU-10-H的热稳定温度约为464 °C。这也表明, 活性炭的热稳定性优于CAU-10-H。

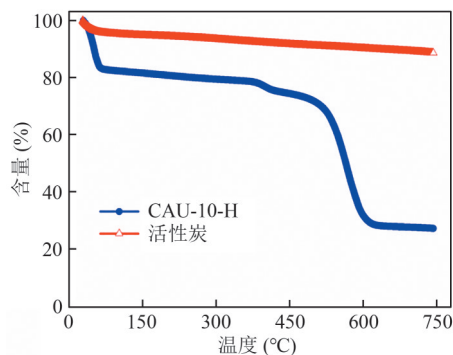


图6 活性炭和CAU-10-H在N<sub>2</sub>氛围下的热重曲线.

Figure 6 Thermogravimetric curves of activated carbon and CAU-10-H under N<sub>2</sub> atmosphere.

### 3.5 GC-MS表征

采用GC-MS技术对未处理的牡蛎肽溶液进行定性定量分析, 结果如表1所示。

对表1中脱腥前牡蛎肽的主要成分进行定量分析, 使用相对含量表示物质的浓度, 计算公式为式(1)。

$$c = \frac{A_i}{A} \quad (1)$$

表1 脱腥前牡蛎肽溶液中的主要成分.

Table 1 Main components of oyster peptide solution before deodorization.

|     | 化合物名称                                   | 峰面积 (MI) | 相对含量 (%) |
|-----|---|----------|----------|
| 酯类  | 2-乙基-1-己醇三氟乙酸酯                          | 6127     | 0.37     |
|     | 3-氟-5-三氟甲基苯甲酸苯酯                         | 70244    | 4.19     |
| 酮类  | 2,2'-(八氢-2,3-喹啉二亚基) 双 (1-苯基乙酮)          | 14544    | 0.87     |
|     | 6-甲氧基-2-[(4-甲基苯基)亚甲基]-3 (2H)-苯并呋喃酮 (E型) | 75804    | 4.53     |
|     | 2,3-二氢-7-甲氧基-4-甲基-1H-1,5-苯并二氮杂草-2-酮     | 3356     | 0.20     |
|     | N-甲基-3-(3-甲氧基苯基)-四羟基吡咯-2,5-二酮           | 2179     | 0.13     |
| 烯烃类 | 苯乙烯                                     | 366133   | 21.86    |
|     | 1-庚烯-1,3-二苯基-1-(三甲基硅氧基)                 | 4583     | 0.27     |
| 其他类 | N,N-二甲基甲酰胺                              | 294423   | 17.58    |
|     | 八甲基环四硅氧烷                                | 517367   | 30.89    |
|     | 四甲基硅烷                                   | 81941    | 4.89     |
|     | [(4-己基苯-1,3-二基) 双 (氧基)] 双 (三甲基硅烷)       | 197778   | 11.81    |
|     | 5-氨基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺 (3TMS)            | 40216    | 2.40     |

式中:  $A_i$  为物质  $i$  的峰面积;  $A$  为各物质峰的总面积。

采用 GC-MS 技术对处理前后的牡蛎肽溶液中挥发性物质进行检测, 通过相对含量计算对比其组分变化, 结果如表 2 所示。

由表 2 可知, 经 CAU-10-H 和活性炭吸附后, 牡蛎肽溶液中的 2-乙基-1-己醇三氟乙酸酯、3-氟-5-三氟甲基苯甲酸苯酯、2,2'-(八氢-2,3-喹啉二亚基) 双 (1-苯基乙酮)、6-甲氧基-2-[(4-甲基苯基) 亚甲基]-3(2H)-苯并呋喃酮 (E 型)、2,3-二氢-7-甲氧基-4-甲基-1H-1,5-苯并二氮杂草-

2-酮、N-甲基-3-(3-甲氧基苯基)-四羟基吡咯-2,5-二酮、苯乙烯、1-庚烯-1,3-二苯基-1-(三甲基硅氧基)、四甲基硅烷被完全吸附, 5-氨基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺 (3TMS) 相对含量分别降低 1.81 和 2.03 个百分点, 八甲基环四硅氧烷相对含量分别降低 20.86 和 21.63 个百分点。

### 3.6 氨基酸测试分析

由图 7 可知, 牡蛎肽溶液中存在天冬氨酸、苏氨酸、丝氨酸等 17 种氨基酸。使用 CAU-10-H 进行脱腥处理后, 牡蛎肽溶液中各种氨基酸的含量变化较小, 表明使用该材料进行脱腥后

表2 脱腥前后牡蛎肽溶液中各物质含量变化.

Table 2 Changes in the content of various substances in oyster peptide solution before and after deodorization.

|     | 化合物名称                                    | 未处理时的<br>含量 (%) | CAU-10-H 吸附<br>后的含量 (%) | 活性炭吸附后<br>的含量 (%) |
|-----|--|-----------------|-------------------------|-------------------|
| 酯类  | 2-乙基-1-己醇三氟乙酸酯                           | 0.37            | 0                       | 0                 |
|     | 3-氟-5-三氟甲基苯甲酸苯酯                          | 4.19            | 0                       | 0                 |
| 酮类  | 2,2'-(八氢-2,3-喹啉二亚基) 双 (1-苯基乙酮)           | 0.87            | 0                       | 0                 |
|     | 6-甲氧基-2-[(4-甲基苯基) 亚甲基]-3(2H)-苯并呋喃酮 (E 型) | 4.53            | 0                       | 0                 |
|     | 2,3-二氢-7-甲氧基-4-甲基-1H-1,5-苯并二氮杂草-2-酮      | 0.20            | 0                       | 0                 |
|     | N-甲基-3-(3-甲氧基苯基)-四羟基吡咯-2,5-二酮            | 0.13            | 0                       | 0                 |
| 烯烃类 | 苯乙烯                                      | 21.86           | 0                       | 0                 |
|     | 1-庚烯-1,3-二苯基-1-(三甲基硅氧基)                  | 0.27            | 0                       | 0                 |
| 其他类 | N,N-二甲基甲酰胺                               | 17.58           | 24.91                   | 37.81             |
|     | 八甲基环四硅氧烷                                 | 30.89           | 10.03                   | 9.26              |
|     | 四甲基硅烷                                    | 4.89            | 0                       | 0                 |
|     | [(4-己基苯-1,3-二基) 双 (氧基)] 双 (三甲基硅烷)        | 11.81           | 0                       | 5.88              |
|     | 5-氨基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺 (3TMS)             | 2.40            | 0.59                    | 0.37              |

不影响牡蛎肽本身的营养成分。脱腥前后牡蛎肽溶液的氨基酸总含量分别为2.26 mg/mL和2.31 mg/mL, 总含量变化不明显。

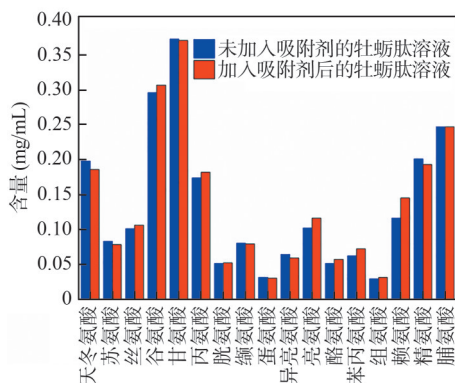


图7 脱腥前后牡蛎肽溶液中的氨基酸含量对比。

Figure 7 Comparison of amino acid contents in oyster peptide solutions before and after deodorization.

### 3.7 CAU-10-H和活性炭对苯乙烯的吸附性能及动力学吸附选择性

由图8可知, CAU-10-H在298 K、0.09 kPa下对苯乙烯的吸附量为129 mg/g, 在0.73 kPa下为166 mg/g; 活性炭在298 K、0.09 kPa下对苯乙烯的吸附量为69 mg/g, 在0.73 kPa下为179 mg/g。在低压条件下, CAU-10-H对苯乙烯的吸附量约是活性炭的2倍, 表明CAU-10-H对苯乙烯的吸附作用力强于活性炭。同时, 研究了ZSM-5、13X分子筛、大孔树脂在298 K下的苯乙烯吸附等温线。由图8可知, 在低压条件下, CAU-10-H对苯乙烯的吸附量高于ZSM-5、13X分子筛和大孔树脂。

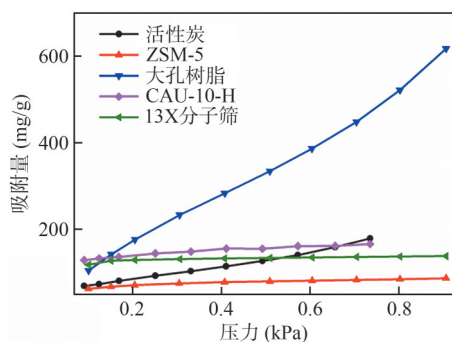


图8 不同吸附剂在298 K下对苯乙烯的吸附曲线。

Figure 8 Adsorption curves of styrene by different adsorbents at 298 K.

图9为CAU-10-H和活性炭在298 K、0.09 kPa下的苯乙烯吸附动力学曲线。由图9可知,

CAU-10-H和活性炭达到吸附平衡所用时间分别为34 min和23 min。CAU-10-H在0.09 kPa下的吸附速率为0.36 mg/(g·min), 活性炭在0.09 kPa下的吸附速率为0.19 mg/(g·min)。由此可知, CAU-10-H在低压下比活性炭的吸附速率更高。

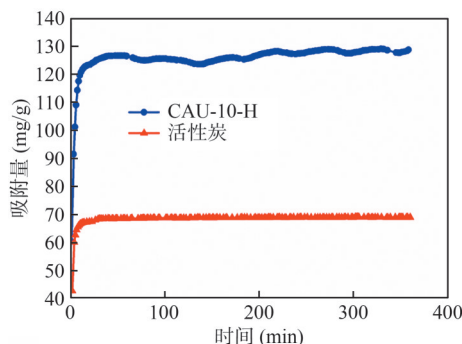


图9 CAU-10-H和活性炭在298 K、0.09 kPa下对苯乙烯的吸附动力学曲线。

Figure 9 Adsorption kinetics curves of styrene by CAU-10-H and activated carbon at 298 K and 0.09 kPa.

### 3.8 CAU-10-H与苯乙烯的相互作用

图10为苯乙烯与CAU-10骨架的相互作用能曲线。由图10可知, 相互作用能曲线的峰位于-50.96 kJ/mol处, 表明骨架对苯乙烯的相互作用能为-50.96 kJ/mol。该谱图峰分布较宽, 这可归因于苯乙烯分子与多孔骨架之间存在多个吸附作用位点。

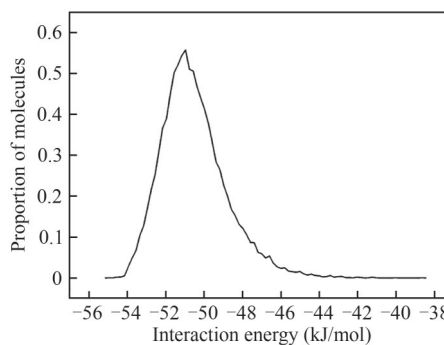


图10 苯乙烯与CAU-10骨架的相互作用能曲线。

Figure 10 Interaction energy curve between styrene and CAU-10 skeleton.

图11为苯乙烯在CAU-10骨架中的优先吸附位点示意图。从图11中可以看出, 苯乙烯与骨架之间存在多个吸附位点, 且作用距离小于3.50 Å。这与图10中苯乙烯与CAU-10骨架之间存在较强的相互作用能且作用能曲线峰形偏宽的结果相符。虽然苯乙烯含有丰富的电子,

但由于CAU-10中的铝中心处于饱和状态,因此骨架与苯乙烯之间的作用主要为范德华力。骨架对苯乙烯的吸附作用主要为C—H $\cdots\pi$ 作用,即苯乙烯上的C—H与有机配体间苯二甲酸的芳香环之间的C—H $\cdots\pi$ 作用。苯乙烯分子中的苯环和C=C附近具有丰富的C—H位点,苯环和C=C上的 $\pi$ 电子使得C—H键容易被极化,从而使得骨架与苯乙烯之间存在多重相对较强的C—H $\cdots\pi$ 作用。

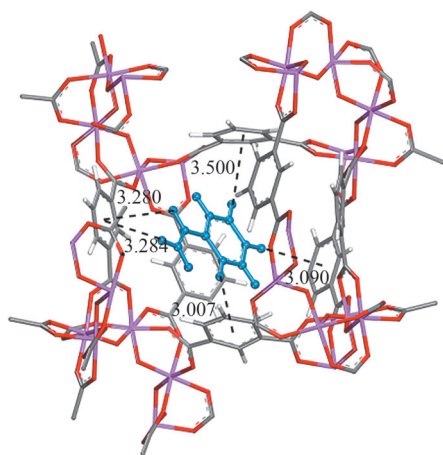


图11 苯乙烯在CAU-10骨架中的优先吸附位点示意图(单位为Å)。

Figure 11 Schematic diagram of the preferred adsorption sites of styrene in the CAU-10 skeleton (Unit: Å).

### 3.9 水汽稳定性

图12为CAU-10-H在70%RH下静置24 h前后的PXRD谱图。从图12中可以看出,暴露在70%RH空气中24 h后,CAU-10-H的特征峰位置没有发生明显变化,这表明其骨架结构没有发生坍塌。

图13为CAU-10-H在70%RH下静置24 h前

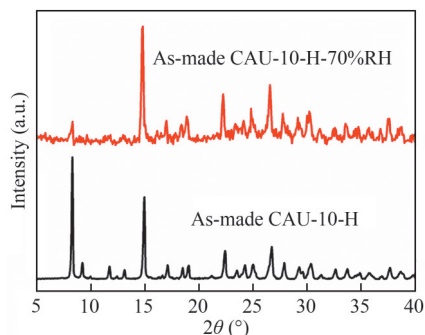


图12 CAU-10-H在70%RH下静置24 h前后的PXRD图谱。

Figure 12 PXRD patterns of CAU-10-H before and after standing at 70%RH for 24 h.

后的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线。根据N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线数据计算可知,在70%RH下静置24 h后样品的BET比表面积为327.55 m<sup>2</sup>/g,相较于原始样品下降了32%。这主要是因为材料暴露在水汽中,部分孔道结构被破坏。对比水汽处理前后材料的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线还可以发现,在低压条件下,水汽处理后的材料N<sub>2</sub>吸附量更低,这表明其骨架内的微孔数量更少。

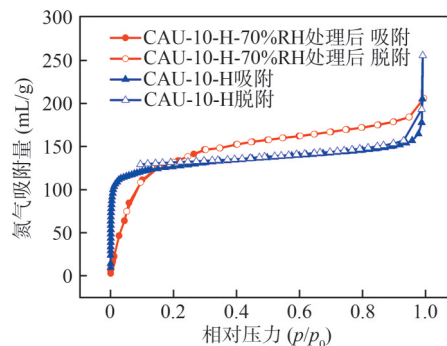


图13 CAU-10-H在70%RH下静置24 h前后的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线(77 K)。

Figure 13 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of CAU-10-H before and after standing at 70%RH for 24 h (77 K).

### 3.10 循环再生性能

为研究材料的循环再生性能,待CAU-10-H在298 K下达到吸附平衡后,将其在423 K下抽真空脱附12 h,再考察其对苯乙烯的吸附性能。图14展示了经过连续3次吸附-脱附循环后CAU-10-H对苯乙烯的吸附容量。由图14可知,经过3次吸附-脱附循环后,CAU-10-H对苯乙烯的吸附容量几乎不变(原始样品的95%),这表明其具有良好的循环稳定性。吸附量的少量降低,主要是因为CAU-10-H对苯乙烯具有较强的

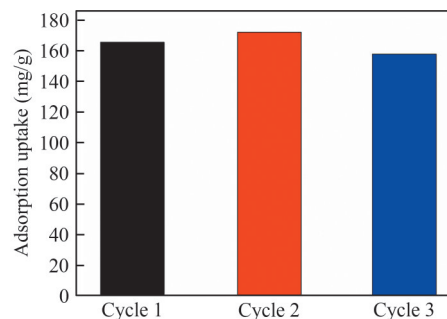


图14 CAU-10-H经3次吸附-脱附循环后对苯乙烯的吸附容量(298 K)。

Figure 14 Adsorption capacity of CAU-10-H for styrene after three adsorption-desorption cycles (298 K).

吸附能力, 脱附过程中部分苯乙烯难以被完全脱附出来。

## 4 结论

(1) 本研究通过溶剂热合成法成功制备了MOFs材料CAU-10-H, 并与活性炭材料进行对比, 系统探究了二者对牡蛎肽溶液中典型腥味组分(包括酯类、酮类、烯炔类等)的脱除性能。

(2) 经过吸附脱腥处理后, 牡蛎肽溶液中的2-乙基-1-己醇三氟乙酸酯、3-氟-5-三氟甲基苯甲酸苯酯、2,2'-(八氢-2,3-喹啉二亚基)双(1-苯基乙酮)、6-甲氧基-2-[(4-甲基苯基)亚甲基]-

3(2H)-苯并呋喃酮(E型)、2,3-二氢-7-甲氧基-4-甲基-1H-1,5-苯并二氮杂草-2-酮、N-甲基-3-(3-甲氧基苯基)-四羟基吡咯-2,5-二酮、苯乙烯、1-庚烯-1,3-二苯基-1-(三甲基硅氧基)、四甲基硅烷被CAU-10-H和活性炭完全吸附。在低压条件下, CAU-10-H对苯乙烯的吸附容量约是活性炭的2倍。

(3) 苯乙烯与CAU-10骨架的相互作用以C—H $\cdots\pi$ 作用为主。苯乙烯分子中苯环和C=C附近具有丰富的C—H位点, 苯环和C=C上的 $\pi$ 电子使得C—H键容易被极化, 从而使骨架与苯乙烯之间存在多重相对较强的C—H $\cdots\pi$ 作用。

## 参考文献

- 1 Chen H, Dong X T, Zhou M Y, et al. Modulation of lipid metabolism by oyster peptides in mice with high-fat diet-induced obesity[J]. *Food Bioscience*, **2024**, 58: 103529.
- 2 Gomez H L R, Peralta J P, Tejano L, et al. In silico and in vitro assessment of Portuguese oyster (*Crassostrea angulata*) proteins as precursor of bioactive peptides[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, **2019**, 20(20): 5191.
- 3 Hao L L, Wang X C, Cao Y R, et al. A comprehensive review of oyster peptides: Preparation, characterisation and bioactivities[J]. *Reviews in Aquaculture*, **2022**, 14(1): 120-138.
- 4 Dorrington T, Gomez-Chiarri M. Antimicrobial peptides for use in oyster aquaculture: Effect on pathogens, commensals, and eukaryotic expression systems[J]. *Journal of Shellfish Research*, **2008**, 27(2): 365-373.
- 5 Zhang P, Chen Z Q, Zhou L J, et al. Carboxymethyl cellulose and carboxymethyl chitosan-based composite nanogel as a stable delivery vehicle for oyster peptides: Characterization, absorption and transport mechanism[J]. *Food Chemistry*, **2024**, 442: 138464.
- 6 Liu L, Liu X, Yang X Y, et al. The preparation, characterization and gastroprotective activity of fermented oyster hydrolysate[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, **2024**, 18(1): 199-215.
- 7 Wu T L, Wang M Q, Wang P, et al. Advances in the formation and control methods of undesirable flavors in fish[J]. *Foods*, **2022**, 11(16): 2504.
- 8 Zhang J H, Cao J, Pei Z S, et al. Volatile flavour components and the mechanisms underlying their production in golden pompano (*Trachinotus blochii*) fillets subjected to different drying methods: A comparative study using an electronic nose, an electronic tongue and SDE-GC-MS[J]. *Food Research International*, **2019**, 123: 217-225.
- 9 Zhang T, Xue Y, Li Z J, et al. Effects of ozone on the removal of geosmin and the physicochemical properties of fish meat from bighead carp (*Hypophthalmichthys nobilis*)[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, **2016**, 34: 16-23.
- 10 Xu Y X, Jiang Z D, Du X P, et al. The identification of biotransformation pathways for removing fishy malodor from *Bangia fusco-purpurea* using fermentation with *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Food Chemistry*, **2022**, 380: 132103.
- 11 吕道飞, 林洁玲, 许锋, 等. 锌基金属有机框架材料对三甲胺的吸附性能研究[J]. *南方水产科学*, **2022**, 18(6): 110-117.
- 12 Gernat D C, Penning M M, Swinkels F M, et al. Selective off-flavor reduction by adsorption: A case study in alcohol-free beer[J]. *Food and Bioprocess Technology*, **2020**, 121: 91-104.
- 13 Pan J F, Jia H, Shang M J, et al. Effects of deodorization by powdered activated carbon,  $\beta$ -cyclodextrin and yeast on odor and functional properties of tiger puffer (*Takifugu rubripes*) skin gelatin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2018**, 118: 116-123.
- 14 Chen D K, Wan P, Cai B N, et al. Trimethylamine adsorption mechanism on activated carbon and removal in water and oyster proteolytic solution[J]. *Journal of Ocean University of China*, **2021**, 20(6): 1578-1586.

- 15 吕道飞, 李永涛, 陈俞谷, 等. 镍基金属有机框架材料对C<sub>6</sub>烷烃异构体吸附分离性能研究[J]. 离子交换与吸附, **2025**, 41(1): 73-82.
- 16 Snyder B E R, Turkiewicz A B, Furukawa H, et al. A ligand insertion mechanism for cooperative NH<sub>3</sub> capture in metal-organic frameworks[J]. *Nature*, **2023**, 613(7943): 287-291.
- 17 刘金辉, 周道浩, 肖喻文, 等. 铅基MOF孔道限域强化及其低碳烃吸附分离性能[J]. 离子交换与吸附, **2024**, 40(2): 147-156.
- 18 Pei J Y, Wen H M, Gu X W, et al. Dense packing of acetylene in a stable and low-cost metal-organic framework for efficient C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2021**, 60(47): 25068-25074.
- 19 Shi L F, Zhang B, Li C, et al. Annealing improves the concentration and controlled release of encapsulated ethylene in V-type starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2019**, 141: 947-954.
- 20 Jiang P F, Miao X Q, Li J, et al. Volatile flavor characteristics of scallops (*Chlamys farreri*) with different drying methods were analyzed based on GC-IMS and GC-O-QTOF[J]. *Food Chemistry: X*, **2024**, 24: 101960.
- 21 Guo X Y, Wilfeied S, Ho C T, et al. Characterization of the aroma profiles of oolong tea made from three tea cultivars by both GC-MS and GC-IMS[J]. *Food Chemistry*, **2022**, 376: 131933.
- 22 Ghahremanpour M M, Tirado-Rives J, Jorgensen W L. Refinement of the optimized potentials for liquid simulations force field for thermodynamics and dynamics of liquid alkanes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, **2022**, 126(31): 5896-5907.
- 23 Lee S M, Lee S H, Roh J S. Analysis of activation process of carbon black based on structural parameters obtained by XRD analysis[J]. *Crystals*, **2021**, 11(2): 153.

## Research paper

## Synthesis of Al-Based MOFs and Its Efficacy in Eliminating Fishy Odor from Oyster-Derived Peptides

FAN Xing-ya, SU Jiang-shang, LIANG Hao-bin, TONG Hua-ye, LI Jiong-feng, LYU Dao-fei\*, LIU Ze-wei, PENG Jun-jie, XU Feng, WANG Xun\*, YAN Jian, CHEN Xin  
(School of Environment and Chemical Engineering, Foshan University, Foshan 528000, China)

**Abstract** As a predominant cultured shellfish species in southern China, oysters are nutritionally rich and highly valued for medicinal properties. Oyster-derived peptides exhibit antioxidant properties and anti-aging effects, yet their applications in cosmetics and food industries are hindered by their pungent fishy odor. This study employs an adsorption-based deodorization technology utilizing an aluminum-based metal-organic framework (Al-MOF). CAU-10-H was synthesized using terephthalic acid and aluminum sulfate octadecahydrate as precursors. Comprehensive characterization techniques, including powder X-ray diffraction (PXRD), pore texture analysis, and thermogravimetric analysis (TGA), were employed to investigate its structural and physicochemical properties. Comparative evaluations of deodorization efficacy between CAU-10-H and commercial activated carbon were conducted *via* gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and adsorption isotherm measurements targeting fishy odorants in oyster peptides. Results demonstrate complete removal of primary fishy odorants-styrene and 5-amino-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide from oyster peptides after CAU-10-H treatment. At 298 K and 0.09 kPa, the adsorption capacities of CAU-10-H and activated carbon for styrene (a representative malodorous compound) reached 129 and 69 mg/g, respectively. These results indicate that CAU-10-H shows better adsorption performance for styrene than activated carbon. This study highlights the potential of Al-MOFs as advanced adsorbents for efficient deodorization of bioactive marine-derived peptides.

**Keywords** CAU-10-H, Activated carbon, Styrene, Gas chromatography-mass spectrometry

\* **Corresponding author:** LYU Dao-fei, E-mail: lvdaoifei@163.com; WANG Xun, E-mail: cexunwang@fosu.edu.cn.