

引用本文: 范兴雅, 陈俞谷, 苏江尚, 童华叶, 李灵峰, 吕道飞, 柳泽伟, 彭俊洁, 王勋, 许锋, 颜健, 陈忻. 铁基 MOFs 材料的制备及其对海参肽腥味脱除性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2026, 42(4): 260-269.

Citation: FAN Xing-ya, CHEN Yu-gu, SU Jiang-shang, TONG Hua-ye, LI Jiong-feng, LV Dao-fei, LIU Ze-wei, PENG Jun-jie, WANG Xun, XU Feng, YAN Jian, CHEN Xin. Preparation of Iron-based MOFs Materials and Their Performance in Removing the Fishy Odor of Sea Cucumber Peptides [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2026, 42(4): 260-269.

文章编号: 1001-5493(2026)04-0260-10

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2026040260

铁基 MOFs 材料的制备及其对海参肽腥味脱除性能研究*

范兴雅, 陈俞谷, 苏江尚, 童华叶, 李灵峰, 吕道飞^{**}, 柳泽伟, 彭俊洁, 王勋, 许锋^{**}, 颜健, 陈忻

(佛山大学环境与化工学院, 佛山 528000)

摘 要: 海参是我国北方的重要海水养殖品种, 兼具丰富的营养与药用价值。海参提取物海参肽具有抗氧化、抗衰老等显著优势, 然而, 其特有的腥味问题限制了其在食品和化妆品领域的深入应用。文章采用物理吸附脱腥技术, 以无水三氯化铁、九水合硝酸铁和均苯三甲酸为原料制备铁基金属有机框架 (MOFs) 材料 MIL-100(Fe), 通过粉末 X 射线衍射 (PXRD)、孔隙结构表征、热重分析等手段表征其结构。文中分别运用感官评价、气相色谱-质谱联用 (GC-MS)、吸附等温线测试等研究方法, 对比 MIL-100(Fe) 材料与商用活性炭以及 13X 分子筛对海参肽中腥味物质的脱除效果。使用 MIL-100(Fe) 材料对海参肽吸附处理后, 主要腥味物质 2,2,4,6,6-五甲基庚烷等可被完全脱除。通过对上述吸附材料的孔隙结构、比表面积和热重等数据, 以及上述材料吸附海参肽溶液后的气相色谱-质谱的测试结果进行分析比较, 表明相较于活性炭和 13X 分子筛, MIL-100(Fe) 对 2,2,4,6,6-五甲基庚烷等腥味物质的吸附性能更好。

关键词: MIL-100(Fe), 活性炭, 13X 分子筛, 气相色谱-质谱联用

中图分类号: O647.3 **文献标志码:** A

1 前 言

海参 (*Apostichopus japonicus*) 是我国重要的海洋功能性食品, 蛋白质含量超过 50%, 且具有低脂肪 (<1%)、低糖 (<10%) 等特点^[1], 富含海参皂苷、粘多糖等多种生物活性成分^[2], 在保健和医药领域应用广泛。研究表明, 海参肽具有抗氧化、抗疲劳、免疫调节、降血压和抗肿瘤等多种生理功能^[3]。然而, 海参带有典型的海腥气味, 其腥味主要来源于多个方面: 一是脂质氧化降解, 海参体内丰富的不饱和脂肪酸在酶促或自动氧化作用下生成醛、酮、烃等挥发性物质 (如 2,2,4,6,6-五甲基庚烷)^[4]; 二是蛋白质在内源酶作用下降解产生三甲胺、二甲胺等

胺类以及吲哚类腥臭物质^[5,6]; 三是海参皂苷等本身带来的特殊皂腥味^[7]; 此外, 海参摄食的藻类、沉积物及养殖环境中的微生物代谢物 (如土臭素) 也进一步加重其复杂腥味。这些挥发性成分严重影响了海参产品的接受度, 制约了其在食品、化妆品等高附加值领域的应用与产业的深度发展。

目前, 海参等水产品中的腥味物质的脱除主要采用通过化学法、生物法和物理法等方法进行脱除。化学除臭法中的美拉德反应法, 其是一种非酶促反应, 它发生在碳水化合物的羰基与氨基酸、肽或蛋白质的氨基之间^[8]。Fu 等^[9]发现这反应能够利用蛋白质水解产物中的小肽、氨基酸和还原糖来生成一系列令人愉悦的风发

* 收稿日期: 2025-09-27

基金项目: 2024 年广东省海洋经济发展专项资助项目 (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; 许锋, E-mail: fengxu@fosu.edu.cn。

味化合物,这些化合物被称为美拉德反应产物(Maillard reaction products, MRPs)。Sun等^[10]发现脂质氧化和美拉德反应还能形成多种挥发性化合物,而中间产物和最终产物还可以相互作用产生新的挥发性化合物。微生物除臭法,Shao等^[11]利用采用海藻糖-甜酒曲复合发酵来减少河豚中的腥味。尽管某些生物脱腥法展现出良好的脱腥效果,但其发酵过程可控性差,且易引入新的异味物质,造成二次污染。

物理脱腥法因其操作简单、无污染及能有效保护活性成分等显著优势,被认为是一种极具发展潜力的脱腥技术^[12]。吸附脱腥法是一种基于多孔吸附剂对腥味物质进行物理吸附的高效技术,其效能主要取决于所用吸附剂的比表面积、孔径分布及表面化学性质^[13]。吸附剂是决定吸附脱腥效率高低的关键因素。常见的吸附材料包括活性炭、分子筛和大孔树脂等^[14]。Shi等^[15]使用V型淀粉对海参水解物进行脱腥处理,结果显示:吸附脱腥处理8 h时,典型腥味物质可以被吸附脱除92.45%。然而,传统吸附剂,如活性炭与分子筛,普遍存在对腥味物质吸附容量有限且选择性不高的固有局限。与之相比,金属有机框架材料(Metal-organic frameworks, MOFs)是由金属节点与有机配体自组装形成的晶态多孔材料,凭借其超高的比表面积、可调的孔径以及丰富的活性位点等独特优势,在吸附分离领域展现出巨大潜力,为高效、高选择性地脱除腥味物质提供了新的解决方案^[16-18]。本研究合成了一种铁基MOFs材料MIL-100(Fe)用于脱除海参肽中的腥味物质,并将其脱腥性能与商用活性炭及13X分子筛进行对比。结果表明,MIL-100(Fe)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),比表面及孔隙分析仪(3H-2000PS1,贝士德仪器科技有限公司),多位重量法吸附仪(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:无水三氯化铁(分析纯,纯度>99.0%,阿拉丁试剂有限公司),活性炭(北京华威锐科化工有限公司),九水硝酸铁(分析纯,纯度>98.50%,天津福晨化学试剂有限公司),均苯三甲酸(分析纯,纯度≥99.0%,广州华园科技有限公司),无水乙醇(分析纯,纯度>99.5%,山东富宇化工有限公司),13X分子筛(赛默飞世尔科技公司)。

2.2 MIL-100(Fe)的制备

参考杨琳^[19]报道的方法制备MIL-100(Fe)-Cl材料。称取无水氯化铁(0.8110 g, 5 mmol),均苯三甲酸(0.70 g, 3.33 mmol)和去离子水(5 mL, 277.8 mmol)置于50 mL的聚四氟乙烯内衬中,超声处理30 min,使固体完全溶解,再将内衬置于反应釜中,在160 °C下密封反应12 h。反应结束后通过离心收集样品,将得到的产物先用350 mL去离子水在70 °C的条件下洗涤2 h,重复相同条件洗涤3次后再用350 mL无水乙醇在70 °C条件下洗涤12 h,最后将洗涤后得到的产物置于150 °C中真空干燥6 h,并研磨后得到得到橙色粉末,即可得到MIL-100(Fe)-Cl材料。

参考Zhang等^[20]报道的方法制备MIL-100(Fe)-N材料。将均苯三甲酸(H₃BTC, 1.89 g, 9 mmol)、九水合硝酸铁(4.04 g, 10 mmol)和去离子水(6 mL)混合装入带有磁力搅拌器和回流冷凝器的50 mL圆底烧瓶中,并在95 °C和30 rpm的搅拌速度下保持12 h。反应产物经过三次溶剂浸泡纯化,分别用350 mL去离子水和350 mL乙醇在70 °C下处理24 h,最后在150 °C的真空干燥器中干燥10 h后,研磨得到MIL-100(Fe)-N材料。

2.3 MIL-100(Fe)、活性炭和13X分子筛的表征

使用日本Rigaku-Miniflex600的X射线衍射仪,分析合成的MIL-100(Fe)、活性炭和13X分子筛的结构。粉末X射线衍射(Powder X-Ray Diffraction, PXRD)测试光源选用单色Cu-K α 辐

射, 扫描速度为 $10^{\circ}/\text{min}$, 扫描角度 2θ 范围为 $5^{\circ}\sim 50^{\circ}$, 操作电压为 40 kV, 工作电流为 15 mA。使用比表面及孔隙分析仪测定 -196°C 下 N_2 的吸附-脱附等温线, 样品在测试前于 150°C 脱气 720 min。基于 -196°C 下 N_2 的吸附等温线, 计算材料的 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_2 氛围下进行, 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从常温升至 700°C 。

2.4 MIL-100(Fe)、活性炭和 13X 分子筛对海参肽的脱腥性能

2.4.1 海参肽溶解液的制备

参照文献中对金枪鱼肽的处理方法制备海参肽溶液^[7]。称取 0.1 g 的海参肽粉溶于在 30 mL 的蒸馏水中使用超声处理 15 min, 再磁力搅拌 5 min, 即制得海参肽粉溶解液。

2.4.2 吸附剂对海参肽中腥味物质的吸附

将 MIL-100(Fe)、活性炭和 13X 分子筛于 150°C 干燥 12 h 备用。分别称取干燥后的 MIL-100(Fe)、活性炭和 13X 分子筛各 0.5 g 加入海参肽溶液中, 于常温下搅拌吸附 720 min。吸附后过滤收集滤液, 得到吸附处理后的海参肽溶液。

使用气相色谱-质谱联用对海参肽溶解液的挥发性物质进行定性与定量分析, 选取未进行除腥处理的海参肽溶液分析结果中峰面积最高的前 30 个物质, 对其进行脱腥前后的相对百分含量的数据对比。

2.4.3 海参肽溶液的表征

参照文献方法对吸附处理前后的海参肽溶液进行气相色谱-质谱联用 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS) 表征^[21]。

预处理: 20 mL 的顶空进样瓶中加入 8 mL 样品及 1.44 g 氯化钠, 密封。在 333 K 下加热平衡 15 min, 再顶空吸附 40 min, 然后将活化好的 SPME 萃取头插入到 GC 进样口中, 解吸 5 min。

GC 条件: HP-5GC-MS 色谱柱 (5% 苯基, 95% 聚二甲基硅氧烷; $30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$); 载气为高纯度氦气 (纯度 99.999%), 流速为 $1.0\text{ mL}/\text{min}$; 不分流进样, 进样口温度为 250°C 。色谱柱初始温度为 40°C , 保持 3 min, 随后以 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 200°C , 再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 250°C , 并保持 10 min。

MS 条件: 电离源为 EI; 离子阱温度为

174°C , 气质联用传输线温度为 250°C , 质量扫描范围为 $33\sim 300\text{ amu}$; 扫描速率为 $0.220\text{ s}/\text{scan}$; 电子能量为 70 eV。

2.4.4 感官评定法

感官评价实验参照文献^[22]所述方法, 在 25°C 的恒温环境中进行。将待测样品置于 100 mL 锥形瓶中, 招募 10 名感官能力正常、熟悉感官评价流程并具备相关经验的评价员进行评定。评定采用 1~5 分标度法, 具体标准见表 1。其中, 蒸馏水与未经脱腥处理的海参肽溶液分别作为 1 分 (无腥臭味) 和 5 分 (很重腥臭味) 的参照标准。据此, 对经 MIL-100(Fe)、13X 分子筛及活性炭 (椰子壳) 处理后的海参肽溶液进行感官评价分析。

表 1 感官分析评价标准表。

Table 1 Evaluation criteria for sensory analysis.

评价项目	感官评价	评分	腥臭味标尺
腥臭味	腥臭味很重	5	未处理的海参肽溶液
	腥臭味较重	4	-
	腥臭味一般	3	-
	一点点腥臭味	2	-
	无腥臭味	1	蒸馏水

3 结果与讨论

3.1 MIL-100(Fe) 的晶体结构

图 1 是 MIL-100(Fe) 的晶体结构, 如图所示, MIL-100(Fe) 是一种由八面体三核铁簇 (通过共享一个 $\mu_3\text{-O}$ 原子构成) 与 1,3,5-均苯三甲酸配体连接而成的多孔有序材料。这些三核铁簇通过有机配体连接, 形成了杂化超四面体结构单元, 并进一步组装成 MTN 型沸石分子筛的拓扑架构。此结构限定了两种介孔笼, 其自由孔径分别约为 2.5 nm 和 2.9 nm, 可通过尺寸分别约为 0.55 nm 和 0.86 nm 的微孔窗口进入, 价键计算结果表明铁为三价态^[23]。

3.2 PXRD 表征

图 2 为 MIL-100(Fe) 的 PXRD 谱图, 由图可知, 本研究制备的 MIL-100(Fe) 的衍射峰与模拟计算得到的 PXRD 的出峰位置一致, 表明成功合成了高结晶度的 MIL-100(Fe) 材料。MIL-100(Fe) 在脱腥处理前后的 PXRD 衍射峰位置不变, 说明材料较为稳定。图 3(a) 为活性炭的

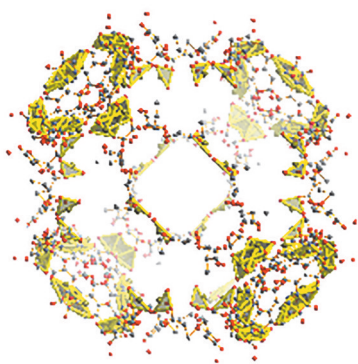


图1 MIL-100(Fe)的晶体结构。

Figure 1 Crystal structure of MIL-100(Fe).

PXRD 谱图, 从图中可以看出, 活性炭在 2θ 为 28° 处出现特征峰, 这与文献报道的活性炭出峰位置一致^[24]。图3(b) 是从商业渠道购买的 13X

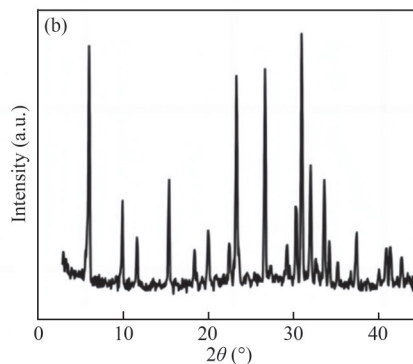
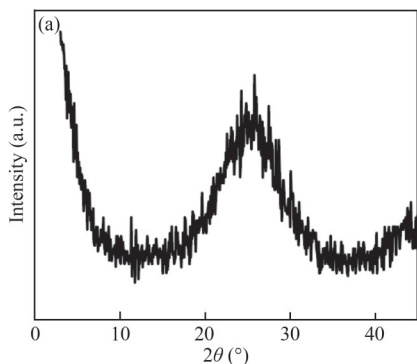


图3 活性炭 (a) 和 13X 分子筛 (b) 的 PXRD 图谱。

Figure 3 PXRD spectrum of activated carbon (a) and 13X molecular sieve (b).

3.3 孔隙结构和比表面积

图4为 MIL-100(Fe)-N 和 MIL-100(Fe)-Cl 的氮气吸附等温线, 由图可知, 这两种材料在 -196°C 下的 N_2 的吸附等温线均属于 “I” 型, 表明它们均属于微孔材料。在相对压力 (P/P_0) 为 0.99 时, MIL-100(Fe)-N 和 MIL-100(Fe)-Cl 的饱和吸附量分别为 603.9 mL/g 和 584.91 mL/g。MIL-100(Fe)-N 和 MIL-100(Fe)-Cl 的 Langmuir 比表面积分别为 1604.98 m^2/g 和 1448.29 m^2/g ; 脱腥后的 MIL-100(Fe)-Cl 的 Langmuir 比表面积为 955.66 m^2/g ; MIL-100(Fe)-N 和 MIL-100(Fe)-Cl 的总孔孔容分别为 0.94 cm^3/g 和 1.05 cm^3/g 。相较于脱腥前的 MIL-100(Fe)-Cl 材料, 脱腥后的 MIL-100(Fe)-Cl 材料的比表面积有所下降, 这是由于脱腥过程中一些腥味物质被吸附在材料的

分子筛的 PXRD 图谱, 从图中可知, 商品 13X 分子筛的 PXRD 图与文献报道的 13X 分子筛的 PXRD 谱图^[25]相似, 表明本实验使用的商业 13X 分子筛具有高结晶度。

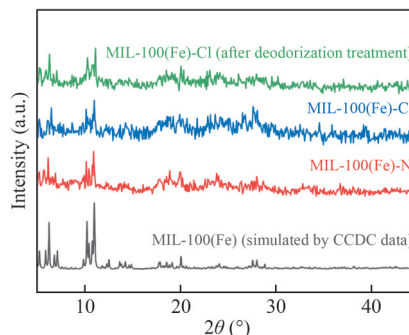


图2 MIL-100(Fe) 的 PXRD 图谱。

Figure 2 PXRD patterns of MIL-100(Fe) samples.

孔道内。图5为 MIL-100(Fe)-N 和 MIL-100(Fe)-Cl 的孔径分布图, 由图可知, MIL-100(Fe)-N 的孔径主要分布在 0.76 nm 处, 而 MIL-100(Fe)-Cl 的孔径主要分布在 0.47 nm 和 0.73 nm 处。

图6为 13X 分子筛和活性炭 (椰子壳) 的氮气吸附等温线, 由图可知, 这两种材料在 -196°C 下的 N_2 的吸附等温线均属于 “I” 型, 表明这两种材料均属于微孔材料。在相对压力 (P/P_0) 为 0.99 时, 13X 分子筛和活性炭 (椰子壳) 的饱和吸附量分别为 192.65 mL/g 和 243.30 mL/g; Langmuir 比表面积分别为 750.33 m^2/g 和 980.61 m^2/g ; 总孔孔容分别为 0.30 cm^3/g 和 0.38 cm^3/g 。图7为 13X 分子筛和活性炭 (椰子壳) 的孔径分布图, 由图可知, 13X 分子筛和活性炭 (椰子壳) 的孔径均主要分布在 0.46 nm 处。

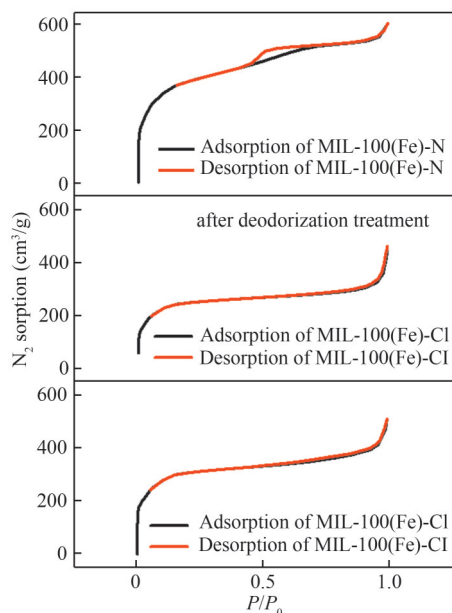


图4 MIL-100(Fe)-N和MIL-100(Fe)-Cl在-196 °C下对氮气的吸附等温线。

Figure 4 N_2 adsorption isotherms of MIL-100(Fe)-N and MIL-100(Fe)-Cl at -196 °C.

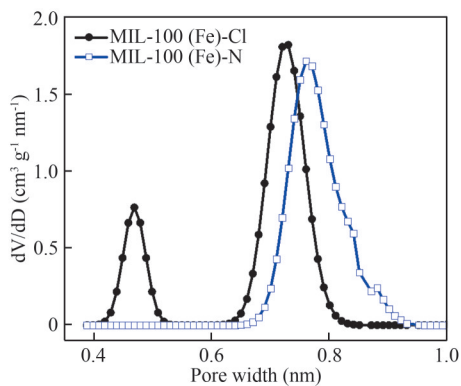


图5 MIL-100(Fe)-N (黑线) 和 MIL-100(Fe)-Cl (蓝线) 的孔径分布图。

Figure 5 Pore size distribution of MIL-100(Fe)-N (black line) and MIL-100(Fe)-Cl (blue line).

3.4 热重表征

为研究材料的热稳定性, 实验测得了 MIL-100(Fe)-N、MIL-100(Fe)-Cl、13X 分子筛和活性炭(椰子壳)材料的失重曲线(见图8)。从图中可知, MIL-100(Fe)-N 第一次失重在 22 °C 到 60 °C 前, 残留在孔道内的溶剂分子(乙醇或者去离子水)脱除, 导致失重, 失重率为 14 %; 第二次失重在 315 °C 到 450 °C 之间, 可能是有机配体的分解导致 MIL-100(Fe)-N 骨架坍塌。因此, 在温度低于 315 °C 时, 实验合成的 MIL-100(Fe)-N 材料

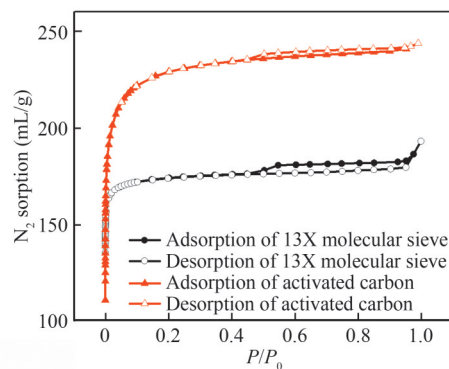


图6 13X 分子筛(黑线)和活性炭(红线)在-196 °C下对氮气的吸附等温线。

Figure 6 N_2 adsorption isotherms of 13X molecular sieve (black line) and activated carbon (red line) at -196 °C.

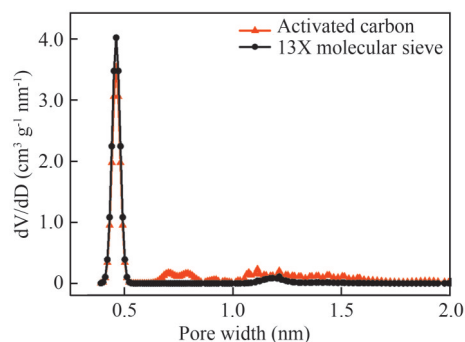


图7 13X 分子筛(黑线)和活性炭(红线)的孔径分布图。

Figure 7 Pore size distribution of 13X molecular sieve (black line) and activated carbon (red line).

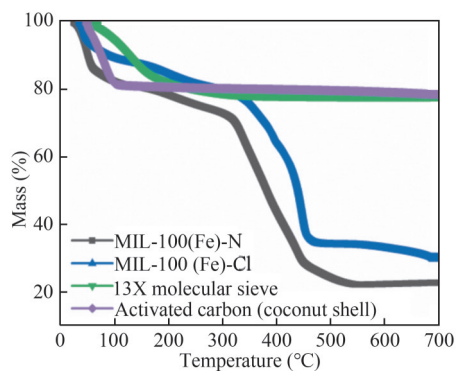


图8 不同吸附材料在 N_2 氛围下的热重曲线。

Figure 8 Thermogravimetric curves of different adsorbents under N_2 atmosphere.

热稳定较好, 与其他大多数 MOFs 相比, 其热稳定性较高。MIL-100(Fe)-Cl 在 31.84 °C 到 50 °C 之间发生第一次失重; 在 330 °C 到 460 °C 之间, 发生第二次失重, 失重原因与 MIL-100(Fe)-N 的失重原因相似, 与其他大多数 MOFs 相比, 其热稳

定性较高。对于 13X 分子筛的热重曲线，材料在 48.72 ℃到 350 ℃之间发生失重，失重的原因主要是材料表面的水分子被脱除；700 ℃时，材料的重量仍保持了 77.83 %，说明材料的热稳定性较高。对于活性炭 (椰子壳) 的热重曲线，材料在 43.43 ℃至 105 ℃之间发生失重，失重的原

因主要是材料表面的水分子被脱除；当温度高于 700 ℃时，材料的重量仍保持了 78.46 %，说明材料的热稳定性也较高。

3.5 GC-MS表征

采用 GC-MS 技术对未处理的海参肽溶液进行定性定量分析，结果如表 2 所示。

表2 脱腥前海参肽溶液中的部分成分。
Table 2 Partial components in sea cucumber peptide solution before deodorization.

化合物名称	峰面积	相对百分含量 (%)	
	脱腥前	脱腥前	
烷烃类	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	4563170	22.57
	5-乙基-2-甲基辛烷	2945530	14.57
	2,3,4-三甲基己烷	834653	4.13
	2,4-二甲基癸烷	659436	3.26
	3,7-二甲基十一烷	621324	3.07
	八甲基环四硅氧烷	358824	1.78
	2,2,3,3-四甲基丁烷	357669	1.77
	十三烷	345843	1.71
	1-碘代十二烷	289089	1.43
	十二烷	284685	1.41
	3,8-二甲基十一烷	147984	0.73
	1,2-二丙烯基环丁烷	133312	0.66
	环己基二甲氧基甲基硅烷	192811	0.95
	醇类	2-乙基-1-己醇	314958
2-乙基-1-丁醇		282637	1.40
2-丙基-1-戊醇		273288	1.35
酮类	3,4-二甲基二氢呋喃-2,5-二酮	1237045	6.12
	4-甲氧基-3-丁烯-2-酮	631009	3.12
	5-乙基-2-庚烯-4-酮	336708	1.67
	3,6-庚二酮	242177	1.20
烯烃类	4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-环己烯	400596	1.98
	D-柠檬烯	194625	0.96
	5-异丙基-2-甲基-1,3-环己二烯	171397	0.85
酯类	2-乙基丁酸四氢糠基酯	151836	0.75
	2-苯乙酸丙烯酸酯	126905	0.63
其他	3,5-二氨基-1,2,4-三唑	641819	3.17
	5-乙氧基-2-乙氧基甲基-3,4-二氢-2H-吡咯	373594	1.85
	八氢,2,2'-双-2H-吡喃	313549	1.55
	4-叔辛基苯酚	191911	0.95
	戊二酰胺	118105	0.58

对表 2 中脱腥前海参肽主要成分进行定量分析，使用相对含量 c 表示物质的浓度百分比，计算公式为：

$$c = \frac{A_i}{A} \tag{1}$$

式中： A_i 为物质 i 的峰面积； A 为各物质峰总面积。

采用 GC-MS 技术对脱腥处理前后的海参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 3 所示。

相较于 MIL-100(Fe)-Cl 样品，MIL-100(Fe)-N 样品具有更高的比表面积和孔容，因此我们选择 MIL-100(Fe)-N 材料进行吸附脱腥效果测试。

表3 脱腥前后海参肽溶液中部分成分对比。

Table 3 Comparison of some components in sea cucumber peptide solution before and after deodorization.

化合物名称	相对百分含量 (%)			
	脱腥前	脱腥后		
		MIL-100(Fe)	13X 分子筛	活性炭 (椰子壳)
烷烃类	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	22.57	0	0
	5-乙基-2-甲基辛烷	14.57	0	0
	2,3,4-三甲基己烷	4.13	0.29	0.14
	2,4-二甲基癸烷	3.26	0	0
	3,7-二甲基十一烷	3.07	0.32	1.35
	八甲基环四硅氧烷	1.78	6.66	25.07
	2,2,3,3-四甲基丁烷	1.77	0.08	0
	十三烷	1.71	0.27	1.34
	1-碘代十二烷	1.43	0	0
	十二烷	1.41	0	0
	3,8-二甲基十一烷	0.73	0	0
	1,2-二丙烯基环丁烷	0.66	0	0
	环己基二甲氧基甲基硅烷	0.95	0	0
	2-乙基-1-己醇	1.56	1.10	5.67
醇类	2-乙基-1-丁醇	1.40	0	0
	2-丙基-1-戊醇	1.35	0	0
酮类	3,4-二甲基二氢呋喃-2,5-二酮	6.12	0	0
	4-甲氧基-3-丁烯-2-酮	3.12	0	0
	5-乙基-2-庚烯-4-酮	1.67	0	0
	3,6-庚二酮	1.20	0	0
烯烃类	4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-环己烯	1.98	0.14	0
	D-柠檬烯	0.96	0.13	0
	5-异丙基-2-甲基-1,3-环己二烯	0.85	0	0
酯类	2-乙基丁酸四氢糠基酯	0.75	1.16	0
	2-苯乙酸丙烯酸酯	0.63	0	0
其他	3,5-二氨基-1,2,4-三唑	3.17	0	0
	5-乙氧基-2-乙氧基甲基-3,4-二氢-2H-吡咯	1.85	0	0
	八氢,2,2'-双-2H-吡喃	1.55	0	0
	4-叔辛基苯酚	0.95	0	0
	戊二酰胺	0.58	0	0

由表2可知,经MIL-100(Fe)-N、13X分子筛和活性炭吸附后,海参肽溶液中的2,2,4,6,6-五甲基庚烷、5-乙基-2-甲基辛烷、2,4-二甲基癸烷、1-碘代十二烷、十二烷、1,2-二丙烯基环丁烷、1,2-二丙烯基环丁烷、环己基二甲氧基甲基硅烷、2-乙基-1-丁醇、2-丙基-1-戊醇、3,4-二甲基二氢呋喃-2,5-二酮、4-甲氧基-3-丁烯-2-酮、5-乙基-2-庚烯-4-酮、3,6-庚二酮、5-异丙基-2-甲基-1,3-环己二烯、2-苯乙酸丙烯酸酯、3,5-二氨基-1,2,4-三唑、5-乙氧基-2-乙氧基甲基-3,4-二

氢-2H-吡咯、八氢,2,2'-双-2H-吡喃、4-叔辛基苯酚、戊二酰胺被MIL-100(Fe)-N、13X分子筛和活性炭完全吸附。2,3,4-三甲基己烷经MIL-100(Fe)-N、13X分子筛和活性炭吸附后相对含量分别降低了3.84、3.99和4.02个百分点;3,7-二甲基十一烷经MIL-100(Fe)-N、13X分子筛和活性炭吸附后相对含量分别降低了2.75、1.72和1.5个百分点;十三烷经MIL-100(Fe)-N、13X分子筛和活性炭吸附后相对含量分别降低了1.44、0.37和1.55个百分点;2-乙基-1-己醇经MIL-100

(Fe)-N、13X分子筛和活性炭吸附后相对含量分别降低了0.46、-4.11和0.23个百分点。

3.6 感官评定

经处理后的海参肽溶液，MIL-100(Fe)-N、MIL-100(Fe)-Cl、13X分子筛和活性炭(椰子壳)的感官评价平均分分别为2.4、2.3、2.3、3.5和

3.4。这4种材料对海参肽溶液进行吸附处理后，海参肽溶液的腥臭味都有所降低。相较于13X分子筛和椰壳活性炭，经MIL-100(Fe)-N与MIL-100(Fe)-Cl材料处理后的海参肽溶液在腥味感官评分上显著降低，表明MIL-100(Fe)系列材料在改善溶液腥臭味方面具有更优的效果。

表4 已处理的海参肽溶液的感官评价。
Table 4 Sensory evaluation of processed sea cucumber peptide solution.

实验号	MIL-100(Fe)-N	MIL-100(Fe)-Cl	13X分子筛	活性炭
1	3	2	3	3
2	2	2	4	4
3	2	2	4	4
4	3	3	3	4
5	2	3	3	3
6	2	2	4	3
7	2	3	3	4
8	3	2	4	3
9	3	2	4	3
10	2	2	3	3

4 结 论

(1) 本研究成功制备了高纯度的MIL-100(Fe)-N和MIL-100(Fe)-Cl材料，其PXRD谱图与模拟结果吻合，比表面积与文献值相近。-196℃下氮气吸附-脱附曲线显示，二者均为典型的I型等温线，表明其微孔结构特征。MIL-100(Fe)-N和MIL-100(Fe)-Cl的Langmuir比表面积分别为1604.98 m²/g和1448.29 m²/g，总孔容分别为0.94 cm³/g和1.05 cm³/g，孔径主

要分布在1.50 Å和1.45 Å左右。热重分析表明，MIL-100(Fe)-N在60-315℃范围内结构稳定，而MIL-100(Fe)-Cl在330℃前具有良好热稳定性。

(2) 脱腥处理后，海参肽溶液的感官评分表明，MIL-100(Fe)-N(2.4)、MIL-100(Fe)-Cl(2.3)的脱腥效果优于13X分子筛(3.5)和活性炭(3.4)。GC-MS分析证实，MIL-100(Fe)-N材料能高效脱除包括2,2,4,6,6-五甲基庚烷和5-乙基-2-甲基辛烷在内的主要腥味物质。

参考文献

1 陈忻, 吕道飞, 许锋, 等. 海产品脱腥除臭的研究进展 [J]. 广东化工, **2025**, 52(3): 91-92+81.

2 Lopez-sampedro E, Arreguin-espinosa R, Simonet A M, et al. Cytotoxic triterpene glycosides from mexican sea cucumber *holothuria inornata* [J]. *Journal of Natural Products*, **2025**, 88(10): 2372-2382.

3 Ceesay A, Nor Shamsudin M, Aliyu-paiko M, et al. Extraction and characterization of organ components of the malaysian sea cucumber *holothuria leucospilota* yielded bioactives exhibiting diverse properties [J]. *Biomed Research International*, **2019**, 2019: 2640684.

4 陈忻, 吕道飞, 许锋, 等. 海参肽的磷酸化改性研究 [J]. 化学研究与应用, **2022**, 34(3): 633-638.

5 Cao L, Su C, Lu Y, et al. Long-term performance study applying a tandem AnSBR-ASBR to treat wastewater containing *N, N*-dimethylformamide: Sludge physicochemical properties, microecology, and functional genes [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2023**, 11(2): 109447.

6 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.

- 7 陈忻, 许锋, 吴若彤, 等. 海参肽的应用研究进展 [J]. 广州化工, **2021**, 49(17): 36-39.
- 8 Wang X, Le B, Zhang N, et al. Off-flavour compounds in collagen peptides from fish: Formation, detection and removal [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, **2023**, 58(3): 1543-1563.
- 9 Fu Y, Zhang Y, Soladoye O, et al. Maillard reaction products derived from food protein-derived peptides: Insights into flavor and bioactivity [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **2020**, 60: 3429-3442.
- 10 Sun A, Wu W, Soladoye O, et al. Maillard reaction of food-derived peptides as a potential route to generate meat flavor compounds: A review [J]. *Food Research International*, **2022**, 151: 110823.
- 11 Shao J, Yang Y, Wang T, et al. Establishment of a novel loach-deodorization technology based on gas chromatography-ion mobility spectroscopy analysis [J]. *Food Bioscience*, **2023**, 53: 102783.
- 12 Sun X, Liu X, Yang W, et al. Establishment of intermittent ultrasound-complex enzyme deodorization technology for tilapia based on GC-IMS and HS-SPME-GC/MS analysis [J]. *Food Bioscience*, **2024**, 61: 104806.
- 13 Pan J, Jia H, Shang M, et al. Effects of deodorization by powdered activated carbon, β -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 Zhang F, Gao Y, Gao Y, et al. Structure-performance relationship of biochar for direct degradation of organic pollutants [J]. *Carbon Research*, **2025**, 4(1): 53.
- 15 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.
- 16 Chen Z, Li Y, Cai Y, et al. Application of covalent organic frameworks and metal-organic frameworks nanomaterials in organic/inorganic pollutants removal from solutions through sorption-catalysis strategies [J]. *Carbon Research*, **2023**, 2(1): 8.
- 17 Cai H, Ma K, Zhang Y, et al. Carbonizing hollow metal-organic framework/layered double hydroxide (MOF/LDH) nanocomposite with excellent adsorption capacity for removal of pb(II) and organic dyes from wastewater [J]. *Carbon Research*, **2023**, 2(1): 23.
- 18 吕道飞, 李永涛, 陈俞谷, 等. 镍基金属有机框架材料对C6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.
- 19 杨琳. 不同铁源合成的MIL-100(Fe)的性能及其在水处理中的应用 [D]. 福州: 福建师范大学, **2023**.
- 20 Fumin Z, Jing S, Yan J, et al. Facile synthesis of MIL-100(Fe) under HF-free conditions and its application in the acetalization of aldehydes with diols [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 259: 183-190.
- 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 黄可欣. 牡蛎酶解液挥发性风味成分分析及脱腥工艺研究 [D]. 广州: 华南理工大学, **2020**.
- 23 Horcajada P, Surble S, Serre C, et al. Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores [J]. *Chemical Communications*, **2007**, 43(27): 2820-2822.
- 24 刘双易, 关杰, 吴鸿铖, 等. 椰壳活性炭负载改性锰基催化剂催化燃烧降解甲苯研究 [J]. 环境卫生工程, **2024**, 32(4): 63-71.
- 25 王新武, 张娟, 宣守国, 等. 胺改性13X分子筛吸附剂的制备及吸附脱氯性能 [J]. 石油化工, **2025**, 54(2): 185-190.

Preparation of Iron-based MOFs Materials and Their Performance in Removing the Fishy Odor of Sea Cucumber Peptides

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

Abstract Sea cucumber, an important marine aquaculture species in northern China, has both rich nutritional and medicinal value. Sea cucumber extract, sea cucumber peptide, has significant advantages such as antioxidation and anti-aging. However, its distinctive fishy odor limited its in-depth application in the field of food and cosmetics. MIL-100(Fe), an iron-based metal-organic framework (MOF), was prepared with anhydrous ferric chloride, ferric nitrate nonahydrate and trimesic acid as raw materials for physical adsorption deodorization. The structure of MIL-100(Fe) was characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), pore structure characterization, and thermogravimetric analysis. The effect of MIL-100(Fe), commercial activated carbon and 13X molecular sieve on deodorization of the fishy odor substances in sea cucumber peptide was investigated through sensory evaluation, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and adsorption isotherm tests. After adsorption treatment with MIL-100(Fe), the main fishy odor substances, for example 2,2,4,6,6-pentamethylheptane, in sea cucumber peptide were almost completely removed. By comparing the experimental data of pore structure, specific surface area, and thermogravimetric analysis of the adsorbents with the experimental result of GC-MS for the sea cucumber peptide solution after adsorption by different adsorbents, it was indicated that MIL-100(Fe) has better adsorption performance for fishy odor substances, for example 2,2,4,6,6-pentamethylheptane, compared to activated carbon and 13X molecular sieve.

Keywords MIL-100(Fe), Activated carbon, 13X molecular sieve, Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

* Corresponding author: LV Dao-fei, E-mail: lvdaoifei@163.com; XU Feng, E-mail: fengxu@fosu.edu.cn.