
摘 要

Bpy-Cu/聚丙烯腈电纺膜的制备及其在食品中去除刚果红和检测总酚的应用

金属有机骨架材料 (MOFs) 是一种由金属离子和有机配体组成的新型多孔材料, 其优点在于比表面积大, 结构多样, 不饱和活性位点多等。Bpy-Cu 作为一类以 Cu^{2+} 为核心金属位点, 4,4-联吡啶作为有机配体的 MOFs 材料, 有合成方法简单、结构易于修饰等优点。MOFs 材料在水中容易聚集结块, 会影响其在实际中的应用, Bpy-Cu 也不例外。静电纺丝是一种生产亚微米或纳米级聚合物纤维的有效方法, 所制备的纳米纤维膜比表面积大、孔隙率高。将 MOFs 与静电纺丝技术相结合, 可以有效解决 MOFs 材料上述缺点, 扩展其应用范围。

在食品工业蓬勃发展的同时, 刚果红等工业染料被非法添加于食品中, 对人体危害极大, 有必要选择一种方法去除且不影响食品自身。随着工业的快速发展, 含有酚类污染物的废水逐渐增多, 亟需采用一种操作简便、有较高的灵敏度的方法来检测水中总酚含量。

如上所述, 本研究通过将静电纺丝技术和 Bpy-Cu 结合, 得到 Bpy-Cu/聚丙烯腈 (PAN) 静电纺丝膜, 并将其应用于食品中刚果红的吸附和总酚的检测, 具体内容如下:

- 1、成功制备 Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜, 并进行表征和性质分析。将 Bpy-Cu 溶于静电纺丝前体溶液, 采用直接电纺的方法得到 Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜。准备了不同浓度的 Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜, 利用表征来探究 Bpy-Cu 浓度对静电纺丝膜性质的影响。Bpy-Cu 在电纺过程中能够维持原来的板状形态不变。随着浓度的增加, PAN 的氧化降解作用温度降低, 膜实现了疏水性的转变, 在水中的失重率增加。得到 Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜中 Bpy-Cu 的最佳浓度为 30 wt%。

- 2、依靠 Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的吸附特性, 对食品中刚果红染料进行吸附。Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜对刚果红的吸附符合吸附动力学实验中的准一级动

力学方程和吸附 Freundlich 等温线方程。热力学实验显示, 该吸附反应自发、吸热。Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的最大吸附容量为 121.78 mg/g, 对刚果红的去除率在 5 次循环后可达 70%以上。吸附机理以物理作用为主, 还有少量的化学作用。在西柚汁中刚果红的有效去除证明了其可行性。

3、依靠 Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的类漆酶活性, 对食品水样中总酚进行检测。探究了 Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的动力学参数和稳定性分析, 该材料具有类漆酶催化活性, 能够在不同酸碱、温度和时间下维持较好的稳定性。以苯酚为酚类污染物代表, 在 503 nm 处利用比色法检测, 检测范围为 0.5-100 $\mu\text{g/mL}$, 检出限为 0.17 $\mu\text{g/mL}$, 该方法有较好的选择性。为食品水样中总酚的检测提供一种新思路。

关键词:

金属有机骨架材料, 静电纺丝, 吸附刚果红, 总酚检测

Abstract

Preparation of Bpy-Cu/polyacrylonitrile electrospun membranes and its application to congo red removal and total phenol detection in food

Metal-organic frameworks (MOFs) are a new type of porous materials composed of metal ions and organic ligands. Due to their large specific surface area, structural diversity and multiple unsaturated active sites, people realize their importance in various fields. Bpy-Cu are composed of Cu^{2+} as the core metal site and 4,4-bipyridine as the organic ligand, which have advantages such as simple synthesis method and easy modification structure. MOFs tend to agglomerate in water, which will affect their practical application. The same thing with Bpy-Cu. Electrospinning is an effective method to produce submicron or nanoscale polymer fibers. The prepared nanofiber membranes have large specific surface area and high porosity. By combining MOFs with electrospinning technology, the above shortcomings of MOFs materials can be effectively solved and expand range of application.

While the food industry is booming, congo red and other industrial dyes were illegally added to food by criminals. It is extremely harmful to the human body, so it is necessary to choose a method to remove and not affect the food itself. With the rapid development of industry, the amount of wastewater containing phenolic pollutants has gradually increased. There is an urgent need to adopt a simple and highly sensitive method to detect the total phenolic content in water.

As mentioned above, Bpy-Cu/polyacrylonitrile (PAN) membranes were obtained by combining the electrospinning technology with Bpy-Cu in this study. They were applied to the adsorption of CR in food and the detection of total phenol. The specific contents were as follows:

1. The Bpy-Cu/PAN electrospun membranes were successfully prepared and

characterized. Bpy-Cu were dissolved in the electrospinning precursor solution, and the Bpy-Cu/PAN electrospun membranes were obtained by direct electrospinning. Different concentrations of Bpy-Cu/PAN electrospun membranes were prepared. Characterizations were used to explore the effect of Bpy-Cu concentration on electrospun films. Bpy-Cu can maintain the original plate-like morphology during electrospinning. With the increase of Bpy-Cu concentration, the temperature of the oxidative degradation of PAN decreases, the membranes achieved hydrophobic transition, and the weight loss rate in water increased. The optimal concentration of Bpy-Cu in the Bpy-Cu/PAN electrospun membranes was obtained as 30 wt%.

2. Based on the adsorption characteristics of Bpy-Cu/PAN electrospun membranes, CR dye in food was adsorbed. The adsorption of CR by Bpy-Cu/PAN electrospun membranes were consistent with the quasi-first-order kinetic equation and Freundlich isotherm. Thermodynamic experiments showed that the adsorption reaction was spontaneous and endothermic. The maximum adsorption capacity of Bpy-Cu/PAN electrospun membranes was 121.78 mg/g. The removal rate of CR can reach more than 70% after 5 cycles. The adsorption mechanism was mainly physical, with a small amount of chemical interaction. The effective removal of CR in grapefruit juice proved its feasibility.

3. Based on the laccase-like activity of Bpy-Cu/PAN electrospun membranes, colorimetric method was used to determine total phenol in food water samples. The kinetic parameters and stability analysis of Bpy-Cu/PAN electrospun membranes were investigated. The material had laccase like catalytic activity and could maintain good stability under different pH, temperature and time. The colorimetric method was used to detect phenol at 503 nm. The detection range was 0.5-100 $\mu\text{g/mL}$, and the detection limit was 0.17 $\mu\text{g/mL}$. The method had good selectivity and provided a new idea for the determination of total phenol in food water samples.

Keywords:

Metal-organic frameworks, Electrospinning, Adsorption of congo red, Total phenol detection

目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 金属有机骨架材料研究进展.....	1
1.1.1 金属有机骨架材料简介.....	1
1.1.2 金属有机骨架材料的特点.....	1
1.1.3 金属有机骨架材料在食品中的应用.....	2
1.2 静电纺丝技术.....	3
1.2.1 静电纺丝技术概述.....	3
1.2.2 静电纺丝在食品中的应用.....	4
1.2.3 静电纺丝技术和金属有机骨架材料结合方法.....	5
1.3 食品工业中非法使用合成染料的危害及治理方法.....	6
1.3.1 食品工业中非法使用合成染料的危害.....	6
1.3.2 合成染料的处理方法.....	6
1.3.3 吸附染料材料的概述.....	7
1.4 酚类污染物的危害及检测方法.....	8
1.4.1 酚类污染物的危害.....	8
1.4.2 酚类污染物检测方法.....	9
1.5 主要研究内容.....	11
1.5.1 研究目的.....	11
1.5.2 研究内容.....	12
1.5.3 技术路线.....	12
第 2 章 Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的合成及表征	13
2.1 引言.....	13
2.2 实验部分.....	14
2.2.1 实验材料与试剂.....	14
2.2.2 实验仪器.....	15
2.3 Bpy-Cu /PAN 静电纺丝膜的制备	15
2.3.1 Bpy-Cu 的制备	15

2.3.2	静电纺丝前体溶液的制备.....	16
2.3.3	静电纺丝过程.....	16
2.4	Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的表征	16
2.4.1	扫描电镜.....	16
2.4.2	傅里叶变换红外光谱.....	16
2.4.3	差示扫描量热法.....	17
2.4.4	水接触角.....	17
2.4.5	失重率测定.....	17
2.5	结果与讨论.....	17
2.5.1	Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的表征与性质分析	17
2.6	本章小结.....	22
第 3 章	Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜对果汁中刚果红吸附的研究	23
3.1	引言.....	23
3.2	实验部分.....	24
3.2.1	实验材料与试剂.....	24
3.2.2	实验仪器.....	25
3.2.3	Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的制备	25
3.2.4	刚果红吸附最适条件探究.....	25
3.2.5	吸附性能评价.....	25
3.2.6	可回收性实验.....	26
3.2.7	表征与测试.....	26
3.2.8	离子强度对吸附能力的影响.....	27
3.2.9	果汁样品中刚果红的吸附探究.....	27
3.3	结果与讨论.....	27
3.3.1	刚果红溶液浓度确定.....	27
3.3.2	吸附刚果红最适条件探究.....	28
3.3.3	吸附动力学和吸附等温线实验.....	28
3.3.4	吸附热力学参数分析.....	32
3.3.5	Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的可回收性	33

3.3.6	吸附机理探究.....	34
3.3.7	离子强度影响.....	35
3.3.8	果汁样品中的吸附刚果红实验.....	36
3.5	本章小结.....	37
第4章	Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜对食品水样中总酚检测的研究.....	39
4.1	引言.....	39
4.2	实验部分.....	40
4.2.1	实验材料与试剂.....	40
4.2.2	实验仪器.....	41
4.2.3	Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的制备.....	41
4.2.4	Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的类漆酶活性探究.....	41
4.2.5	Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的反应最适条件探究.....	41
4.2.6	Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的类漆酶活性动力学测定.....	42
4.2.7	Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的类漆酶活性稳定性探究.....	42
4.2.8	苯酚的检测.....	43
4.2.9	苯酚的选择性分析.....	43
4.2.10	食品水样中总酚的检测.....	43
4.3	结果与讨论.....	44
4.3.1	Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的类漆酶活性探究.....	44
4.3.2	Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的类漆酶活性最适条件探究.....	44
4.3.3	Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的酶动力学探究.....	46
4.3.4	Bpy-Cu/PAN 静电纺丝膜的稳定性探究.....	47
4.3.5	苯酚的检测实验.....	48
4.3.6	苯酚选择性分析.....	51
4.3.7	食品水样中总酚的检测.....	52
4.4	本章小结.....	52
第5章	结论.....	55
5.1	结论.....	55
5.2	创新点.....	56

5.3 展望.....	56
参考文献.....	59
作者简介及硕士期间取得的科研成果.....	74
致谢.....	75

第 1 章 绪论

1.1 金属有机骨架材料研究进展

1.1.1 金属有机骨架材料简介

金属有机骨架材料 (Metal Organic Frameworks, MOFs) 是一种以无机金属离子和有机配体之间形成配位键的方式所构建而成的多孔材料。金属离子最开始主要是镧系金属、过渡金属离子, 后来突破二价金属的限制, 采用 Fe、Cr、Al 等^[1]三价金属离子, 以及后来的碱土金属离子等。MOFs 材料的有机组分即它的有机配体是构成 MOFs 材料的尤为关键, 有机分子或离子能提供与金属位点的配位。羧酸类配体是一类常见的配体, 某些含氮的杂环配体能够牢固的与过渡金属离子结合, 形成坚固、稳定的骨架结构。MOFs 有大的比表面积, 可控的孔隙度, 金属分散在高度有序的晶体结构中。MOFs 并不局限于微孔结构和大孔结构, 通过调整晶体的形态和尺寸, 以适应特定的应用。

1.1.2 金属有机骨架材料的特点

1.1.2.1 比表面积大

如今, 越来越多具有很大比表面积的 MOFs 被合成。比表面积大意味着具有能和更多的客体分子相结合, 会有更好的反应结合程度。Hee K Chae 等^[2]构建了一种新的金属有机框架, 命名为 MOF-177, 表面积估计为 $4500 \text{ m}^2/\text{g}$, 具有能够结合多环有机客体分子的超大孔隙。到目前为止已知材料中比表面积最大为 $10400 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[3]。

1.1.2.2 孔隙率高

在 MOFs 材料合成的过程中, 溶剂分子也可能与金属位点配位, 参与合成过程。通过过滤洗涤、干燥等方式可以有效去除溶剂分子, 能够得到中空的骨架, 在增加材料孔隙率方面具有令人满意的效果。孔道可分为一维、二维和 H 维结构, 适用于不同应用领域。直接合成和后处理是扩大 MOFs 孔径的两种主要方法。Chou 等^[4]开发了一种室温合成方法, 生成具有单晶结构的均匀中空介孔 ZIF-8 分子筛微晶体, 该材料有良好的分层孔隙率。Qi 等^[5]开发了一种新的方法, 调制阳离子价, 在 MOFs 中创建分层孔隙。通过还原蒸汽处理将 MOFs 中的部分

CuII 金属节点转变为 CuI, 从而可以很容易地调整后续的层次孔隙率。

1.1.2.3 结构多样性

MOFs 有着多种多样的结构, 例如一维、二维、三维骨架结构。因为构成 MOFs 材料的金属和有机配体的不同, 导致了其材料结构的千变万化^[6,7]。不同的金属离子有不同的配位能力, 金属离子相同配位数也可能有所不同, 例如 Cr^{3+} 就有多种配位数。有机配体的不同也可导致其与金属离子多种的结合方式。甚至金属和有机配体相同, 合成条件的不同也会导致结构的差异。合成过程中不同的反应 pH 和温度对其结构也有很大的影响。Zhang 等^[8]以 pH 值作为变量来操纵 MOFs 的结构, 在 pH 值为 8、5、3 时, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 H_2pta 配体进行水热反应, 得到 NXU-1、NXU-2 和 NXU-3 三种不同结构的 MOFs 材料。Su 等^[9]首次报道了通过添加一定量的两性离子吡啶酸酯可以调节 MOFs 的结构, 该方法可以有效地调整框架孔径或促进协同, 并在合成后不需要任何移除或交换的情况下进一步调整 MOFs 的性质。

1.1.2.4 不饱和和活性位点

MOFs 形成过程中, 金属中心位点也会和溶剂分子结合^[10,11]。在洗涤过程中可能会将溶剂分子洗脱出来, 配位金属产生不饱和位点, 有利于在反应时与反应物相结合。所以 MOFs 材料常用于催化和吸附反应。Huang 等^[12]首次使用层次微孔和介孔 MOFs 固定高分散的 PtPd 双金属合金纳米颗粒复合材料, 作为双功能催化剂, 对醇的无氧化脱氢具有协同增强催化作用。Zhong 等^[13]首次采用液体辅助研磨法将 PW12 包封在 HKUST-1 中, 得到的纳米晶体 (NENU-3N) 作为催化剂用于苯酚的降解。所构造的材料有双重协调催化的性质, 在 35°C 下的完美协同催化成功实现了 97% 的转化率和 88% 的矿化。

1.1.3 金属有机骨架材料在食品中的应用

1.1.3.1 在食品传感检测中的应用

食品污染对人类的健康存在着巨大的危险, 而 MOFs 可作为传感器检测食品中的农药、抗生素、重金属离子等污染物。Long 等将 Eu^{3+} 与苯均四酸的羧基配位形成 MOFs, 并将 In 引入 MOFs 中, 此材料表现出双通道性能和特殊的荧光发射波长, 使其能够特异性检测食品中的多西环素^[14]。Yang 等制备了具有二维拓扑结构的新型 Cd-MOF, 用于检测食品中的有机磷农药^[15]。Lu 等在 GA 基质上原

位生长 UiO-66-NH₂, 得到 GA-UiO-66-NH₂, 通过电化学方法检测水中的 Cd²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺和 Hg²⁺[16]。

1.1.3.2 在食品吸附中的应用

MOFs 因其高表面积、可调孔径和功能等特性被应用于吸附各类污染物中。Cheng 等研究了 Fe₃O₄@MOF-545 对偶氮染料具有良好的吸附去除能力, 并利用 HPLC-MS 方法对食品基质或饮料中偶氮染料的含量进行检测[17]。Tokalioglu 等合成了基于锆的高度多孔金属有机骨架 MOF-545, 并首次将其用作涡流辅助固相萃取谷物、饮料和水样中 Pb(II)的吸附剂[18]。Roushani 等研究了 TMU-16-NH₂ 金属有机骨架对水样中镉的去除, Cd(II)的最大吸附容量确定为 126.6 mg/g, 最大去除百分比为 98.91[19]。

1.1.3.3 在食品包装中的应用

MOFs 可通过释放金属离子或通过表面相互作用提供抗菌和杀菌性能, 用于食品包装。Quirós 等将钴基金属有机框架 Co-SIM-1 包含在聚乳酸电纺垫中, 并证明了此材料具有良好的抗菌性能[20]。Liu 等构建了由三个手性 3D 银组成的三连通网络多重拓扑异构的金属-有机硼框架, 通过控制银离子的释放达到抗菌的目的, 具有出色的抗菌性能和耐久性[21]。Feng 等将合成的新型 Co-MOF 纳米粒子引入海藻酸钠中, 利用溶液流延法制造出基于海藻酸钠的智能活性包装薄膜, 并成功地用于虾的新鲜度检测[22]。

1.2 静电纺丝技术

1.2.1 静电纺丝技术概述

静电纺丝的历史可以追溯到十七世纪, 自 1995 年以来, 静电纺丝的理论和应用研究每年都呈指数增长[23,24,25]。电纺丝是生产亚微米或纳米级聚合物纤维的有效方法。在一个典型的电纺的过程[26], 一个足够高的电压通常是应用于液体滴聚合物溶液或聚合物熔体, 然后液滴拉伸形成泰勒锥和一个稳定的液体喷射逐出锥尖, 因为静电排斥克服表面张力。纳米纤维是在液体射流通过空气时, 溶剂蒸发或熔体凝固时形成的, 并被收集到一个电接地的目标上, 形成静电纺丝纳米纤维膜 (ENMs) [27]。

静电纺丝过程及其产物受多种因素的影响[28]: (1) 聚合物性质, 如聚合物种

类、聚合物结构、分子量及其分布；(2) 溶液性质，如溶剂种类、聚合物浓度、粘度、电导率、弹性、表面张力和电势；喷丝板的形状和尺寸，如注射器针径、圆盘直径和厚度；(3) 接地集电极/目标的形状和尺寸，如棒、板、盘和液体；(4) 静电纺丝操作参数，如喷丝板到集电极/靶板的距离、喷丝板和集电极/靶板的工作速度、注射泵转速和电势等；(5) 室内空气流速、湿度、温度等环境参数。

利用静电力通过静电纺丝获得纳米纤维是最常用的方法，因为它操作简单且容易调控。静电纺丝可以制备直径在几十到几百纳米的纤维，产品具有较高的孔隙率和较大的比表面积，成分多样化，直径分布均匀，在生物医学、环境工程以及食品等领域具有很高的应用价值。

1.2.2 静电纺丝在食品中的应用

1.2.2.1 食品包装材料

静电纺丝技术操作简单且纺丝材料广泛廉价，用于食品包装非常具有前景，具备商业化潜力。Elham Ansarifar 等采用静电纺丝将百里香精油封装在玉米醇溶蛋白纳米纤维膜中，负载的百里酚有明显的抗菌作用，保证了草莓果实硬度、外观和颜色的质量并延长了保质期^[29]。Mohamed Tagrida 等制备了负载槟榔叶乙醇提取物的明胶/壳聚糖纳米纤维膜，制成袋子储存罗非鱼切片，提高了其贮藏期^[30]。Lu 等制备了 PVA/壳聚糖纳米纤维膜并将黄芩苷脂质体掺入其中对蘑菇进行抗菌保鲜，提高了不溶性天然成分的抗菌性能^[31]。

1.2.2.2 活性因子包埋材料

活性物质因其自身的不稳定性，常被包埋各类基质之中。静电纺丝作为一种能够封装活性物质的新技术得到了广泛关注。Rojas, A 等开发了基于聚乳酸(PLA)和聚乙烯醇(PVA)的核壳静电纺丝垫作为新型姜黄素释放材料，PLA/PVA 同轴结构减慢了姜黄素的有效扩散系数^[32]。Pusporini Pusporini 等用静电纺丝法制备 PVP(聚乙烯吡咯烷酮)/GTE(绿茶提取物)复合纳米纤维毡，发现 PVP/GTE 复合纳米纤维毡的抗氧化活性随着平均纤维直径的减小而增加^[33]。Zhou 等以单宁酸(TA)为原料，通过逐层组装制备了 PEG/TA 纳米纤维薄膜，当其浸泡在水溶液中时，PEG/TA 纳米纤维薄膜逐渐分解并将 TA 释放出来^[34]。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/178113053067006042>