

磁性金属有机框架材料对水中林可霉素的去除研究

李涵乐^{1,2}, 武晋海¹, 刘明珠², 彭媛², 赵嘉美^{1,2}, 邱玉^{1,2}, 吴建虎^{1*}, 高志贤^{2*}

(1. 山西师范大学食品科学与工程学院, 太原 030000; 2. 军事科学院军事医学研究院环境医学与作业医学研究所, 天津市环境与食品安全风险监控技术重点实验室, 天津 300050)

摘要: **目的** 基于磁性金属有机框架(metal-organic framework, MOF)材料的磁固相萃取(magnetic solid phase extraction, MSPE)技术吸附去除环境水样中残留的林可霉素。**方法** 采用溶剂热法预制 Fe_3O_4 纳米颗粒后, 与铜基金属离子和均苯三甲酸有机配体结合制备 Fe_3O_4 -MOF199 复合材料。通过扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)、X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、傅里叶变换红外吸收光谱法(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、差热热重分析曲线(thermogravimetric differential thermal analysis, TG-DTA)和 N_2 吸附-解吸实验等表征手段对材料的形貌、晶体结构及理化性质进行分析。通过等温吸附平衡和吸附动力学实验评估该材料对林可霉素吸附性能, 并对吸附后洗脱剂进行优化。**结果** 所制备的 Fe_3O_4 -MOF199 呈规则的正八面体形态, 并具有较高的比表面积($749.19 \text{ m}^2/\text{g}$)和优越的热稳定性。吸附实验结果表明该吸附过程符合 Freundlich 吸附动力学方程和伪二阶动力学模型。 Fe_3O_4 -MOF199 材料用于海河水和津河水中低浓度的林可霉素吸附, 去除率可达 80%以上。**结论** Fe_3O_4 -MOF199 材料具有良好的吸附性能和吸附效果, 结合 MSPE 工艺可以有效应用于抗生素残留的吸附, 所建立的方法具有简单、有效、准确的林可霉素吸附去除性能。

关键词: 磁性金属有机框架材料; 林可霉素; 磁固相萃取

Removal of lincomycin from water by magnetic metal-organic framework materials

LI Han-Le^{1,2}, WU Jin-Hai¹, LIU Ming-Zhu², PENG Yuan², ZHAO Jia-Mei^{1,2},
QIU Yu^{1,2}, WU Jian-Hu^{1*}, GAO Zhi-Xian^{2*}

(1. College of Food Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030000, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Risk Assessment and Control Technology for Environment and Food Safety, Institute of Environmental Medicine and Operational Medicine, Academy of Military Medicine, Academy of Military Sciences, Tianjin 300050, China)

ABSTRACT: Objective To remove lincomycin residues from environmental water samples by magnetic solid phase extraction (MSPE) technology based on magnetic metal-organic framework (MOF) material. **Methods** Fe_3O_4

基金项目: 天津市自然科学基金项目(20JCQNJC00860)

Fund: Supported by the Tianjin Natural Science Foundation (20JCQNJC00860)

***通信作者:** 吴建虎, 副教授, 主要研究方向为食品质量与安全检测。E-mail: 287718596@qq.com

高志贤, 研究员, 主要研究方向为食品安全快速检测。E-mail: gaozhx@163.com

***Corresponding author:** WU Jian-Hu, Associate Professor, College of Food Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030000, China. E-mail: 287718596@qq.com

GAO Zhi-Xian, Professor, Institute of Environmental Medicine and Operational Medicine, Academy of Military Medicine, Academy of Military Sciences, Tianjin 300050, China. E-mail: gaozhx@163.com

nanoparticles were prefabricated by solvothermal method, and then combined with copper based metal ions and organic ligands of trimesic acid to prepare $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ composites. The morphology, crystal structure and physical and chemical properties of the materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric differential thermal analysis (TG-DTA) and N_2 adsorption-desorption experiment. The adsorption performance of lincomycin was evaluated by isothermal adsorption equilibrium and adsorption kinetics experiments, and the eluent after adsorption was optimized.

Results $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ had regular octahedral morphology, high specific surface area ($749.19 \text{ m}^2/\text{g}$) and excellent thermal stability. The results of adsorption experiments showed that the adsorption process conformed to Freundlich adsorption kinetic equation and pseudo-second-order kinetic model. The removal rate could reach more than 80% when the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ material used to adsorb lincomycin at low concentration in Hai river and Jin river.

Conclusion $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ material has good adsorption performance and adsorption effect, which can be effectively applied to the adsorption of antibiotic residues combined with MSPE process, the method has simple, effective and accurate adsorption removal performance of lincomycin.

KEY WORDS: magnetic metal-organic framework material; lincomycin; magnetic solid phase extraction

0 引言

近年来, 抗生素作为一类重要的药品, 长期且大量的用于治疗人类、畜禽及水产动物等各类疾病, 在动物临床用药中占很大比例^[1-2]。林可霉素是 1962 年从链霉素发酵液中提取的一种碱性窄谱抗生素^[3], 被作为革兰氏阳性细菌感染的首选兽用抗生素^[4-6], 随着林可霉素的广泛应用, 带来的不良影响也越来越多, 林可霉素在动物体内不完全代谢, 通过施肥、污水灌溉及地表径流冲刷等途径进入水土环境, 破坏生态环境平衡, 也会对生物产生毒害作用, 亦可通过生物富集作用进入食物链, 进而危害人体健康^[7-8]。抗生素污染对水环境和食品安全存在潜在风险, 建立维护健康的技术体系, 实现抗生素残留的去除和检测, 有效预防抗生素污染, 已成分析领域研究热点^[9-10]。

高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)可克服背景干扰, 其多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式可提高信噪比, 灵敏度高, 是目前分析药物残留的理想方法^[11-12]。然而大多数抗生素污染存在于微量水平, 并且某些污染样本中的基质不是单一的, 样品的复杂性促使研究人员越来越关注样品预处理技术的发展, 磁固相萃取(magnetic solid phase extraction, MSPE)是解决色谱分析样品复杂性相对有效预处理手段, 可丰富检测目标、抑制基质干扰、保证检测结果准确性^[13-15]。它只需要一种磁性吸附剂, 没有额外的萃取柱, 磁性材料分散在含有分析物的悬浮液或溶液中, 孵育一定时间后, 通过施加外部磁力, 实现吸附后从溶液或悬浮液中的分离^[16]。

目前抗生素去除研究方法主要有生物处理法、化学

氧化法、高级氧化技术和吸附法。生物处理法运行成本低、反应条件温和, 但其去除效果有限, 生物降解作用比较微弱, 去除不完全; 化学氧化法可有效去除有机物含量低的基质中抗生素, 然而实际应用中有很大局限性, 反应条件苛刻, pH 严重影响反应的速率, 并且产生有毒的副产物造成二次污染; 高级氧化技术的优势在于反应时间短、氧化能力强、无二次污染, 但由于受技术设备的制约, 成本较高, 技术还不是十分成熟, 制约了其在工厂中的大规模应用; 吸附法具有绿色环保、操作简便、成本低且无中间产物的优点, 已成为近几年来人们研究的热点。金属有机框架材料(metal-organic framework, MOF)是由氧、氮等其他有机配体和无机金属中心通过配位自组装连接, 从而构筑出具有周期性拓扑结构的有机-无机杂化材料^[17-18]。MOF 材料作为当前研究热门的新型有机框架材料, 具有高孔隙率、低密度、大比表面积、孔道规则、孔径可调以及拓扑结构多样性等优点, 在污染物吸附运载方面具有较广的应用前景^[19-21]。磁颗粒(Fe_3O_4)纳米材料以其独特的磁性、优异的表面活性和较大的比表面积, 在有毒有害污染物的吸附、分离与纯化等领域得到广泛应用^[16,22]。

基于此, 本研究将物理吸附法与磁固相萃取相结合, 利用 Fe_3O_4 与 MOF 材料的优势, 选择合适的铜基金属离子和均苯三甲酸有机配体, 采用溶剂热法合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 复合材料, 通过一系列表征手段对材料的形貌和性能进行分析。进一步研究 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 作为林可霉素吸附剂的吸附能力, 并采用 MSPE-HPLC-MS/MS 对环境水样中的林可霉素进行有效富集和检测。优化吸附平衡、萃取时间、洗脱溶剂等 MSPE 中的主要参数, 在最佳条件下将其用于环境水样中林可霉素的去除, 探索该材料在实际样品中富集抗生素残留的应用可能性, 为基于磁性金属有机框架材料对

环境水样中林可霉素的去除和检测分析提供新的视角。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

海河、津河水样均采自天津当地。

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (纯度 98%)、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CH_3COONa 、乙二醇、甲酸、丙酮(分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司); 均苯三甲酸(H_3BTC , 纯度 98%)、 N,N -二甲基甲酰胺(dimethylformamide, DMF, 分析纯)[阿拉丁试剂(上海)有限公司]; 无水乙醇(分析纯, 北京百灵威科技有限公司); 甲醇、乙腈(色谱纯, 美国 Fisher Chemical 公司); 林可霉素(纯度 98%, 美国 Stanford Chemicals 公司)。

1.2 仪器与设备

Nicolet FT-IR 6700 傅里叶红外变换光谱仪(上海莱睿科学仪器有限公司); VISUCAM PRONM 扫描电子显微镜(德国蔡司公司); Smart Lab X 射线衍射仪(日本日立公司); NETZSCH STA 449 F3 Jupiter 差热热重分析仪(德国耐驰科学仪器商贸有限公司); ASAP 2020 比表面积分析仪(美国麦克公司); TQ-S micro 高效液相色谱-质谱联用仪、ACQUITY UPLC BEH C_{18} 色谱柱(50 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); XW-80A 涡旋混匀仪(上海沪西分析仪器厂); ZWY-240 恒温培养振荡器(上海智城分析仪器有限公司); 50 mL 水热合成反应釜(上海勒茗生物科技有限公司); TGL-16B 高速旋转离心机(上海安亭科学仪器厂); EURO-ST D S25 机械搅拌器(天津市泰斯特仪器有限公司); 101-0A 电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司); Milli-Q IQ7005 超纯水机(德国 Merck 公司); ME204 电子天平(精度 0.01 g, 梅特勒-托利多仪器上海有限公司)。

1.3 Fe_3O_4 -MOF199 材料的制备和表征

采用溶剂热法制备 Fe_3O_4 纳米颗粒; 首先准确称量 1.72 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2.31 g CH_3COONa 溶于 35 mL 的乙二醇中, 机械搅拌 30 min, 转速 400 r/min 使其充分混合。将上述混合液转移至 50 mL 聚四氟乙烯反应釜内, 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 8 h。待冷却至室温后, 用乙醇和纯水交替清洗 3 次。最后在 80 $^{\circ}\text{C}$ 电热鼓风干燥 10 h 得到 Fe_3O_4 纳米颗粒。

参考文献[23–24]并稍做修改, 采用溶剂热法合成 Fe_3O_4 -MOF199 复合材料。首先, 准确称取 0.50 g H_3BTC 和 1.05 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于 30 mL 水:乙醇(1:1, $V:V$)中, 为 A 液; 准确称取 0.013 g 的 Fe_3O_4 纳米颗粒溶于 10 mL 无水乙醇中, 为 B 液; 然后在搅拌条件下将 B 液快速与 A 液混合, 室温下机械搅拌 30 min 使体系均匀分散, 接着转移至 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 12 h, 磁分离后去除上清液, 用水和乙醇交替洗脱 3 次。磁分离后得到蓝色产物于 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱内干燥过夜, 即为 Fe_3O_4 -MOF199 复合材料。

采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察 Fe_3O_4 纳米颗粒和 Fe_3O_4 -MOF199 复合材料的表面形貌、粒径大小及结构特征, 采用透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)观察 Fe_3O_4 纳米颗粒的结构和粒径。用研钵将材料研磨成均匀的粉末态, 无水乙醇溶解, 超声分散成悬浮液。用滴管取样适量的样品悬浮液在电镜载网上, 待其干燥后上样观察。通过 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)对 Fe_3O_4 -MOF199 材料的晶体结构和结晶度进行分析。采用 Smart Lab X 射线衍射仪, 激光光源为 $\text{Cu-K}\alpha$, 管电压为 45 kV, 管电流为 100 mA。采用 Nicolet FT-IR 6700 傅里叶变换红外吸收光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)测定材料的分子键类型, 通过压片法在 400~4000 cm^{-1} 范围内测定样品的红外吸收光谱特征峰。

采用 N_2 吸附解吸实验分析 Fe_3O_4 -MOF199 材料的比表面积和孔径分布。100 $^{\circ}\text{C}$ 下加热脱气除去材料表面的气体。将样品称重后转移至样品管中, N_2 气氛下进行吸附和脱附的测试。通过差热热重分析曲线(thermogravimetric differential thermal analysis, TG-DTA)对 Fe_3O_4 -MOF199 材料的热稳定性进行研究: 氮气气氛下, 升温速率 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 室温升到 900 $^{\circ}\text{C}$ 范围内进行测试。

1.4 Fe_3O_4 -MOF199 对林可霉素的吸附去除研究

分别配制 10、15、20、25、50、80、100、200 mg/L 的林可霉素标准溶液。称取 5.0 mg 的 Fe_3O_4 -MOF199 分散于 3 mL 上述不同质量浓度的抗生素溶液中。室温下以 200 r/min 的转速吸附 6 h, 吸附完成后通过外加磁场聚集复合材料, 最后收集上清液过 0.22 μm 微孔过滤膜过滤。通过 HPLC-MS/MS 分析吸附后溶液中残留的林可霉素浓度, 测定其吸附能力, 平衡吸附量 Q_e 的计算按照公式(1)进行:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V / m \quad (1)$$

式中, Q_e 为平衡吸附量, mg/g; C_0 为林可霉素的初始质量浓度, mg/L; C_e 为平衡时残留林可霉素的质量浓度, mg/L; V 为林可霉素溶液的体积, L; m 为吸附剂的量, mg。

结合 Langmuir 模型和 Freundlich 模型进行等温吸附模型研究。Langmuir 等温吸附模型主要用来解释理想的单分子层吸附过程, 而且基于以下的几个假设: (1)吸附是单层的, 没有任何其他分子覆盖层; (2)被吸附物占据所有吸附点位的可能性相同; (3)吸附剂的表面不存在任何差异; (4)分子吸附在位点上的可能性不受相邻空间是否已被其他分子占据的影响。Freundlich 等温模型主要用来解释多分子层吸附过程, 其作为经验公式提出, 吸附剂表面的吸附位点所带的能量各不相同, 吸附过程中吸附质会优先占据结合能力较强的活性位点, 而当这些活性强的位点被占据后, 结合能就会减弱^[25–26]。Langmuir 公式和 Freundlich 公式分别见公式(2)和公式(3):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} C_e + \frac{1}{Q_{\max} \times b} \quad (2)$$

$$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K_f \tag{3}$$

式中, C_e 是达到吸附平衡时溶液中剩余的林可霉素浓度, 为吸附饱和容量, mg/g; b 为 Langmuir 吸附平衡常数; $Q_{\max}$ 是吸附平衡的吸附量。以 C_e/Q_e 对 C_e 作图能拟合成一条直线, 则可以用 Langmuir 模型描述吸附过程。根据拟合直线的截距和斜率可以计算出吸附平衡常数 b 与 $Q_{\max}$ 。 Q_e 表示林可霉素的平衡吸附量, mg/g; K 和 n 是 Freundlich 常数, 以 $\lg Q_e$ 对 $\lg C_e$ 作图能拟合成一条直线, 则可以用 Freundlich 模型描述吸附过程。

直线的斜率和截距, 即为 Freundlich 常数 n 的倒数和 K 的值, 一般地, $1/n$ 在 0~1 之间, 其值的大小则表示浓度对吸附量影响的强弱。 $1/n$ 的大小可以判断吸附过程是否容易发生, 若 $1/n < 1$, 则表明吸附易于发生, 若 $1/n > 1$, 则表明吸附过程非常难发生。

1.5 Fe₃O₄-MOF199 对林可霉素的吸附动力学研究

取 8 支样品管, 将 5.0 mg 的 Fe₃O₄-MOF199 分散在含有 3 mL 50 mg/L 林可霉素标准溶液中。室温下 200 r/min 动态吸附, 8 支样品管分别在 0~3 h 内取样, 磁分离收集上清液。通过 0.22 μm 的微孔膜进行过滤。采用 HPLC-MS/MS 分析吸附后溶液中残留的林可霉素质量浓度。分别采用公式(4)和(5)的拟一级动力学和拟二级动力学模型模拟 Fe₃O₄-MOF199 材料对林可霉素的吸附动力学^[27]:

$$\ln(q - q_t) = \ln q - k_1 t \tag{4}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q^2} + \frac{t}{q} \tag{5}$$

式中, q_t 和 q 分别为 t (min) 时刻的林可霉素吸附量和吸附平衡时的吸附量, mg/g; k_1 (min⁻¹) 和 k_2 [g/(mg·min)] 分别为伪一级和伪二级速率常数。

1.6 HPLC-MS/MS 分析检测

通过优化质谱条件以得到最高的信号强度, 可实现对林可霉素的准确定量测定。采用 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm), 电离模式: 电喷雾离子源正离子(electrospray ionization, ESI+)模式; 电离电压: 3.0 kV; 锥孔电压: 32 V; 离子源温度: 150℃; 脱气温度: 350℃; 排气速度: 650 L/h; 碰撞压力: 3.6×10⁻⁵ Pa; MRM 模式分析。流动相 A、B 分别为甲醇和 0.1% 甲酸水溶液。洗脱程序: 根据总离子图进行优化, 得到的洗脱方法见表 1。总分析时间 5 min, 流速 0.3 mL/min, 进样量 2 μL。

1.7 环境水样基于 MSPE 程序的吸附去除

将海河样品和津河样品离心过滤, 过 0.22 μm 微孔滤器去除不溶物质。在两种水样中分别加入林可霉素标准溶液使最终质量浓度为 50、100、200 μg/L。将加标样本与 5.0 mg Fe₃O₄-MOF199 混合后动态孵育 120 min, 通过磁铁

收集 Fe₃O₄-MOF199 并取出上清液, 采用 HPLC-MS/MS 分析上清液中剩余的林可霉素质量浓度。

表 1 线性梯度洗脱程序
Table 1 Linear gradient elution procedures

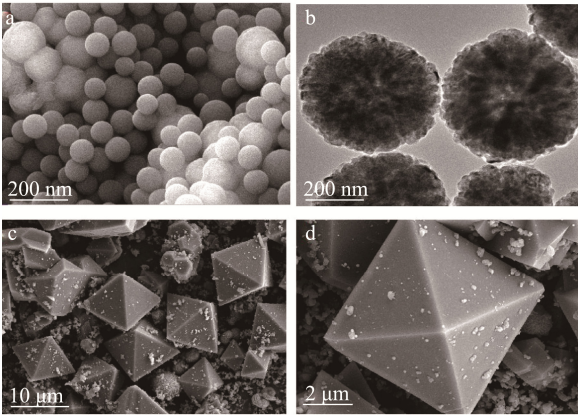
时间/min	A 相/%	B 相/%	流速/(mL/min)
初始	65	35	0.3
1.00	65	35	0.3
1.20	100	0	0.3
1.50	0	100	0.3
2.00	65	35	0.3
4.00	65	35	0.3

2 结果与分析

2.1 Fe₃O₄-MOF199 复合材料的表征结果

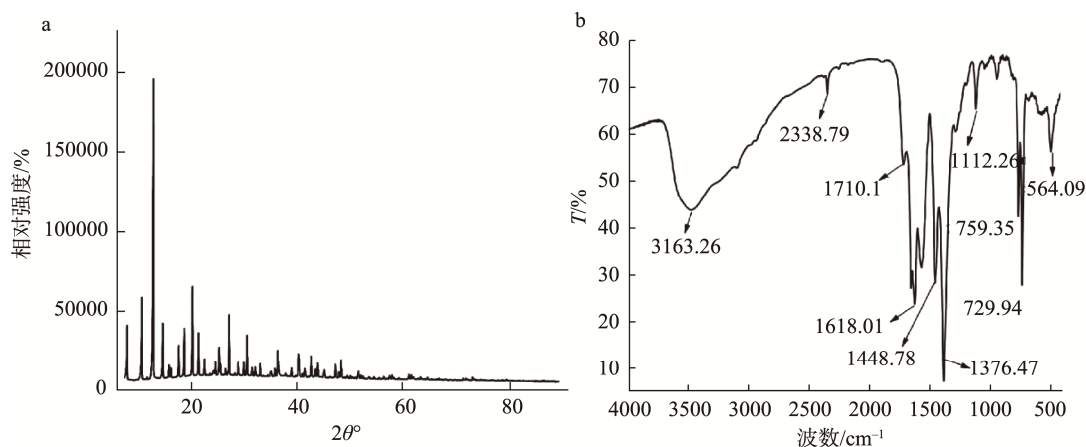
图 1a、b 显示, Fe₃O₄ 纳米颗粒团簇排列较均匀, 粒径大约在 200~250 nm 之间, 呈球形结构。图 1c、d 显示 MOF199 呈规则的正八面体形态, Fe₃O₄ 分散在 MOF199 表面。

采用 XRD 分析 Fe₃O₄-MOF199 吸附剂的晶体结构(图 2a)发现, 其峰形尖锐, 和文献报道的特征峰结果一致^[23,28], 进一步表明成功合成了具有拓扑结构的 MOF199 晶体。从 Fe₃O₄-MOF199 复合材料的傅里叶红外变换光谱图(图 2b)中观察到一个由 Fe-O 拉伸振动引起的 564.09 cm⁻¹ 处的峰值, 这表明 Fe₃O₄ 已经成功地沉积在 MOF-199 上。在 1376.47 cm⁻¹ 处的条带是由于 H₃BTC 的 C=O 伸缩振动所致。1618.01~1448.78 cm⁻¹ 范围内的振动带是由于苯环的伸缩振动引起的。在 3163.26 cm⁻¹ 处的一个宽峰是由 -COOH 拉伸振动引起的, 与文献报道中一致, 证实了 Fe₃O₄-MOF199 材料的成功合成^[28]。



注: a 为 Fe₃O₄ 纳米颗粒的扫描电镜图; b 为 Fe₃O₄ 纳米颗粒透射电镜图; c~d 为 Fe₃O₄-MOF199 复合材料的扫描电镜图。

图 1 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄-MOF199 的扫描电镜图和透射电镜图
Fig.1 Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy of Fe₃O₄ and Fe₃O₄-MOF199



注: a 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 的 XRD 射线衍射图; b 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 的傅里叶红外变换光谱图。

图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 的表征图

Fig.2 Phenograms of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$

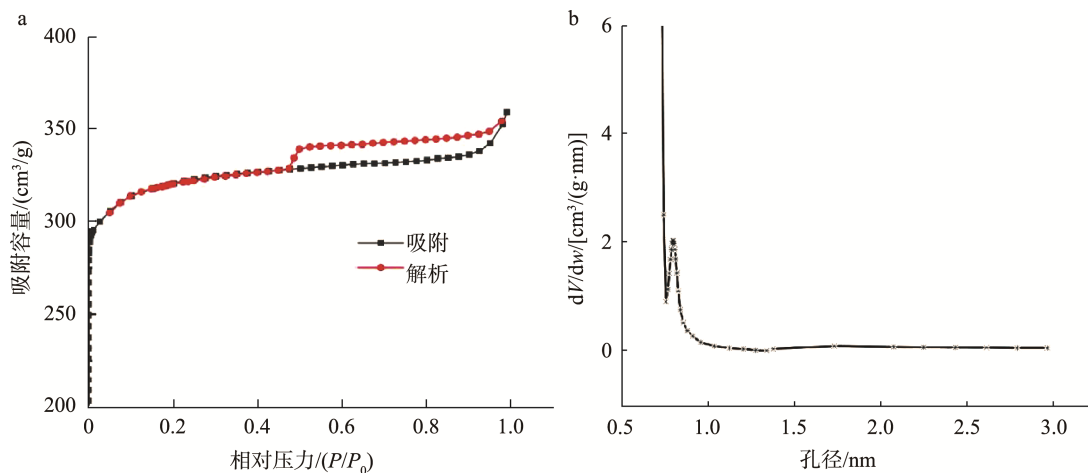
由图 3a 可知, 相对压力较低时吸附量迅速增加, 当相对压力达到一定水平时出现饱和值, 随后吸附-解吸等温线出现滞后循环, 表明该材料同时具有微孔和介孔结构。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 的表面积为 $749.19 \text{ m}^2/\text{g}$ 。此外, 孔径的分布如图 3b 所示。结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 具有较高的比表面积, 使其吸附剂具有较高的林可霉素吸附能力, 将为目标物分子提供更多的空间和位点。

采用 TG-DTA 曲线对 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 复合材料的热稳定性进行研究。在 N_2 气氛下, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 室温到 800°C 范围对其质量进行监测, 结果如图 4 所示, 在 150°C 范围内, 随着温度的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 复合材料的重量几乎不变, 可能是由于升温过程材料中水分子和溶剂分子的损失; 当温度在 360°C 范围内, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 复合材料重量随着温度增加有轻微损失,

可能是由于升温过程材料中水分子和溶剂分子的损失。紧接着, 温度进一步升高破坏了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 结构, 导致重量下降到 50% 以下, 由此可见, 该材料表现出了优越的热力学稳定性^[29-30]。

2.2 等温吸附模型和吸附动力学研究

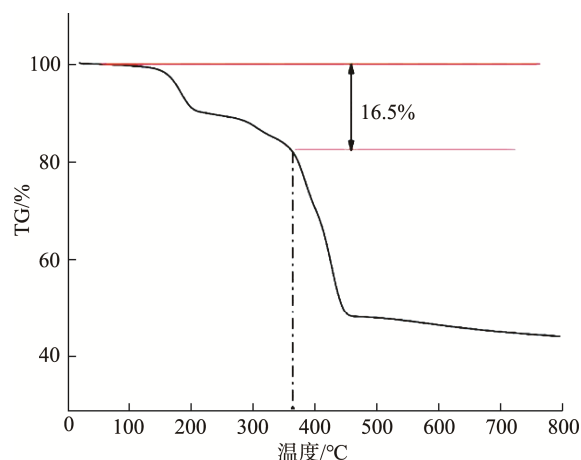
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 对林可霉素的吸附平衡曲线如图 5a 所示, 吸附量随林可霉素质量浓度的增加呈现递增趋势。根据 Langmuir 模型(图 5b)和 Freundlich 模型(图 5c)研究了不同质量浓度下林可霉素的吸附情况^[31]。数据拟合结果显示, Langmuir 方程拟合的线性 $R^2 \approx 0.873$, 计算所得 $Q_{\max} = 61.538 \text{ mg/g}$ 。Freundlich 方程的 $R^2 > 0.99$, 值更高, $n = 1.66$ 且 $1/n < 1$, 表明吸附易于发生且吸附过程更符合于 Freundlich 等温吸附模型。



注: a 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 的 N_2 吸附-脱附等温曲线; b 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 的孔径分布图, dV/dw 代表孔面积。

图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 的比表面积表征曲线

Fig.3 Specific surface area characterization curves of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$

图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 的差热重分析曲线Fig.4 Thermogravimetric differential thermal analysis curve of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$

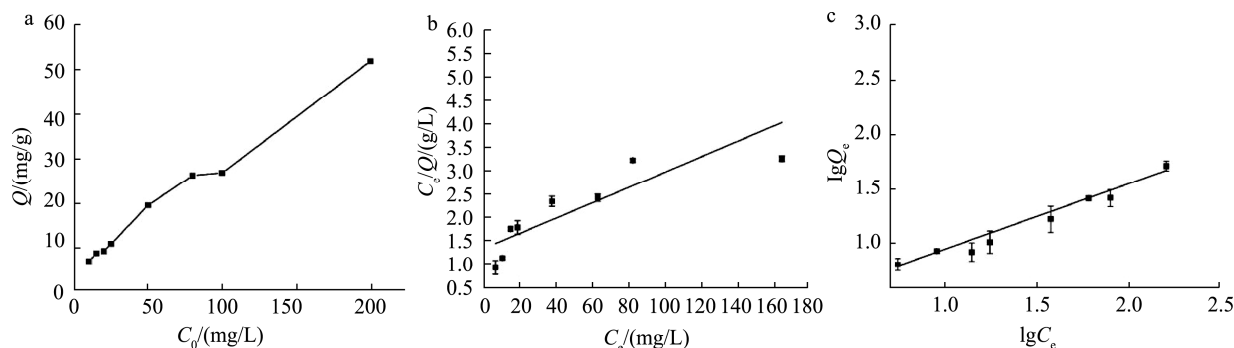
通过测试不同的吸附时间(5、10、30、60、90、120、150 min)对林可霉素吸附能力的影响,如图 6a 所示,仅 30 min 后, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 复合材料对林可霉素吸附量显著增加,表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 复合材料具有超高的吸附动力学特性, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 复合材料具有大的比表面积和足够的活性位点,可以与分析物形成很强的相互作用。当

振荡时间在 30~120 min 之间时,随着吸附过程的进行,吸附容量随振荡时间的增加而缓慢增加,这可能与林可霉素的浓度和吸附剂的活性位点有关。吸附 120 min 后,吸附性能逐渐减弱,可能是由于越来越多的吸附位点被占据,吸附和解析过程已经平衡,因此,120 min 为整个吸附的最佳时间。

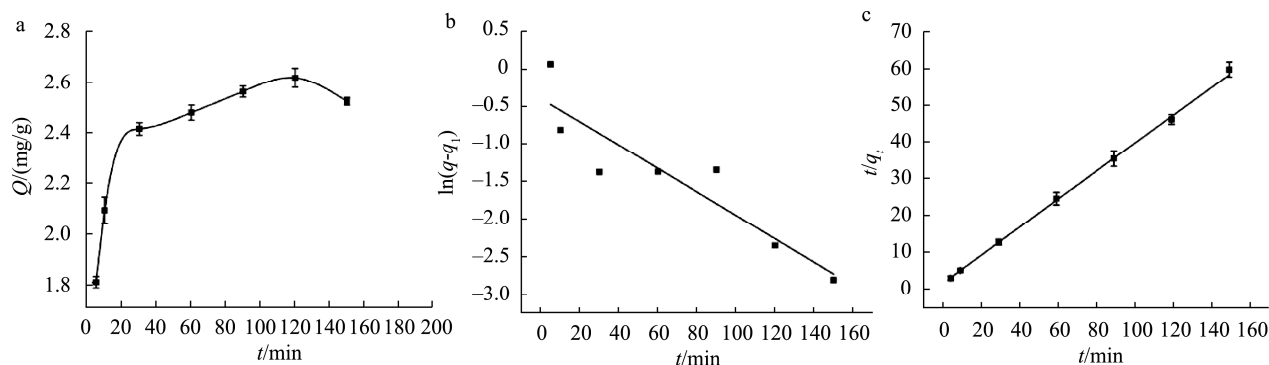
为了进一步分析和计算动力学参数,本研究采用两种动力学模型对实验数据进行拟合^[26,32]。结果表明,伪一阶动力学方程中的 $R^2 \approx 0.84$ 速率常数 $k_1 = 0.0156$; 伪二阶动力学模型显示出更好的相关性 ($R^2 > 0.99$), 速率常数 $k_2 = 0.156$ 。说明目标物从溶液到达吸附材料表面是受化学吸附机制控制,吸附剂表面有两种结合位点。

2.3 洗脱剂的优化

对洗脱溶剂考察结果如图 7 示,当以含 1%甲酸的乙腈作为洗脱溶剂时,回收率相对较好达到 82.4%。单一溶剂洗脱效果不佳这可能是因为抗生素与吸附剂之间的吸附取决于各种相互作用力^[23,33],添加少量甲酸破坏了抗生素与吸附剂之间的氢键、静电相互作用和 $\pi\text{-}\pi$ 共轭作用,取得了良好的洗脱效果^[14,18,34]。因此,选择含 1%甲酸的乙腈作为最佳洗脱溶剂。

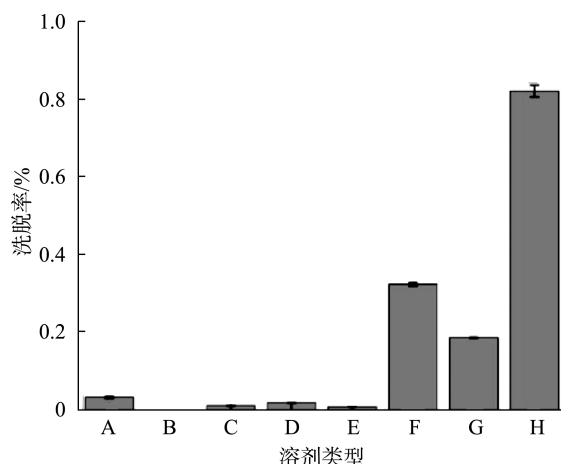


注: a 为吸附平衡曲线; b 为 Langmuir 等温吸附拟合曲线; c 为 Freundlich 等温吸附拟合曲线。

图 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 对林可霉素的等温吸附研究Fig.5 Isothermal adsorption study of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ on lincomycin

注: a 为吸附动力学曲线; b 为伪一阶动力学模型拟合曲线; c 为伪二阶动力学模型拟合曲线。

图 6 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ 对林可霉素的吸附动力学研究Fig.6 Adsorption kinetics study of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MOF199}$ on lincomycin



注: A 为甲醇; B 为乙腈; C 为乙醇; D 为 DMF; E 为丙酮; F 为纯水; G 为含 1% 甲酸的甲醇; H 为含 1% 甲酸的乙腈。

图 7 洗脱剂类型对林可霉素洗脱率的影响($n=3$)

Fig.7 Effects of eluent types on elution rates of lincomycin ($n=3$)

2.4 实际样本去除率的检测

采用 HPLC-MS/MS 法对海河水样和津河水样中的林可霉素进行测定, 结果显示, 50、100 和 200 $\mu\text{g/L}$ 海河水样中林可霉素去除率为 83.9%~93.5%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs) ($n=3$) 在 1.5%~4.7% 范围内。添加 50、100 和 200 $\mu\text{g/L}$ 津河水样的回收率为 81.1%~89.5%, RSDs ($n=3$) 在 1.9%~2.8% 范围内。结果表明, 该方法具有较好的回收率和精密度, 能有效地去除实际样品中的林可霉素。

3 结 论

本研究设计和合成了一种新型的 Fe_3O_4 -MOF199 吸附剂, 用于有效吸附去除抗生素的残留。 Fe_3O_4 -MOF199 表现出较好的萃取效率和富集性, 具有良好的吸附性能和吸附效果, 吸附过程符合 Freundlich 等温吸附模型和拟二级动力学模型。当以含 1% 甲酸的乙腈作为洗脱溶剂时, 回收率可达到 82.4%, 采用 HPLC-MS/MS 法对海河水样和津河水样中的林可霉素进行了测定, 去除率为 81.1%~93.5%, 验证了该方法的适用性。

采用 Fe_3O_4 -MOF199 复合材料的 MSPE 工艺可有效应用于吸附和去除林可霉素残留问题。本研究提供了林可霉素去除的新方法, 同时也为其他抗生素的污染防控提供了新思路。此外, MOF 材料还可引入官能团、结合静电纺丝及加入适配体等方式, 构筑出带有特异性的复合结构, 提高 MOF 材料在吸附方面的性能。可以看出, MOF 材料在环境污染治理和食品安全防控领域有广阔的应用前景, 因此也必将成为框架类材料治理环境污染和食品安全问题的重要研究方向。

参考文献

- [1] MAO CX. Study on antibiotic prophylactic use behavior and influencing factors of livestock and poultry breeding farms and households from risk cognitive perspective [J]. Asian Agric Res, 2018. DOI: CNKI:SUN: AAGR.0.2018-04-011
- [2] LALOUKOVÁ K, SKIVANOVÁ E. Antibiotic resistance in livestock breeding: A review [J]. Sci Agric Bohemica, 2019, 50(1): 15–22.
- [3] CHENG B, JIANG F, SU M, *et al.* Effects of lincomycin hydrochloride on the neurotoxicity of zebrafish [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2020, 201: 110725.
- [4] MEHRTENS A, LICHA T, BURKE V. Occurrence, effects and behaviour of the antibiotic lincomycin in the agricultural and aquatic environment-A review [J]. Sci Total Environ, 2021, 778: 146306.
- [5] LEE JH, SEO JS, KIM GW, *et al.* Effect of lincomycin, an injectable lincosamide antibiotic, against streptococcosis in cultured olive flounder *Paralichthys olivaceus* and its pharmacokinetic-pharmacodynamic profile [J]. Aquaculture, 2022, 548(1): 737667.
- [6] CHARUAUD L, JARDE E, JAFFREZIC A, *et al.* Veterinary pharmaceutical residues from natural water to tap water: Sales, occurrence and fate [J]. J Hazard Mater, 2019, 361: 169–186.
- [7] MATUBBER B, RUME FI, KAYESH M, *et al.* Antibiotic resistance and residue in chicken, cattle, buffalo and goat meats in different southern districts of Bangladesh [J]. J Hazard Mater, 2021. DOI: 10.3329/aajfss.v5i1.55014
- [8] XU L, WANG W, XU W. Effects of tetracycline antibiotics in chicken manure on soil microbes and antibiotic resistance genes (ARGs) [J]. Environ Geochem Health, 2021. DOI: 10.1007/s10653-021-01004-y
- [9] REN W, GAOPING XU, DONG LI. Research progress on contamination status, transmission and treatment technology of antibiotics in water environment [J]. Meteorol Environ Res, 2022, 13(1): 5.
- [10] MMKA C, SBHE A, RL B, *et al.* A review of green solvent extraction techniques and their use in antibiotic residue analysis [J]. J Pharmaceutical Biomed Anal, 2021, (209): 114487.
- [11] DU L, LI G, GONG W, *et al.* Establishment and validation of the LC-MS/MS method for the determination of lincomycin in human blood: Application to an allergy case in forensic science [J]. J Forensic Leg Med, 2021, 77: 102094.
- [12] FREITAS A, BARBOSA J, RAMOS F. Matrix effects in UHPLC-MS/MS antibiotic multi-detection methods in food products with animal origins [J]. Food Anal Methods, 2016, 9: 23–29.
- [13] YIN SJ, ZHAO J, YANG FQ. Recent applications of magnetic solid phase extraction in sample preparation for phytochemical analysis [J]. J Pharm Biomed Anal, 2021, 192: 113675.
- [14] JIA Y, WANG Y, YAN M, *et al.* Fabrication of iron oxide@MOF-808 as a sorbent for magnetic solid phase extraction of benzoylurea insecticides in tea beverages and juice samples [J]. J Chromatogr A, 2020, 1615: 460766.
- [15] LIU XM, SUN ZW, CHEN G, *et al.* Determination of phthalate esters in environmental water by magnetic zeolitic imidazolate framework-8 solid-phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography

- [J]. J Chromatogr A, 2015, 1409: 46–52.
- [16] JIANG HL, LI N, CUI L, *et al.* Recent application of magnetic solid phase extraction for food safety analysis [J]. TrAC-Trends Anal Chem, 2019, 120: 115632.
- [17] CHEN M, ZHAO Y, YANG Y, *et al.* Development of a magnetic MOF-based M-D-muSPE methodology combined with LC-MS/MS for the determination of fluorotelomer alcohols and its metabolites in animal derived foods [J]. Food Chem, 2021, 363: 130205.
- [18] DU C, ZHANG Z, YU G, *et al.* A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis [J]. Chemosphere, 2021, 272: 129501.
- [19] ZHANG J, XIANG S, WU P, *et al.* Recent advances in performance improvement of metal-organic frameworks to remove antibiotics: Mechanism and evaluation [J]. Sci Total Environ, 2022, 811: 152351.
- [20] BASHIR K, CHEN G, HAN J, *et al.* Preparation of magnetic metal organic framework and development of solid phase extraction method for simultaneous determination of fluconazole and voriconazole in rat plasma samples by HPLC [J]. J Chromatogr B, 2020, 1152: 122201.
- [21] FAKHRAEI GM, VAHEDI M, NAJAFI NS, *et al.* Investigation of the MOF adsorbents and the gas adsorptive separation mechanisms [J]. J Environ Chem Eng, 2021, 9(1): 104790.
- [22] MAJD M, YAZDANPANAH M, BAYATLOO MR, *et al.* Recent advances and applications of cyclodextrins in magnetic solid phase extraction [J]. Talanta, 2021, 229: 122296.
- [23] KARIMI MA, MASROURI H, KARAMI H, *et al.* Highly efficient removal of toxic lead ions from aqueous solutions using a new magnetic metal-organic framework nanocomposite [J]. J Chin Chem Soc, 2019, 66(10): 1327–1335.
- [24] CHEN S, WANG C, ZHANG M, *et al.* N-doped Cu-MOFs for efficient electrochemical determination of dopamine and sulfanilamide [J]. J Hazard Mater, 2020, 390: 122157.
- [25] CHUNG HK, KIM WH, PARK J, *et al.* Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent [J]. J Ind Eng Chem, 2015, 28: 241–246.
- [26] EZZATI R. Derivation of pseudo-first-order, pseudo-second-order and modified pseudo-first-order rate equations from Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption [J]. Chem Eng J, 2020, 392: 123705.
- [27] BISARIA K, WADHWA S, MATHUR A, *et al.* New bismuth oxyiodide/chitosan nanocomposite for ultrasonic waves expedited adsorptive removal of amoxicillin from aqueous medium: Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations [J]. Environ Sci Pollut Res, 2022. DOI: 10.1007/s11356-021-17546-8
- [28] LIU G, LI L, HUANG X, *et al.* Determination of triazole pesticides in aqueous solution based on magnetic graphene oxide functionalized MOF-199 as solid phase extraction sorbents [J]. Micropor Mesopor Mater, 2018, 270: 258–264.
- [29] JAHAN I, ISLAM MA, RUPAM TH, *et al.* Enhanced water sorption onto bimetallic MOF-801 for energy conversion applications [J]. Sustain Mater Technol, 2022, 32: e00442.
- [30] SUKSATAN W, KAZEMZADEH P, AFZALI D, *et al.* A controllable study on ultrasound assisted synthesis of a novel Ni/Zn based hybrid MOF nanostructures for dextranase immobilization [J]. Inorganic Chem Commun, 2022, 139: 109410.
- [31] JEPPU GP, CLEMENT TP. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects [J]. J Contam Hydrol, 2012, 129–130: 46–53.
- [32] HAN B, CHAKRABORTY A. Adsorption characteristics of methyl-functional ligand MOF-801 and water systems: Adsorption chiller modelling and performances [J]. Appl Ther Eng, 2020, 175: 115393.
- [33] LIU G, TIAN M, LU M, *et al.* Preparation of magnetic MOFs for use as a solid-phase extraction absorbent for rapid adsorption of triazole pesticide residues in fruits juices and vegetables [J]. J Chromatogr B, 2021, 1166: 122500.
- [34] MA W, LI J, LI X, *et al.* Enrichment of diamide insecticides from environmental water samples using metal-organic frameworks as adsorbents for determination by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Hazard Mater, 2022, 422: 126839.

(责任编辑: 郑 丽 张晓寒)

作者简介



李涵乐, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 905917449@qq.com



吴建虎, 副教授, 主要研究方向为食品质量与安全检测。
E-mail: 287718596@qq.com



高志贤, 研究员, 主要研究方向为食品安全快速检测。
E-mail: gaozhx@163.com