

The application of Metal-Organic Frameworks (MOFs) in food safety sensors

ZHANG Lei, WANG Guiying

College of Home and Art Design, Northeast Forestry University, Harbin, Heilongjiang, 500400, China

Abstract

Metal-organic frameworks have attracted more and more attention in the field of food contaminant detection due to their uniform structure, huge surface area, extremely high porosity and easy surface modification. This review article details the use of metal-organic framework based sensor technologies such as luminescence, electrochemistry, electroluminescence, and colorimetric sensors to detect contaminants in food, including pesticide residues, mycotoxins, antibiotics, food additives, and other potentially hazardous substances, and compares and discusses their performance. In addition, the paper delves into the main limitations of each sensor and discusses how metal-organic frameworks can address these issues through their enhancement mechanisms.

Keywords

food packaging; organometallic frame; sensor; food contamination

金属有机框架 (MOFs) 在食品安全传感器中的应用

张磊 王桂英*

东北林业大学家居与艺术设计学院, 中国·黑龙江 哈尔滨 150040

摘 要

金属有机框架因其均匀的结构、巨大的表面积、极高的孔隙率以及表面易于修饰等特性,近年来在食品污染物检测领域的传感器应用上越来越受到重视。这篇综述文章详细介绍了利用基于金属有机框架的传感器技术,如发光、电化学、电化学发光和比色传感器等,来检测食品中的污染物,包括农药残留、真菌毒素、抗生素、食品添加剂以及其他潜在的危险物质并对它们的性能进行了比较和讨论。此外,文章还深入探讨了每种传感器的主要局限性,并讨论了金属有机框架如何通过其增强机制来解决这些问题。

关键词

食品包装; 有机金属框架; 传感器; 食品污染

1 引言

食品安全问题已经成为全球性的关注焦点,特别是近年来食源性疾病的频发进一步加剧了人们的担忧。食品品质问题可能导致消费者健康受损。因此,研究和采用能够迅速、精准地检测食品污染物的技术变得尤为关键。尽管如此,食品安全检测仍多依赖传统实验室技术,虽有优点,但需专业人员、昂贵设备、复杂预处理且耗时。因此,需发展新型传感技术以克服其不足。

随着材料科学的进步,许多新型传感器正在被开发,以期达到更佳传感效果。这些传感器采用了多样的先进材料,包括碳纳米管、石墨烯等碳基材料,贵金属和磁性纳米

粒子以及金属有机框架(MOFs)等,以实现理想的传感特性。特别是 MOFs,由于其高表面积,可调的组成和结构,良好的荧光性和导电性,使其在作为传感器方面具有巨大潜力。

2 发光传感器

发光传感器,通常指的是利用材料的发光性质来检测和测量某些物质的存在和浓度的传感器,通常用于检测不同的物质或环境条件,比如气体、液体或固体中的特定化学成分。其敏感性和选择性使其在环境监测、医疗诊断以及食品安全检测等领域得到了广泛应用。

在开发基于发光的传感器时,选择合适的传感器材料对于实现对目标分析物的有效检测至关重要。传统的有机染料虽然在发光传感器中得到了广泛应用,但它们存在一些局限性,这些局限性可能会影响传感器的性能和应用范围。为了克服存在的缺点,为了克服这些缺点,各种发光材料,如金属配合物、半导体和镧系掺杂无机荧光粉,在食品安全控制中得到了广泛的研究。

【作者简介】张磊(1998-),男,中国天津人硕士,从事智能包装技术研究。

【通讯作者】王桂英(1968-),女,博士,副教授,从事轻工技术装备及其自动化、智能包装技术研究。

2.1 兽药

在食用动物源食品时,人们可能会考虑到残留在食品中的药物对人类健康的可能影响,兽药主要用于治疗动物疾病和预防性地保护动物免受疾病侵害。它们包括多种不同的化合物,如抗生素、呋喃类药物、磺胺类药物和驱虫药尽管这些兽药在正确使用时对动物健康有益,但它们也可能带来潜在的风险。这些风险包括对动物健康的潜在影响以及对食用动物产品的人类健康的潜在威胁。

在过去的几年里,众多依托金属有机框架(MOFs)材料的荧光传感器已被开发出来,用于迅速筛查兽用药物。HONG等人通过溶剂热法合成Zn(II)金属-有机框架(MOF)传感器。基于荧光共振能量转移(FRET),其中四环素(TET)的存在导致显著的荧光猝灭效应,这是因为TET吸收了传感器的激发能量,减少了荧光发射。该传感器对TET表现出高选择性,能有效区分TET和其他四环素类抗生素,显示了其在实际应用中的潜力^[1]。

广谱检测对食品安全中动物源性食品中兽药的快速筛选具有重要意义,WANG等人合成了一种新型化学稳定的铝基金属有机框架,并将其作为荧光传感器用于检测15种常用的兽药,包括硝基呋喃类、磺胺类、四环素类、氯霉素类、抗球虫药和驱虫药^[2]。证明了MOFs材料在兽药检测和食品安全领域的应用潜力。

2.2 农药残留

由于农药的普遍使用,农药残留经常存在于水、空气和食品中。有机磷农药(Organophosphorus pesticides,简称OPs)是一类广泛使用的农业化学品,它们在提高农作物产量和保障食品安全方面发挥了重要作用。但是,不加控制和过度使用农药导致食品污染。对公众的健康造成了极大的危害。

有机磷农药是一类广泛使用的农业化学品,它们通过抑制乙酰胆碱酯酶(acetylcholinesterase, AChE)的活性来发挥作用。乙酰胆碱酯酶是一种关键的酶,负责分解神经递质乙酰胆碱(acetylcholine, ACh),调节神经系统中的信号传递。近年来通过制作发光传感器将MOF引入到OPs的检测中,例如YANG等人开发了一种基于氨基功能化的铁基金属有机框架(Fe-MOF)的磁性SERS(表面增强拉曼光谱)纳米传感器,用于苹果汁中有机磷农药(OPs)的超灵敏检测。该传感器在食品中农药的超灵敏痕量检测方面具有潜力^[3]。

2.3 生物胺

生物胺是一类在食品中产生的化合物,由于生物胺具有一定毒性,且它们的存在通常与食品的新鲜度和腐败过程有关,因此它可以作为判断食品变质和污染程度的重要标准。近年来基于MOF的发光传感器被应用于生物胺的检测。HASHEMIAN等人开发了一种基于黄芪胶(tragacanth gum)的水凝胶传感器,该传感器嵌入了金属有机框架,并加载了从植物中提取的天然荧光染料。黄芪胶提供了一个天

然、生物相容且可生物降解的基质,而MOF的高比表面积为荧光染料提供了更多的负载空间。这种荧光染料在紫外光下显示红色荧光,并且其颜色会随着氨气的接触而变化,显示出高灵敏度和良好的选择性^[4]。

2.4 病原体 and 真菌毒素

快速且精确地检测病原体对于控制传染性疾病的蔓延具有关键作用。目前,金属有机框架由于其多孔性、良好的稳定性和高吸附能力,已经被证明是构建高效病原体检测平台的有力候选者。例如二维金属有机框架(2D-MOFs)因其卓越的物理化学特性,能够有效地吸附并猝灭与染料标记的肽结合的荧光^[5]。当病原体存在时,它们的阴离子表面和多样的生物分子组成通过包括范德华力、 π - π 堆积作用、静电吸附和疏水效应在内的多种非特异性相互作用与2D-MOFs或肽发生作用,导致荧光标记的肽从2D-MOFs表面释放,进而引起荧光强度的恢复。

3 电化学传感器

电化学传感器具有快速响应,操作简便,成本效益高等优点,是一种有潜力的食品安全传感方法。但是电化学传感器在广泛应用中存在局限性,包括易受样品中其他电活性物质干扰、选择性和特异性不足以及无法满足某些应用的检测限要求。由于MOF具有极高的比表面积,能有效地促进协同作用,因此被认为是一种潜在的电催化剂。其官能团与生物分子之间通过氢键、 π - π 堆叠和/或静电力的强相互作用有利于目标分析物的积累和生物传感器的构建。

3.1 兽药

金属-有机框架因其独特的孔隙结构和可调节的化学性质使其成为一种多用途的平台材料,能够在苛刻条件下维护生物分子的稳定性和活性。

为了检测兽药,LIU等人利用名为SXNU-3-Cu的金属-有机框架(MOF)材料制作电化学传感器,该材料通过混合连接策略合成,结合了4,4,4'-s-三嗪-2,4,6-三基三苯甲酸和异烟酸作为配体,形成了一个稳定的双互穿笼中笼结构。这种结构赋予了传感器出色的热稳定性和对水及pH变化的抵抗力。由此说明SXNU-3-Cu基电化学传感器是一种高效且实用的检测工具,尤其适用于氯霉素等药物的检测。

3.2 农药残留

作为一种潜在的替代检测手段,基于有机磷农药(OPPs)对乙酰胆碱酯酶(AChE)的抑制效应或有机磷水解酶对OPPs的水解作用的生物传感器技术,在过去数十年中被广泛地研究和应用于检测有机磷农药的残留。

利用有机磷农药对乙酰胆碱酯酶的抑制作用进行电化学检测有机磷残留,将酶固定在电极表面是保证性能的关键步骤。为了将乙酰胆碱酯酶有效固定在电极上,ZHAO等人制备了一种新型的电化学生物传感器,该传感器基于具有纳米结构的双富集ZrO₂@Fe₂O₃-C多功能材料。在这个生物

传感器中,固定在电极上的乙酰胆碱酯酶(AChE)能够催化分解硫代乙酰胆碱(ATCl),生成硫代胆碱(TCl),并且TCl在氧化过程中会产生电流。然而,有机磷农药(OPs)的存在会抑制AChE的活性,减少ATCl水解成TCl的数量,导致电流信号降低。这实现了对AChE和OPs的双重富集,增强了信号,提升了检测效果。此外,该复合材料的优异生物相容性为酶提供了适宜的环境,同时它的高电导率也提升了电化学性能。因此,该生物传感器不仅增强了电流信号,还为农药的检测提供了一种新颖、灵敏且高效的电化学方法。

3.3 病原体和真菌毒素

在病原体和真菌毒素检测领域,基于金属-有机框架(MOF)的电化学传感器通常与具有高度特异性的识别元件如适配体、抗体和分子印迹聚合物(MIP)等结合使用。

食源性致病菌的快速筛查对于食品安全至关重要。研究人员开发了一种高效的电化学传感器,这种传感器通过在电极表面集成了由适配体/二维羧基化Ti₃C₂T_x(2D C-Ti₃C₂T_x)和二维锌基金属有机框架(2D Zn-MOF)组成的复合物,实现了病原体的识别、信号标记和信号放大。适配体的特异性结合增强了电极的阻抗,进而降低了2D Zn-MOF的电流信号。通过一步检测方法和适配体的更换,实现了对细菌的快速定量分析。在实际样品中的应用测试证明了其具有可靠的检测性能,显示出该传感器在食品安全检测领域的重要应用潜力。

4 电化学发光传感器

电化学发光技术是一种融合了化学、电子学和光学技术的先进分析手段。这种技术通过在电极表面引发化学反应产生光,从而实现对物质的检测。其融合了电化学检测的精确性和光学检测的直观性,展现其优势,高灵敏度快速响应,宽检测范围,低背景干扰,操作简便。由于MOFs的活性表面、金属中心、多功能位点和孔隙率,可以使其实现优异的光和电子转移。为了确保食品的安全性,科研人员开发了基于MOFs的电化学发光传感器,这些传感器被用于检测食品中可能存在的对人体有有害物质。

为了检测蔬菜中乙酰胆碱受体(acetamiprid, ACE)残留,LIU等人构建了一种基于竞争机制的双模式传感器,通过水热法合成了一种双金属RuZn-MOF。与单金属Zn-MOF相比,双金属RuZn-MOF由于不同金属之间的协同效应,展现出更强的电子转移能力。显示出良好的稳定性和特异性,为其他物质的检测和分析提供了有价值的支持。

5 比色传感器

比色传感器具有灵敏度高、选择性好、操作简单、可通过肉眼进行识别等优点。近年来,随着数字成像技术的普及,比色传感器因其操作简单和成本低廉的特点而被广泛采

用。在近十年的时间里,基于天然酶的比色传感技术已经被广泛应用于检测多种生物分子、无机物和有机污染物的分析中。尽管天然酶在比色传感器中很重要,但因高成本和环境敏感性受限。MOF可能会成为解决这一问题的突破口。

组胺是一种生物胺,存在于高蛋白水产品如鱼类中。由于其毒性,准确测定鱼肉中的组胺对食品安全至关重要。XU等人研究开发了一种基于Fe₃O₄@MOF@Pt纳米酶的創新比色传感器,用于超灵敏检测鱼肉中的组胺。该传感器利用具有高过氧化物酶样活性、磁性和优异光学性质的纳米酶,通过将组胺适体的互补DNA修饰在纳米酶表面,构建有效的比色探针。在组胺存在时,探针与组胺竞争结合,触发颜色变化,实现快速准确检测。

6 总结

文章综述了基于MOFs的传感器,如荧光、电学、电化学发光和比色传感器,以及其在食品安全领域的传感器应用中扮演了关键角色,特别是在检测兽药残留、农药、微生物污染以及其他有害物质方面。

尽管MOFs基材料在传感领域已经显示出了巨大的潜力,但是其还有一些方面例如灵敏性,稳定性等还需要进一步提高。首先是要精确MOFs的大小和结构,第二要解决其在水和不利环境下的稳定性,第三要提高MOFs基材料的选择性和抗干扰能力,同时,鉴于食品中可能同时含有多多种有害成分,因此,设计和研制能够进行食品中多种有害物质广泛检测的MOFs材料具有重要意义。金属有机框架(MOFs)基材料在开发用于食品安全检测的快速传感器方面展现了巨大的潜力,但要将这些材料的实际应用推广到更广泛的范围,仍需进行深入研究。

参考文献

- [1] HONG C, HUANG Y-L, LI L, et al. A fluorescent Zn(II) metal-organic framework sensor for quantitative tetracycline determination [J]. Journal of Molecular Structure, 2024, 1299.
- [2] WANG B, LIU J-H, YU J, et al. Broad spectrum detection of veterinary drugs with a highly stable metal-organic framework [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382.
- [3] YANG N, PU H, SUN D-W. Developing a magnetic SERS nanosensor utilizing aminated Fe-Based MOF for ultrasensitive trace detection of organophosphorus pesticides in apple juice [J]. Food Chemistry, 2024, 446.
- [4] HASHEMIAN H, GHAEDI M, DASHTIAN K, et al. Highly sensitive fluorometric ammonia detection utilizing Solenostemon scutellarioides (L.) extracts in MOF-tragacanth gum hydrogel for meat spoilage monitoring [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2024, 406.
- [5] SUN Z, WU S, PENG Y, et al. Sensor array for rapid pathogens identification fabricated with peptide-conjugated 2D metal-organic framework nanosheets [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405.