

MOFs 的合成及其在食品包装中的应用研究进展

全鑫瑶, 隋思瑶, 黄桂丽, 孙灵湘, 马佳佳, 王毓宁
(苏州市农业科学院, 江苏 苏州 215105)

摘要: **目的** 通过对金属-有机框架材料 (Metal Organic Frames, MOFs) 的合成方法及其在食品包装中的研究进展进行简要介绍和分类总结, 为 MOFs 基功能性食品包装材料的设计和制备提供新的见解, 并推动 MOFs 在食品包装领域中的实际应用。**方法** 介绍了 MOFs 材料的合成机理, 概述了共沉淀法、扩散法、溶剂热法、微波合成法等 MOFs 材料的制备方法, 根据功能分类介绍了 MOFs 及其复合材料在抗菌、保鲜、催熟、检测等食品包装领域的研究进展, 并讨论了 MOFs 在食品包装应用中的挑战和机遇。**结论** 可以对 MOFs 的组成和结构进行设计和调整, 从而获得丰富的物化特性, 以实现食品包装所需的特定功能。MOFs 材料在未来功能化、智能化食品包装领域中具有良好的应用价值和产业化前景。

关键词: 金属-有机框架; 纳米材料; 食品包装; 保鲜

中图分类号: TB34; TB484.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2022)21-0078-11

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.21.010

Synthesis of Metal Organic Frames and Their Application in Food Packaging

QUAN Xin-yao, SUI Si-yao, HUANG Gui-li, SUN Ling-xiang, MA Jia-jia, WANG Yu-ning

(Suzhou Academy of Agricultural Sciences, Jiangsu Suzhou 215105, China)

ABSTRACT: The work aims to briefly introduce, classify and summarize the synthesis methods of metal organic frames (MOFs) and their application in food packaging, to provide views for design and preparation of functional food packages based on MOFs, so as to promote the practical application of MOFs in food packaging. Firstly, synthesis methods of MOFs, including co-precipitation, diffusion, solvothermal and microwave synthesis methods were summarized. Then, the applications of MOFs or their composites in antibacterial agent, preservation, ripening and detection were systemically analyzed. Finally, the challenges and opportunities of MOFs in the application of food packaging were also discussed. In general, the composition and structure of MOFs can be artificially designed and adjusted to obtain rich physicochemical properties, so as to achieve specific functions of food preservation. Therefore, MOFs have high application values and industrial prospects in functional and intelligent food packaging.

KEY WORDS: metal organic frames; nano materials; food packaging; food preservation

食品包装是现代食品工业的最后一道工序, 不仅利于食品的宣传和销售, 更便于食品的贮藏和运输。

食品包装材料作为食品的“贴身衣物”, 能够有效地解决由化学残留、物理损伤和微生物侵染等导致的食物

收稿日期: 2022-03-16

基金项目: 江苏省生物质能源与材料重点实验室开放基金 (JSBEM202009); 苏州市农业科技创新项目 (SNG2021024); 苏州市农业科学院基金 (21010, 22024); 苏州市社会发展科技创新项目 (2022SS25)

作者简介: 全鑫瑶 (1996—), 女, 硕士, 主要研究方向为食品保鲜包装材料。

通信作者: 王毓宁 (1979—), 男, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为果蔬保鲜与加工。

腐烂或病变问题。随着经济的发展,现代社会对食品包装材料的保鲜、保质性能提出了更高的要求^[1]。纳米复合材料作为纳米高新技术的产物之一,正逐渐进入人们的日常生活中,也为食品包装材料的进一步发展注入了新活力^[2-3]。

纳米复合材料一般由传统包装材料与新型纳米材料(金属或氧化物纳米颗粒、石墨烯、碳纳米管和黏土等)复合而来,用以增强食品包装材料的性能属性^[4-5]。由于纳米效应的存在,纳米材料可作为酶载体、抗氧化剂、抗褐变剂、香料和抗菌剂等^[3],因此与传统包装材料相比,纳米复合材料通常具有更高的强度、韧性、阻隔性、抗菌性^[6]。例如,将 ZnO ^[7]、 TiO_2 ^[8]、 Ag ^[9]和壳聚糖^[10]纳米颗粒添加至聚合物薄膜中,不仅可以大幅提高薄膜对氧气和水气的阻隔性能,还可以显著提高薄膜的机械强度、阻光性能和抗菌活性等。纳米复合材料另一个突出的优势在于具备比传统塑料更好的食品保鲜能力,同时兼具良好的可降解性,对环境十分友好^[11]。例如,纳米黏土(无菌皂石)/细菌纤维素复合薄膜与传统 PET 薄膜相比,具有更加优异的特性(超强、超韧、透明、低热膨胀系数),并且在 2 个月内就可完全降解。该纳米复合材料有望作为塑料薄膜的替代品,以减少“白色污染”^[12]。随着纳米复合材料在食品包装中的应用和推广,实现对食品的抗氧化性、抗菌性、水分迁移规律、呼吸强度等特性的精准调控将成为可能^[13]。此外,纳米复合材料可以提高绿色包装材料的减量化、资源及回收处理等方面的性能,在使用时不会与食品相互作用,而且对人类、动物和环境的危害性较低。基于上述优势,纳米复合材料在食品包装领域中具有广阔的应用前景^[11]。

纳米复合材料的核心是包含纳米材料,不同的纳米材料往往会赋予复合材料不同的特性。金属有机框架(Metal Organic Frames, MOFs)是一类纳米多孔材料,它由有机配体与金属节点(离子或簇)依靠配位键结合组装而成,具有规则的孔道和巨大的比表面积($1\ 000\sim 10\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$)。金属元素和有机配体的多样性使得 MOFs 材料具有种类繁多、形貌尺寸多样、孔结构多变及功能丰富多彩等特点^[14]。自 1990 年 MOF 材料首次被报道以来,在过去短短 30 多年时间就已经有超过 20 000 种不同的 MOFs 材料被合成出来^[15]。源于独特的金属-有机晶体结构,MOFs 不仅具有金属活性,还兼具有机配体的柔性和其他物理化学性能,同时还有特殊的孔道结构。在这些有利因素的协同作用下,MOFs 被赋予了卓越的气体吸附或分离能力、优异的催化活性、良好的抗菌性、低细胞毒性和灵敏的传感性等^[15],使得 MOFs 成为构建新型纳米复合食品包装材料的重要角色之一^[16-17]。目前,已有大量的研究证实 MOFs 作为食品包装材料的可行性和独特优势^[18]。例如,在聚合物薄膜中添加 MOFs 晶体可以增强薄膜的气体分离能力、机械强度和热稳

定性^[19-20],各种聚合物-MOFs 复合材料可通过释放金属离子或表面相互作用进行抗菌和杀菌^[21-23]。

这篇关于 MOFs 材料在食品包装材料中的应用研究进展的综述首先总结了 MOFs 的合成方法,接着按照功能进行分类,对 MOFs 及其复合材料的研究进展进行了介绍。此外,还讨论了 MOFs 面临的问题和发展趋势。

1 MOFs 的合成机理

1.1 MOFs 的形核与生长

理解 MOFs 材料的液相成核机制和早期生长的过程,对于 MOFs 的设计和制备至关重要,如图 1 所示^[14]。过去的 10 多年里,随着各种无创原位散射技术(XRD、SAXS、DLS、EXAFS 等)、显微技术(AFM、SEM、STM、HRTEM 等)、光谱分析技术(NMR、MS、ICP、SPR 等)、模拟技术(First Principle、Molecular Dynamic、Monte Carlo 等)的发展和完善,在不同时间尺度、空间尺度和相态内的 MOFs 的形核与生长机制研究取得了大量成果^[24]。结果表明,MOFs 的成核方式与传统晶体材料一样,也可以分为经典和非经典成核两大类。

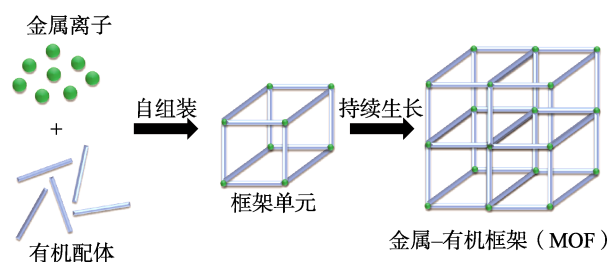


图 1 MOFs 的组成结构^[14]

Fig.1 Formation of MOFs^[14]

MOFs 经典成核的晶核是形核单元(Nucleation Building Units, NBUs),该单元是原子、离子或分子通过基团凝聚成的最小集合体。NBUs 作为 MOFs 的次级结构单元(Secondary Building Units, SBUs)的亚单元,其尺寸介于金属离子与 SBUs 之间,是一种可溶性金属配合物或络合物。NBUs 在等电点与金属离子、有机配体或者其他 NBUs 发生缩合形成 SBUs,SBUs 再与有机配体周期性重复桥联组装形成最终的 MOFs。此外,非经典成核也是 MOFs 材料的常见形核方式之一,其过程大致可以分为 3 个步骤:第 1 步为相分离,反应溶液中液-液相分离,形成溶质丰富区域;第 2 步为浓缩,已经形成的溶质丰富区域进一步浓缩,形成了无定型的聚集体(Amorphous Aggregation);第 3 步为晶化,无定型聚集体进一步晶化,形成了 MOFs 晶核^[25]。

MOFs 晶体的生长过程较为多样化,会受到热力学和动力学条件的协同控制。在过饱和状态下,热力学条件占主导地位,此时生长单元的扩散和表面整合共同控制着晶体的生长过程^[26]。具体来讲,在过饱和度较低时,生长单元更倾向于不断附着在螺型位错产生的局部台阶处,而整个晶面则呈螺旋状上升,且逐层向上延展成长。在过饱和度稍高时,生长单元除了可以附着在台阶处外,还可以附着在纽结部位,实现晶体的层生长。随着过饱和度的进一步增加,生长驱动力大大升高,生长单元可以整合至任何缺陷,而不受吸附能的影响,从而导致晶体连续生长,并最终生成球状、树状晶体。简单来说,在热力学条件控制下 MOFs 晶体的生长过程始终遵循 2 个条件:一是晶核(晶体内部)在整个生长过程中保持与最终产物相同的晶相;另一个是晶体的生长始终通过生长单元逐渐聚集而成。

在动力学条件控制下,MOFs 晶体的生长机制多种多样,包括无定形粒子的聚集机制^[24]、奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald's Rule of Stages)机制、非晶到晶态转变机制^[27]、晶面溶解和再生机制、定向连接生长机制^[28](Orientated Attachment)等。例如,赵学波团队^[29]研究发现, HKUST-1 的生长过程是一种非经典的结晶模型“定向附着晶化”过程(Crystallization by Particle Attachment, CPA)。如图 2 所示,该 MOF 晶体的生长经历了 3 个过程,分别为纳米晶体、超结构颗粒和单晶的形成。在形核阶段,溶液中的金属离子与有机配体进行随机组装配位,产生了超细纳米初晶;随后,纳米颗粒再有序地组装成超结构大颗粒,该大颗粒具有规则的形貌;反应时间进一步延长,超结构大颗粒发生 Ostwald 熟化,褶皱的外表逐渐被修补完善,最后生长成为完美的单晶。该 CPA 过程与建房子类似,先建造出房屋框架,再“添砖加瓦”。不同类型房屋的主体框架不同,不同 MOFs 材料也有各自不同的特殊超结构,并且这种超结构具有与其本征 MOFs 材料不同的特殊性质。

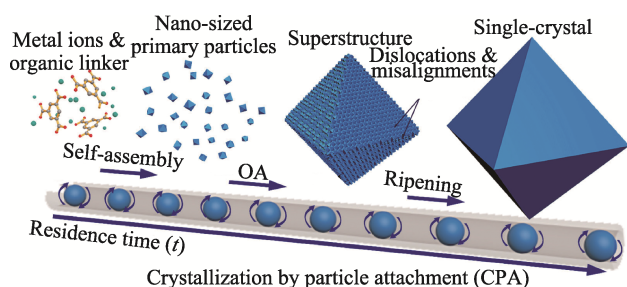


图 2 HKUST-1 晶体形核与生长示意图^[29]
Fig.2 Schematic diagram on the pathway of CPA process for HKUST-1^[29]

需要特别注意的是,MOFs 的形核和生长过程并不是一成不变的。反应试剂、调节剂和溶剂的选择,

以及加热方法、反应时间甚至升温速率的调节均会改变合成反应的热力学和动力学条件,从而对 MOFs 的形核和生长过程进行调控。例如,采用微波或超声波方法改变了结晶机制,并普遍提高了成核/生长速率^[30-31]。强酸弱碱型金属盐比弱酸弱碱型金属盐的电离能力更强,也能提高成核/生长速率^[32]。由此可见,MOFs 合成中的一个关键挑战是目前仍无法准确预测某给定试剂组合产生晶粒的尺寸和形貌。不断发展的时间分辨和原位表征手段将会加深人们对 MOFs 成核和生长过程的了解,从而为 MOFs 晶体合成反应参数的选择提供理论指导。

1.2 MOFs 晶体的尺寸效应

除了化学组成外,晶体尺寸是控制纳米材料物化性质的另一个重要因素。例如,沸石晶体的尺寸和形貌与其工业催化效果密切相关^[33]。晶体尺寸效应同样存在于 MOFs 材料中,对吸附、催化和光电性能有着重要影响,尤其在柔性 MOFs 材料中的作用更加显著。柔性 MOFs 指在外界刺激下能发生可逆的框架结构转变的一些 MOFs^[34]。框架结构的灵活性使得柔性 MOFs 在气体储存与分离、药物控制释放和减震等领域具有广阔的应用前景。MOFs 框架灵活性主要体现在 3 种模式上^[35]。

1) 开孔-闭孔转变,即在外界刺激下有机配体的距离发生明显变化,使得内部孔结构消失或者出现。例如, Zr 基 MOF-NU-910^[36]在 N,N-二乙基甲酰胺(DEF)中呈开孔状态,相邻咪唑配体 $\pi-\pi$ 堆积距离为 0.832 nm,而在丙酮中浸泡一段时间后则呈闭孔状态,此时相邻咪唑配体 $\pi-\pi$ 堆积距离仅为 0.320 nm,将闭孔的 NU-910 浸泡在 DEF 中又可恢复为开孔状态。

2) 呼吸作用,指由客体吸附-脱附驱动的结构转变,涉及 MOF 的晶胞体积和相应孔径的显著变化。例如,在 Cd-MOF^[36]的初始框架结构中,晶格间隙间存在一定量的结晶水,晶胞结构松弛。在加热或真空条件下,MOF 框架会发生动态呼吸,将晶格间隙间的水分子分步呼出,晶胞结构收缩。当回到室温和空气条件时,晶胞结构又回复到初始的含水松弛状态。

3) 负气体吸附,指当外界客体分子的压力达到一定程度后,MOFs 结构突然变形后孔隙收缩,并吐出之前已经吸附的客体物质。例如,这种与负热膨胀、负折射率等反直觉现象类似的负气体吸附在 DUT-49 中被观测到^[37]。

MOFs 晶体尺寸效应最先在柱撑层类 MOFs 中被发现^[38-39],大块晶体(粒径 > 300 nm)在吸附和去除甲醇中表现出由开孔相到闭孔相的结构转变,而粒径小于临界尺寸的晶体无论孔道内是否含有甲醇都始终保持开孔结构。随后, ZIF-8 在 N_2 氛围中存在开闭孔的灵活性也得到验证,且其开-闭孔转换的开启压力会随着晶体尺寸的减小而增加^[40]。此外, DUT-8

共沉淀法的优势在于过程较简单、条件温和,且制备出的 MOFs 通常具有较高的化学稳定性和热稳定性。由于反应条件为常温常压,故该方法合成出的 MOFs 晶体一般较小且结晶度不高。尤其是对于惰性金属离子,需要升高反应温度来提高其结晶性^[32]。

2.2 扩散合成法

扩散合成法包括液相扩散法、凝胶扩散法和气相扩散法等。液相扩散法:将 2 种分别溶有金属盐和有机配体但互不相溶的溶剂混合后,金属离子和有机配体同时向溶剂界面处扩散,二者接触后生成相应的 MOFs^[50]。凝胶扩散法:首先将有机配体分散在凝胶基质中,然后将凝胶与金属离子溶液浸泡一段时间,金属离子逐渐向凝胶中扩散,并与分散其中的配体反应后,即可得到分布在凝胶中的 MOFs 晶体^[51]。气相扩散法(图 3):将易挥发的有机配体溶液作为反应物,当配体随着溶剂挥发后与金属离子溶液接触,并充分反应后生成了 MOFs^[52]。

扩散合成法可用于温和反应条件下合成结构敏感型 MOFs,但是其反应时间较长。Shearer 等^[53]通过扩散合成法在 100 °C 下反应 14 d 制备了 UiO-661。

2.3 溶剂热合成法

溶剂热合成法(图 3)概括来讲就是将有机配体、金属离子、水或有机溶剂与调节剂按比例均匀混合后,转移至反应釜中高温反应一段时间,然后将获得的产物用去离子水和无水乙醇连续洗涤数次,以除去杂质,最后经真空干燥后得到纯 MOFs^[54]。

溶剂热法合成出的 MOFs 的结晶性一般较高,且容易获得单晶。此外,溶剂热合成法还可通过改变反应条件来控制晶体的形核速率和生长速率,故该方法的适用性非常高,应用最为广泛。例如,MOF-5、MOF-74、MOF-177、ZIP-8 等均可通过该方法制备^[18]。不过,溶剂热合成法往往需要高温高压,危险系数较高,且废物产生率较高。

2.4 离子热合成法

离子热合成法(图 3)是将离子液体作为常规有机介质或水的替代物来合成 MOFs。与传统溶剂相比,离子液体具有可回收性、零蒸汽压、优异的溶解性和高稳定性等特点^[55]。此外,离子液体还可提供阴离子或阳离子作为中和离子,同时充当合成 MOFs 的硬模板。这些优势使得离子热合成法已经成为 MOFs 的主要制备方法之一。例如,HUSK-1 是以氯化胆碱/二甲基胆碱为溶剂,通过离子热合成法制备得到^[18]。

离子热合成法是一种绿色合成方法,可以在没有回流冷凝器的情况下进行中高温合成,且 MOFs 的物理化学性质可通过改变离子液体的组成来控制。如果离子液体中存在少量杂质或残留物,则合成出的

MOFs 的热稳定性会降低^[56]。

2.5 微波合成法

微波合成法(图 3)的原理是利用电磁能转化为热能,以促进反应的发生。在外加交变电磁场的作用下,反应物中的极性分子会发生极化,并随外加交变电磁场极性的变更而交变取向,如此众多的极性分子因频繁相互摩擦损耗,使得电磁能转化为热能,使反应体系的温度迅速提高,从而使金属离子与有机配体键合。

微波合成法具有反应装置小、能耗低、反应速度快、产生的化学废弃物少等特点,且合成出的 MOFs 纯度高、晶体尺寸可控,被认为是 MOFs 的主要制备方法之一。Fe-MIL-53^[57]、ZIF-8^[58]和 Fe-MIL-101-NH₂^[59]等均被证实可由微波合成法制得。微波合成法的缺点在于很难通过调节辐照功率来改变反应条件,不同的仪器无法提供相同的条件,最终会影响实验的可重复性。

2.6 声化学合成法

声化学合成法(图 3)利用超声波的“空化作用”来合成 MOFs。当高能超声波(20 kHz~10 MHz)辐射反应溶液时,其内部的气泡快速破裂,瞬间会产生高温高压(约为 5 000 K、100 MPa),从而促进化学反应,生成所需的 MOFs^[32]。

超声空化十分有利于均匀形核,可大大缩短反应时间、减小晶粒尺寸。例如,Son 等^[31]首次使用声化学方法在显著缩短合成时间(约 30 min)的情况下合成了尺寸为 5~25 μm 的 MOF-5 晶体,与溶剂热合成法(24 h)相比,所得晶体的质量更高。此外,高质量 IRMOF-9^[60]、HUSK-1 和 Mg-MOF-74^[61]等也可通过声化学合成法快速制备。声化学合成法具有节能环保的优势,在室温下即可进行,但有时无法控制其合成温度。

2.7 电化学合成法

如图 3 所示,电化学合成法需要在电解槽中进行,将阳极(纯金属)和阴极(碳棒或铂片)浸入溶有有机配体的酸性电解液中。在发生电化学反应时,金属阳极被氧化溶解,从而持续产生金属离子,并进入电解液中,随后与有机配体反应,会在阴极产生氢气。HKUST-13、Al-MIL-53-NH₂、ZIF-8 和 Al-MIL-100 是使用电化学法合成的 MOFs^[62]。

电解质、温度、电压电流密度、合成产率和组织性质是 MOFs 电化学合成过程中的重要参数。与上述 6 种间歇反应合成法相比,电化学合成是一个连续的过程,产量、产率较高,可以作为一种工业方法来合成 MOFs。

一般而言,使用相同的反应前躯体(金属源、有机配体和溶剂),但采用不同的合成方法和条件,能

够得到不同粒径、孔隙率和形貌的 MOFs, 从而进一步影响 MOFs 的功能。如上所述, 已有多种方法可以制备出结构新颖、性能优异的 MOFs 材料, 比如溶剂热合成法、声化学合成法、微波合成法、电化学合成法等。如表 1 所示, 各类方法均有优缺点, 在一定程度上拓宽了 MOFs 的发展与应用。

表 1 各种 MOFs 合成方法的优缺点对比
Tab.1 Advantages and disadvantages of MOFs synthesis methods

合成方法	优点	缺点
共沉淀法	过程简单, 条件温和, MOFs 具有化学和热稳定性	MOFs 晶体粒径一般较小, 且结晶度不高; 对于惰性金属离子而言, 需要升高反应温度
扩散法	在温和的条件下合成了敏感型 MOFs	反应所需时间较长
溶剂热法	MOFs 结晶度非常高, 容易获得单晶	使用腐蚀性试剂(酸、有机溶剂、碱)
离子热法	MOFs 的理化性质可通过改变离子液体的组成来控制; 在较高的温度下合成, 具有良好的热稳定性	如果离子液体中存在少量杂质或残留物, 则 MOFs 热稳定性会降低
微波法	反应速度快, 反应时间短; 可以控制 MOFs 的晶体尺寸; 产率高, 副产物少	很难通过调节微波辐照功率来改变反应条件; 不同的仪器无法提供相同的条件, 重复性差
声化学法	快速、环保、节能; 在室温下即可进行; 适合纳米颗粒的合成	反应混合物局部区域温度不可控
电化学法	合成过程连续, 适合工业化; 绿色环保, 且产率高	在连续通电的情况下才能保证 MOFs 的生长

3 MOFs 在食品包装材料中的应用

随着生活水平的不断提高, 食品安全和品质越来越受到人们的重视, 传统包装材料的被动惰性屏障效应已无法满足当代消费者的需求。针对食品的不同特点, 设计相应的功能化包装体系实现食品的贮藏保鲜是目前食品包装行业领域亟待解决的问题。受益于结构和功能的多样性, 各种各样的 MOFs 材料越来越多地应用于食品包装领域。

3.1 MOFs 作为食品包装材料中的抗菌剂

如图 4 所示, MOFs 是一种良好的金属离子储水库, 可缓慢释放出金属离子。一方面, MOFs 缓释出的金属离子可通过接触反应直接造成微生物固有成分的破坏, 或产生功能性障碍, 例如细胞膜破裂、细胞质流失和物质传输受阻等。金属离子缓释的难易程度决定了 MOFs 的抗菌效果。例如, 若 MOFs 的结构稳定性较差, 则更容易释放出金属阳离子, 抗菌效果更好。此外, MOFs 中的某些有机配体, 如咪唑类、噻唑类和酚类等也具有抗菌性, 可与 MOFs 释放的金属离子协同作用来提高其抗菌能力^[23]。另一方面, MOFs 本身具有催化作用, 在光的作用下会激活水和空气中的氧, 产生活性氧自由基(Reactive Oxygen Species, ROS), ROS 的氧化能力极强, 能在短时间内导致细菌的死亡, 从而达到抗菌的目的^[21]。

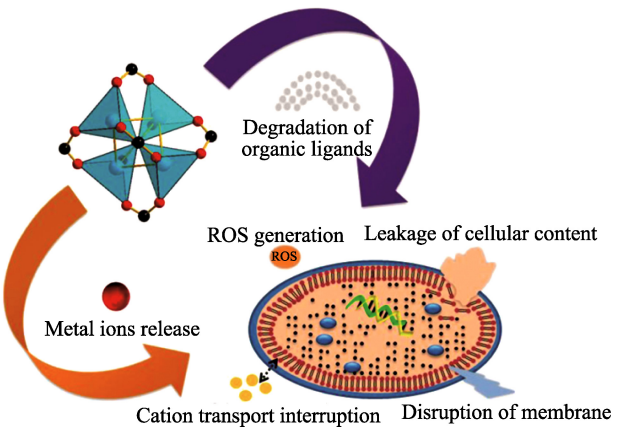


图 4 MOFs 的抗菌机理示意图^[21]
Fig.4 Antibacterial mechanisms of MOFs^[21]

近年来, MOFs 的优异抗菌性能受到越来越多的关注, 这方面的研究也日益增多。例如, Liu 等^[21]研究发现, 由于 Ag⁺具有优越的抗菌能力, Ag-MOFs 在菌群中也可展现出较好的抗菌活性。同时, Colinas 等^[22]研究评估了 2 种 Zn-MOF 对大肠杆菌和表皮葡萄球菌的杀菌活性, 由于 Zn-MOF 可与细胞膜表面的亲脂酸或羟基相互作用, 并穿透细菌, 引起细胞的损伤, 因此这 2 种 Zn-MOFs 在液体和固体介质中均表现出比 Zn 单质更高的抗菌活性。Zhuang 等^[63]报道了一种新的 Co-MOF, 它可以有效破坏大肠杆菌的外膜。Guo 等^[23]合成了核壳型 Ag@ZIF-8 纳米线, 随后评估了 Ag@ZIF-8 纳米线对枯草芽孢杆菌和大肠杆菌的抗菌

效果,当 Ag@ZIF-8 的质量浓度为 200 $\mu\text{g/mL}$ 时,可以完全抑制枯草芽孢杆菌细菌的生长。

MOFs 除了自身为抗菌剂外,还可充当其他抗菌物质的载体。Zhao 等^[64]研究发现,红辣椒提取物——辣椒素是一种有效的抗菌物质,于是将 Fe-MOF 作为载体负载辣椒素,并且添加于明胶/壳聚糖的薄膜基质中,制成抗菌包装薄膜。此法不仅极大地提高了薄膜的水蒸气渗透性、紫外线阻隔性能和拉伸强度,还对大肠杆菌也表现出良好的抗菌性。

总之,由于 MOFs 能够控制/刺激分解具有杀菌活性的成分,可以与细菌膜产生强相互作用,在光催化下会形成 ROS,且还具有高负载和持续释放能力等优异特性,使得 MOF 材料具有优异的抗菌特性。MOFs 已成为抗菌的理想材料,为食品用抗菌包装材料提供了一种有效的改性方法^[65]。

3.2 MOFs 作为果蔬的催熟控制器

控制果蔬,尤其是跃变型水果在储运过程中的成熟度,对于确保产品在到达市场时处于最佳状态非常重要,果蔬成熟度的关键影响因素为乙烯的浓度。目前,行业内主要依靠提前采摘、低温贮藏和 O_2/CO_2 气氛调节来延缓乙烯的产生,或根据需要利用乙烯利促使乙烯的释放。实际上,直接对果蔬所处环境中的乙烯进行调控是最有效的方法,但是基于安全问题,乙烯不能直接用于果蔬的贮藏。

MOFs 具有可调组成、结构、孔径、体积、官能化、柔性结构等特点,使得 MOFs 可以作为乙烯分子的吸附和释放调控器。Zhang 和 Banerjee 等^[66]利用溶剂热法合成了一种孔隙率为 0.39 cm^3/g 的 Cu-TPA MOFs,先将乙烯在其孔道内充满,再让其释放出乙烯,并对水果进行催熟。50 mg 的 Cu-TPA 可以吸收/释放 654 μL 的乙烯,构成了一个富含足够乙烯的环境,以控制水果的成熟度,且满足乙烯的安全使用标准 ($< 27\ 000\ \mu\text{L/L}$)。在使用 MOFs 对乙烯进行控制后,水果的组织硬度降低,与成熟相关的颜色变化加速。

MOFs 还可以实现在特定条件下对乙烯的释放。Chopra 等^[67]通过电化学合成法制备了 MOF-199,它是一种以偏苯三甲酸为有机配体的铜基 MOF。作者还评估了其在调节乙烯水平以控制易腐农产品的成熟度的实用性。研究发现,充满乙烯的 MOF-199 暴露在干燥的空气中时,它们基本不会释放出乙烯,在相对湿度超过 50% 时,MOF-199 脱附了大部分乙烯。这一选择性解吸现象为 MOFs 按需调控水果的成熟度提供了可能。MOFs 不仅可用于水果的催熟,还可以用于抑制水果的成熟。例如钙-4,4'-磺酰二苯甲酸、铜-2,4,6-三(3,5-二羧基苯氨基)-1,3,5-三嗪、锌-四(4-溴代苯基)乙烯等 MOFs 均可以高效吸附和解吸乙烯抑制剂(1-甲基环丙烷),从而减缓水果过早成熟的进程。

以上研究表明,随着 MOFs 材料研究和应用的不断深入,MOFs 封装乙烯或 1-甲基环丙烷在果蔬活性包装领域具有较好的应用潜质。

3.3 MOFs 作为水分和氧气清除剂

氧化反应会导致食品在短时间内变质,这是食品生产商面临的主要挑战之一。由于食物捕获水和氧分子的能力较强,即使充入惰性气体仍然无法彻底避免氧化问题。MOFs 材料在具有超高比表面积的同时,也具有较好的水稳定性,使得它能够清除食品包装袋/盒内的残余水和氧分子,可成为干燥剂的有效替代品^[68]。

例如,一些 MOFs 在 5 次吸脱附循环后,水的吸附容量无衰减,且自身结构未发生改变^[69-70]。有学者合成了一种 MIL-101 (Cr) 包覆二茂铁 ($\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$) 的复合材料,其较高的比表面积可用于吸附水分子;同时二茂铁中的 Fe^{2+} 具有还原活性,在接触氧气的同时可以原位转化为 Fe^{3+} ,从而消耗氧气^[69]。Burtch 等^[71]通过溶剂热法合成了 MIL-101,发现 MIL-101 具有良好的热力学稳定性、动力学稳定性和水稳定性等,在室温下能有效去除氧气。马益平等^[72]对 MIL-101 (Cr) 进行氨基功能化处理,该功能化材料具有优异的水蒸气吸附能力,在常温、常压下可以将相对湿度从 71% 降至 38%,在气调包装领域具有潜在的应用价值。

3.4 MOFs 作为生物活性物质的载体

MOFs 中的大孔可以封装一些活性物质,在不改变物质活性的同时还能提高其稳定性。Moussa 等^[73]研究发现,与碱性条件下的游离姜黄素相比,通过 CD-MOFs 封装的姜黄素的稳定性提高了至少 3 倍。Wang 等^[74]使用微孔 Zn-MOF 封装 AITC (异硫氰酸烯丙酯),用来有效保护 AITC 免受相对湿度的影响,封装后的 Zn-MOF 依然可以维持结构稳定性。随后,Lashkari 等^[75]研究发现, HKUST-1、MOF-74 和 RPM6-Zn 均能在宽湿度范围内有效捕获和释放 AITC 分子。Al-Ghamdi 等^[76]通过合成高表面积、多孔结构的 γ -CD-MOF 成功地包裹封装了乙醛。以上研究均证明,MOFs 具有把挥发性有机物封装在其孔道,并保持其化学活性的良好能力。

3.5 MOFs 作为毒害物质检测剂

由于农药污染、环境污染等因素,一些有毒、有害物质会残留在果蔬产品中。其中,多氯二苯并二噁英 (PCDDs) 及其代表物是持久性有机污染物中毒性较大的化合物^[77]。尽管这些化合物的总摄入量非常低,但它们会通过饮食在人体内进行生物积累,所以食品中的二噁英风险不容忽视^[78]。然而,对于 PCDDs 及其代表物的识别和检测非常具有挑战性。

Wang 等^[79]合成了一种高度稳定的铅基金属有机骨架 (BUT-17),其具有一维六方孔道和富苯基孔表面,基于结构的荧光淬灭性质,可以识别和检测 2 种具有代

表性的 PCDDs: 2,3-二氯二苯并二噁英 (BCDD) 和 2,3,7,8-四氯二苯并二噁英 (TCDD)。BUT-17 对 BCDD 和 TCDD 的检测限分别为 27、57 ng/mL, 灵敏度非常高, 并且具有很强的选择性, 不受类似化合物的干扰。

MOFs 对 PCDDs 识别和检测具有潜在的应用价值, 为将功能 MOFs 应用于食品包装领域开辟了新的方向。MOFs 作为一种有机化-无杂化纳米材料, 针对其毒性的评估是必不可少的, 有机配体和金属离子的存在、晶体纳米尺寸、合成过程均是 MOFs 具有毒性的主要原因^[31, 80-81], 食品包装材料中对于材料安全性的要求极高, 因此大力开发无毒 MOFs 材料, 并用于食品包装材料成为目前的研究目标。例如, Smaldone 等^[82]研发获得的 CD-MOF-1、环糊精 MOF-1 材料是采用食品级 γ 环糊精与苯甲酸钾通过蒸汽扩散法制备而成, 具有无毒安全等特性。此外, Yang 等^[83]也开发了 2 种无毒的 MOF——MOF-1203、MOF-1201, 是由钙盐和 L-乳酸通过水热法制备得到的棒状晶体。

4 结语

MOFs 呈现出优异的功能可调性、生物相容性及与其他材料的复合性, 在抗菌保鲜、果蔬催熟、除水除氧、活性化合物的控释、毒害物质的检测等方面具有巨大的应用潜力和优势。将所需原子或有机官能团接枝到金属离子/簇或有机配体上进行功能化修饰, 与将特定客体分子 (特殊气体、生物大分子、纳米颗粒等) 封装/限制在孔道内是目前开发功能化和智能化 MOFs 材料的有效方法。尽管 MOFs 材料在食品包装中的应用取得了巨大进展, 但是仍然存在一些挑战。首先, 需要考虑 MOFs 的潜在毒性, 必须对食品接触中 MOFs 的释放及其对人类健康的安全性做出评估, 这意味着开发可食用、可再生和可生物降解的 MOFs 十分重要; 其次, 需要加强对 MOFs 合成和改性方法的研究, 期望设计并开发出更多具有可调节尺寸、形态和功能的 MOFs 材料; 今后的研究应侧重于制备纳米 MOFs 改性的宏观复合材料, 如膜、纸和涂层等。因为目前多数研究都基于 MOFs 粉末的开展, 粉末的使用和回收问题限制了其大规模应用。希望 MOFs 基食品包装材料的研究能够吸引更多跨学科团队的关注, 从而加大食品包装材料的研究力度, 以推进其实际应用。

参考文献:

- [1] ROHM H. Food Packaging Science and Technology[J]. International Journal of Dairy Technology, 2010, 63(1): 143-145.
- [2] SORRENTINO A, GORRASI G, VITTORIA V. Potential Perspectives of Bio-Nanocomposites for Food Packaging Applications[J]. Trends in Food Science & Technology, 2007, 18(2): 84-95.
- [3] NILE S H, BASKAR V, SELVARAJ D, et al. Nanotechnologies in Food Science: Applications, Recent Trends, and Future Perspectives[J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12(1): 45.
- [4] POTYRAILO R, NAIK R R. Bionanomaterials and Bioinspired Nanostructures for Selective Vapor Sensing[J]. Annual Review of Materials Research, 2013, 43: 307-334.
- [5] RHIM J W, PARK H M, HA C S. Bio-Nanocomposites for Food Packaging Applications[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(10/11): 1629-1652.
- [6] 余娱乐, 贺稚非, 李洪军. 纳米包装膜在肉制品贮藏保鲜领域的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(10): 282-286.
- [7] YU Yu-le, HE Zhi-fei, LI Hong-jun. Research and Applications of Nano-Packaging Films in Meat Preservation[J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(10): 282-286.
- [7] WU Min, ZHOU Zhi-long, YANG Jian, et al. ZnO Nanoparticles Stabilized Oregano Essential Oil Pickering Emulsion for Functional Cellulose Nanofibrils Packaging Films with Antimicrobial and Antioxidant Activity[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 190: 433-440.
- [8] DUAN Nuo, LI Qian, MENG Xiang-yi, et al. Preparation and Characterization of K-Carrageenan/Konjac Glucomannan/TiO₂ Nanocomposite Film with Efficient Anti-Fungal Activity and Its Application in Strawberry Preservation[J]. Food Chemistry, 2021, 364: 130441.
- [9] WU Zheng-guo, TANG Shu-wei, DENG Wei-jie, et al. Antibacterial Chitosan Composite Films with Food-Inspired Carbon Spheres Immobilized AgNPs[J]. Food Chemistry, 2021, 363: 130342.
- [10] SWARUP R, JONG-WHAN R. Fabrication of Chitosan-Based Functional Nanocomposite Films: Effect of Quercetin-Loaded Chitosan Nanoparticles[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 121: 107065.
- [11] SOZER N, KOKINI J L. Nanotechnology and Its Applications in the Food Sector[J]. Trends in Biotechnology, 2009, 27(2): 82-89.
- [12] GUAN Qing-fang, LING Zhang-chi, HAN Zi-meng, et al. Ultra-Strong, Ultra-Tough, Transparent, and Sustainable Nanocomposite Films for Plastic Substitute[J]. Matter, 2020, 3(4): 1308-1317.
- [13] ANNOUS B A, FRATAMICO P M, SMITH J L. Scientific Status Summary[J]. Journal of Food Science, 2009, 74(1): R24-R37.
- [14] HOWARTH A J, LIU Yang-yang, LI Peng, et al. Chemical, Thermal and Mechanical Stabilities of Metal-Organic Frameworks[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1: 15018.
- [15] ZHOU Hong-cai, LONG J R, YAGHI O M. Introduction to Metal-Organic Frameworks[J]. Chemical Reviews,

- 2012, 112(2): 673-674.
- [16] FURUKAWA H, YAGHI O M. Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(25): 8875-8883.
- [17] SHARANYAKANTH P S, RADHAKRISHNAN M. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs) and Its Application in Food Packaging: A Critical Review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 104: 102-116.
- [18] ANUMAH A, LOUIS H, ZAFAR S U, et al. Metal-Organic Frameworks (MOFs): Recent Advances in Synthetic Methodologies and some Applications[J]. *Chemical Methodologies*, 2019, 3: 283-305.
- [19] KATHURIA A, ABIAD M G, AURAS R. PLLA-ZIF-8 Metal Organic Framework Composites for Potential Use in Food Applications: Production, Characterization and Migration Studies[J]. *Packaging Technology and Science*, 2021, 34(7): 393-400.
- [20] 王保营, 康星雅, 郭冉冉, 等. MOF-199/聚乳酸复合薄膜的制备及性能研究[J]. *包装工程*, 2020, 41(17): 78-84.
WANG Bao-ying, KANG Xing-ya, GUO Ran-ran, et al. Preparation of MOF-199/Poly(Lactic Acid) Composite Films and Its Properties[J]. *Packaging Engineering*, 2020, 41(17): 78-84.
- [21] LIU Yan, XU Xin, XIA Qing-chun, et al. Multiple Topological Isomerism of Three-Connected Networks in Silver-Based Metal-Organoboron Frameworks[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(15): 2608-2610.
- [22] COLINAS I R, ROJAS-ANDRADE M D, CHAKRABORTY I, et al. Two Structurally Diverse Zn-Based Coordination Polymers with Excellent Antibacterial Activity[J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(24): 3353-3362.
- [23] GUO Yu-feng, FANG Wei-jun, FU Jie-ru, et al. Facile Synthesis of Ag@ZIF-8 Core-Shell Heterostructure Nanowires for Improved Antibacterial Activities[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 435: 149-155.
- [24] VAN VLEET M J, WENG Ting-ting, LI Xin-yi, et al. In Situ, Time-Resolved, and Mechanistic Studies of Metal-Organic Framework Nucleation and Growth[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(7): 3681-3721.
- [25] LIU Xiang-wen, CHEE S W, RAJ S, et al. Three-Step Nucleation of Metal-Organic Framework Nanocrystals[J]. *PNAS*, 2021, 118(10): e2008880118.
- [26] LOVETTE M A, BROWNING A R, GRIFFIN D W, et al. Crystal Shape Engineering[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(24): 9812-9833.
- [27] FRIŠČIĆ T, HALASZ I, BELDON P J, et al. Real-Time and in Situ Monitoring of Mechanochemical Milling Reactions[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(1): 66-73.
- [28] CRAVILLON J, SCHRÖDER C A, NAYUK R, et al. Fast Nucleation and Growth of ZIF-8 Nanocrystals Monitored by Time-Resolved in Situ Small-Angle and Wide-Angle X-Ray Scattering[J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 50(35): 8067-8071.
- [29] WANG Ying, LI Liang-jun, ZHAO Xue-bo, et al. Superstructure of a Metal-Organic Framework Derived from Microdroplet Flow Reaction: An Intermediate State of Crystallization by Particle Attachment[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(3): 2901-2912.
- [30] KLINOWSKI J, ALMEIDA PAZ F A, SILVA P, et al. Microwave-Assisted Synthesis of Metal-Organic Frameworks[J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(2): 321-330.
- [31] SON W J, KIM J, KIM J, et al. Sonochemical Synthesis of MOF-5[J]. *Chemical Communications*, 2008(47): 6336-6338.
- [32] STOCK N, BISWAS S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 933-969.
- [33] MA Tian-qiong, WEI Lei, LIANG Lin, et al. Diverse Crystal Size Effects in Covalent Organic Frameworks[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 6128.
- [34] PALLACH R, KEUPP J, TERLINDEN K, et al. Frustrated Flexibility in Metal-Organic Frameworks[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 4097.
- [35] EHRLING S, MIURA H, SENKOVSKA I, et al. From Macro- to Nanoscale: Finite Size Effects on Metal-Organic Framework Switchability[J]. *Trends in Chemistry*, 2021, 3(4): 291-304.
- [36] CHEN Xiao-feng, XIE Hao-miao, LORENZO E R, et al. Direct Observation of Modulated Radical Spin States in Metal-Organic Frameworks by Controlled Flexibility[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(6): 2685-2693.
- [37] WANG Zheng, ZHU Cheng-yi, WEI Zhang-wen, et al. Breathing-Ignited Long Persistent Luminescence in a Resilient Metal-Organic Framework[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(2): 841-848.
- [38] KRAUSE S, BON V, SENKOVSKA I, et al. A Pressure-Amplifying Framework Material with Negative Gas Adsorption Transitions[J]. *Nature*, 2016, 532(7599): 348-352.
- [39] SAKATA Y, FURUKAWA S, KONDO M, et al. Shape-Memory Nanopores Induced in Coordination Frameworks by Crystal Downsizing[J]. *Science*, 2013, 339(6116): 193-196.
- [40] HIJIKATA Y, HORIKE S, TANAKA D, et al. Differences of Crystal Structure and Dynamics between a Soft Porous Nanocrystal and a Bulk Crystal[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(27): 7632-7634.
- [41] WATANABE S, OHSAKI S, HANAFUSA T, et al. Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 Particles of Controlled Sizes, Shapes, and Gate Adsorption Characteristics Using a Central Collision-Type Microreactor[J].

- Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 724-733.
- [42] KUNDU T, WAHIDUZZAMAN M, SHAH B B, et al. Solvent-Induced Control over Breathing Behavior in Flexible Metal-Organic Frameworks for Natural-Gas Delivery[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2019, 58(24): 8073-8077.
- [43] KRAUSE S, BON V, SENKOVSKA I, et al. The Effect of Crystallite Size on Pressure Amplification in Switchable Porous Solids[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 1573.
- [44] SAKAIDA S, OTSUBO K, SAKATA O, et al. Crystalline Coordination Framework Endowed with Dynamic Gate-Opening Behaviour by being Downsized to a Thin Film[J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8(4): 377-383.
- [45] OMIYA T, SASAKI K, UCHIDA Y, et al. Nanosheet Synthesis of Metal Organic Frameworks in a Sandwich-Like Reaction Field for Enhanced Gate-Opening Pressures[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(8): 3779-3784.
- [46] CHUI S S, LO S M, CHARMANT J P, et al. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material[J]. *Science*, 1999, 283(5405): 1148-1150.
- [47] PAN Yi-chang, LIU Yun-yang, ZENG Gao-feng, et al. Rapid Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Nanocrystals in an Aqueous System[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(7): 2071-2073.
- [48] SEYEDPOUR S F, DADASHI FIROUZJAEI M, RAHIMPOUR A, et al. Toward Sustainable Tackling of Biofouling Implications and Improved Performance of TFC FO Membranes Modified by Ag-MOF Nanorods[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(34): 38285-38298.
- [49] ABID H R, RADA Z H, SHANG Jin, et al. Synthesis, Characterization, and CO₂ Adsorption of Three Metal-Organic Frameworks (MOFs): MIL-53, MIL-96, and Amino-MIL-53[J]. *Polyhedron*, 2016, 120: 103-111.
- [50] QIU Li-xia, WAN Fang, ZHU Bin-bin, et al. Synthesis, Structure and Spectroscopy Study of a 1D Copper Coordination Polymer Based on a Carboxybenzyl Viologen Ligand and SCN-Anion[J]. *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi*, 2015, 35(5): 1340-1344.
- [51] DHANYA V S, SUDARSANAKUMAR M R, SUMA S, et al. Crystal Structure, Thermal Decomposition, Photoluminescence and Magnetic Studies of a New Two Dimensional Metal-Organic Framework Constructed from Infinite Chains of Edge-Sharing CeO₆(H₂O)₂(NO₃) Polyhedron with Bullet Shaped Channels[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2013, 35: 140-143.
- [52] 吴娟, 赵博文, 黄超, 等. 锌(II)配合物的超分子设计及对甲醇蒸气的吸附性能[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(6): 1069-1074.
- WU Juan, ZHAO Bo-wen, HUANG Chao, et al. Supramolecular Design of Coordination Complexes of Zn(II) and Vapor Adsorption for MeOH[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016, 37(6): 1069-1074.
- [53] SHEARER G C, FORSELV S, CHAVAN S, et al. In Situ Infrared Spectroscopic and Gravimetric Characterisation of the Solvent Removal and Dehydroxylation of the Metal Organic Frameworks UiO-66 and UiO-67[J]. *Topics in Catalysis*, 2013, 56(9): 770-782.
- [54] GUO Hong-xu, ZHENG Zi-shan, ZHANG Yan-hui, et al. Highly Selective Detection of Pb²⁺ by a Nanoscale Ni-Based Metal-Organic Framework Fabricated through One-Pot Hydrothermal Reaction[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 248: 430-436.
- [55] VAID T P, KELLEY S P, ROGERS R D. Structure-Directing Effects of Ionic Liquids in the Ionothermal Synthesis of Metal-Organic Frameworks[J]. *IUCrJ*, 2017, 4(4): 380-392.
- [56] BIAN Yong-ning, XIONG Na-na, ZHU Guo-cheng. Technology for the Remediation of Water Pollution: A Review on the Fabrication of Metal Organic Frameworks[J]. *Processes*, 2018, 6(8): 122.
- [57] TAYLOR-PASHOW K M, DELLA ROCCA J, XIE Z, et al. Postsynthetic Modifications of Iron-Carboxylate Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Imaging and Drug Delivery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(40): 14261-14263.
- [58] PARK J H P S H, JHUNG S H. Microwave-Syntheses of Zeolitic Imidazolate Framework Material, ZIF-8[J]. *Journal of the Korean Chemical Society*, 2009, 53(5): 553-559.
- [59] NI Zheng, MASEL R I. Rapid Production of Metal-Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(38): 12394-12395.
- [60] LI Zong-qun, QIU Ling-guang, XU Tao, et al. Ultrasonic Synthesis of the Microporous Metal-Organic Framework Cu₃(BTC)₂ at Ambient Temperature and Pressure: An Efficient and Environmentally Friendly Method[J]. *Materials Letters*, 2009, 63(1): 78-80.
- [61] KIM J, YANG S T, CHOI S B, et al. Control of Catenation in CuTATB-*n* Metal-Organic Frameworks by Sonochemical Synthesis and Its Effect on CO₂ Adsorption[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(9): 3070-3076.
- [62] MARTINEZ JOARISTI A, JUAN-ALCAÑIZ J, SERRA-CRESPO P, et al. Electrochemical Synthesis of some Archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺ Metal Organic Frameworks[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(7): 3489-3498.
- [63] ZHUANG Wen-juan, YUAN Da-qiang, LI Jian-rong, et al. Highly Potent Bactericidal Activity of Porous Metal-Organic Frameworks[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2012, 1(2): 225-238.
- [64] ZHAO Jia-yi, WEI Feng, XU Wei-li, et al. Enhanced Antibacterial Performance of Gelatin/Chitosan Film Containing Capsaicin Loaded MOFs for Food Packag-

- ing[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 510: 145418.
- [65] 赵梦雅, 张美云, 杨强, 等. MCC/MOFs 抗菌复合材料的制备及表征[J]. *中国造纸学报*, 2019, 34(4): 1-6.
ZHAO Meng-ya, ZHANG Mei-yun, YANG Qiang, et al. Preparation and Characterization of MCC/MOFs Antibacterial Composites[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2019, 34(4): 1-6.
- [66] ZHANG Wen, BANERJEE D, LIU Jian, et al. Redox-Active Metal-Organic Composites for Highly Selective Oxygen Separation Applications[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(18): 3572-3577.
- [67] CHOPRA S, DHUMAL S, ABELI P, et al. Metal-Organic Frameworks Have Utility in Adsorption and Release of Ethylene and 1-Methylcyclopropene in Fresh Produce Packaging[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2017, 130: 48-55.
- [68] 何晨晨, 杨发妹, 陈柳. 金属有机框架材料型固体除湿器性能研究[J]. *低温与超导*, 2021, 49(9): 47-53.
HE Chen-chen, YANG Fa-mei, CHEN Liu. Study on Performance of Solid Dehumidifier with Metal-Organic Framework Material[J]. *Cryogenics & Superconductivity*, 2021, 49(9): 47-53.
- [69] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks[J]. *Science*, 2013, 341(6149): 1230444.
- [70] MOTKURI R K, ANNAPUREDDY H V R, VIJAYKUMAR M, et al. Fluorocarbon Adsorption in Hierarchical Porous Frameworks[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4368.
- [71] BURTON N C, JASUJA H, WALTON K S. Water Stability and Adsorption in Metal-Organic Frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(20): 10575-10612.
- [72] 马益平, 严浩军, 王琼京, 等. 混合配体法合成氨基 MIL-101(Cr)及其二氧化碳吸附和除湿性能[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2019, 55(5): 840-849.
MA Yi-ping, YAN Hao-jun, WANG Qiong-jing, et al. Tailored Synthesis of Amine-Functionalized MIL-101(Cr) for CO₂ and H₂O Capture via a Mixed Linker Method[J]. *Journal of Nanjing University (Natural Science)*, 2019, 55(5): 840-849.
- [73] MOUSSA Z, HMADEH M, ABIAD M G, et al. Encapsulation of Curcumin in Cyclodextrin-Metal Organic Frameworks: Dissociation of Loaded CD-MOFs Enhances Stability of Curcumin[J]. *Food Chemistry*, 2016, 212: 485-494.
- [74] WANG Hao, LASHKARI E, LIM H, et al. The Moisture-Triggered Controlled Release of a Natural Food Preservative from a Microporous Metal-Organic Framework[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(10): 2129-2132.
- [75] LASHKARI E, WANG Hao, LIU Lin-shu, et al. Innovative Application of Metal-Organic Frameworks for Encapsulation and Controlled Release of Allyl Isothiocyanate[J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 926-935.
- [76] AL-GHAMDI S, KATHURIA A, ABIAD M, et al. Synthesis of Nanoporous Carbohydrate Metal-Organic Framework and Encapsulation of Acetaldehyde[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2016, 451: 72-78.
- [77] PEMBERTHY D, QUINTERO A, MARTRAT M G, et al. Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins, Dibenzofurans and Dioxin-Like PCBS in Commercialized Food Products from Colombia[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 568: 1185-1191.
- [78] 王弗学, 王崇臣, 王鹏, 等. UiO 系列金属-有机骨架的合成方法与应用[J]. *无机化学学报*, 2017, 33(5): 713-737.
WANG Fu-xue, WANG Chong-chen, WANG Peng, et al. Syntheses and Applications of UiO Series of MOFs[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, 33(5): 713-737.
- [79] WANG Bin, WANG Pei-long, XIE Lin-hua, et al. A Stable Zirconium Based Metal-Organic Framework for Specific Recognition of Representative Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxin Molecules[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 3861.
- [80] OUYANG Huan, CHEN Ning, CHANG Guo-jing, et al. Selective Capture of Toxic Selenite Anions by Bismuth-Based Metal-Organic Frameworks[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 57(40): 13197-13201.
- [81] SAJID M. Toxicity of Nanoscale Metal Organic Frameworks: A Perspective[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(15): 14805-14807.
- [82] SMALDONE R A, FORGAN R S, FURUKAWA H, et al. Metal-Organic Frameworks from Edible Natural Products[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 49(46): 8630-8634.
- [83] YANG Jing-jing, TRICKETT C A, ALAHMADI S B, et al. Calcium L-Lactate Frameworks as Naturally Degradable Carriers for Pesticides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(24): 8118-8121.

责任编辑: 彭颖