

مروری کوتاه بر کاربرد چارچوب‌های فلز-آلی در صنعت غذایی

معصومه محمدنژاد^{*}، نیوشا مختاری نکو

گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهرا، تهران، ایران

چکیده

در سال‌های اخیر، ایمنی مواد غذایی به یک نگرانی جهانی تبدیل شده است. حفظ ایمنی محصولات غذایی از مرحله‌ی پردازش تا سطح مصرف، برای جلوگیری از اثرات نامطلوب بر سلامت انسان و محیط زیست از چالش‌های مهم در صنعت غذایی است. بنابراین، شناسایی، حذف و کنترل آلودگی‌ها از زمان برداشت محصولات تا رسیدن به دست مصرف‌کننده همیشه ضروری خواهد بود. چارچوب‌های فلز-آلی، دسته‌ای از مواد کاربردی، دارای خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی هستند که به عنوان یک فناوری نوین ایمنی مواد غذایی امیدوارکننده هستند. در این بررسی به کاربردهای نوین چارچوب‌های فلز-آلی و مواد مبتنی بر آن‌ها در نظارت بر ایمنی مواد غذایی، پوشش نگهدارنده، بهداشت، حذف، تصفیه، بسته‌بندی و برچسب‌های تضمین اصالت کالا پرداخته می‌شود. هدف از این بررسی آشنایی بیشتر با شیمی چارچوب‌های فلز-آلی و تحقیقات مفید و کاربردی در زمینه‌ی ایمنی مواد غذایی است که به طور بالقوه منجر به پیشرفت‌های جدید در صنایع غذایی برای ایمنی و کنترل می‌شود.

واژه‌های کلیدی: چارچوب‌های فلز-آلی، نانو مواد، ایمنی مواد غذایی، بسته بندی، اصالت کالا

ایمیل نویسنده مسئول: mohammadnejad@alzahra.ac.ir

۱- مقدمه

ایمنی مواد غذایی یک موضوع جهانی است که میلیاردها نفر را که از بیماری‌های ناشی از مواد غذایی آلوده رنج می‌برند، تحت تأثیر قرار می‌دهد. ایمنی مواد غذایی به تمام خطراتی اعم از مزمن یا حاد گفته می‌شود که ممکن است برای سلامت مصرف‌کننده مضر باشد. همانطور که کشورهای در حال توسعه در زمینه بهداشت مواد غذایی در معرض خطر بیشتری قرار دارند، کشورهای توسعه یافته نیز برای جلوگیری از قرار گرفتن در معرض پاتوژن‌های منتقله از غذا به استانداردهای دقیقی نیاز دارند. [۱] امروزه در نتیجه‌ی تجارت بین المللی مواد غذایی، مسافتی که غذا از تولیدکننده تا مصرف‌کننده طی می‌کند افزایش یافته است. بنابراین، حفظ ایمنی و کیفیت در طول زنجیره تامین مواد غذایی به یک چالش مهم تبدیل شده است.

۱-۱- بررسی آلاینده‌ها در زنجیره مواد غذایی

زنجیره تامین مواد غذایی فرآیندی چند مرحله‌ای است که شامل تولید، فرآوری، نگهداری، ذخیره سازی، بسته بندی، حمل و نقل و مصرف است. برای جلوگیری از خطرات قابل توجه، آلاینده‌ها باید

پیش از مصرف شناسایی شوند. این مواد شامل فلزات سنگین [۲]، بقایای دامپزشکی [۳]، آفت‌کش‌ها [۴]، آلاینده‌های آلی [۵]، مایکوتوکسین [۶] و پاتوژن‌های باکتریایی [۷] هستند. از دیگر جنبه‌های مهم، فساد مواد غذایی است که از عوامل مهم در هدر رفتن و مسمومیت غذایی به شمار می‌آید. مطالعات نشان داده است که تقریباً یک سوم مواد غذایی تولید شده (حدود ۱/۳ میلیارد تن در سال) در سراسر زنجیره مواد غذایی هدر می‌رود. عوامل اصلی که به هدر رفتن مواد غذایی کمک می‌کنند در کشورهای در حال توسعه و توسعه یافته اندکی متفاوت است. در کشورهای در حال توسعه ضایعات مواد غذایی بیشتر به دلیل کیفیت پایین، فساد و آلودگی است در حالی که در کشورهای توسعه یافته، این ضایعات بیشتر به دلیل تاریخ انقضاء و زیبایی بسته‌بندی است. [۸] بنابراین، لازم است موارد ذکر شده شناسایی و کنترل شوند، یکی از راه‌های کنترل این آلاینده‌ها استفاده از تکنولوژی نانو و مواد مبتنی بر نانو مانند MOF ها است.

۲-۱- چارچوب‌های فلز-آلی و ایمنی مواد غذایی

چارچوب‌های فلز-آلی^۱ (MOFs) ساختارهای متخلخلی هستند که از پیوند هماهنگ بین یون‌های فلزی و پیوند دهنده‌های آلی ایجاد می‌شوند. (شکل ۱) از خصوصیات ساختاری ویژه‌ی MOF ها می‌توان به گستره وسیع سایز ذرات، نسبت سطح به

¹ Metal-Organic frameworks

با رشد روزافزون جمعیت جهان، افزایش تقاضا برای مواد غذایی امری اجتناب‌ناپذیر است که به دنبال آن باعث افزایش تولید مواد بسته‌بندی می‌شود. از این رو، مفهوم بسته‌بندی فعال مطرح می‌شود و MOF ها می‌توانند به عنوان عوامل فعال در بسته‌بندی مواد غذایی برای افزایش ایمنی، کیفیت و ماندگاری غذاهای بسته‌بندی شده مورد استفاده قرار گیرند. ظهور مواد جدیدی مانند MOF ها می‌تواند راه حلی برای غلبه به برخی از چالش‌ها در بسته‌بندی سنتی مواد غذایی مانند ویژگی ضد میکروبی، حذف مولکول فعال و محصولات غذایی با برچسب جعلی باشد. [۱۷]

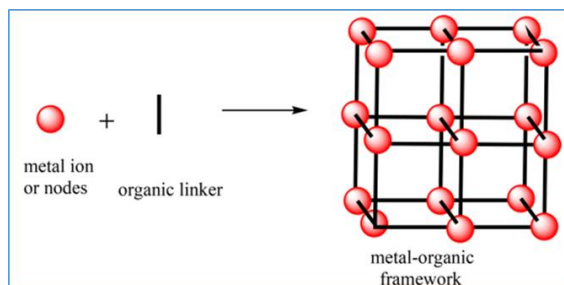
با توجه به اینکه MOF ها پتانسیل جذب و دفع انتخابی ترکیبات فعال زیستی را دارند می‌توانند در بسته بندی مواد غذایی گنجانده شوند. ویژگی فیزیکی و شیمیایی مورد نیاز در بسته‌بندی مواد غذایی باعث شده است که MOF ها کاندیدای خوبی به عنوان یک ماده بسته‌بندی پیشرفته و سازگار با محیط زیست باشند. [۱۸]

۲-۱- نقش چارچوب‌های فلز-آلی در بسته‌بندی مواد غذایی

امروزه، باکتری‌های منتقله از غذا که می‌توانند از عوامل بیماری‌زا انسانی باشند در طیف وسیعی از محصولات غذایی یافت می‌شوند. در همین راستا، پژوهش در مورد فیلم‌های بسته‌بندی با خاصیت ضد میکروبی در سال‌های اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده است.

به تازگی ژائو و همکارانش از کپسایسین^۲، عصاره‌ی موثر فلفل قرمز، که کاندیدای مطلوب ضدباکتریایی است در بسته‌بندی مواد غذایی استفاده کردند. آن‌ها از چارچوب‌های فلز-آلی توخالی پوشیده شده با Fe^{III} استفاده کردند، (Cap- Fe^{III} -HMOF-5) را به عنوان نانو حامل‌هایی برای کپسایسین آماده کردند و برای ساخت فیلم‌های بسته‌بندی ضدباکتری در ماتریکس ژلاتین-چیتوسان گنجانده‌اند. (شکل ۲) (Cap- Fe^{III} -HMOF-5) با کاربرد عملی بر تکه‌های سیب تازه، فعالیت ضد میکروبی خوبی علیه *E. coli* نشان داد. استراتژی پیشنهادی در اینجا روشی موثر برای توسعه مواد ضدباکتریایی برای بسته‌بندی مواد غذایی ارائه می‌دهد. [۱۹]

حجم بالا، تمایل جذبی بالا، قابل کنترل بودن اندازه ذرات و ظرفیت جذب بالا اشاره کرد. [۹] با توجه به مساحت سطح بالا، ویژگی ساختاری قابل تنظیم و پایداری حرارتی، MOF ها برای طیف وسیعی از کاربردها از جمله کاتالیز [۱۰]، ذخیره‌سازی گاز [۱۱]، حامل‌های آنزیم [۱۲]، حسگرها [۱۳] و جذب [۱۴] مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.



شکل ۱. ساختار چارچوب‌های فلز-آلی [۱۵]

ماهیت کریستالی MOF ها به ساختار آن‌ها اجازه می‌دهد تا به راحتی با پراش اشعه ایکس تک کریستالی مشخص شوند. نظم ساختاری آن همچنین، امکان کاوش آسان بین ساختار و ویژگی متفاوت را فراهم می‌کند که به نوبه خود ممکن است طراحی و سنتز MOF های جدید و بهبود یافته را موجب شود. تا حدی، MOF ها در مقایسه با سایر مواد جامد متخلخل مانند ژئولیت، درجه بالاتری از قابلیت طراحی و تنظیم در ساختار و عملکرد خود دارند. این را می‌توان در مفهوم ساده توضیح داد: الف) سنتز MOF ها به طور معمول در شرایط ملایم انجام می‌شود، به این معنی که شرایط مصنوعی به راحتی کنترل می‌شود. ب) لیگندهای آلی را می‌توان به راحتی با استفاده از سنتز آلی طراحی و اصلاح کرد. ج) به دلیل هندسه کوئوردینه‌ی معین در لیگندهای آلی و یون‌های فلزی، ترکیب معینی از واحدهای ساختمانی آلی و معدنی همیشه یک چارچوب خاص ایجاد می‌کند و د) MOF ها را می‌توان پس از سنتز در گره‌های فلزی یا پیوند دهنده آلی اصلاح کرد. بعلاوه، MOF ها دارای ویژگی‌های شیمیایی خاص و ویژه‌ای هستند که برای جذب انتخابی برخی از گونه‌ها مفید هستند و این از ویژگی‌های عالی MOF ها هستند.

با توجه به ویژگی‌های گفته شده، MOF ها می‌توانند به طور خاص طراحی شوند، که این موضوع در زمینه‌ی ایمنی مواد غذایی بسیار ارزشمند است و برای حذف آلاینده‌ها از مواد غذایی، تولید بسته‌بندی‌ها و بهبود نگهداری مواد غذایی توسعه یافته‌اند. [۱۶] با این وجود اگر MOF ها به بخشی از صنایع غذایی تبدیل شوند، باید سمیت و اثرات بلند مدت آن‌ها نیز به طور کامل بررسی شود زیرا که هنوز یک بررسی جامع در مورد این موضوع وجود ندارد.

^۲ Capsaicin

^۳ Escherichia coli

استراتژی‌های سبز برای کاربرد در کشاورزی می‌توان به کودهای نانو، سموم نانو، حسگرهای نانو اشاره کرد.

۱-۳- چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان کودهایی برای آزادسازی کنترل شده مواد مغذی

در چندین دهه‌ی گذشته کودهایی با قابلیت رهاسازی کنترل شده با پوشش بسپاری در دست توسعه بوده‌اند، اما هزینه‌های بالا، فرآیندهای پیچیده‌ی تولید و خطرات محیطی، کاربرد آن‌ها را محدود کرده‌است. بنابراین، طراحی و توسعه مواد جدید برای رهاسازی کنترل شده مواد مغذی ضروری است.

در یک مطالعه دو ترکیب جدید MOF غنی از مواد مغذی نیتروژن، فسفر، آهن با استفاده از کلرید

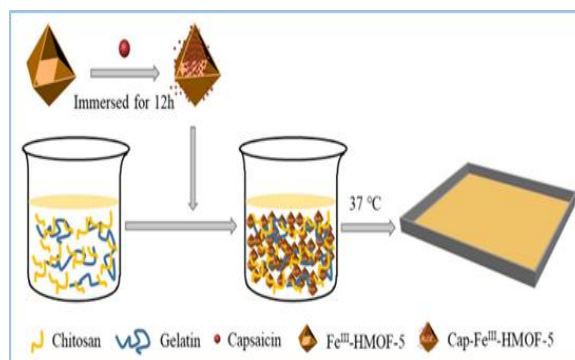
فریک غیر سمی و فسفریک اسید به عنوان معرف های غیر آلی، سیتریک اسید به عنوان لیگاند آلی و اوره به عنوان عامل هدایت ساختار^۴ (SDA)، برای دستیابی به انتشار کنترل شده مواد مغذی و کاهش خطرات زیست محیطی با موفقیت به روش هیدروترمال سنتز شدند. محتوای نیتروژن، فسفر و آهن در ترکیب (۱) به ترتیب ۹/۰۵٪، ۱۴/۹۲٪ و ۱۴/۵۵٪ بود، در حالی که مقادیر متناظر در ترکیب (۲) ۱۰/۷۸٪، ۱۴/۱۰٪ و ۱۶/۶۸٪ بود. در آزمایشات انجام شده روی خاک‌ها، نتایج نشان داد که هر دو ترکیب در طول بیش از ۱۰۰ روز رهش خوبی دارند. این مطالعه یک استراتژی جدید برای ساخت کودهایی با رهش کنترل شده مواد مغذی ارائه می‌دهد. [۲۴]

۲-۳- نقش چارچوب‌های فلز-آلی در اندازه‌گیری علف‌کش‌ها

در مطالعه‌ی صورت گرفته توسط محمدنژاد و همکارانش، کاربرد چارچوب فلز-آلی HKUST-1 جهت استخراج و اندازه‌گیری علف‌کش ۴-کلرو-۲-متیل فنوکسی اسید^۵ (MCPA) که به طور گسترده برای کنترل علف‌ها در کشاورزی استفاده می‌شود در نمونه‌های آب، خاک، برنج و گوجه‌فرنگی مورد بررسی قرار گرفت. این علف‌کش می‌تواند آثار زیان‌باری بر سلامت انسان و محیط زیست داشته باشد. بنابراین اندازه‌گیری و استخراج آن حائز اهمیت است. بهترین نتایج برای اندازه‌گیری این علف‌کش در pH=۹، زمان ۳ دقیقه و ۰/۶۱ میلی‌گرم از جاذب گزارش شده است. HKUST-1 پایداری و قابلیت استفاده مجدد بالایی در حدود ۱۰۴٪-۹۸٪ از خود نشان داد و می‌تواند بدون افت عملکرد مورد استفاده قرارگیرد. [۲۵]

۴- چارچوب‌های فلز-آلی و اصالت کالا

موضوع مهمی که در بسته‌بندی مواد غذایی با آن مواجه هستیم شناسایی اصالت کالا و تضمین ایمنی آن است. جعل و تقلب در بسته‌بندی مواد غذایی یک اپیدمی جهانی است که پیامدهای زیادی برای سلامت مصرف‌کننده و همچنین، زیان



شکل ۲. تصویر شماتیک از تهیه‌ی فیلم ژلاتین-چیتوسان [۱۹]

۲-۲- نقش چارچوب‌های فلز-آلی در کنترل رشد میوه‌ها و سبزیجات

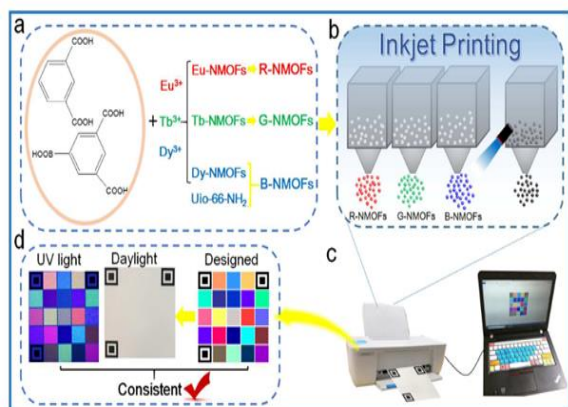
کنترل رشد میوه‌ها و سبزیجات تازه (به ویژه میوه های اقلیمی) در هنگام نگهداری و حمل و نقل برای حفظ کیفیت لازم، بسیار دشوار و مهم است. تولید مواد بسته‌بندی برای میوه‌های اقلیمی به دلیل ماهیت سریع رشد و نمو، چالش بزرگی است که پژوهشگران با آن روبرو هستند. در این شرایط می‌توان از اتیلن به عنوان تنظیم کننده رشد استفاده کرد. [۲۰] اتیلن یک هورمون رشد طبیعی گیاهی است که اثرات متعددی بر رشد، نمو و عمر نگهداری بسیاری از میوه‌ها و سبزیجات در غلظت-های 1^{-1} میکرولیتر دارد. با این حال، به دلیل مسائل ایمنی، اتیلن را نمی‌توان به طور مستقیم در میوه‌ها استفاده کرد. [۲۱] چوپرا و همکارانش آزمایشی برای مشاهده جذب و آزادسازی اتیلن و بازدارنده‌ی اتیلن با استفاده از Basolite C300 و Basolite A520 طراحی کردند. در این آزمایش مشخص شد که Basolite C300 عملکرد عالی برای رشد میوه موز، به عنوان یک عامل آزادکننده اتیلن با محتوای آب بالادر فضای بسته‌بندی از خود نشان داد. Basolite C300 یک ساختار فوق میکرو متخلخل متنی بر مس با کریستال‌های مکعبی آبی و گروه های پیوند دهنده تری مسیک اسید است که به روش الکتروشیمیایی سنتز شده است. [۲۲] نتایج نشان داد که Basolite C300 به عنوان یک ماده آزاد کننده اتیلن عملکرد بالایی برای رشد محصولات با محتوای آب زیاد در فضای بسته دارد. بنابراین، با کپسوله کردن اتیلن در Basolite C300 می‌توان رشد و نمو میوه‌ها و سبزیجات را در سیستم‌های بسته‌بندی تنظیم کرد. [۲۳]

۳- چارچوب‌های فلز-آلی و کشاورزی

استفاده از فناوری نانو در بخش کشاورزی یکی از ابزار نوآورانه است، به کارگیری این فناوری و تأثیرات آن بر پیشرفت و توسعه‌ی کشاورزی پایدار، مستلزم کسب دانش و فناوری‌های جدید از جمله روش‌های سازگار با محیط است. بنابراین به منظور تشویق برای استفاده از این فناوری در کشاورزی نیاز به توسعه و بهبود روش‌هایی برای تولید کارآمد، غیرخطرناک و اقتصادی ترکیبات و مواد مبتنی بر نانو، وجود دارد. از

^۴ Structure-directing agent

^۵ 2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic acid



شکل ۳. (a) تهیهی جوهرهای ساطع کننده نور RGB بر پایه MOF، (b) ساخت کارت ریج، (c) طراحی و چاپ، (d) رمز ورودی، رمزگذاری و رمزگشایی [۲۷]

۵- نقش چارچوب‌های فلز-آلی در تصفیه و پاکسازی مواد غذایی

همانطور که واضح است یک محیط تمیز منجر به غذای تمیز می‌شود. با این حال آلودگی محیط زیست یکی از مشکلات جدی و مهم است که بر ایمنی مواد غذایی و در نتیجه سلامت انسان اثر گذار است. بنابراین، کنترل مواد خطرناک و حذف آن‌ها یک نیاز جدی برای جلوگیری از ایجاد مشکلات بهداشتی است. با توجه به تنوع گسترده‌ی پیوند دهنده‌ها، گره‌ها و توپولوژی‌های موجود، MOF ها به طور منحصر به فردی می‌توانند برای عناصر سمی متفاوت طراحی شوند.

۵-۱- حذف فلوراید از آب

فلوراید توسط سازمان بهداشت جهانی^{۱۱} (WHO) به عنوان یکی از آلاینده‌های خطرناک آب برای مصرف انسان طبقه‌بندی شده است. [۲۸] مصرف بیش از حد فلوراید می‌تواند منجر به فلوئوروزیس^{۱۲} دندان-اسکلتی و تغییر رنگ شدید دندان شود. برای فلورایدزدایی آب آشامیدنی، از زمان کشف فلوراید به عنوان عامل فلوئوروزیس تحقیقات متعددی انجام شده است. در این میان، روش جذب به دلیل حذف بسیار کارآمد، سهولت کار و صرفه‌ی اقتصادی یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌ها است. [۲۹]

در مطالعه‌ای که توسط ژانگ و همکارانش صورت گرفت، از چارچوب فلز-آلی MIL-96 [Al₁₂O(OH)₁₈(H₂O)₃(Al₂(OH)₄)(BTC)₆24H₂O] به عنوان یک ماده‌ی جاذب برای فلورایدزدایی آب آشامیدنی استفاده کردند. در این آزمایش MIL-96 در محدوده‌ی وسیعی از pH (۱۰-۳) و در حداکثر ظرفیت جذب برای فلوراید ۳۱/۶۹ mg.g⁻¹ (pH=۳) قرار گرفت.

اقتصادی‌هنگفتی برای شرکت‌ها دارد. از این رو برای محافظت از سلامت انسان و تهیه‌ی محصولات با کیفیت و ایمن، به تکنیک‌های ضد جعل و تقلب احتیاج است. با پیشرفت تکنولوژی استفاده از ترکیبات دارای خاصیت فلورسانس رواج پیدا کرده است، که می‌توان از این ویژگی در رمزگذاری و بررسی ترکیبات متفاوت استفاده کرد. در سال‌های اخیر، چارچوب‌های فلز-آلی لومینسنت با ویژگی‌های طیفی منحصر به فرد به عنوان موادی کارآمد برای رمزگذاری و برچسب‌گذاری امنیتی نامرئی توجه بسیاری به خود جلب کرده‌اند.

لیو و همکارانش، رنگ‌های متفاوت را در MOF های سبز فسفر سنت [Cd(m-BDC)(BIM)] محصور کردند تا به MOF هایی با طول موج بلند و لومینسنت طولانی دست یابند. این MOF ها انتشارات لومینسانس از سبز تا قرمز را نشان دادند. همچنین به دلیل ویژگی‌های نوری این MOF ها می‌توانند به عنوان لایه‌های جوهر در تمبرهای ضد جعل عمل کنند. [۲۶] علاوه بر این، MOF ها می‌توانند کاندیدای مناسبی برای تحقق استراتژی رمزگذاری کدهای QR^۶ فلورسنت باشند. MOF ها در مقایسه با رنگ‌های مولکولی پایدار هستند و می‌توانند طول موج‌های بلندتر و عمر طولانی‌تر داشته باشند.

مطالعه‌ی دیگری توسط وانگ و همکارانش انجام شد، آن‌ها با استفاده از ترکیب فتالیک اسید، یورپیم^۷ (Eu³⁺)، تربیم^۸ (Tb³⁺) و دیسپروسیم^۹ (Dy³⁺) با Uio-66-NH₂ به نانو فلز ساطع کننده نور قرمز، سبز و آبی (RGB) دست یافتند. آن‌ها در این آزمایش، رمزگذاری کد QR را با استفاده از MOF هایی با مقیاس نانو^{۱۰} (NMOF) به عنوان واحد ذخیره‌ی سیگنال برای برچسب‌های ضد جعل پیشنهاد کردند. بنابراین، چارچوب‌های فلز-آلی در مقیاس نانو، RGB به عنوان مرکب برای ساخت جعبه‌های رنگارنگ ساطع کننده نور برای رمزگذاری اطلاعات طراحی شده‌اند، و برای تعیین موقعیت همانطور که در (شکل ۳-د) مشخص است از سه جعبه سایه رنگ در راس این کد QR استفاده می‌کنند، یعنی هنگامی که کاغذ چاپ شده در معرض نور اتاق قرار بگیرد، تنها سه جعبه سیاه رنگ مشاهده خواهد شد و هنگامی که با یک نور UV ۲۷۵ نانومتری برانگیخته شود، واحدهای ذخیره‌ی اطلاعات فلورسنت به وضوح رمزگشایی شده و مشخص می‌شود که با الگوهای ورودی طراحی شده یکسان هستند، این فرآیند به طول کامل در (شکل ۳) آورده شده است. [۲۷]

¹¹ World Health Organization

¹² Fluorosis

⁶ Quick response

⁷ Europium

⁸ Terbium

⁹ Dysprosium

¹⁰ Nanoscale Metal-Organic frameworks

به خوبی در مقایسه با آلومینای فعال و نانو آلومینا عمل کرد. [۲۸]

۲-۵- تصفیه ی روغن ها

تولید روغن های گیاهی یکی از صنایع پیشرو در صنعت کشاورزی است. یکی از وظایف فعلی صنعت روغن، افزایش کیفیت روغن های گیاهی است. روغن های گیاهی طبیعی به دلیل محتوای بالای ناخالصی ها اعم از (رنگدانه ها، موم ها، اسیدهای چرب آزاد، استرول ها و...) اغلب نیازهای مدرن را برای محصولات غذایی برآورده نمی کنند. [۳۰] در یکی از مطالعات، ولاسوا و همکارانش با سنتز چارچوب های فلز-آلی حاوی آلومینیوم، روی و تیتانیوم بر اساس ترفتالیک اسید امکان استفاده از این ترکیبات را به عنوان جاذب برای خالص سازی روغن های گیاهی تصفیه نشده بررسی کردند، و طبق نتایج مشخص شده است که چارچوب های فلز-آلی حاوی آلومینیوم، روی و تیتانیوم به دلیل اتصال اسیدهای چرب آزاد و ترکیبات پراکسید، ویژگی فیزیکوشیمیایی روغن های گیاهی تصفیه نشده را بهبود می بخشد و باعث طعم و بوی مطبوع تر می شوند. همچنین نتایج نشان داد مواد سنتز شده در این موارد در مقایسه با جاذب های سنتی موثرتر هستند. حداکثر راندمان حذف اسیدهای چرب آزاد و ترکیبات پراکسید در روغن های گیاهی با Ti-MOF به ترتیب ۶۴/۸٪ و ۹۳/۴٪ بود. علاوه بر این Ti-MOF می تواند به راحتی با شستشو با اتانول بازیابی شود و حداقل پنج بار قابل بازیافت است. [۳۱]

۳-۵- حذف رنگ ها

رنگ ها با وجود اینکه می توانند ظاهر غذا را بهبود بخشند، تأثیر قابل توجهی بر ایمنی مواد غذایی نیز دارند. یکی از بزرگترین نگرانی ها در مورد استفاده از رنگ در محصولات غذایی تهدید سلامت انسان است. یانگ و همکارانش از UiO-67 به عنوان جاذب برای حذف رنگ های غیر مجاز کنگو رد^{۱۳} و ملاشیت گرین^{۱۴} از محلول های آبی و نمونه های غذایی استفاده کردند. حداکثر ظرفیت جذب کنگو رد و ملاشیت گرین به ترتیب $1239/9 \text{ mg.g}^{-1}$ و $357/3 \text{ mg.g}^{-1}$ بود. همچنین UiO-67 می تواند در حداقل هفت چرخه بدون کاهش قابل توجه ظرفیت مورد استفاده مجدد قرار گیرد. [۳۲]

ملاشیت گرین به عنوان یک عامل ضدباکتری در آبی پروری استفاده می شود و ترکیبی سرطان زا است، بنابراین می تواند سلامت انسان را تهدید کند. در مطالعه ای که توسط محمدنژاد و همکارانش انجام شد، چارچوب فلز-آلی تربیم Tb-MOF به عنوان فاز جامد استخراجی برای اندازه گیری باقی مانده ی ملاشیت گرین در ماهی تیلایا و سلطان ابراهیم استفاده شد. حداکثر ظرفیت جذب برای این جاذب 480 mg.g^{-1} گزارش شده

است. این جاذب می تواند با شستشو توسط متانول بازیابی شده و مورد استفاده مجدد قرار گیرد. [۳۳] در مطالعه ی دیگری نیز که در این تیم پژوهشی صورت گرفت، کاربرد چارچوب فلز-آلی اربیوم^{۱۵} Er-MOF در حذف متیلن بلو^{۱۶} از محلول آبی بررسی شد. در این مطالعه سرعت فرآیند جذب ۳۰ دقیقه، هزینه ی کم، راندمان بالا، مساحت سطح بزرگ و انتخاب پذیری از مزایای اصلی این ترکیب پیشنهادی به عنوان جاذب است. بهترین مقدار حذف با ۲ میلی گرم از جاذب ۹۲٪ گزارش شده است. این جاذب با متانول بازیابی شده و برای چندین دوره دوباره قابل استفاده است. نتایج تایید می کنند که Er-MOF یک جاذب کارآمد است و می تواند کاربردهای بالقوه ای برای حذف آلاینده های محیطی از آب داشته باشد. [۳۴]

۴-۵- حذف مفنمیک اسید از آب

مفنمیک اسید^{۱۷} (MFA) یکی از انواع داروهای ضدالتهابی غیراستروئیدی است که بقایای آن به طور مداوم از طریق تصفیه خانه های فاضلاب شهری در محیط آبی رها می شود و می تواند با ورود به چرخه غذایی برای سلامت انسان مضر باشد، بنابراین حذف آن از محیط آبی حائز اهمیت است. در مطالعه ی صورت گرفته توسط محمدنژاد و همکارانش با استفاده از جاذب مبتنی بر چارچوب فلز-آلی Fe₃O₄/HKUST-1، کامپوزیت مغناطیسی تهیه شده است که می تواند راه موثری برای حذف MFA از نمونه های آبی ارائه دهد و همچنین به دلیل جداسازی جاذب توسط میدان مغناطیسی خارجی، جداسازی آسان و در زمان کوتاه تری اتفاق می افتد. بنابراین، این جاذب می تواند پتانسیل تصفیه آب از آلاینده های محیطی را داشته باشد. [۳۵]

در مطالعه ی دیگری در این تیم تحقیقاتی، استخراج و اندازه گیری مفنمیک اسید با چارچوب فلز-آلی HKUST-1 در آب، شیر، غذای کودک و پودرهای مکمل صورت گرفت. قابلیت HKUST-1 به عنوان فاز جامد بررسی شد و به دلیل ویژگی منحصر به فرد آن مانند ساختار متخلخل، مساحت سطح بالا، سنتز سبز، آسان و ارزان، این جاذب کاندیدای خوبی در اندازه گیری مفنمیک اسید در نمونه های غذایی گزارش شده است. [۳۶]

۵-۵- حذف اوریک اسید از آب

حفظ کیفیت و سلامت آب جهت جلوگیری از بیماری های گوارشی و عفونی در انسان اهمیت بالایی دارد. محمدنژاد و همکارانش، از چارچوب فلز-آلی MIL-100 (Fe) به عنوان جاذب در حذف و جداسازی اوریک اسید از آب استفاده کردند. بهترین مقدار حذف با ۳ میلی گرم از جاذب در مدت زمان ۳۰

¹⁵ Erbium

¹⁶ Methylene blue

¹⁷ Mefenamic acid

¹³ Congo red

¹⁴ Malachite green

۸- نتیجه‌گیری

چارچوب‌های فلز-آلی به دلیل ویژگی فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فردشان در حذف مواد خطرناک، پتانسیل بسیار خوبی را در زمینه ایمنی مواد غذایی از زمان برداشت محصولات کشاورزی تا بسته‌بندی و برچسب‌گذاری آن‌ها به نمایش گذاشته‌اند. همانطور که اشاره شد این ترکیبات به دلیل مساحت سطح بالا، سرعت واکنش سریع و پایداری برای جذب طیف وسیعی از آلاینده‌ها و مواد خطرناک در صنعت غذایی مطلوب هستند. مواد مبتنی بر MOF نشان داده‌اند که می‌توانند مزایای بسیاری را در تجزیه و تحلیل مواد غذایی، از جمله اندازه‌گیری و حذف سموم و علف‌کش‌ها در کشاورزی و همچنین کمک به رشد و نمو میوه‌ها، تشخیص اصالت کالا با بررسی بسته‌بندی مواد غذایی، ساخت MOF هایی با خاصیت آنتی باکتریال در بسته بندی مواد غذایی و حذف رنگ‌ها و آلاینده‌ها از آب ارائه دهند. MOF ها در مقایسه با جاذب‌های طبیعی سنتی، جاذب‌های موثرتر و کارآمدتری هستند. آن‌ها را می‌توان به راحتی با چندین بار شستشو با حلال مناسب بازیابی کرد و بنابراین قابل استفاده‌ی مجدد و قابل بازیافت هستند. با پیشرفت‌های حاصل شده، روش‌های سنتز زیادی برای تولید چارچوب‌های فلز-آلی جدید ارائه شده است که می‌تواند زمینه‌ساز ورود این ترکیبات به عصر مدرن باشد و نقش به سزایی در تضمین ایمنی محصولات غذایی داشته باشد. با این حال باید توجه داشت که همچنان کنترل دقیق اندازه و حجم منافذ و ارزیابی سمیت این ترکیبات از چالش‌هایی است که پژوهشگران با آن روبرو هستند، بنابراین، توجه بیشتری باید به سمت تولید چارچوب‌های فلز-آلی با کیفیت بالا معطوف شود.

۹- منابع

- [1] M. M. Aung and Y. S. Chang, Food Control, 39, 172-184, (2014).
- [2] A. M. Pappalardo, C. Copat, V. Ferrito, A. Grasso, and M. Ferrante Mol Med. Rep, 15, 3430-3437, (2017).
- [3] He, L-Y, Ying, G-G, Liu, Y-S, Su, Environ Int, 92, 210-219, (2016)
- [4] M. Zhang, M. R. Zeiss, and S. Geng, J Integr Agric, 14, 2340-2357, (2015).
- [5] Y. Sapozhnikova and S. J. Lehotay, J. Agric. Food Chem, 63, 5163-5168, (2015).
- [6] R. Li, X. U. Wang, T. Zhou, D. Yang, Q. I. Wang, and Y. U. Zhou, Food Control, 35, 117-122, (2014).
- [7] S. Van Boxtael, Food Control, 32, 190-197, (2013).
- [8] C. R. Kagan, ACS Nano, 10, 2985-2986, (2016).
- [9] Zhou, Hong-Cai; Long, Jeffrey R.; Yaghi, Omar M. Chem. Rev., 112, 673-674, (2012).

دقیقه و $pH=10$ ، ۶۰٪ گزارش شده است. این جاذب متخلخل کارایی خوبی برای حذف اوریک اسید نشان داده است. [۳۷]

۶- سمیت چارچوب‌های فلز-آلی

سنتز و کاربرد نانومواد در زمینه‌های متفاوت موضوع داغ پژوهشی دانشگاهی و صنعتی است. این ترکیبات در مقایسه با سایر مواد دارای ویژگی‌های منحصربه‌فرد و فوق‌العاده‌ای هستند. این ویژگی‌ها شامل اندازه بسیار کوچک، مساحت سطح بالا، انعطاف‌پذیری، قابلیت واکنش و نفوذ بالا و ... است. با این حال، ایمنی این مواد برای انسان و محیط زیست یک نگرانی جدی است. با این حال ویژگی‌های ذکر شده، نانومواد را برای کارهای متعددی مفید می‌سازد، اما از سوی دیگر، تصور می‌شود که این ویژگی‌ها می‌تواند سهم عمده‌ای در سمیت نانومواد داشته باشند.

MOF های نانومقیاس ترکیبات نسبتاً جدیدی در دنیای نانومواد هستند و بنابراین، اطلاعات کمی در مورد ایمنی این مواد برای محیط زیست و سلامت انسان وجود دارد. وجود لیگاندهای آلی و یون‌های فلزی، حلال‌های مورد استفاده در هنگام سنتز و اندازه کریستال‌ها مسئول اثرات سمی MOF ها هستند. سمیت MOF های حجیم نانومقیاس به خوبی ثابت نشده است. آنچه مشخص است اندازه‌ی ماده می‌تواند یک پارامتر مهم برای ملاحظات سم شناسی باشد. [۳۸]

۷- برآورد هزینه‌ی ساخت چارچوب‌های فلز-آلی

یکی از موانع توسعه فناوری‌های مبتنی بر MOF، دسترسی محدود و هزینه بالای چارچوب‌های فلز-آلی است. اکثر این چارچوب‌ها در مقادیر کم (از ۵ گرم تا ۱ کیلوگرم) با قیمت متوسط ۷/۳۸ دلار در هر گرم یا بیشتر فروخته می‌شوند که برای اکثر کاربردهای دانشگاهی و صنعتی غیرقابل قبول است. هزینه تخمینی هر کیلوگرم چارچوب فلز-آلی برای هر فرآیند سنتز بر اساس معیارهای زیر محاسبه می‌شود:

- (۱) هزینه نمک فلزی
- (۲) هزینه پیونددهنده‌ها
- (۳) هزینه حلال‌ها
- (۴) هزینه تولید رسوبات
- (۵) هزینه ساخت فیلتراسیون اولیه
- (۶) هزینه شستشو و فیلتراسیون ۲۰۱
- (۷) هزینه خشک کردن و فعال سازی و...

استفاده از حلال‌ها یکی از پارامترهای اصلی در افزایش هزینه‌ها برای سنتزهای سولوترمال است. همچنین پیش‌بینی شده است که با بهینه‌سازی بازده فرآیند و کاهش هزینه‌های پیونددهنده‌ها و منابع فلزی می‌توان هزینه تولید MOF در مقیاس بزرگ را به کمتر از ۱۰ دلار هر کیلوگرم رساند. [۳۹]

- [32] Q. Yang, Food Chem, 15, 241-248, (2018).
- [33] M. Mohammadnejad, T. Hajiashrafi, and R. Rashnavadi, J Porous Mater, 25, 1771-1781, (2018)
- [34] M. Mohammadnejad, T. Hajiashrafi, and R. Rashnavadi, J Porous Mater, 25, 761-769, (2018).
- [35] M. Mohammadnejad and M. Fakhrefatemi, J Mol Struct, 1224, 129041, (2021).
- [36] M. Mohammadnejad, A. Moeinipour, Int J Ion Mobil Spectrom, 23,105-115, (2020).
- [37] M. Mohammadnejad and A. Moeinipour, J Environ Sci Stud, 5, 100, 2661-2664, (2020)
- [38] M. Sajid, ESPR, 23, 14805-14807, (2016).
- [39] P. A. Julien, T. Fri, P. Julien, Green Chem,19, 2729-2747, (2017).
- [10] L. Jiao, Y. Wang, H. L. Jiang, and Q. Xu, Adv Mater, 30, 1-23, (2018).
- [11] T. Ghanbari, F. Abnisa, and W. M. A. W. Daud, Sci Total Environ, 707, 135090, (2020).
- [12] M. Naseri, P. Federica, C. Cristina ChemCatChem, 10, 5425-5433, (2018).
- [13] W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li, and S. K. Ghosh, Chem Soc Rev, 46, 3242-3285, (2017).
- [14] H. Tian, J. Peng, T. Lv, C. Sun, and H. He, Solid State Chem, 257, 40-48, (2018).
- [15] C. Singh, S. Mukhopadhyay, and I. Hod, Nano Converg, 8, 1-10, (2021).
- [16] Z. Dong, Y. Sun, J. Chu, X. Zhang, and H. Deng, J Am Chem Soc, 139, 14209-14216, (2017).
- [17] S. D. F. Mihindukulasuriya and L. T. Lim, Trends Food Sci Technol., 40., 149-167, (2014).
- [18] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, and R. A. Fischer, Chem Soc Rev, 43., 6062-6096, (2014).
- [19] J. Zhao, F. Wei, W. Xu, and X. Han, Appl Surf Sci, 510, 145418, (2020).
- [20] L. A. Chaves Soares and P. C. De Mello-Farias, Genet Mol Biol, 515, 508-515, (2006).
- [21] M. E. Saltveit, J Postharvest Biol Technol, 15, 279-292, (1999).
- [22] T. R. C. Van Assche, G. Desmet, R. Ameloot, D. E. De Vos, H. Terryn, and J. F. M., Micropor Mesopor Mat, 158, 209-213, (2012).
- [23] S. Chopra, S. Dhumal, P. Abeli, R. Beaudry, and E. Almenar, Postharvest Biol Technol, 130., 48-55, (2017).
- [24] K. Wu, C. Du, F. Ma, Y. Shen, and J. Zhou, RSC Adv, 9, 32270-32277, (2019).
- [25] M. Mohammadnejad, Z. Gudarzi, S. Geranmayeh, and V. Mahdavi, Microchim Acta, 2, 1-8, (2018).
- [26] J. Liu, Y. Zhuang, L. Wang, T. Zhou, N. Hirotsaki, and R. J. Xie, ACS Appl Mater Interfaces, 10, 1802-1809, (2018).
- [27] Y. Wang, X. Tian, H. Zhang, Z. Yang, and X. Yin, ACS Appl Mater Interfaces, 10, 22445-22452, (2018).
- [28] X. Yang, X. Yu, J Chem Eng, 252, 220-229, (2014).
- [29] M. Mohapatra, S. Anand, B. K. Mishra, D. E. Giles, and P. Singh, J Environ Manage, 91, 67-77, (2009).
- [30] F. D. Gunstone, Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses, Second Edition, 1-24, (2011).
- [31] E. A. Vlasova, S. A. Yakimov, E. V. Naidenko, E. V. Kudrik, and S. V. Makarov, Food Chem, 190, 103-109, (2016)



A brief overview on the application of metal-organic frameworks in the food industry

M. Mohammadnejad*, N. Mokhtari Nekoo

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra university, Tehran, Iran

Abstract: In recent years, food safety has become a global concern. Maintaining the safety of food products from the processing stage to the level of consumption, to prevent adverse effects on human health and the environment is one of the important challenges in the food industry. Therefore, it will always be necessary to identify, remove and control contamination from the time of harvesting the products until reaching the consumer. Metal-organic frameworks, a class of functional materials, have unique physical and chemical properties that are promising as a new technology in food safety. In this review, the new applications of MOFs and MOF-based materials in monitoring, covering preservation, hygiene, removal, purification, packaging, and authenticity guarantee labels are discussed. The purpose of this review is to learn more about MOF chemistry and applied research in the field of food safety, which potentially leads to new developments in the food industry for safety and control.

Keywords: Metal-organic frameworks; nanomaterials; food safety; packaging; product authenticity