

引用格式:王鲁良,李默霖,吕胜男,等.基于多孔有机骨架材料的制备及其在果蔬保鲜中的应用研究进展[J].贵州师范大学学报(自然科学版),2026,44(3):26-36. [Wang Luliang, Li Molin, Lü Shengnan, et al. Research progress on the preparation of porous organic frameworks and their applications in fruit and vegetable preservation[J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2026, 44(3): 26-36.]

基于多孔有机骨架材料的制备及其在 果蔬保鲜中的应用研究进展

王鲁良,李默霖,吕胜男,朱嘉蕙

(鲁东大学 食品工程学院,山东 烟台 264025)

摘要:多孔有机骨架材料(POFs)(MOFs、COFs、HOFs)凭借高比表面积、可调孔道、易功能化等优势,成为了研发高效、智能、绿色的保鲜技术新平台。通过对多孔有机骨架材料的制备方法、活性成分的封装、负载和复合材料成型加工方法的梳理,重点阐述了其在果蔬保鲜中的应用策略,展望了其在规模化制备、长期食用安全性评估及果蔬保鲜定制等方面的挑战与前景。

关键词:金属有机框架;共价有机框架;氢键有机框架;果蔬保鲜;智能包装;气体吸附;控释载体

中图分类号:TB383 文献标识码:A 文章编号:1004—5570(2026)03—0026—11

DOI:10.16614/j.gznunj.zrb.2026.03.003

Research progress on the preparation of porous organic frameworks and their applications in fruit and vegetable preservation

Wang Luliang, Li Molin, Lü Shengnan, Zhu Jiahui

(College of Food Engineering, Ludong University, Yantai, Shandong 264025, China)

Abstract: Porous organic framework materials (POFs)-including metal-organic frameworks (MOFs), covalent organic frameworks (COFs), and hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs)-have emerged as a novel platform for developing efficient, intelligent, and green preservation technologies. This is attributed to their high specific surface area, tunable pore structures, and ease of functionalization. This review summarizes the preparation methods of POFs, the encapsulation and loading of active components, and the processing methods for forming composite materials. It focuses on elucidating their application strategies in fruit and vegetable preservation and discusses the challenges and future prospects in areas such as large-scale production, long-term food safety assessments, and customized preservation solutions.

Keywords: metal-organic frameworks; covalent organic frameworks; hydrogen-bonded organic frameworks; fruit and vegetable preservation; intelligent packaging; gas adsorption; controlled-release carrier

收稿日期:2026-01-08

基金项目:国家自然科学基金项目(21904053);山东省自然科学基金项目(ZR2023MB107)

作者简介:王鲁良(1988-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向:多孔骨架材料的制备与应用, E-mail: luliangwang@ldu.edu.cn.

0 引言

果蔬是人类膳食中维生素、矿物质和膳食纤维的重要来源,由于其采后品质易受生理代谢(呼吸作用等)、病原微生物侵染等影响快速劣变,造成采后损耗严重,这对全球粮食安全与营养供给极为不利^[1-5]。目前,传统果蔬保鲜技术中的物理方法(低温贮藏、气调包装等)与化学方法(化学杀菌等)虽得到广泛应用,但仍面临能耗高、易产生冷害以及残留毒性、耐药性和环境污染等问题^[6-10]。因此,研发可主动、智能调控保鲜环境且环境友好的新型材料与技术具有重要意义^[11-17]。

多孔有机骨架材料(POFs)是一类新兴的晶体多孔材料^[18-23]。其中,金属有机骨架(MOFs)通过金属离子与有机配体的配位键构筑而成,具有极高的比表面积和孔道可调性^[24-30]。共价有机骨架(COFs)则以轻质元素(C、H、O、N等)通过强共价键连接,结构规整且稳定性优异^[31-38]。氢键有机骨架(HOFs)主要依靠分子间氢键自组装形成,条件温和且易于再生和功能化^[38-43]。此3类材料共同构成了POFs体系,展现出规则可调的孔道结构、超高比表面积及易于功能化等优势^[44-52]。POFs既能物理吸附乙烯等催熟气体、负载和控释抗菌抗氧化剂,亦能作为功能性填料或涂层基元,可实现果蔬保鲜由被动保护到主动干预的跨越^[53-58]。鉴于此,本文梳理了近3年POFs材料在果蔬保鲜领域的制备与应用研究进展,剖析了

MOFs、COFs和HOFs在果蔬保鲜中的应用与作用机理,以期后续果蔬保鲜技术的研发提供参考。

1 POFs的合成及其复合材料的制备与加工方法

POFs的合成方法决定了其孔隙率、结晶度、形貌和稳定性^[19,59],为此,在原有基础上,针对果蔬保鲜对POFs材料安全性、成本及性能的特殊要求,研究者们优化了多种制备与加工策略。

1.1 POFs的合成方法

1.1.1 溶剂热法

溶剂热法是合成高结晶度POFs(MOFs、COFs)的经典且常用方法^[18,60]。该法通常在密闭的压力容器如聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中进行,以有机溶剂或水为介质,在高于其沸点的温度和自生压力下完成反应。

Li等^[61]采用溶剂热法制备的新型乙烯吸附材料SNNU-40,对乙烯的吸附量高达 $224\text{ cm}^3/\text{g}$ 。步骤:将镍盐、4-[4,2':6',4''-三联吡啶]-4'-基-苯甲酸(BPDC)在N,N-二甲基乙酰胺和1,3-二甲基-2-咪唑啉酮二元溶剂中溶解,置于高压反应釜中 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 反应8 d,得到绿色高结晶度、具有单壁孔道特征的MOFs材料SNNU-40(图1)。该分析显示SNNU-40结晶于四方晶系 $P4_2/nmc$ 空间群,不对称单元包含1个Ni(II)和半个BPDC配体,这种独特的结构是其具有超高气体吸附容量的基础。

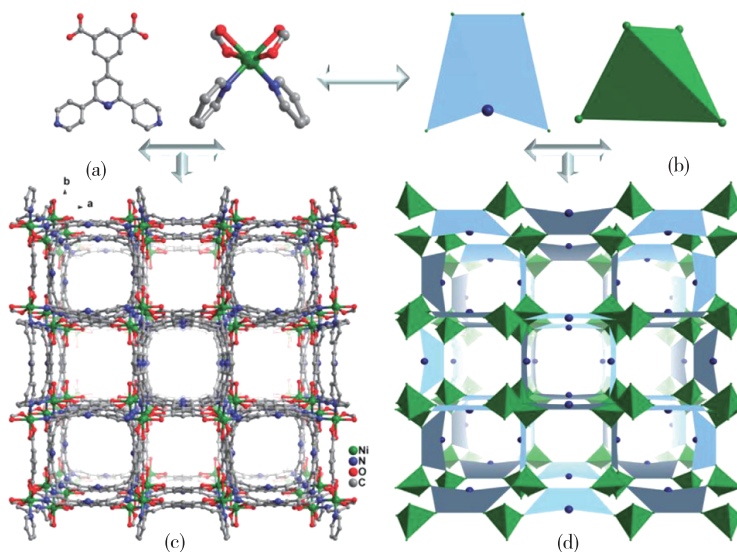


图1 SNNU-40制备与结构多层次示意图^[61]

Fig. 1 A multi-level schematic diagram of the preparation and structure of SNNU-40^[61]

注:(a)SNNU-40结构;(b)多面体简化示意图;(c)1D孔道;(d)PtS拓扑图。

蒋誉^[62]采用溶剂热法制备了系列 COFs,并探索了其在气调保鲜的应用。该研究选取不同的醛类和胺类单体,如 1,3,5-三甲酰基间苯三酚与对苯二胺,在 1,4-二氧六环/均三甲苯等混合溶剂中,使用乙酸作为催化剂,于高温下反应 3~7 d,合成了不同的 2D COF 材料,并系统测试了这些结构各异的 COFs 在 298 K 和 0.1 MPa 条件下对 O₂ 和 CO₂ 的吸附性能,为调节包装内 O₂ 与 CO₂ 的比例提供了直接实验数据。

1.1.2 室温绿色合成法

近年来,具有降低能耗、简化操作流程及提升技术实用性的室温绿色合成法,备受关注。Cao 等^[63]通过室温缩合反应制备了用于负载茶树精油的 CTB COF。如图 2 所示,该研究将 4,4',4''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基)三苯胺与 2,5-双(2-丙炔-1-基氧基)-1,4-苯二甲醛,在室温下于乙腈溶剂中混合,无需加热且快速发生席夫碱反应形成亚胺键连接的 COFs 骨架。此法不仅节能,还有利于保持热敏感单体或潜在负载物的活性。

Yin 等^[64]在室温条件下建立了 PFC-1 系列 HOFs 材料的可控制备体系。为进行结构解析,采用蒸汽扩散法,以 N,N-二甲基乙酰胺/丙酮为溶剂,生长出 PFC-1 单晶;为实现批量制备,用 N,N-二甲基甲酰胺/甲醇二元溶剂体系进行诱导结晶,获得微米级 PFC-1 粉末,产率高达 84.2%;为进一步获得纳米材料,创新性地开发了纳米化工艺,通

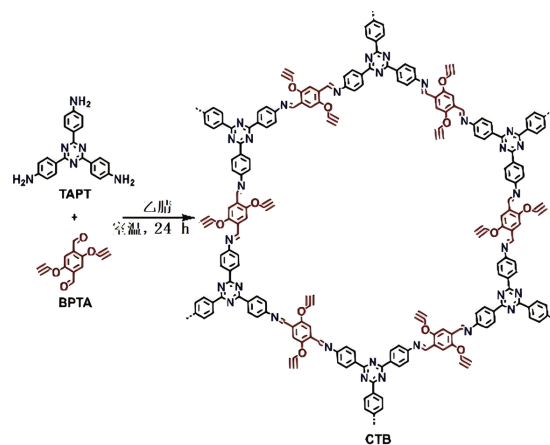


图 2 CTB 的室温制备流程图^[63]

Fig. 2 Flowchart of the room-temperature preparation process of CTB^[63]

过 N,N-二甲基甲酰胺/水/乙醇三元溶剂体系处理,经离心纯化后得到尺寸为 100~300 nm 的 PFC-1 粒子。另外,该研究还突破了 HOFs 的稳定性瓶颈,即首创的酸辅助结晶恢复技术能够实现热损伤材料的原位修复,建立的 N,N-二甲基甲酰胺/甲醇再结晶循环工艺能为材料的循环利用提供方案,系统解决了 HOFs 材料的稳定性与功能化协同设计的核心难题,为超稳定氢键有机框架的制备提供了范式。基于此,本课题组利用 N,N-二甲基甲酰胺/水/乙醇三元溶剂,在室温条件下于磁球表面原位生长 HOFs(图 3),用于四环素的磁固相萃取与检测^[65]。

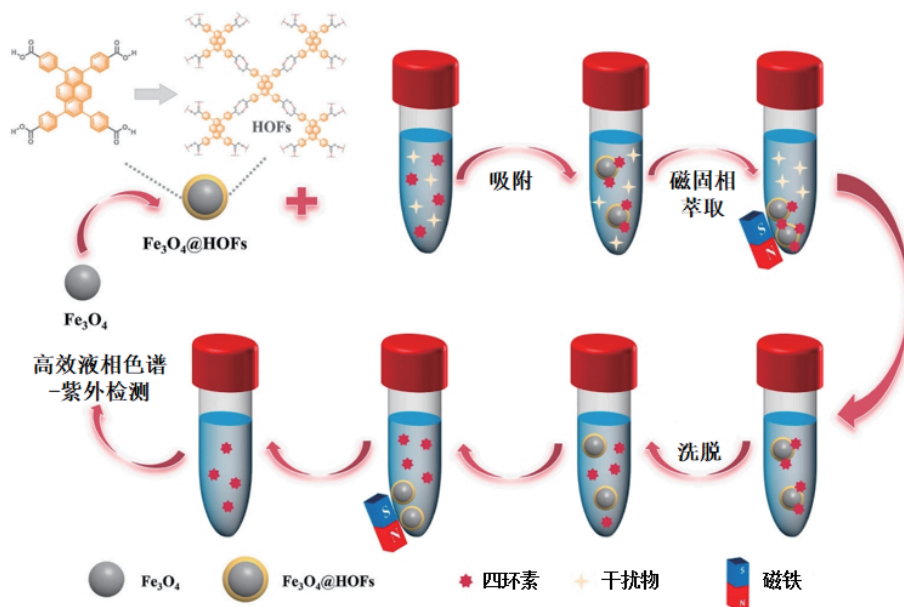


图 3 HOFs 的室温制备及四环素的磁固相萃取与检测示意图^[65]

Fig. 3 Schematic diagram of room-temperature preparation of HOFs and magnetic solid-phase extraction and detection of tetracycline^[65]

1.1.3 蒸汽扩散-超声辅助合成法

蒸汽扩散-超声辅助合成法常用于制备具有特殊拓扑或需要精细控制形貌的材料。

闫文婧^[66]为获得高性能的环糊精金属有机骨架(CD-MOFs),采用了改良蒸汽扩散法结合超声辅助策略。该研究通过优化碱金属氢氧化物(如氢氧化钾与 γ -环糊精)比例,于成核阶段引入超声处理(显著提高了晶核的均匀性和数量)后,在甲醇等溶剂的蒸汽氛围中缓慢生长,最终获得比表面积更高、颗粒尺寸更均一的CD-MOFs晶体。由于均一的孔道确保了负载的一致性和高效率,故此法对后续高效负载D-柠檬烯至关重要。

1.1.4 离子热法

离子热法可用于合成高热稳定性和化学稳定性的POFs,如三嗪类COFs(CTFs)。以二氰基苯为配体、 $ZnCl_2$ 等熔融盐为溶剂和催化剂,在惰性气氛保护下于400℃左右的高温反应数十小时,制备出的CTF-1^[62,67]在恶劣环境下稳定性突出,但高能耗和苛刻的条件使得其更多作为高性能吸附剂的研究模型,而在食品保鲜领域的直接应用却较少。

1.2 POFs中活性成分的封装与负载

活性成分的封装与负载是将抗菌、抗氧化等保鲜活性物质引入多孔骨架的孔道中,是构建功能化复合材料的关键步骤,主要包含浸渍吸附法和气相扩散吸附法。

1.2.1 浸渍吸附法

浸渍吸附法是活性成分封装与负载最直接的方法。首先是去除POFs孔道内的溶剂分子,然后将活化后的POFs浸泡在高浓度的活性成分溶液或纯液体中,最后利用毛细作用力和物理吸附将活性成分负载入孔隙结构中。Cao等^[63]将合成的CTB COF浸入茶树精油(TTEO)中,静置一段时间后过滤、干燥,得到负载物CTB@TTEO,其负载量高达545.1 mg/g。闫文婧^[66]将制备的环糊精金属有机骨架CD-MOF用于具有抗氧化、抗菌、抗炎活性的D-柠檬烯的负载(D-Lim@CD-MOF),展现出良好的D-柠檬烯缓释性能(720 min释放率为58.56%)。

1.2.2 气相扩散吸附法

气相扩散吸附法适用于负载挥发性活性成分。该法是将多孔材料置于含有活性成分蒸气(如乙烯、1-甲基环丙烯)的密闭空间,通过气相扩散将活性成分引入POFs孔隙结构。Li等^[68]研究显示,超声辅助法合成的高比表面积、纺锤形空腔结构的环糊精金属有机骨架 γ -CD-MOF-K(图4),能高效吸附乙烯(在高压驱动下,乙烯气体扩散进入 γ -CD-MOF-K微孔和空腔,凭借纺锤形结构实现高效吸附),吸附质量比可达56%,稳定存储20 d后,释放率 $\leq 38\%$ 。此机制为POFs在果蔬保鲜中的控释应用奠定了基础,可实现无溶剂负载、避免溶剂残留等问题。

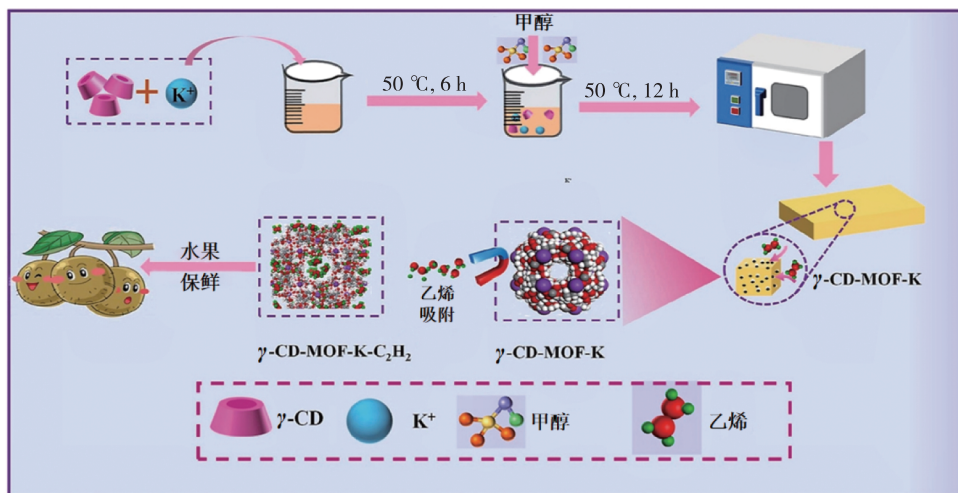


图4 γ -CD-MOF-K的制备以及猕猴桃保鲜应用^[68]

Fig. 4 The schematic diagram of preparation of γ -CD-MOF-K and application in preserving kiwifruit^[68]

1.3 复合保鲜材料的成型加工

复合保鲜材料的成型加工是将功能性多孔粉末转化为可直接应用于果蔬的形态(如薄膜、涂

层、吸附剂小包),方法主要有溶液浇注/流延成膜法、溶液吹纺/静电纺丝技术、涂布/喷涂技术和直接填充/吸附剂包制备法。

1.3.1 溶液浇注/流延成膜法

溶液浇注/流延成膜法是制备活性包装薄膜最常用的技术。将POFs或负载后的复合材料作为功能性填料,与淀粉、壳聚糖、聚醚砜、聚丙烯腈等成膜聚合物及甘油等增塑剂共同分散在N,N-二甲基甲酰胺、水等溶剂中,经高速搅拌或均质形成均匀铸膜液,然后倾倒在平整基板(如玻璃板)上,通过溶剂自然蒸发或控温干燥形成薄膜。

曾健豪等^[69]采用溶液共混与流延成膜法制备了不同共价有机框架(COF-TPy-BDA)添加COF/壳聚糖(CTS)/乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)的复合膜。步骤:1)将COF-TPy-BDA粉末研磨后分散于1%的冰醋酸溶液中,超声处理后加入壳聚糖(CTS),在50℃水浴下搅拌至完全溶解,形成均一的CTS/COF混合溶液,离心脱泡去除气泡;2)将所得溶液与乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)乳液按比例混合,在600 r/min的转速下搅拌均匀,得到铸膜液;3)将所得铸膜液流延于玻璃板上,在45℃烘箱中干燥3 h成膜后揭下;4)将揭膜在25℃、相对湿度75%的环境中平衡48 h,得到用于性能测试的保鲜膜。

闫文婧^[66]采用物理共混法制备了负载D-柠檬烯的环糊精金属有机骨架(D-Lim@CD-MOF)与聚醚砜(PES)的共混膜。步骤:1)将D-Lim@CD-MOF复合材料和PES颗粒进行真空干燥预处理后,按比例与N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)溶剂混合,在40℃恒温水浴中磁力搅拌2 h至完全溶解,形成均一的铸膜液;2)将所得铸膜液均匀铺展于洁净玻璃板上,使用可调刮刀将湿膜厚度控制在45 μm;3)将附有湿膜的玻璃板移至烘箱,于40℃下干燥12 h(确保溶剂充分挥发)后,经去离子水浸泡3 min(实现基材剥离);4)将所得湿膜置于通风环境中自然干燥,得到共混膜。

Li等^[70]通过简单混合与溶剂蒸发工艺制备了木质素基氢键共价有机聚合物(LT-HCOPs)与聚丙烯腈(PAN)的共混膜。步骤:1)将LT-HCOPs粉末完全溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,超声处理10~30 min;2)将PAN粉末分散于所得溶液中,在磁力搅拌下混合4 h,形成均匀的混合溶液;3)将所得混合溶液浇铸于直径为15 cm的玻璃模具中,在80℃下通过溶剂蒸发4 h成膜;4)将所得膜在乙醇中浸泡24 h进行溶剂交换(为确保DMF溶剂完全去除),于60℃下真空干燥10 h,得到被动气调包装(MAP)膜。

1.3.2 溶液吹纺/静电纺丝技术

溶液吹纺/静电纺丝技术用于制备比表面积大、孔隙率高的纳米纤维膜。Shen等^[71]采用溶液吹纺技术制备了负载百里香酚的共价有机框架/聚己内酯(THY@COF/PCL)纳米纤维薄膜。步骤:将PCL溶解于三氟乙醇中,加入THY@COF粉末搅拌形成纺丝溶液,然后在特定温湿度条件下,以5 mL/h的推进速率和0.1 MPa的空气压力进行纺丝,最终在收集器上形成自支撑薄膜。此薄膜不仅能在较高温度下释放更多百里香酚(具有温度响应性释放特性),对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出良好的抗菌活性,还具有优异的生物相容性(细胞毒性试验证实)、柔韧性、阻隔性能和热稳定性。可见,THY@COF/PCL纳米纤维膜是一种集智能释放、高效抗菌、良好安全性于一体的活性食品包装材料。

1.3.3 涂布/喷涂技术

涂布/喷涂技术是在水果表面或包装材料内壁处形成功能性涂层,包括喷涂、干燥、重复喷涂、储存评估等操作。有研究采用标准化的手动喷涂工艺制备了POFs涂层^[72-73]。步骤:通过手动喷雾器,将质量百分数为0.5%的纳米复合材料(CNF@Ce-MOF和CS@Ce-MOF水基胶体悬浮液)均匀喷涂于香蕉、芒果、草莓等水果表面,涂液在室温下自然干燥成膜(喷涂-干燥过程重复进行3次,每次喷涂量约为1 mL)。该法操作简便,不仅适用于不规则形状果蔬的处理,还能有效延缓水果在贮藏期间的品质劣变,在水果保鲜中具有良好的效果与应用潜力。

1.3.4 直接填充/吸附剂包制备法

直接填充/吸附剂包制备法适用于直接用作吸附剂的情况。该法是将多孔材料粉末直接装入透气性小袋(如无纺布包)中,或其他辅助吸附剂(如硅胶)混合后使用。吴少译等^[74]将制备好的氢键有机框架材料HOF-FJU-8以0.33 mg/g水果的特定用量,直接置于芒果的透明果蔬保鲜盒内。结果显示,直接放置的HOF-FJU-8材料不仅能显著降低芒果的呼吸强度、有效延缓果实硬度下降(减少重量损失)、保持较高的可滴定酸含量,还可抑制可溶性固形物过快上升和果皮转黄,最终达到延长芒果采后货架期的保鲜目的。可见,多孔吸附材料能通过简单直接的物理吸附方式实现果蔬保鲜,为其在实际应用中提供了明确的实验依据和效果验证。

2 POFs 在果蔬保鲜中的核心应用策略

2.1 POFs 材料精准调控保鲜微环境

利用 POFs 材料的大比表面积和选择性吸附能力,物理性地移除促进衰老的关键气体(如乙烯)或创造利于保鲜的气氛条件(调节包装内 O_2 与 CO_2 比例)。该调控机理是基于物理吸附和弱化学相互作用,针对特定气体分子(如乙烯),对 POFs 的孔道尺寸和表面官能团进行设计,以增强

亲和力、选择性,实现果蔬微环境的精准调控。

Li 等^[61]的研究是此策略的应用典范。该研究将制备的 MOFs 材料 SNNU-40(在 273 K 和 0.1 MPa 下对 C_2H_4 、 C_2H_6 的吸附容量分别高达 224、289 cm^3/g),应用于香蕉保鲜实验,发现在 1 L 密封罐中,加入 30 mg 活化后的 SNNU-40 比对照组香蕉的乙烯更能被持续有效吸附(图 5)。可见,SNNU-40 具有超高的乙烯吸附容量,能显著延长保鲜时效,同时其较低的吸附热也使材料再生所需能耗较低,在实际应用中展现出更高的经济可行性。

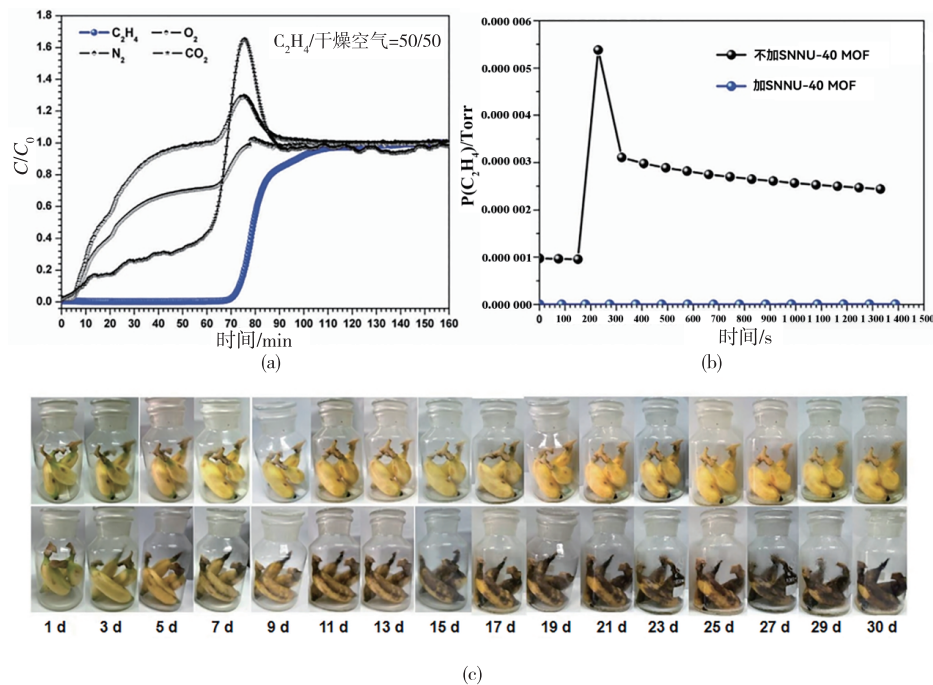


图 5 (a) 在等摩尔 C_2H_4 和干燥空气中 SNNU-40 的穿透曲线; (b) 加 SNNU-40 与不加 SNNU-40 的保鲜实验(30 d 后罐内乙烯分压); (c) 不同时间间隔拍照记录香蕉的变化过程^[61]

Fig. 5 (a) Breakthrough curves of equimolar C_2H_4 and dry air for SNNU-40; (b) The freshness preservation experiments with and without SNNU-40 (the ethylene partial pressure in the jars after 30 days); (c) The banana changing process recorded by taking pictures with different time intervals^[61]

POFs 可实现对乙烯的有效吸附及对 2 种气体的双重吸附。吴少译等^[74]以“台农一号”芒果为对象,使用 HOF-FJU-8 为吸附剂,实现了对乙烯和 CO_2 的双重吸附。在该研究中,处理组的呼吸强度峰值显著降低,贮藏第 8 d,呼吸强度约为 0.066 $mg/(kg \cdot h)$,且处理组芒果的失重率在整个贮藏期均低于对照组,贮藏第 10 d,对照组失重率为 4.79%,处理组为 3.97%,差异显著。处理组在硬度、可滴定酸含量等品质指标上保持良好,表明 HOF-FJU-8 能同时有效吸附芒果释放的乙烯和 CO_2 ,抑制呼吸跃变高峰,从而延缓后熟和品质下降。

MOFs 因金属位点与不饱和键对乙烯等小分子的特异亲和力,在高效、高选择性气体吸附方面展现出独特优势,是构建物理吸附型保鲜体系的核心材料。HOFs 凭借丰富的氢键位点和可调孔道,不仅实现乙烯吸附,还能对 CO_2 等气体进行协同调控,且良好的生物相容性,也为绿色吸附剂的开发提供了新路径。

2.2 POFs 材料能实现长效与智能保鲜

将易挥发、不稳定的天然活性物质(如精油、抗氧化剂)封装于多孔骨架的孔道中,通过缓慢、持续或刺激响应性的释放,达到长效抗菌、抗氧化

或抑制乙烯生成的效果。主要的作用机理是利用孔道的空间限域效应保护活性成分,并通过扩散控制释放速率。释放行为可设计为时间依赖型,由环境 pH、温度、湿度等触发。

2.2.1 MOFs 的缓释与增效

闫文婧^[66]系统阐述了 CD-MOF 负载 D-柠檬烯(D-Lim)的控释与增效作用。释放试验表明,D-Lim@CD-MOF 在无水乙醇中 720 min 时的释放率为 58.56%,有明显的缓释特征,且负载后的复合材料抗氧化活性显著增强,清除率超过 80%,表明 CD-MOF 的包封不仅延缓了 D-柠檬烯的释放,还可通过主客体的相互作用提升其抗氧化效能。将复合材料与 PES 制成共混膜用于树莓保鲜,能有效控制质量损失,抑制果实亮度衰减、总色差增大,维持硬度,减缓可溶性固形物与可滴定酸的代谢速率,延长货架期。可见,D-柠檬烯在 CD-MOF 空腔中的负载机理,为载体的理性设计提供了理论依据,对共混膜进行食品接触材料安全性的迁移评估(识别出 16 种迁移物并完成风险分级),推动了其应用安全性的研究。

2.2.2 COFs 的智能响应释放

Cao 等^[63]成功构建了一种具有“智能响应”特性的活性包装体系。该研究首先制备了负载茶树精油(TTEO)的共价有机框架 CTB@TTEO,并将其作为填料制成淀粉基活性包装薄膜具有智能的 pH 响应释放特性。该分子机制主要归因于酸性条件下 COF 骨架中席夫碱亚胺键($-C=N-$)发生水解断裂。果蔬腐败时,局部微环境 pH 下降,亚胺键的断裂导致 COF 的孔道结构破坏,TTEO 释放加

速。这种机制使得抗菌活性物质在微生物繁殖最活跃、环境酸度增加的腐败初期能被精准、高效地释放出来,从而强化保鲜效果。此外,该研究还发现质量百分数为 2% CTB@TTEO 的淀粉薄膜对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌均表现出优异的抗菌活性,将其用于蓝莓保鲜,能有效降低果实失重,保持硬度,展现出显著的保鲜效果。

Shen 等^[71]的研究提供了一个从负载、表征到释放的完整范例。该研究通过溶剂热法合成了一种基于胺化氧化硅纳米球 COFs,并成功封装了百里香酚(THY)。经过一系列表征,THY 被成功封装于 COFs 孔道内,而非简单物理混合。将负载后的 THY@COFs 与聚己内酯(PCL)通过溶液吹纺技术制成的纳米纤维膜能实现温度调控的释放行为。该机制可从分子热力学和材料多级结构 2 个层面理解。在分子层面,负载在 COFs 孔道中的 THY 分子与孔壁之间存在物理吸附作用,当温度升高时,分子热运动加剧,THY 分子更易克服吸附势垒,从吸附态转变为自由扩散态;在载体结构层面,COFs 本身的晶格可能具有微弱的热膨胀效应,高温下孔道尺寸的微小增加有利于 THY 的扩散,同时聚合物基质 PCL 的链段运动具有温度依赖性,当温度升高时,PCL 链段活动性增强,自由体积增大,为从 COFs 孔道中扩散出来的 THY 分子在 PCL 基体中的传输提供了更快的通道。因此,从低温贮藏到高温货架,释放速率的提升是客体分子 THY 脱附、主体框架 COFs 孔道微环境、聚合物基质 PCL 传输性质三者共同响应温度变化的结果,实现了流通链中不同温度环节的自适应保鲜(图 6)。

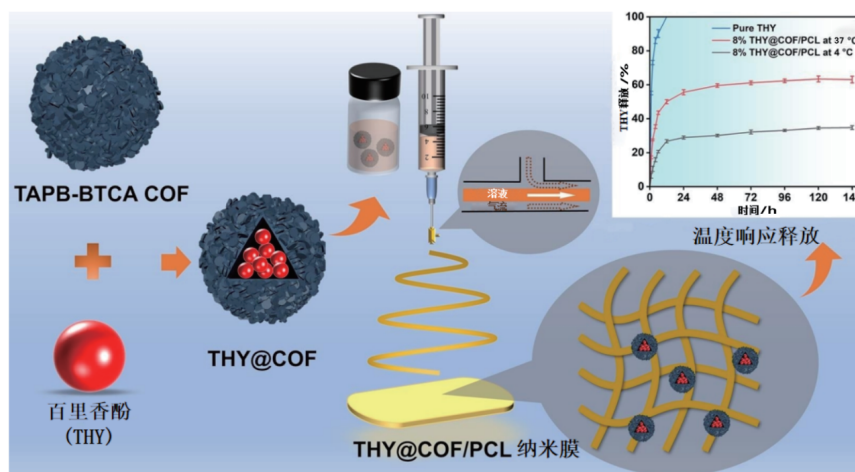


图 6 THY@COF/PCL 纳米膜的溶液吹纺技术制备与温敏释放特性示意图^[71]

Fig. 6 Schematic diagram of solution blow-spinning technology for preparing THY@COF/PCL nanofilm and its temperature-sensitive release characteristics^[71]

MOFs 的多孔结构和主客体化学特性,使其成为负载与缓释精油、抗氧化剂等活性成分的理想载体,且能通过配位作用增强某些活性成分的稳定性与效能。COFs 凭借高度有序且稳定的共价键网络,不仅能实现活性物质的高负载,还能通过精密的孔道设计和对环境刺激(如 pH、温度)的响应,实现活性成分的“按需”智能释放,这为其在长效、安全的活性包装中的应用奠定了材料基础。

2.3 POFs 材料可作为高性能填料

POFs 作为纳米填料分散于聚合物基质中,是革新食品包装膜基材的重要策略。该策略旨在通过刚性多孔填料的引入,改善薄膜的物理性能(如力学强度、阻隔性),并赋予其抗菌、抗氧化、气体选择性渗透等主动功能,从而构建高性能的活性与智能包装体系。多孔填料在聚合物基质中的主要作用:作为增强相,提升薄膜的力学性能(如拉伸强度、模量);作为阻隔相,通过增加小分子(如水蒸气、氧气)的扩散路径曲折度,显著提升薄膜的阻隔性能;作为功能单元,其固有的孔道结构或负载的活性物质(如抗菌剂、抗氧化剂)可赋予薄膜抗菌、抗氧化、气体吸附/选择性渗透等主动功能。

COFs 因高比表面积、可调孔径和优异的结构稳定性,在膜的力学与阻隔性增强、结构稳定性与抗迁移性以及多功能一体化集成方面均展现出优势,是理想的纳米填料。在力学与阻隔性方面,曾健豪等^[69]研究表明,COF-TPy-BDA 以 0.4% 的比例添加到壳聚糖/乙烯-醋酸乙烯酯(CTS/EVA)复合膜中,可显著提升薄膜的拉伸强度和弹性模量,同时大幅降低水蒸气的透过率、溶胀率,能有效增强薄膜的疏水性和阻湿性,使其更适用于高湿度环境下的果蔬气调包装。在多功能一体化集成方面,Cao 等^[63]的研究展示了 COFs 填料具有“一材多效”的潜力。将负载茶树精油的 CTB@TTEO 加入淀粉膜后,不仅显著提升了薄膜的抗拉强度、水蒸气阻隔性,还同步赋予了薄膜对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌的优异抗菌活性及抗氧化活性,实现了物理性能与生物活性的协同增强。在结构稳定性与抗迁移性方面,Zhou 等^[75]的研究突出了 COFs 在解决活性包装迁移安全问题上的优势。该研究将抗氧化官能团通过共价键整合到 COFs 骨架中,再将其作为填料加入聚乳酸(PLA)膜中。由于 COFs 是不溶性纳米颗粒且活性位点被共价网络锁定,故有效避免了传统小分子抗氧化剂易向食品迁移的问题,同时增强了 PLA 膜的机械性能,为安全、长

效的活性包装设计提供了新思路。

HOFs 作为新兴的多孔材料,在构建智能气调膜方面展现出独特优势。Li 等^[70]将木质素衍生的氢键有机聚合物(LT-HCOPs)作为填料制备的 PAN 杂化膜,表现出极高的 CO₂/O₂ 选择性(选择性系数达 18.46),能作为理想的“被动 MAP”膜,该膜允许果蔬呼吸产生的 CO₂ 优先排出,同时限制 O₂ 的进入,从而自发在包装内建立并维持一个抑制果蔬呼吸的低 O₂、高 CO₂ 环境,能显著延长蓝莓、樱桃、番茄、芒果等多种易腐果蔬的货架期。此研究将源于生物质的 HOFs 材料用于智能气调膜,实现了从绿色原料到高端功能的闭环。

MOFs 因可设计的孔道结构和多样的金属中心,在开发高性能活性食品包装材料领域展现出巨大潜力,将 MOFs 作为功能填料与天然生物聚合物复合,可协同赋予包装膜抗菌,增强力学、阻隔等多重功能。Khan 等^[76]开发的基于 ZIF-67 的多功能纳米复合材料(ZIF-67@TA/CNF),在水果腐败产生的微酸性环境中表现出 pH 响应特性,能可控释放钴离子(Co²⁺)和单宁酸(TA)。该协同作用能有效破坏细菌细胞膜,诱导大量活性氧(ROS)产生,导致细菌 DNA、蛋白质、脂质氧化损伤,从而对包括多重耐药菌(MDR)在内的常见食源性致病菌实现高达 99% 的灭活率,展现出广谱且高效的抗菌性能。ZIF-67@TA/CNF 复合膜的力学强度、柔韧性均显著提升,得益于 ZIF-67 纳米颗粒的增强效应以及各组分间氢键的相互作用。同时,ZIF-67@TA/CNF 复合膜的水蒸气阻隔性也大幅增强,能更有效地防止水分流失。此外,该研究使用 ZIF-67@TA/CNF 薄膜包裹的草莓在 7 d 的储存期内能有效抑制微生物生长(几乎无霉变),保持了果实的外观、硬度、重量,显著延长了货架期(图 7)。

COFs 的结构稳定性和可设计性,在全面提升薄膜物理性能、集成多功能及解决迁移安全问题上优势明显;HOFs 为构建高选择性、智能被动的气调包装膜提供了新材料范式;MOFs 通过金属中心赋予了薄膜本征且持久的抗菌等活性功能。可见,多孔骨架材料作为高性能填料,能够系统性地革新包装膜基材,是开发高性能、智能化、可持续食品包装材料的关键组分。

2.4 POFs 材料可构建生物活性涂层

通过喷涂、浸涂等方式,在果蔬表面直接构建一层含有活性多孔骨架材料的超薄涂层,形成即时、定向的物理化学防护屏障。该涂层主要通过双

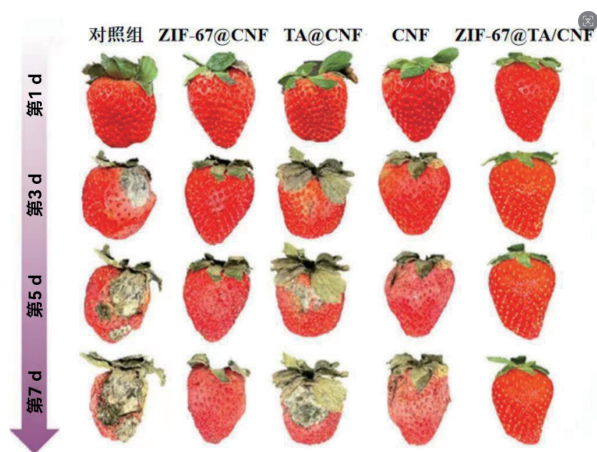


图7 多重耐药大肠杆菌在不同处理条件下草莓的保鲜效果^[76]

Fig. 7 The preservation effect of strawberries under different treatment conditions on multi-drug resistant *Escherichia coli*^[76]

重机制发挥保鲜作用:在物理屏障作用方面,涂层在果蔬表面形成的致密薄膜,能有效减少水分的蒸发散失,阻隔病原菌与果实表面的直接接触;在化学活性作用方面,涂层中负载或固有的活性成分(如抗菌剂、抗氧化剂、纳米酶等)可在果蔬表面微环境中持续释放或原位产生抗菌、抗氧化物质,从而主动抑制微生物的生长和氧化劣变。

Li等^[73]制备的壳聚糖基 Ce-MOF (CS@ Ce-MOF) 纳米酶喷涂涂层,具有优异的类过氧化物酶活性,能利用水果表面微环境中的过氧化氢(H_2O_2)等物质,催化产生高反应活性的羟基自由基($\cdot OH$)等活性氧(ROS),这些 ROS 能不可逆地氧化破坏细菌的细胞膜、蛋白质、DNA,导致细菌死亡,从而实现高效、广谱的杀菌效果。此外,该研究发现喷涂壳聚糖基 Ce-MOF (CS@ Ce-MOF) 纳米酶喷涂涂层的草莓和香蕉,在储存期间表面菌落总数显著降低,品质劣变得到有效延缓。同时通过细胞毒性实验评估了其生物安全性,发现 CS@ Ce-MOF 对正常肝细胞的毒性较低,为其作为食品接触材料的安全性提供了初步依据。此研究将早期工作^[12]中提出的催化抗菌机理阐述得更为具体和深入,明确了 MOFs 涂层通过纳米酶催化产生活性氧(ROS)物理化学协同的抗菌路径,为开发非抗生素依赖,非迁移性的绿色、高效保鲜技术提供了坚实的理论依据和新材料平台。

3 总结与展望

多孔有机骨架材料(POFs)凭借可设计孔道结构、高比表面积、优异功能化特性,为果蔬保鲜提供了全新技术路径。作为高效吸附剂、智能控释载体、高性能包装填料及生物活性涂层,POFs 构建了从微环境调控到表面直接防护的多层次主动保鲜体系。虽然 MOFs、COFs、HOFs 等材料在高效抗菌、长效稳定、绿色安全等不同保鲜要求上可提供差异化解决方案,展现出传统果蔬采后保鲜技术难以比拟的应用潜力,但目前 POFs 在果蔬保鲜领域仍处于实验向产业化过渡阶段,规模化制备、成本控制、食品接触安全性等问题亟待突破。

未来研究可聚集于绿色低碳低成本合成工艺、功能精准设计、智能系统集成,借助人工智能、机器学习等手段,建立 POFs 结构与性能(如 HOFs 对乙烯的吸附选择性、COFs 的刺激响应阈值)的预测模型,实现材料性能定向优化。同时,探索 POFs 与可降解聚合物的协同设计与复合,构建兼具高效保鲜功能与环境相容性的“从包装到土壤”的可持续闭环体系。此外,系统开展 POFs 的长期食用安全性评估,依据不同果蔬的生理特性开发定制保鲜方案,也是实现其产业化应用的重要前提。

参考文献:

- [1] 林志荣. 果蔬保鲜包装技术的应用研究[J]. 中国果菜, 2024, 44(3): 10-16.
- [2] 孙佳娇, 金新文, 郭慧静, 等. 果蔬保鲜研究现状及前景展望[J]. 食品研究与开发, 2025, 46(13): 195-203.
- [3] 邢蕊. 果蔬新型保鲜技术研究进展[J]. 现代食品, 2025(7): 29-32.
- [4] 廖宝鹏, 田磊, 陶岭梅, 等. 我国果蔬保鲜防腐用农药登记现状及建议[J]. 农药科学与管理, 2025, 46(8): 13-18.
- [5] 赵海云, 邵林, 李涛, 等. 鲜切果蔬保鲜技术的研究进展[J]. 农产品加工, 2023, 5(10): 81-90.
- [6] 李中庆, 张克勇. 不确定需求下考虑供应商保鲜努力的生鲜农产品供应链协调[J]. 河南科学, 2022, 40(10): 1704-1711.
- [7] 聂娇娇, 彭俊森, 万璇, 等. 一氧化氮对‘贵长’猕猴桃果实的保鲜效果[J]. 山地农业生物学报, 2023, 42(2): 23-28.
- [8] 赵佳荣, 王晨, 翟燕萍, 等. 低温乙烯氧化催化剂在果蔬保鲜中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2024, 45(18): 261-271.

- [9] 陈虹,王群,方欣,等. 二氧化氯的抗菌效果及其在食品保鲜中的研究进展[J]. 保鲜与加工,2024,24(1):90-96.
- [10] 罗时琴,叶仕安,高占冬,等. 喀斯特洞穴环境对百香果贮藏品质的影响[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版),2022,40(6):89-94.
- [11] 李金金,李春媛,罗铮,等. 高值果蔬采后保鲜技术研究进展[J]. 保鲜与加工,2024,24(6):109-119.
- [12] 王佳欣,魏雯雯,李庆鹏,等. 果蔬采后纳米复合涂膜保鲜研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2023,14(17):269-275.
- [13] 王文月,李旋,胡佳星,等. 电磁场处理技术在果蔬保鲜加工中的研究进展[J]. 食品工业科技,2025,46(6):398-406.
- [14] 刘程宏,张舜,黄文,等. 壳聚糖涂层在果蔬贮藏保鲜上的研究与应用[J]. 河南农业科学,2025,54(7):1-11.
- [15] 韦雪,郑鄢燕,赵晓燕,等. 脉冲强光联合气调包装对鲜切马铃薯杀菌及褐变的影响[J]. 新疆农业大学学报,2022,45(2):110-118.
- [16] 侯雨杉,周杰,杨可欣,等. 纳米复合膜的制备及其在果蔬保鲜中的应用[J]. 食品工业,2024,45(2):226-231.
- [17] 万嗣宝,秦臻,魏云帆,等. 生物防腐保鲜技术在果蔬采后领域的应用[J]. 自然杂志,2025,47(3):215-222.
- [18] 吕胜男,朱嘉蕙,李默霖,等. 适配体功能化多孔有机骨架材料在样品前处理中的应用[J]. 分析测试学报,2026,45(2):217-228.
- [19] Das S, Heasman P, Ben Teng, et al. Porous organic materials: strategic design and structure-function correlation [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 117(3): 1515-1563.
- [20] Liu Yutao, Chen Liyu, Yang Lifeng, et al. Porous framework materials for energy & environment relevant applications: a systematic review [J]. *Green Energy & Environment*, 2024, 9(2): 217-310.
- [21] Gu Zhiyuan, Yang Chengxiong, Chang Na, et al. Metal-organic frameworks for analytical chemistry: from sample collection to chromatographic separation [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 45(2): 734-745.
- [22] 付艳艳,严秀平. 金属-有机骨架复合材料[J]. 化学进展, 2013, 25(2/3): 221-231.
- [23] Qian Hailong, Wang Yan, Yan Xiuping. Covalent organic frameworks for environmental analysis [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2022, 147(2): 116516-116531.
- [24] 杨成雄,严秀平. 共价-有机骨架材料在色谱及样品前处理中的应用[J]. 色谱, 2018, 36(11): 1075-1080.
- [25] Qian Hailong, Yang Chengxiong, Wang Wenlong, et al. Advances in covalent organic frameworks in separation science [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1542(3): 1-18.
- [26] Jia Beibei, Feng Feng, Wang Xiujuan, et al. Recent advances in magnetic molecularly imprinted polymers and their application in the food safety analysis [J]. *Journal of Future Foods*, 2024, 4(1): 1-20.
- [27] Lü Yubing, Zhou Yanli, Lü Chaoran, et al. Construction of an " aptamer-target-peptide " sandwich electrochemical biosensor for ultrasensitive assay of amyloid-beta oligomers based on bimetallic covalent organic framework [J]. *Journal of Analysis and Testing*, 2026, 10(1): 330-341.
- [28] Zhu Jiahui, Lü Shengnan, Li Molin, et al. Facile synthesis of magnetic covalent organic frameworks for highly efficient extraction and trace determination of ornidazole in food samples [J/OL]. *Journal of Future Foods*, [2026-01-11]. <https://doi.org/10.1016/j.jfutfo.2025.12.006>.
- [29] Wang Bin, Lin Ruibiao, Zhang Zhangjing, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks as a tunable platform for functional materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(34): 14399-14416.
- [30] 梁镜烽,冯芷琳,黄理渊,等. 磁性 MOFs 衍生多孔碳材料吸波性能研究进展 [J]. 化学通报(中英文), 2025, 88(9): 933-941.
- [31] 钟一曼. 基于 MOFs 材料的抗生素荧光传感器研究进展 [J]. 广东化工, 2025, 52(24): 48-51.
- [32] 邓吉斯. 基于环糊精金属有机框架、花青素以及噬菌体的薄膜制备及其在猪肉新鲜度监测和保鲜中的应用 [D]. 重庆: 西南大学, 2025.
- [33] 张瑛,郝瑞新,白宝清,等. 荧光共价/金属有机骨架纳米材料在食品中农药残留检测的研究进展 [J]. 食品科学, 2026, 47(2): 10-20.
- [34] 龚妍,周天昕,曹书慧,等. MOFs/COFs 复合材料处理环境中有机砷的研究进展 [J]. 环保科技, 2025, 31(4): 51-56.
- [35] 李丙阳,陈佳,邱洪灯. 骨架材料在固相微萃取方面的应用研究进展 [J]. 分析测试学报, 2025, 44(2): 195-210.
- [36] 涂小珂,陈燕鑫,程婷,等. 核壳共价有机骨架复合材料用于磁固相萃取牛乳中的阿维菌素 [J]. 乳业科学与技术, 2025, 48(5): 56-61.
- [37] 王绘超,于江风,许秀丽,等. 磁性共价有机骨架材料结合 HPLC-MS/MS 方法用于坚果中真菌毒素的富集与检测 [J]. 食品科学, 2025, 46(20): 337-344.
- [38] 李爽,朱艺玲,任真,等. 大型仪器支撑下的样品前处理教学改革实践: 以磁性共价有机骨架材料富集海水中有有机紫外防晒剂为例 [J/OL]. 色谱, (2025-11-10)

- [2026-01-03]. <https://link.cnki.net/urlid/21.1185.06.20251107.1739.002>.
- [39] 王楠, 吉时蕾. 分子印迹共价有机骨架在环境样品前处理中的应用[J]. 分析测试学报, 2026, 45(2): 256-265.
- [40] 张慧芳, 李涛, 马小芳, 等. 共价有机骨架材料的制备及在环境领域的应用[J]. 精细化工, 2023, 40(9): 1867-1883.
- [41] 孙晓玮, 王晓, 纪文华. 共价有机骨架材料在分离科学中的研究进展[J]. 分析测试学报, 2020, 39(7): 935-940.
- [42] 李响, 王艳, 孙嘉阳, 等. 共价有机骨架参与构建稳定的硅负极 SEI 膜的研究[J]. 电源技术, 2025, 49(1): 1-8.
- [43] 李盈暄, 侯泽华, 田雨晴, 等. 共价有机骨架膜及其复合膜在水纯化领域的研究进展[J]. 山东化工, 2025, 54(21): 72-76.
- [44] 潘自宇, 刘智敏, 许志刚. 基于功能化 COFs 材料的样品前处理技术在新兴污染物中的研究进展[J]. 分析测试学报, 2025, 44(1): 12-24.
- [45] 袁光年, 马继平, 李原琨, 等. 基于共价有机骨架材料的磁固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定水中 8 种磺胺类抗生素[J]. 色谱, 2025, 43(8): 894-903.
- [46] 张成江, 秦悦, 李玉凤, 等. 基于共价有机骨架的在线微固相萃取/高效液相色谱联用检测酚类化合物[J]. 分析测试学报, 2025, 44(8): 1683-1690.
- [47] 魏颖, 王家成, 李玥, 等. 碳碳键链接的二维共价有机骨架研究进展[J]. 化学学报, 2024, 82(1): 75-102.
- [48] 张文敏, 方敏, 张兰. 液-液界面合成的共价有机骨架薄膜用于高效萃取海水中的冈田海绵酸[J]. 色谱, 2025, 43(11): 1200-1208.
- [49] 李一鸣, 吕莹. 金属纳米团簇与氢键-有机骨架复合材料的制备及其催化性能探究: 介绍一个大学化学综合实验[J]. 广东化工, 2025, 52(13): 143-145.
- [50] 徐世娴, 孙显俊. 氢键有机骨架材料的合成及性质研究[J]. 广东化工, 2024, 51(12): 38-40.
- [51] 李阳雪, 于海洋, 杨茜元, 等. 氢键有机骨架材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2018(6): 190-197.
- [52] 张鑫, 王磊, 聂路洁, 等. 氢键有机骨架(HOFs)及其应用进展综述[J]. 复合材料学报, 2025, 42(10): 5604-5620.
- [53] 杨丹, 石佳子, 陈亿洋, 等. 基于 MOF 材料的果蔬活性保鲜包装研究进展[J]. 包装工程, 2023, 44(15): 76-85.
- [54] 黎海凌, 高志强, 薛欣淑, 等. 金属有机骨架材料在食品包装中的功能化应用及其研究进展[J]. 包装工程, 2024, 45(21): 107-115.
- [55] 李佳璐, 沈俊峰, 曾翠平, 等. 金属有机骨架与大肠杆菌杂合体光驱产氢研究[J]. 湖北师范大学学报(自然科学版), 2023, 43(3): 82-89.
- [56] 高攀, 柴春祥. 化学计量学方法在果蔬领域的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(14): 200-208.
- [57] 高建菲, 程丽林, 韩淑杰, 等. 电磁场果蔬保鲜技术研究进展[J]. 食品研究与开发, 2025, 46(20): 202-207.
- [58] 英世明, 杨兴东, 乔俊琴, 等. 环境生物样品中精神活性物质检测样品前处理最新进展[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2023, 41(5): 90-96.
- [59] 朱嘉惠, 吕胜男, 徐可文, 等. 粮食中真菌毒素样品前处理技术的应用[J]. 粮食储藏, 2025, 54(4): 24-31.
- [60] Yang Xiaoshuai, Zhao Jie, Ma Tiantian, et al. Magnetic covalent organic framework for effective solid-phase extraction and HPLC determination of ochratoxin A in food[J]. Lwt, 2023, 179(3): 114639-114645.
- [61] Li Yongpeng, Zhao Yongni, Li Shuni, et al. Ultrahigh-uptake capacity-enabled gas separation and fruit preservation by a new single-walled nickel-organic framework[J]. Advanced Science, 2021, 8(12): 2003141-2003148.
- [62] 蒋誉. 共价有机骨架材料的制备及其气体吸附性能研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2019.
- [63] Cao Peiqin, Song Yiping, Jin Dongliang, et al. Preparation and characterization of a starch-based active packaging with pH-sensitive release via tea tree essential oil loaded in a covalent organic framework[J]. Food Chemistry, 2025, 486(2): 144643-144652.
- [64] Yin Qi, Zhao Peng, Sa Rongjian, et al. An ultra-robust and crystalline redeemable hydrogen-bonded organic framework for synergistic chemo-photodynamic therapy[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(26): 7691-7696.
- [65] Li Ziyu, Zhu Jiahui, Zhao Jie, et al. Self-assembled Fe₃O₄-COOH@ hydrogen-bonded organic framework composites for magnetic solid-phase extraction of tetracycline in food samples coupled with HPLC determination[J]. Talanta, 2024, 280(10): 126746-126753.
- [66] 闫文婧. 基于环糊精金属有机骨架复合材料的构建、安全性评估及其对树莓保鲜应用初探[D]. 广州: 南方医科大学, 2025.
- [67] Pourebrahimi S, Pirooz M, Kazemeini M, et al. Synthesis, characterization, and gas (SO₂, CO₂, NO₂, CH₄, CO, NO, and N₂) adsorption properties of the CTF-1 covalent triazine framework-based porous polymer: experimental and DFT studies[J]. Journal of Porous Materials, 2024, 31(2): 643-657.
- [68] Li Suqing, Hu Xinxin, Chen Shuyao, et al. Synthesis of γ -cyclodextrin metal-organic framework as ethylene absorber for improving postharvest quality of kiwi fruit[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 136(12): 108294-108306.

(下转第 47 页)