



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## طراحی و کاربرد حسگر فلوریمتری ساختاریافته برای شناسایی ملامین در شیر خشک

محمود علیزاده ثانی<sup>۱</sup>، آرزو خضولو<sup>۲</sup>، محمد رضوانی قالمهری<sup>۳</sup>، غلامرضا جاهد خانیکی<sup>۳\*</sup>

- ۱- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده علوم تغذیه و رژیم شناسی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
- ۲- مرکز تحقیقات تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران
- ۳- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

**زمینه و هدف:** ملامین، یک ترکیب شیمیایی است که در محصولات غذایی به عنوان یک عامل تقلبی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این پژوهش، یک حسگر فلوریمتری مبتنی بر چارچوب آلی-فلزی آلومینیوم (Al-MOF) برای شناسایی ملامین در شیرخشک توسعه داده شده است. **روش بررسی:** در این مطالعه، Al-MOF به عنوان یک ماده حسگر با ویژگی‌های فلورسانس بالا و قابلیت جذب ملامین مورد استفاده قرار گرفت. حساسیت و انتخاب‌پذیری حسگر نسبت به ملامین در محدوده غلظتی ۴۰۰ - ۰ nM با استفاده از تکنیک‌های فلوریمتری بررسی شد. **یافته‌ها:** غلظت ملامین متناسب با کاهش شدت سیگنال فلورسانس حسگر Al-MOF است. اثر پارامترهای مختلف از قبیل pH، زمان واکنش و غلظت بر عملکرد حسگر طراحی شده ارزیابی شد. تحت شرایط بهینه (pH=۹، زمان واکنش کمتر از ۱ min و غلظت ۳۰ mg/L)، رابطه خطی ( $R^2 = 0.99$ ) خوبی بین کاهش شدت سیگنال فلورسانس و غلظت ملامین در محدوده ۴۰۰ - ۰ nM مشاهده شد و مقدار حد تشخیص (Limit of detection; LOD) ۳۸/۵ ppb بدست آمد. اما LOD روش HPLC در اندازه‌گیری ملامین حدود ۹۰ ppb بود که نشان می‌دهد حسگر طراحی شده از حساسیت بالاتری (حدود ۲/۳ برابر) برخوردار است. این حسگر انتخاب‌پذیری خوبی نسبت به ملامین دارد. درصد ریکاوری و انحراف استاندارد نسبی برای این حسگر به ترتیب ۹۷-۱۰۳ درصد و ۱/۲-۲/۸ به دست آمد. **نتیجه‌گیری:** از این‌رو، این حسگر به دلیل سادگی و سرعت در شناسایی، می‌تواند به عنوان یک ابزار مفید در کنترل کیفیت محصولات لبنی مورد استفاده قرار گیرد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۶/۱۸  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۴/۰۹/۱۰  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۹/۱۵  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۹/۲۳

**واژگان کلیدی:** حسگر، چارچوب آلی-فلزی، ملامین، فلورسانس، شیر خشک

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:  
ghjhedkh@yahoo.com

Please cite this article as: Alizadeh Sani M, Khezerlou A, Rezvani-Ghalhari M, Jahed-Khaniki Gh. Design and application of structured fluorometric sensor for melamine detection in milk powder. Iranian Journal of Health and Environment. 2025;18(3):599-614.

## مقدمه

ملامین ( $C_3H_6N_6$ ) یک باز آلی و یک تریمر (پلیمر سه تایی) سیانامید است که دارای اسکلت ۱،۳،۵-تری آزین است. این ماده عمدتاً در سنتز رزین‌های ملامین فرمالدهید برای تولید لمینت‌ها، پلاستیک‌ها، پوشش‌ها، چسب‌ها، ظروف و لوازم آشپزخانه استفاده می‌شود (۱، ۲). با این حال، ملامین به طور غیرقانونی به شیر خشک، غذای حیوانات خانگی و خوراک دام اضافه شده است تا به طور سنتزی محتوای ظاهری پروتئین را به دلیل محتوای نیتروژن بالا تا ۶۶ درصد افزایش دهد. مصرف بیش از حد ملامین فراتر از حد ایمنی ( $2/5 \text{ ppm}$ ) در ایالات متحده و اتحادیه اروپا،  $1 \text{ ppm}$  برای فرمول شیر کودک در چین) می‌تواند به آسیب سیستم ادراری، سنگ کلیه و در نهایت مرگ منجر شود.

سازمان‌های معتبر بین‌المللی مانند سازمان جهانی بهداشت (WHO) و سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA)، بارها نسبت به خطرات ناشی از تقلب ملامین هشدار داده‌اند و گزارش‌های متعددی در این زمینه منتشر کرده‌اند. یکی از برجسته‌ترین موارد آلودگی ملامین در سال ۲۰۰۸ در چین گزارش شد، جایی که شیر خشک آلوده به ملامین منجر به ابتلای بیش از ۲۹۴۰۰۰ کودک در چین و بستری شدن بیش از ۵۰۰۰۰ نفر در بیمارستان شد. همچنین، در سال ۲۰۰۷، سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA) حضور ملامین را در گلوتن گندم و کنسانتره پروتئین برنج وارداتی از چین شناسایی کرد که منجر به مرگ حیوانات خانگی شد. میزان ملامین در شیر خشک نوزاد در ایران در مطالعات مختلف شناسایی شد. حدود ۶۵ درصد از نمونه‌ها حاوی ملامین با میانگین  $0/73 \text{ mg/kg}$  و حداکثر مقدار  $3/63 \text{ mg/kg}$  بودند. مطالعه دیگری گزارش داد که میزان ملامین در شیر خشک نوزاد از  $0/35 - 3/40 \text{ } \mu\text{g/g}$  با میانگین  $1/38 \text{ } \mu\text{g/g}$  بود. در مجموع، وجود و میزان ملامین در شیر خشک نوزادان در ایران در مطالعات مختلف متفاوت بود و برخی نمونه‌ها از حداکثر سطح تعیین‌شده توسط مراجع نظارتی ( $2/5 \text{ mg/kg}$ ) فراتر رفتند (۲-۴).

از این رو، توسعه روش‌های سریع، حساس و دقیق برای تشخیص ملامین در محصولات غذایی از اهمیت بالایی برخوردار است (۵، ۶). روش‌های مختلفی برای تشخیص ملامین توسعه یافته و گزارش شده است (۶). روش‌های مرسوم فعلی برای آنالیز ملامین شامل کروماتوگرافی گازی، کروماتوگرافی مایع، کروماتوگرافی مایع/طیف‌سنجی جرمی، الکتروفورز مویرگی، طیف‌سنجی NMR، ایمونوسورینت مرتبط با آنزیم (ELISA)، طیف‌سنجی رامان ارتقا یافته سطحی، رنگ‌سنجی و رزونانس پلاسما سطحی است. حد تشخیص این روش‌ها برای ملامین معمولاً در محدوده  $10 - 0/1 \text{ } \mu\text{g/L}$  بسته به شرایط آزمایش و ماتریس نمونه است. به عنوان مثال، در مطالعه‌ای، Venkatasami و همکاران از روش HPLC برای شناسایی ملامین در شیر خشک مخصوص نوزادان استفاده کردند که حد تشخیص  $0/1 \text{ } \mu\text{g/mL}$  به دست آمد (۷). در مطالعه‌ای دیگر Maleki و همکاران برای شناسایی ملامین در شیر خشک از روش HPLC استفاده کردند که به حد تشخیص  $0/03 \text{ mg/kg}$  دست یافتند (۸). اما پیچیدگی آماده‌سازی نمونه و هزینه‌ها و زمان بر بودن آن محدودیت‌هایی ایجاد می‌کند. علاوه بر این، با توجه به استفاده زیاد از حلال‌های شیمیایی در برخی روش‌های مرسوم خطرات ناشی از این حلال‌ها برای محیط زیست و جامعه آشکار خواهد شد (۵، ۹-۱۲).

مقایسه با روش‌های فوق، روش فلوریمتری (فلورسانس) به دلیل حساسیت بالا، پاسخ سریع، عملکرد ساده و پدیده نوری واضح، مورد توجه قرار گرفته است (۱۳-۱۵). تاکنون برخی از حسگرهای شیمیایی مبتنی بر فلورسانس برای تشخیص ملامین گزارش شده‌اند. در سال‌های اخیر، حسگرهای فلوریمتری مبتنی بر مواد نانوساختار مانند چارچوب‌های آلی-فلزی (Metal-Organic Frameworks; MOFs) به عنوان ابزارهای قدرتمندی برای تشخیص سریع و حساس انواع آلاینده‌ها در مواد غذایی مطرح شده‌اند (۱۶، ۱۷). چارچوب‌های آلی-فلزی به دلیل ساختار متخلخل، سطح ویژه بالا و قابلیت

امکان تشخیص سریع ملامین را فراهم می‌کند. سادگی: روش آماده‌سازی و استفاده از این حسگرها بسیار ساده است.

تکرارپذیری بالا: نتایج حاصل از این روش بسیار تکرارپذیر هستند (۱۶، ۳۰-۳۲).

با وجود تمام مزایای روش حسگر فلوریمتری مبتنی بر AI-MOF، همچنان برخی محدودیت‌ها وجود دارد که باید به آن‌ها توجه کرد:

پایداری: برخی از MOFs ممکن است در محیط‌های آبی یا اسیدی پایداری کافی نداشته باشند.

تداخل: برخی از ترکیبات موجود در نمونه ممکن است با ملامین در رقابت برای جذب به سطح MOF قرار گیرند و باعث کاهش حساسیت حسگر شوند.

تکرارپذیری در شرایط مختلف: عملکرد حسگر ممکن است تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند دما، pH و نوع حلال تغییر کند (۲۱، ۲۲، ۳۳).

برای بهبود عملکرد این حسگرها، می‌توان اقدامات زیر را انجام داد:

سنتز MOFs با پایداری بالاتر: با استفاده از لیگاندهای پایدارتر و روش‌های سنتز جدید می‌توان MOFs با پایداری بالاتر تولید کرد.

اصلاح سطح MOFs: با اصلاح سطح MOFs می‌توان انتخاب‌پذیری حسگر را افزایش داد و تداخل با سایر ترکیبات را کاهش داد.

بهینه‌سازی شرایط اندازه‌گیری: با بهینه‌سازی پارامترهایی مانند pH، دما و غلظت حلال می‌توان دقت و تکرارپذیری حسگر را بهبود بخشید (۳۴-۳۶).

لذا در این مطالعه، از یک چارچوب آلی-فلزی (AI-MOF) به عنوان پایه حسگر فلوریمتری برای شناسایی ملامین در نمونه شیرخشک استفاده شد. مولکول‌های ملامین به دلیل ساختار خاص خود، می‌توانند به سطح داخلی حفره‌های AI-MOF جذب شوند. این جذب باعث تغییر در خواص نوری AI-MOF

اصلاح سطح، پتانسیل بالایی برای تشخیص مولکول‌های آلی کوچک مانند ملامین دارند (۱۷-۲۰).

MOFs ترکیبات پلیمری کنوردیناسیونی با ساختار کریستالی و متخلخل هستند که از اتصال یون‌های فلزی یا خوشه‌های فلزی به لیگاندهای آلی تشکیل می‌شوند (۲۱، ۲۲). این مواد دارای خواص منحصر به فردی مانند سطح ویژه بالا، حجم حفره‌های بزرگ، قابلیت تنظیم ساختار و پایداری شیمیایی هستند (۲۳). یکی از ویژگی‌های مهم این ترکیبات بلوری و متخلخل این است که اندازه و شکل حفرات آن‌ها را می‌توان مهندسی کرد (۲۴). این ویژگی‌ها به همراه نسبت سطح به حجم بسیار بالا، آن‌ها را برای کاربردهای مختلفی از جمله بعنوان جاذب، طراحی حسگرها، عامل جداسازی و ذخیره سازی گازها، پیل سوختی، سلول‌های خورشیدی، کاتالیست‌ها، نانوراکتورها، نانوفیلتراسیون‌ها و حذف آلاینده‌های محیط زیستی و غذایی مفید ساخته است (۲۵، ۲۶).

فلوریمتری روشی تحلیلی است که بر اساس اندازه‌گیری شدت نور فلورسانس ساطع شده از یک ماده پس از برانگیختگی توسط نور با طول موج مشخص عمل می‌کند. حسگرهای فلوریمتری به دلیل حساسیت بالا، انتخاب‌پذیری خوب و امکان تشخیص همزمان چندین گونه شیمیایی، ابزارهای مناسبی برای تشخیص آلاینده‌ها در مواد غذایی هستند (۲۷-۲۹).

روش حسگر فلوریمتری مبتنی بر آلومینیوم (Aluminum metal-organic framework; AI-MOF) در مقایسه با سایر روش‌های تشخیص ملامین، مزایای قابل توجهی دارد که آن را به یک گزینه جذاب تبدیل کرده است. برخی از این مزایا عبارتند از:

حساسیت بالا: این روش قادر به تشخیص غلظت‌های بسیار پایین ملامین است که در بسیاری از روش‌های دیگر امکان‌پذیر نیست. انتخاب‌پذیری بالا: ساختار متخلخل و قابلیت اصلاح سطح MOFs باعث می‌شود این حسگرها به صورت انتخابی ملامین را از سایر ترکیبات تشخیص دهند.

سرعت بالا: زمان پاسخ‌دهی این حسگرها بسیار کوتاه است که

نمونه شستشو داده شده در آون خلاء با دمای °C 70 به مدت 24 h خشک شد. تشکیل چارچوب آلی-فلزی Al-MOF با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (FE-SEM، مدل MIRA III، شرکت TESCAN، جمهوری چک) در 10 kV بررسی شد. خصوصیات کریستالی با آزمون پراش پرتو ایکس (X-ray Diffraction)، پایداری حرارتی با آزمون توزین حرارتی (Thermal Gravimetric Analysis) و برهمکنش‌های مولکولی با آزمون (Fourier-transform infrared spectroscopy) بررسی شدند.

-آماده سازی نمونه و طیف سنجی فلورسانس

قبل از استفاده از حسگر فلورسانس Al-MOF برای تشخیص ملامین، بهینه سازی شرایط آزمایش شامل pH (3 - 12)، زمان انکوباسیون (0 - 600 s) و غلظت حسگر (0 - 50 mg/L) تعیین شد. تعیین پارامترهای حسگر فلورسانس با استفاده از دستگاه اسپکتروفلوریمتری Perkin-Elmer مدل LS-55 ساخت کشور انگلستان مجهز به لامپ زنون و با استفاده از میکروسول فلورسانس از جنس کوارتز انجام شد.

مقدار 30 mg/L از حسگر فلورسانس Al-MOF در آب مقطر دیونیزه حل شد و به مدت 15 min تحت امواج فراصوت قرار گرفت. محلول‌های آبی حاوی غلظت‌های مختلف (400 nM - 0) از محلول استاندارد استوک ملامین (10 mg/mL) در آب مقطر دیونیزه با حسگر فلورسانس Al-MOF مخلوط شدند و در دمای اتاق به مدت 30 s انکوبه شدند. محلول‌های نهایی با استفاده از بافر تریس (pH = 9/0) تا 3 mL رقیق شدند. پس از انکوباسیون به مدت 30 s، طیف نشر از 300-600 nm در طول موج تحریک 335 nm با استفاده از طیف‌سنج فلورسانس ثبت شد. مقدار مربوط به LOD با استفاده از معادله 1 محاسبه شد.

$$\text{LOD} = 3.3 \times (\sigma/S) \quad (1)$$

که در آن  $\sigma$  = انحراف استاندارد نتایج (پاسخ ها) و  $S$  = شیب

و در نتیجه کاهش شدت فلورسانس آن می‌شود. با اندازه‌گیری شدت فلورسانس، می‌توان به صورت کمی مقدار ملامین موجود در نمونه را تعیین کرد.

## مواد و روش‌ها

-مواد

در این مطالعه موادی شامل آلومینیوم کلراید 6 آبه ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، تری کلرواستیک اسید، N، N-دی متیل فرمامید، اتانول، متانول، استونیتریل، ملامین، بافر تریس و 2-آمینو-(بی فنیل)-4، 4'-دی کربوکسیلیک اسید ( $\text{H}_2\text{BPDC-NH}_2$ ) از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد. 2، 2'-[بی پیریدین]-5، 5'-دی کربوکسیلیک اسید ( $\text{H}_2\text{BPyDC}$ ) از شرکت Biosynth Carbosynth (سوئیس) به دست آمد. نمونه شیر خشک به عنوان ماتریکس غذایی از داروخانه (تهران، ایران) خریداری شد. تمام مواد با خلوص بالا و بدون هیچ خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین حلال مورد استفاده برای ساخت همه‌ی محلول‌ها آب مقطر دیونیزه بود.

-روش ساخت حسگر

چارچوب آلی-فلزی فلورسانس Al-MOF با استفاده از روش هیدروترمال و مطابق با مطالعات قبلی با برخی تغییرات سنتز شد. به طور خلاصه، دی متیل فرمامید (10 mL)، اسید استیک (860  $\mu\text{L}$ ، 15 mM)، لیگاند  $\text{H}_2\text{BPyDC}$  (0/313 mM) و  $\text{H}_2\text{BPDC-NH}_2$  (0/313 mM) با یکدیگر مخلوط شده و به مدت 15 min همزده شدند. سپس، محلول  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0/625 mM) در دی متیل فرمامید (5 mL) آماده شده و به محلول فوق در راکتور اتوکلاو (با حجم 50 mL) اضافه شد. سپس محلول حاصل به مدت 24 h در آون با دمای °C 120 انکوبه شد. پس از خنک شدن در دمای اتاق، نمونه جامد سفید Al-MOF توسط سانتریفیوژ (7000 rpm) جمع آوری شد، و سپس با متانول (4-3 مرتبه) برای حذف ترکیبات واکنش نداده شستشو داده شد. در نهایت،

میانگین و انحراف معیار (mean  $\pm$  standard deviation) محاسبه شد. محاسبات آماری با نرم افزار اکسل (Microsoft Excel, 2021) و رسم نمودارها با نرم افزار ارجین (Originpro, 2021) انجام شد.

### یافته‌ها

#### - سنتز و شناسایی حسگر

در این بخش، نتایج به دست آمده از تکنیک‌های مختلف شناسایی که بر روی Al-MOF سنتز شده انجام شده، ارائه می‌شود و تأثیرات آن‌ها بر شناسایی ملامین با استفاده از حسگر فلورسانس مورد بحث قرار می‌گیرد. در این مطالعه، Al-MOF با روش هیدروترمال سنتز شد و برای تایید و بررسی خصوصیات آن از تست‌های دستگاهی استفاده شد که نتایج آن در شکل ۱ ارائه شده است.

تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD): آنالیز XRD مربوط به Al-MOF در شکل ۱ ارائه شده است. همانطور که در شکل نشان داده شده است، پیک‌های مربوط به حسگر در نواحی  $2\theta = 8, 12/5, 17/5, 44, 46^\circ$  ظاهر شدند. این آزمون تأیید کرد که MOF سنتز شده دارای ساختار نسبتاً بلوری است و قله‌های مشخصی را نشان می‌دهد که با ساختار بلوری مورد انتظار مطابقت دارد. تیزی و شدت این قله‌ها نشان‌دهنده درجه بلورینگی است که برای پایداری و عملکرد MOF در کاربردهای حسگری ضروری است (۳۷).

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR): این آزمون باندهای جذبی خاصی را در طول موج های  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  نشان داد که با گروه‌های عاملی موجود در چارچوب، مانند گروه‌های کربوکسیلات و آمین، مطابقت دارد. این گروه‌های عاملی برای تعامل با ملامین حیاتی هستند و حساسیت و انتخاب‌پذیری حسگر را افزایش می‌دهند (۳۸).

آزمون پایداری حرارتی (TGA): پروفایل حرارتی افت وزنی در دماهای کمتر از  $100^\circ \text{C}$ ، کمتر از  $300^\circ \text{C}$  و بیشتر از  $300^\circ \text{C}$  را نشان می‌دهد. افت وزنی در دماهای کمتر از  $100^\circ \text{C}$

خط منحنی کالیبراسیون است.

با توجه به ماتریکس پیچیده مواد غذایی مانند شیر خشک و احتمال حضور سایر ترکیبات و یون‌ها در این محصولات، انتخاب‌پذیری حسگر فلورسانس سنتز شده نسبت به ملامین با استفاده از سایر تداخلات احتمالی شامل یون‌های فلزی، ویتامین‌ها و سایر ترکیبات در شرایط آماده‌سازی بهینه‌سازی شده و یکسان مورد بررسی قرار گرفتند. تمام آزمایشات در دمای محیط انجام شد.

#### - آنالیز ملامین در نمونه شیر خشک

مقدار ملامین در نمونه شیر خشک با استفاده از روش افزودن استاندارد اندازه گیری شد. ابتدا نمونه شیر خشک (g) ۱ با غلظت‌های مختلف محلول استاندارد ملامین (۵، ۲/۵، ۱ و  $0/5 \text{ mg/kg}$ ) اضافه شد. غلظت‌ها بر اساس حداکثر سطح باقیمانده ملامین (MRL) در شیر خشک نوزاد ( $1 \text{ mg/kg}$ ) و سایر مواد غذایی ( $2/5 \text{ mg/kg}$ ) انتخاب شدند. سپس، (w/v) ۱ درصد تری کلرواستیک اسید ( $2/5 \text{ mL}$ ) و استونیتریل ( $2/5 \text{ mL}$ ) به پودر شیر خشک (g) ۱ اسپایک شده اضافه شدند و به مدت ۵ min همزده شد تا هرگونه پروتئین، چربی و سایر ترکیبات آلی حذف شود. سپس نمونه اسپایک شده به مدت ۲۰ min تحت سونیکاسیون قرار گرفت و سانتریفیوژ شد ( $9000 \text{ rpm}$  به مدت ۵ min). سپس محلول از طریق یک فیلتر غشایی  $0/22 \mu\text{m}$  فیلتر شد و محلول نهایی برای آنالیز بیشتر با  $5 \text{ mL}$  آب مقطر دیونیزه رقیق شد.

#### - اعتبار سنجی روش با HPLC

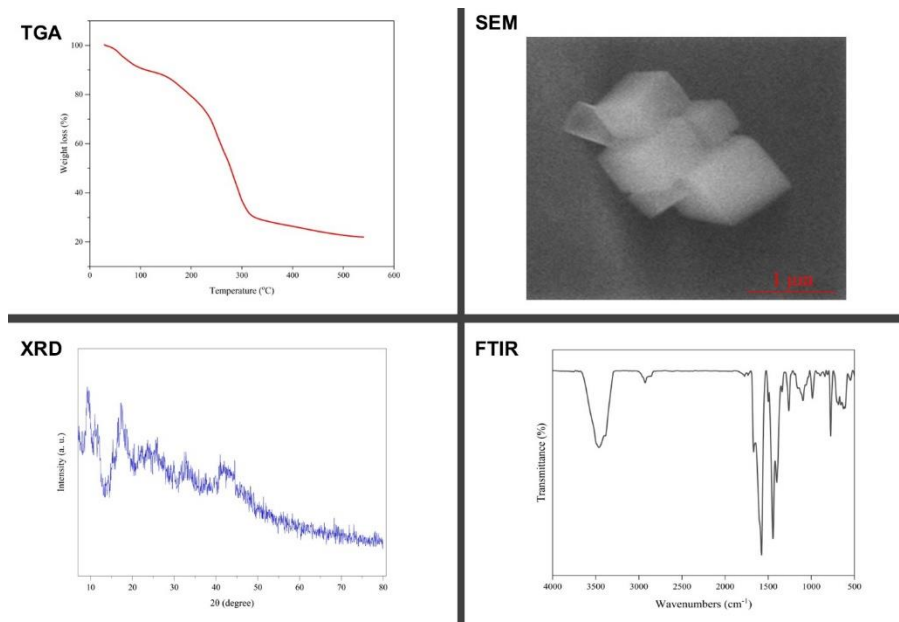
غلظت ملامین با استفاده از HPLC (شرکت Waters، آمریکا) مجهز به دتکتور UV تعیین شد. از ستون C ۱۸ (نام تجاری  $\mu\text{m}$ ) Teknokroma (۵،  $6/4 \times 250 \text{ mm}$ ) برای جداسازی کروماتوگرافی استفاده شد. ترکیب فاز متحرک در HPLC نیز مخلوطی از آب و متانول (۷۰:۳۰) با طول موج  $240 \text{ nm}$  در دمای اتاق بود.

#### - آنالیز آماری

در این مطالعه، تمام آزمایشات با سه بار تکرار انجام شد و

است، زیرا اطمینان می‌دهد که MOF تحت شرایط عملکردی، یکپارچگی ساختاری خود را حفظ می‌کند (۳۹). تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، ساختار مکعبی مانند MOF را نشان می‌دهد که از برهمکنش بین فلز آلومینیوم و لیگاند حاصل می‌شود و برای حداکثر کردن سطح تماس با آنالیت‌ها مفید است. چارچوب آلی-فلزی سنتز شده ساختار مکعبی مانند را نشان می‌دهد که ناشی از برهمکنش فلز آلومینیوم با لیگاندها و تشکیل یک چارچوب است (۴۰، ۴۱).

معمولاً به تبخیر مولکول‌های آب و باقیمانده حلال‌ها نسبت داده می‌شود. با این حال تبخیر باقیمانده برخی حلال‌ها با دمای نقطه جوش بالاتر مانند اسید استیک ( $118^{\circ}\text{C}$ ) و دی متیل فورمامید ( $153^{\circ}\text{C}$ ) ممکن است در دماهای بالاتر از  $100^{\circ}\text{C}$  صورت پذیرد. از سوی دیگر، تخریب و تجزیه ترکیبات حسگر و به ویژه مواد معدنی در دماهای بالاتر از  $300^{\circ}\text{C}$  رخ می‌دهد. این آزمون نشان داد که MOF سنتز شده پایداری حرارتی خوبی دارد و کاهش وزن قابل توجهی تنها در دماهای بالا رخ می‌دهد. این پایداری برای کاربردهای عملی بسیار مهم

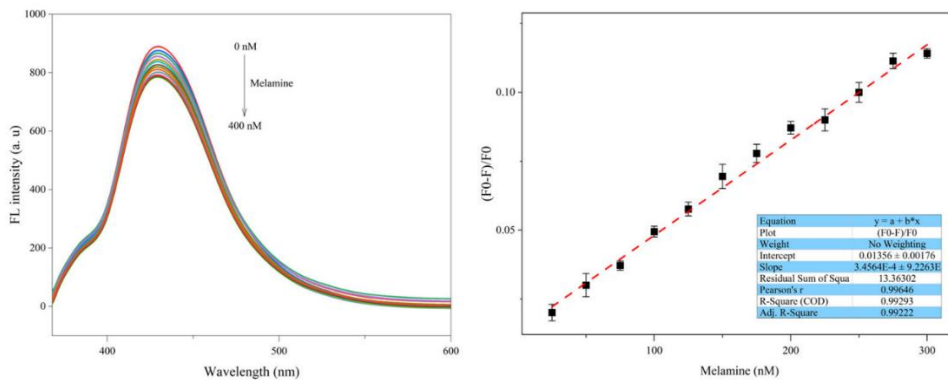


شکل ۱- نتایج مربوط به آزمون های TGA، FTIR، SEM و بررسی خصوصیات چارچوب آلی- فلزی سنتز شده

Al-MOF اثر کاهش قابل توجهی در حضور ملامین نشان می‌دهد. در واقع، با افزایش غلظت ملامین از ۰ تا  $400\text{ nM}$ ، شدت پیک‌های فلورسانس در طول موج  $430\text{ nm}$  که مربوط به طول موج نشری چارچوب آلی- فلزی است، کاهش یافت (شکل ۲).

تشخیص ملامین

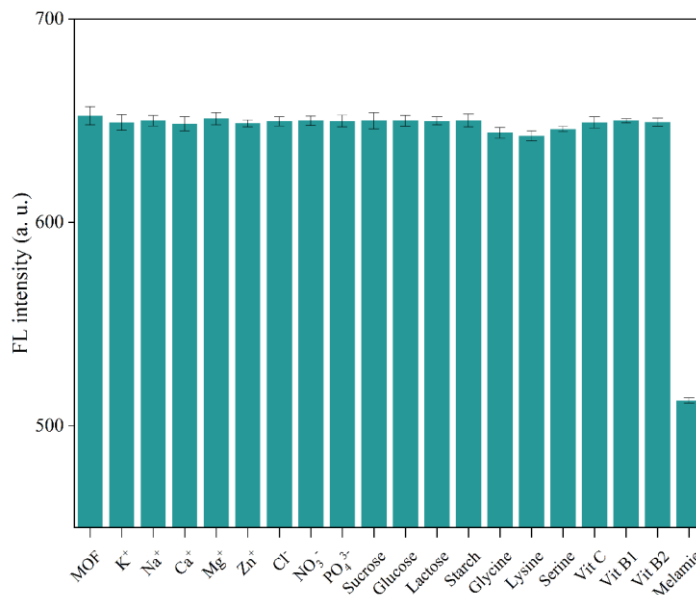
آزمایش‌های حسگری فلورسانس تحت شرایط بهینه از نظر pH = ۹، که تحت شرایط قلیایی سنسور بیشترین شدت پیک فلورسانس را نشان داد، غلظت حسگر ( $30\text{ mg/L}$ ) و زمان واکنش بین آنالیت و حسگر (کمتر از ۱ min) نشان داد که



شکل ۲- طیف نشری حسگر Al-MOF در حضور غلظت های مختلف استاندارد ملامین

تنها ملامین بالاترین تاثیر را بر کاهش شدت فلورسانس حسگر نشان داد؛ به عبارتی ملامین خاموش شدن حسگر فلورسانس در غلظت ثابت را القا کرد، در حالی که سایر ترکیبات اثرات ناچیزی بر شدت فلورسانس حسگر داشتند که انتخاب پذیری آن برای ملامین را برجسته می کند (شکل ۳). این انتخاب پذیری برای کاربردهای واقعی مهم است، جایی که وجود سایر مواد می تواند منجر به اثرات مثبت کاذب شود.

حساسیت و انتخاب پذیری حسگر: حساسیت حسگر با اندازه گیری حد تشخیص (Limit of detection, LOD) برای ملامین ارزیابی شد که به طور قابل توجهی پایین بود (۳۸/۵ ppb) و نشان می دهد که Al-MOF برای شناسایی مقادیر کم این آنالیت بسیار مؤثر است. علاوه بر این، انتخاب پذیری حسگر با آزمایش مواد مزاحم مانند انواع یون ها و حضور سایر ویتامین ها و اسیدهای آمینه بالقوه ارزیابی شد. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود،

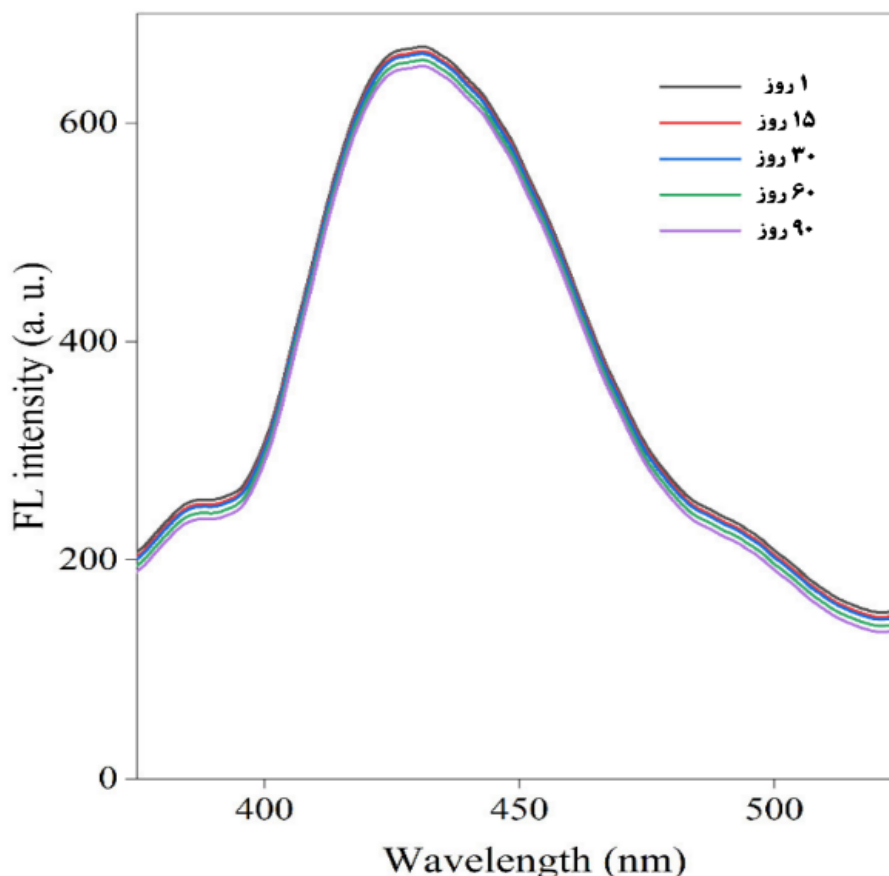


شکل ۳- تاثیر حضور تداخلات احتمالی در مقایسه با ملامین بر شدت فلورسانس حسگر

## پایداری حسگر

پیک‌های فلورسانس در طول موج ۴۳۰ nm با حداقل تغییر و تقریباً ثابت مانده است. در نتیجه نانوحسگر طراحی شده قابلیت کاربرد برای مدت زمان طولانی با نتایج مطلوب را دارا است.

همانطور که شکل ۴، تغییرات شدت پیک فلورسانس نانوحسگر سنتز شده را نشان می‌دهد، نانوحسگر پایداری بسیار مناسبی در طول ۹۰ روز از خود نشان داد و شدت



شکل ۴- پایداری شدت فلورسانس نانوسنسور طراحی شده در مدت ۳ ماه

شدند و مقادیر درصد ریکاوری و انحراف استاندارد نسبی (Relative Standard Deviation, RSD) در جدول ۱ گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد که حسگر طراحی شده درصد ریکاوری قابل قبولی در مقایسه با روش HPLC داشت که این مقدار برای حسگر بین ۹۷-۱۰۳ درصد و برای روش HPLC بین ۹۴-۱۰۳ درصد بود. همچنین مقادیر RSD برای حسگر سنتز شده بین ۱/۲-۲/۸ و برای روش HPLC ۳/۱-۱/۵ بود.

## تشخیص ملامین در نمونه شیرخشک

در این مطالعه کارایی، دقت و صحت حسگر طراحی شده در مقایسه با روش HPLC برای تعیین میزان ملامین در نمونه شیرخشک با روش اضافه کردن استاندارد ملامین (اسپایک کردن) ارزیابی شد. به طوری که غلظت‌های مختلف استاندارد ملامین به نمونه شیرخشک اضافه گردید و پس از آماده سازی نهایی نمونه و فیلتراسیون، توسط دو روش تعیین مقدار

جدول ۱- کاربرد حسگر سنتز شده و HPLC برای اندازه گیری ملامین در نمونه شیر خشک

HPLC		حسگر AI-MOF		
RSD (n=3)	درصد ریکاوری (درصد)	RSD (n=3)	درصد ریکاوری (درصد)	غلظت‌های
				اسپایک شده (mg/kg)
۱/۵	۹۴ ± ۳/۳۳	۱/۲	۱۰۰ ± ۱/۳۳	۰/۵
۲/۸	۱۰۵ ± ۲/۶۶	۱/۶	۱۰۳ ± ۲/۴	۱
۳/۱	۱۰۰ ± ۲/۵۰	۲/۶	۹۹ ± ۳/۳۳	۲/۵
۲	۱۰۳ ± ۱/۲۰	۲/۸	۹۷ ± ۲/۷	۵

شیر خشک

## بحث

### سنتز و شناسایی حسگر

در ابتدا چارچوب آلی-فلزی ساخته شده توسط آزمون‌های SEM، TGA، XRD و FT-IR بررسی شد. نتایج آنها نشان داد که چارچوب‌های آلی-فلزی به صورت موفقیت‌آمیزی ساخته شده‌اند. نتایج آنالیز TGA نشان داد که AI-MOF تا دمای ۴۰۰ °C پایداری حرارتی قابل توجهی دارد و کاهش وزن حدود ۸۰ درصد به دلیل تجزیه ساختار یا از دست دادن مولکول‌های جذب‌شده رخ می‌دهد. این پایداری حرارتی با مطالعه Zhou و همکاران (۴۲) همخوانی دارد که پایداری مشابهی را برای AI-MOF گزارش کرده بودند، اما در مطالعه حاضر کاهش وزن در دماهای پایین‌تر آغاز شد که ممکن است به حضور ملامین جذب‌شده مرتبط باشد. تصاویر SEM ساختار متخلخل با منافذ حدود ۱ μm را نشان دادند که سطح بالایی برای تعامل با ملامین فراهم می‌کند. این ویژگی با نتایج Jagirani و همکاران (۴۳) سازگار است که ساختار متخلخل AI-MOF را برای حسگری

شیمیایی مؤثر دانستند. با این حال، اندازه منافذ در مطالعه ما کمی بزرگ‌تر است که می‌تواند به دلیل روش سنتز متفاوت یا تأثیر حضور ملامین در حین سنتز باشد. آنالیز XRD الگوهای کریستالین را در زوایای ۲۰° تا ۶۰° تأیید کرد که نشان‌دهنده فاز کریستالین پایدار MOF است. این یافته با نتایج مطالعه Li و همکاران (۴۴) مطابقت دارد که فاز کریستالی را برای تعامل انتخابی با آلاینده‌های آلی، از جمله ملامین، ضروری دانستند که وجود این فاز می‌تواند به دقت شناسایی ملامین کمک کند. تشخیص ملامین

محلول چارچوب آلی-فلزی شدت فلورسانس قابل توجهی را از خود نشان داد. اما پس از مخلوط کردن ملامین کاهش شدت فلورسانسی در ۴۳۰ nm مشاهده شد. مکانیزم کاهش فلورسانس می‌تواند به تشکیل یک کمپلکس بین MOF و ملامین نسبت داده شود که انتقالات الکترونیکی مسئول انتشار فلورسانس را مختل می‌کند (۳۳، ۴۵). مکانیزم عملکرد این حسگر به صورت زیر گزارش شده است:

و انتخاب‌پذیری بالا برای تشخیص ملامین طراحی کرده و ساخت. در کل، حسگرهای فلوریمتری مبتنی بر Al-MOF یک فناوری نوظهور و امیدوارکننده هستند که پتانسیل بالایی برای کاربرد در حوزه‌های مختلف از جمله شناسایی تقلبات مانند ملامین را دارند.

هنگامی که این حسگر مبتنی بر MOF با سایر روش‌های حسگری گزارش شده مقایسه می‌شود (جدول ۲)، عملکرد خوب آن از نظر حساسیت و انتخاب‌پذیری مشخص می‌شود. روش‌های مرسوم، مانند آزمایش‌های رنگ‌سنجی، کروماتوگرافی یا حسگرهای الکتروشیمیایی، اغلب از محدودیت‌هایی در ارتباط با تداخل و حساسیت پایین رنج می‌برند. ویژگی‌های منحصر به فرد MOFها، از جمله تخلخل قابل تنظیم و پتانسیل عملکردی، مزیت قابل توجهی در توسعه حسگرهای پیشرفته را فراهم می‌کند.

#### بررسی عملکرد حسگر در نمونه‌های واقعی

برای بررسی عملکرد حسگر طراحی شده در نمونه‌های واقعی، حسگر برای اندازه‌گیری ملامین در نمونه‌های شیرخشک بکار گرفته شد. بازده نتایج به دست آمده در محدوده ۹۷ تا ۱۰۳ درصد است که نشان دهنده توانایی بالای حسگر طراحی شده در آنالیز ملامین در نمونه‌های واقعی است و مقایسه آن با سایر مطالعات در جدول ۲ گزارش شده است.

یافته‌های این مطالعه پتانسیل Al-MOF را به عنوان مواد مؤثر برای توسعه حسگرهای فلورسانس برای شناسایی ملامین تأکید می‌کند. مطالعات آینده می‌تواند بر بهینه‌سازی شرایط سنتز برای بهبود عملکرد، بررسی ادغام گروه‌های عاملی اضافی برای بهبود انتخاب‌پذیری و تحقیق در مورد کاربرد حسگر توسعه‌یافته در ماتریس‌های پیچیده، مانند محصولات غذایی یا نمونه‌های محیطی متمرکز شود.

در نتیجه، Al-MOF سنتز شده ویژگی‌های امیدوارکننده‌ای برای شناسایی ملامین نشان می‌دهد که شامل حساسیت بالا، انتخاب‌پذیری و پایداری حرارتی است که آن را به ابزاری ارزشمند در ایمنی غذایی و پایش محیطی تبدیل کرده و راه

جذب ملامین: مولکول‌های ملامین به دلیل وجود گروه‌های آمینی، می‌توانند به صورت قوی به سطح داخلی حفره‌های Al-MOF جذب شوند.

تغییر در خواص نوری: جذب ملامین باعث تغییر در محیط اطراف مراکز فلورسنت Al-MOF و در نتیجه کاهش شدت فلورسانس آن می‌شود.

اندازه‌گیری شدت فلورسانس: با اندازه‌گیری شدت فلورسانس ساطع شده از Al-MOF، می‌توان به صورت کمی مقدار ملامین موجود در نمونه را تعیین کرد.

#### حساسیت و انتخاب‌پذیری حسگر

انتخاب‌پذیری حسگر طراحی شده در حضور ترکیبات مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. شدت فلورسانس حسگر طراحی شده فقط در حضور ملامین کاهش می‌یابد. اما در حضور سایر گونه‌ها تغییری در شدت پیک فلورسانس مشاهده نمی‌شود یا تغییرات ناچیزی مشاهده می‌شود. حساسیت و انتخاب‌پذیری حسگر به عوامل مختلفی بستگی دارد که برخی از مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از (۴۳، ۴۶، ۴۷):

ساختار MOF: نوع فلز، لیگاند و اندازه حفره‌های MOF بر حساسیت و انتخاب‌پذیری حسگر تأثیر می‌گذارند.

نوع گروه عاملی روی سطح: MOF گروه‌های عاملی مختلف روی سطح MOF می‌توانند بر برهمکنش بین MOF و مولکول‌های ملامین تأثیر بگذارند.

شرایط اندازه‌گیری آزمایش مانند pH، دما، غلظت و زمان تماس بین آنالیت و حسگر بر حساسیت و انتخاب‌پذیری حسگر تأثیر می‌گذارند. در این مطالعه تاثیر زمان واکنش بین ملامین و سنسور، تاثیر pH و تاثیر غلظت سنسور بررسی شد که بهترین نتایج در زمان واکنش کمتر از ۱ min، شرایط قلیایی pH=۹ و غلظت ۳۰ ppm بدست آمد. با این حال تاثیر دما به دلیل محدودیت دستگاهی بررسی نشده است.

روش آماده‌سازی حسگر: روش آماده‌سازی حسگر و ضخامت لایه MOF می‌تواند بر عملکرد حسگر تأثیر داشته باشد.

با در نظر گرفتن این عوامل، می‌توان حسگرهایی با حساسیت

شیرخشک عرضه شده در سطح شهر است. برای رفع محدودیت‌های ذکر شده، استفاده از دستگاه فلوریمتر مجهز به تنظیم کننده دما و اصلاح ساختار چارچوب آلی-فلزی و یا ترکیب با مواد بیولوژیک مانند آپتامرها پیشنهاد می‌گردد.

را برای پیشرفت‌های بیشتر در فناوری حسگرهای مبتنی بر MOF هموار می‌سازد. محدودیت‌های این مطالعه شامل عدم بررسی تاثیر دما و عدم مقایسه چارچوب‌های آلی-فلزی مختلف بر پارامترهای مورد اندازه گیری و عدم بررسی میزان ملامین در نمونه‌های

جدول ۲- مقایسه حسگر AI-MOF در مقایسه با سایر مطالعات برای اندازه گیری ملامین

ترکیب شناساگر	روش اندازه گیری	نمونه	رنج خطی	LOD	زمان پاسخ	ریکاوری (درصد)	منبع
UiO-66-NH <sub>2</sub> @Ru	فلورسانس	شیرخشک	۰/۲۷ - ۱۱۰ μM	۹۰ nM	۳ min	۹۳/۰ - ۹۸/۷	(۱۷)
CeO <sub>2</sub> -MIL (Fe)	رنگ سنجی	شیر قبل تیمار، شیرخشک، آب لوله کشی، آشامیدنی و دریا	۰ - ۰/۱ μM	۸ nM	-	۹۷/۶ - ۱۰۱/۳	(۴۸)
CeO <sub>2</sub> @NH <sub>2</sub> -MIL(Fe)	فلورسانس	شیر خام، شیرخشک	-	۷/۶ nM	-	-	(۴۹)
CsPbX <sub>3</sub> /HZIF-8	فلورسانس	شیر خام، غذای کودک	۰ - ۵۰۰ nM	۲/۶۴ nM	۱۰ min	۹۴/۷ - ۱۰۰/۸	(۱۶)
Ag-COF-COOH	طیف‌سنجی رامان ارتقا یافته سطحی	شیر	۱ - ۲۰ μg/L	۰/۶۸ μg/L	-	۹۲/۳۳ - ۱۱۴/۹۹	(۵۰)
AgNC <sub>53</sub>	فلورسانس	شیر	۰/۰۲۷ - ۹/۶ μM	۷/۲×۱۰ <sup>-۸</sup> M	-	-	(۵۱)
MIL-53(Fe)	الکتروشیمیایی	شیر	۱۰ <sup>-۱۱</sup> - ۱۰ <sup>-۶</sup> M	۸/۲۱×۱۰ <sup>-۱۱</sup> M	-	۹۳/۴ - ۱۰۳/۵	(۵۲)
AI-MOF	فلورسانس	شیرخشک	-	۳/۵ ppb	کمتر از ۱ min	۹۷-۱۰۳	مطالعه حاضر

## نتیجه گیری

در سال‌های اخیر، اندازه‌گیری سطح ملامین در شیر خشک به یکی از مسائل مهم در صنعت غذایی و سلامت عمومی تبدیل شده است. ملامین، یک ماده شیمیایی صنعتی است که به دلیل خواص نیتروژنی خود، به‌طور غیرقانونی به مواد غذایی افزوده می‌شود تا میزان پروتئین آن‌ها را افزایش دهد. این عمل

نه تنها مغایر با اصول اخلاقی و سلامتی است، بلکه می‌تواند عوارض جدی برای انسان‌ها به‌ویژه کودکان به همراه داشته باشد. استفاده از حسگرهای فلوریمتری به عنوان یک روش کمی مؤثر، امکان اندازه‌گیری دقیق و سریع ملامین در شیر خشک را فراهم می‌کند. این حسگرها با بهره‌گیری از ویژگی‌های فلورسانس ملامین و تکنیک‌های جداسازی، امکان شناسایی و

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. کد اخلاق پژوهش IR.TUMS.SPH.REC.1399.268 است.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه با عنوان "طراحی و امکان‌سنجی نانوسنسور هیبریدی لومینسانس برپایه چارچوب‌های آلی-فلزی برای شناسایی و سنجش همزمان میکروتوکسین‌ها، باقیمانده آنتی‌بیوتیک‌ها و ملامین در شیرخشک" در مقطع دکتری در سال ۱۴۰۰ با کد "۴۰۰۱۶۲۶" است که با حمایت بنیاد ملی علم ایران (INSF) اجرا شده است.

آنالیز غلظت‌های پایین این ترکیب را فراهم می‌آورند. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که حسگر فلوریمتری مبتنی بر AI-MOF ابزاری مؤثر و قابل اعتماد برای شناسایی ملامین در شیرخشک است. این حسگر با دقت بالا و حساسیت مناسب، می‌تواند به عنوان یک روش سریع و غیرمخرب برای کنترل کیفیت محصولات لبنی مورد استفاده قرار گیرد. با توجه به خطرات بهداشتی ناشی از ملامین، توسعه چنین حسگرهایی می‌تواند به بهبود ایمنی غذایی و حفاظت از سلامت عمومی کمک کند. همچنین، این مطالعه نشان می‌دهد که استفاده از مواد نانو ساختار مانند AI-MOF می‌تواند به افزایش کارایی حسگرها در شناسایی آلاینده‌ها کمک کند. در نهایت، پیشنهاد می‌شود که مطالعات بیشتری در زمینه بهینه‌سازی این حسگرها و بررسی کاربردهای آن‌ها در سایر محصولات غذایی انجام شود تا بتوان به یک سیستم جامع و کارآمد برای نظارت بر کیفیت مواد غذایی دست یافت.

## References

- Rovina K, Siddiquee S. A review of recent advances in melamine detection techniques. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2015;43:25-38.
- Sun F, Ma W, Xu L, Zhu Y, Liu L, Peng C, et al. Analytical methods and recent developments in the detection of melamine. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2010;29(11):1239-49.
- Filazi A, Sireli U, Ekici H, Can H, Karagoz A. Determination of melamine in milk and dairy products by high performance liquid chromatography. *Journal of Dairy Science*. 2012;95(2):602-08.
- Lin M, He L, Awika J, Yang L, Ledoux D, Li Ha, et al. Detection of melamine in gluten, chicken feed, and processed foods using surface enhanced Raman spectroscopy and HPLC. *Journal of Food Science*. 2008;73(8):129-34.
- Ritota M, Manzi P. Melamine detection in milk and dairy products: traditional analytical methods and recent developments. *Food Analytical Methods* 2018;11:128-47.
- Shrivastav AM, Mishra SK, Gupta BD. Fiber optic SPR sensor for the detection of melamine using molecular imprinting. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015;212:404-10.
- Venkatasami G, Sowa Jr JR. A rapid, acetonitrile-free, HPLC method for determination of melamine in infant formula. *Analytica Chimica Acta*. 2010;665(2):227-30.
- Maleki J, Nazari F, Yousefi J, Khosrokhavar R, Hosseini M-J. Determinations of melamine residue in

- infant formula brands available in Iran market using by HPLC method. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*. 2018;17(2):563-70.
9. Shellaiah M, Sun KW. Review on nanomaterial-based melamine detection. *Chemosensors*. 2019;7(1):1-47.
10. Lu Y, Xia Y, Liu G, Pan M, Li M, Lee NA, et al. A review of methods for detecting melamine in food samples. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2017;47(1):51-66.
11. Doroudi Z, Jalali Sarvestani MR. Determination of trace amounts of Ag (I) in waste water samples by a novel potentiometric sensor based on perphenazine as an ionophore. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2020;13(2):251-62 (in Persian).
12. Manaffar R, Sehatnia B, Sabzi R, Ehsani A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using an electrochemical DNA biosensor. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2015;8(2):225-36 (in Persian).
13. Dai H, Shi Y, Wang Y, Sun Y, Hu J, Ni P, et al. A carbon dot based biosensor for melamine detection by fluorescence resonance energy transfer. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014;202:201-08.
14. Lu Q, Zhao J, Xue S, Yin P, Zhang Y, Yao S. A "turn-on" fluorescent sensor for ultrasensitive detection of melamine based on a new fluorescence probe and AuNPs. *Analyst*. 2015;140(4):1155-60.
15. Li Z, Li Y, Li L, Wang T. Aquamarine blue emitting silver nanoparticles as fluorescent sensor for melamine detection. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2019;217:51-09.
16. Ahmed S, Lahkar S, Doley S, Mohanta D, Dolui SK. A hierarchically porous MOF confined CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots: Fluorescence switching probe for detecting Cu (II) and melamine in food samples. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2023;443:114821.
17. Lin C, Zhong C, Song Y, Wang L. Ratiometric fluorescence detection of melamine in milk by a zirconium-based metal-organic frameworks composite. *Microchemical Journal*. 2021;162:105837.
18. Li Y, Xu J, Sun C. Chemical sensors and biosensors for the detection of melamine. *RSC Advances*. 2015;5(2):1125-47.
19. Domingo E, Tirelli AA, Nunes CA, Guerreiro MC, Pinto SM. Melamine detection in milk using vibrational spectroscopy and chemometrics analysis: A review. *Food Research International*. 2014;60:131-9.
20. Feng D, Wu Y, Tan X, Chen Q, Yan J, Liu M, et al. Sensitive detection of melamine by an electrochemiluminescence sensor based on tris (bipyridine) ruthenium (II)-functionalized metal-organic frameworks. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018;265:378-86.
21. Pal TK. Metal-organic framework (MOF)-based fluorescence "turn-on" sensors. *Materials Chemistry Frontiers*. 2023;7(3):405-41.
22. Marimuthu M, Arumugam SS, Sabarinathan D, Li H, Chen Q. Metal organic framework based fluorescence sensor for detection of antibiotics. *Trends in Food Science & Technology*. 2021;116:1002-28.
23. Wu F, Ye J, Cao Y, Wang Z, Miao T, Shi Q. Recent advances in fluorescence sensors based on DNA-MOF hybrids. *Luminescence*. 2020;35(4):440-6.
24. Freund R, Zaremba O, Arnauts G, Ameloot R, Skorupskii G, Dinca M, et al. The current status of MOF and COF applications. *Angewandte Chemie International Edition*. 2021;60(45):23975-4001.
25. Liu C, Wang J, Wan J, Yu C. MOF-on-MOF hybrids:

- Synthesis and applications. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021;432:213743.
26. Wang Q, Astruc D. State of the art and prospects in metal-organic framework (MOF)-based and MOF-derived nanocatalysis. *Chemical Reviews*. 2019;120(2):1438-511.
27. Shin YH, Gutierrez Wing MT, Choi JW. Recent progress in portable fluorescence sensors. *Journal of The Electrochemical Society*. 2021;168(1):017502.
28. Liu Ys, Xue R, Yan B. Development and prospects of covalent organic framework-based ratiometric fluorescent sensors. *Coordination Chemistry Reviews*. 2025;523:216280.
29. Ali R, Alattar A, Albalawi AS, Alkhamali A, Hakami OA, Alharthi HH, et al. Developing a switch "OFF-ON" fluorescent probe for detection of melamine based on doubly-protected red emissive copper nanoclusters mediated by Hg<sup>2+</sup> ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2025;326:125286.
30. Wu Z, Wang J, Cheng X, Tang Y, Xia L, Niu X, et al. A novel fluorescent sensor for highly sensitive detection of ascorbic acid in food based on inhibiting phosphatase-like activity of Zr-based MOF. *Food Chemistry*. 2025:142837.
31. Yu Y, Hong D, Zhu Z, Jiang Y. Development of a MOF-based dual-channel levofloxacin probe and its application in the detection of food and beverage. *Food Chemistry*. 2025;465:142110.
32. Xu X, Wang J, Jing B, Sun C, Li W, Chang Z. Highly selective and visual detection of vanillin based on fluorescence Cd-MOF sensor in milk powders. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2025;324:124958.
33. Cheng W, Tang X, Zhang Y, Wu D, Yang W. Applications of metal-organic framework (MOF)-based sensors for food safety: Enhancing mechanisms and recent advances. *Trends in Food Science & Technology*. 2021;112:268-82.
34. Yang L, Song Y, Wang L. Multi-emission metal-organic framework composites for multicomponent ratiometric fluorescence sensing: recent developments and future challenges. *Journal of Materials Chemistry B*. 2020;8(16):3292-315.
35. Wu T, Gao Xj, Ge F, Zheng Hg. Metal-organic frameworks (MOFs) as fluorescence sensors: principles, development and prospects. *CrystEngComm*. 2022;24(45):7881-901.
36. Lakshmi PR, Nanjan P, Kannan S, Shanmugaraju S. Recent advances in luminescent metal-organic frameworks (LMOFs) based fluorescent sensors for antibiotics. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021;435:213793.
37. El Bindary MA, Shahat A, El Deen IM, El Afify MA, Hassan N. Synthesis of novel fluorescent sensor based on a modified amino Al-MOF for rapid, sensitive, and selective detection of arsenic in aqueous solution. *Applied Organometallic Chemistry*. 2023;37(6):e7102.
38. Abu Melha S. Functionalized amino Al-MOF as a novel fluorescence chemosensor for determination of Pb<sup>2+</sup> in aqueous solution. *Applied Organometallic Chemistry*. 2023;37(11):e7257.
39. Li C, Zhu L, Yang W, He X, Zhao S, Zhang X, et al. Amino-functionalized Al-MOF for fluorescent detection of tetracyclines in milk. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2019;67(4):1277-83.
40. Evangelou D, Pournara A, Tziassiou C, Andreou E, Armatas GS, Manos MJ. Robust Al<sup>3+</sup> MOF with

- selective As (V) sorption and efficient luminescence sensing properties toward Cr (VI). *Inorganic Chemistry*. 2022;61(4):2017-30.
41. Alaysuy O, Alorabi AQ, Aljohani MM, Alluhaybi AA, Snari RM, Bedowr NS, et al. Aluminum MOF-based sensor for simultaneous colorimetric and fluorometric detection of Co<sup>2+</sup> in electroplating wastewater samples and recovery of Pd<sup>2+</sup> ions from electronic wastes. *Journal of Water Process Engineering*. 2024;59:104993.
42. Zhou S, Apostolopoulou Kalkavoura V, Tavares da Costa MV, Bergstrom L, Stromme M, Xu C. Elastic aerogels of cellulose nanofibers@ metal-organic frameworks for thermal insulation and fire retardancy. *Nano-Micro Letters*. 2020;12:1-13.
43. Jagirani MS, Zhou W, Nazir A, Akram MY, Huo P, Yan Y. A recent advancement in food quality assessment: Using MOF-based sensors: Challenges and future aspects. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2025;55(3):581-602.
44. Li L, Zou J, Han Y, Liao Z, Lu P, Nezamzadeh Ejhieh A, et al. Recent advances in Al (iii)/In (iii)-based MOFs for the detection of pollutants. *New Journal of Chemistry*. 2022;46(41):19577-92.
45. Alizadeh Sani M, Jahed Khaniki G, Ehsani A, Shariatifar N, Dehghani MH, Hashemi M, et al. Metal-organic framework fluorescence sensors for rapid and accurate detection of melamine in milk powder. *Biosensors*. 2023;13(1):94.
46. Yue X, Li Y, Xu S, Li J, Li M, Jiang L, et al. A portable smartphone-assisted ratiometric fluorescence sensor for intelligent and visual detection of malachite green. *Food Chemistry*. 2022;371:131164.
47. Sohrabi H, Salahshour Sani P, Zolfaghari R, Majidi MR, Yoon Y, Khataee A. MOF-based mycotoxin nanosensors for food quality and safety assessment through electrochemical and optical methods. *Molecules*. 2022;27(21):7511.
48. Amalraj A, Narayanan M, Perumal P. Highly efficient peroxidase-like activity of a metal-oxide-incorporated CeO<sub>2</sub>-MIL (Fe) metal-organic framework and its application in the colorimetric detection of melamine and mercury ions via induced hydrogen and covalent bonds. *Analyst*. 2022;147(14):3234-47.
49. Amalraj A, Perumal P. Dual fluorometric biosensor based on a nanoceria encapsulated metal organic framework and a signal amplification strategy of a hybridization chain reaction for the detection of melamine and Pb<sup>2+</sup> ions in food samples. *New Journal of Chemistry*. 2022;46(27):12952-67.
50. Yang Z, Ma C, Gu J, Wu Y, Zhu C, Li L, et al. Detection of melamine by using carboxyl-functionalized Ag-COF as a novel SERS substrate. *Food Chemistry*. 2023;401:134078.
51. Mu WY, Huang PZ, Chen Q, Wang W. Determination of melamine and melamine-Cu (II) complexes in milk using a DNA-Ag hydrocolloid as the sensor. *Food Chemistry*. 2020;311:125889.
52. An J, Li L, Ding Y, Hu W, Duan D, Lu H, et al. A novel molecularly imprinted electrochemical sensor based on Prussian blue analogue generated by iron metal organic frameworks for highly sensitive detection of melamine. *Electrochimica Acta*. 2019;326:134946.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Design and application of structured fluorometric sensor for melamine detection in milk powder

Mahmood Alizadeh Sani<sup>1</sup>, Arezou Khezerlou<sup>2</sup>, Mohammad Rezvani-Ghalhari<sup>3</sup>, Gholamreza Jahed-Khaniki<sup>3,\*</sup>

1- Department of Food Science and Technology, School of Nutritional Sciences and Dietetics, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2- Nutrition Research Center, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran

3- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 9 September 2025

**Revised:** 1 December 2025

**Accepted:** 6 December 2025

**Published:** 14 December 2025

**Keywords:** Sensor, Metal-Organic framework, Melamine, Fluorescence, Milk powder

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Melamine is a chemical compound commonly used as an adulterant in food products. In this study, a fluorescence-based sensor utilizing an aluminum metal-organic framework (Al-MOF) was developed for the detection of melamine in milk powder.

**Materials and Methods:** In this study, Al-MOF was employed as a sensing material due to its high fluorescence properties and strong ability to adsorb melamine. Using fluorescence techniques, the sensitivity and selectivity of the sensor towards melamine were evaluated over a concentration range of 0 to 400 nanomolar (nM).

**Results:** The melamine concentration was determined based on the reduction in the fluorescence intensity of the Al-MOF. The effects of different parameters such as pH, reaction time, and concentration, on the performance of the designed sensor were evaluated. Under optimized conditions (pH = 9, reaction time < 1 min, and Al-MOF concentration of 30 mg/L), a good linear relationship ( $R^2 = 0.99$ ) was observed between fluorescence intensity and melamine concentration in the range of 0–400 nM, with a detection limit of 38.5 ppb. However, the limit of detection (LOD) for HPLC method was approximately 90 ppb, indicating that the designed sensor has higher sensitivity (about 2.3 times). The sensor also exhibited good selectivity for melamine. The recovery percentage and relative standard deviation (RSD) were found to be 97-103% and 1.2-2.8%, respectively.

**Conclusion:** This sensor can serve as an effective tool for quality control in dairy products due to its simplicity and rapid detection capabilities.

**\*Corresponding Author:**

ghjahedkh@yahoo.com

Please cite this article as: Alizadeh Sani M, Khezerlou A, Rezvani-Ghalhari M, Jahed-Khaniki Gh. Design and application of structured fluorometric sensor for melamine detection in milk powder. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2025;18(3):599-614.

