

电纺纳米纤维在食品分析中的应用

褚兰玲¹, 王羽², 邓剑军³, 康学军^{1,2*}

(1. 东南大学公共卫生学院, 东南大学苏州研究院苏州环境与生物安全重点实验室, 苏州 215123;

2. 东南大学学习科学研究中心, 儿童发展与学习科学教育部重点实验室, 南京 210096;

3. 苏州东奇生物科技有限公司, 苏州 215123)

摘要: 电纺纳米纤维因具有快速的吸/脱附特性和较高的吸/脱附效率等独特优势, 近年来被广泛用于食品分析检测。本文简述了纳米纤维特性及静电纺丝技术, 重点综述了电纺纳米纤维在食品分析检测中的应用, 其中着重对聚苯乙烯(PS)、尼龙6等单组份电纺纳米纤维以及聚冠醚/聚苯乙烯(PCE-PS)等混合组份纳米纤维在食品分析中的应用进展做了阐述, 同时对其他一些纳米材料如纳米晶簇、碳纳米管、石墨烯、磁性纳米粒子、纳米金属氧化物、量子点在食品分析检测中的某些最新研究成果和应用做了简要介绍; 此外还展示了一些纳米纤维固相萃取器件和装置, 并对其做了简要说明; 最后对电纺纳米纤维在食品分析检测中的应用作了总结和展望。

关键词: 静电纺丝; 纳米纤维; 食品; 分析检测

Application of electrospinning nanofibers in food analysis

CHU Lan-Ling¹, WANG Yu², DENG Jian-Jun³, KANG Xue-Jun^{1,2*}

(1. Laboratory of Environment and Biosafety Research Institute of Southeast University in Suzhou, School of Public Health of Southeast University, Suzhou 215123, China; 2. Key Laboratory of Child Development and Learning Science

(Ministry of Education), Research Center for Learning Science, Southeast University, Nanjing 210096, China;

3. Suzhou Dong-Qi Biological Technology Co., LTD, Suzhou 215123, China)

ABSTRACT: Electrospinning nanofibers have been used for food analysis and determination in recent years because of their unique advantages, such as high efficiency and fast speed of absorption/desorption. In this paper, nanofiber properties and electrospinning technology are sketched. The application of electrospinning nanofibers on food analysis has been elaborately summarized, especially one-component electrospinning nanofibers, mainly including polystyrene (PS) and nylon 6, and hybrid components electrospinning nanofibers, mainly including polymeric crown ethers/polystyrene (PCE-PS). Some new study results of other nanomaterials, mainly including nanocrystalline clusters, carbon nanotubes, grapheme, magnetic nanoparticles, nanoscale metal oxides, quantum dot, on food analysis are briefly introduced. Additionally, the novel packed-fiber solid-phase extraction devices and apparatus have been also presented and briefly described. At last, the application of the electrospinning nanofibers on food analysis was summarized and forecasted.

KEY WORDS: electrospinning; nanofiber; food; analysis and detection

基金项目: 国家自然科学基金项目(81172720, 21307086)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (81172720, 21307086)

*通讯作者: 康学军, 博士, 教授, 主要研究方向为纳米材料在生物样品分析中的应用。E-mail: xjkang64@163.com

*Corresponding author: KANG Xue-Jun, Doctor, Professor, Southeast University, No.2, Sipailou Road, Xuanwu District, Nanjing 210096, China. E-mail: xjkang64@163.com

1 引言

近年来, 食品安全问题层出不穷, 正受到人们前所未有的关注。食品中非法添加剂、农药、兽药、抗生素、致癌毒素等有害物质严重威胁人类的身体健康, 对其含量进行快速准确分析对食品安全具有重要意义。食品安全检测往往具有待测样品量大、时效性强的特点。并且往往待测目标物浓度低且波动范围大、样品基质复杂、干扰物质多。因此降低食品基质的干扰, 提高待测试样中目标物的浓度, 是发展选择性好、准确度高的食品安全检测新技术的关键。固相萃取技术是近年来发展较快的样品前处理技术, 已出现多种新型固相萃取(solid-phase extraction, SPE)的新方法, 包括固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)、搅拌棒吸附萃取(stir-bar sorptive extraction, SBSE)、基质固相分散萃取(matrix solid-phase dispersion, MSPD)、分子印迹固相萃取(molecularly imprinted solid-phase extraction, MISPE)、免疫亲和固相萃取(immunoaffinity-based solid-phase extraction, IASPE)、整体柱固相萃取(monolithic solid-phase extraction, monolithic SPE)、碳纳米管固相萃取(carbon nanotube solid-phase extraction, CNT-SPE)等^[1]。但是目前还没有一种前处理技术可以一次性地同时提取净化食品中的所有有毒有害物质, 因此发展高选择、高效的吸附剂, 拓宽样品的应用范围是固相萃取技术研究的重要方向。

近年来, 纳米技术的飞速发展极大地促进了以材料学为基础的相关学科的发展, 其中电纺纳米纤维技术即是一个典型例子, 涉及的领域从早期的过滤等少数几个方向扩展到生物医药、组织工程、高效催化、光电器件、航天器材等多个部门和学科。我国学者率先将其应用于复杂样品的固相萃取, 用电纺纳米纤维为吸附剂制备固相萃取器件, 将其用于样品中微量和痕量组分的提取和富集, 称之为基于纤维的固相萃取(packed-fiber solid-phase extraction, PFSPE)^[2]。该技术具有提取效率高、操作简便、绿色环保的特点, 集分离、提取、富集功能于一体, 本文对 PFSPE 技术在食品分析中的应用做一介绍。

2 纳米纤维及静电纺丝技术

纳米纤维的定义既包括纤维直径为纳米级的超细纤维, 也包括在纤维内部外部表面进行以纳米尺

寸控制的精密构造设计从而赋予新功能的纤维。纳米纤维是一种具有高比表面积的材料, 近年来许多制备纳米纤维的方法被陆续发展起来, 如拉伸^[3]、模板聚合^[4,5]、相分离^[6]、自组织^[7,8]和静电纺丝^[9,10]等。其中, 静电纺丝技术是制备纳米纤维最重要的方法之一。该法最先由美国 Fomhals 提出, 并于 1934 年申请了第一项专利。制备过程示意如图 1。将注射器中聚合物溶液或熔体置于几千至几万伏的高压静电场下, 注射器针尖上的液滴克服表面张力而产生带电喷射流溶液或熔体, 在喷射过程中干燥、固化, 最终落在接收装置上形成纤维毡或其他形状的纤维结构物, 纤维直径一般为数十到数百纳米, 见图 2。在图 2 中, D 展示了纳米纤维的外观, C 是纤维电镜扫描图, A 是表面有孔的纤维, B 为 A 的放大图。

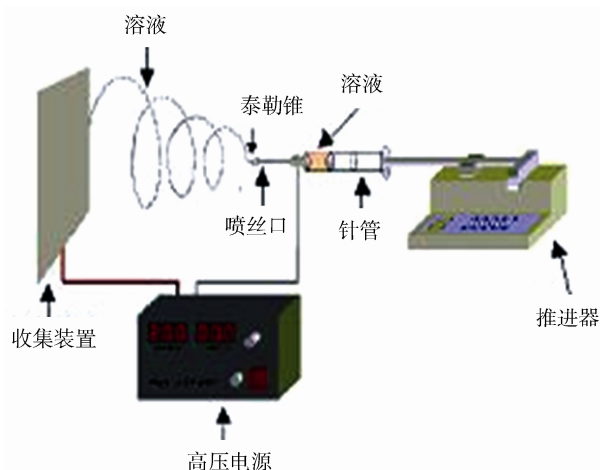


图 1 静电纺丝装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrospinning device

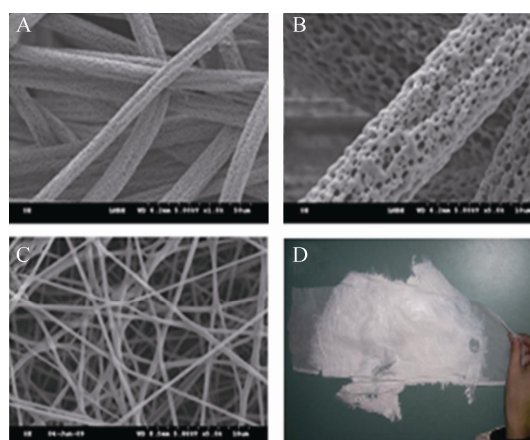


图 2 纳米纤维形貌

Fig. 2 Nanofibers morphology

纳米纤维其独特的表面特性以及材料制备工艺的可控性和原材料的多样性,使其在分离提取领域有巨大的应用前景。纳米纤维可以制成毡、膜、绳、线等形状,也可以填装成固相萃取柱,其柱床体积显著小于常规吸附材料填充柱。并且吸/脱附动力学速度数倍于现有吸附材料^[11]。因此用于分离提取时溶剂消耗、能耗都大大降低,有利于环境保护和操作者健康。

3 电纺纳米纤维在食品分析中的应用

可用于静电纺丝的聚合物种类繁多,可以是合成高分子,也可以是天然高分子,甚至是来自天然细胞外基质的蛋白质和多糖(如胶原和透明质酸)。亲水性的聚合物可以通过溶于水、强酸或强极性有机溶剂来实现静电纺丝,而疏水性聚合物纤维的静电纺丝制备则主要通过选择合适的有机溶剂来实现。纺丝液组成改变以及纤维纺成后的表面修饰使得纳米纤维的形态、结晶性、链段取向、孔结构、孔隙率、极性、等性质都有着极大不同,对目标检测物的吸附、富集、脱附等性质也不同。纳米纤维表面众多吸附活性中心的存在使其可能吸附周围目标物,为其作为萃取介质提供了基础;与现有萃取材料相比,与目标分子相互作用的位点明显增加,使得提取富集效率显著提高^[12]。以下就电纺纳米纤维和经表面修饰的纳米纤维在食品分析中的应用进展作一概述。

3.1 聚苯乙烯为基质的纳米纤维在食品分析中的应用

最早出现的 PFSPE 采用的是单组分的聚苯乙烯(polystyrene, PS)纳米纤维为固相介质。无定形的 PS 是一种透明无色的聚合物,是应用最广泛的塑料之一。但 PS 也是一种刚而脆的硬质材料,将 PS 纤维化,是提高其柔韧性的法之一。采用静电纺丝制备的 PS 纳米纤维或亚微米纤维具有更好地提高韧性的效果。均匀的 PS 纳米纤维构成的纤维膜的水接触角为 140°~150°,具有超疏水性^[13]。PS 纳米纤维极性较弱的特性使其对于大多数极性较低的分子有较强的吸附能力。

食品中维生素的分析检测一直存在吸附富集难、基质干扰大、检测灵敏度低等问题。2009 年 Fang 等^[14]采用了基于 PS 纳米纤维的 PFSPE 对维生素功能饮料中的维生素 B₁₂ 进行了提取富集和分析检测,检出

限为 5 ng/mL。刘智永等^[15]选择修饰有羧基的聚苯乙烯(苯乙烯和甲基丙烯酸单体共聚物)纳米纤维 PS-COOH,并且添加硫酸钠到样品溶液中实现了几种脂溶性维生素,包括维生素 A 醋酸酯、维生素 D₃、维生素 E 醋酸酯、维生素 K₃ 的萃取富集,从而建立了强化奶粉和维生素药片中脂溶性维生素的检测方法。文章指出与已有的液-液和液-固萃取方法相比,新方法具有几个优点:(1)可同时分离和富集多种目标分子,有利于多指标同时检测的分析方法的建立。(2)提取操作简单,不需要贵重仪器,使用化学试剂少,对环境污染小。(3)不需要旋转蒸发或氮吹等浓缩步骤,对于维生素这类光和热不稳定物质的前处理尤其重要。2010 年, Liu 等^[16]采用相似的固相萃取法对血浆中的维生素 A 和 α -生育酚进行了检测,检出限分别是 0.01 μ g/mL 和 0.3 μ g/mL。

食品中农兽药残留的分析检测一直存在操作复杂、耗时过长、成本较高、难以富集、灵敏度低等问题。2009 年姚志云等^[17]将 PS 电纺纳米纤维用于萃取分离拟除虫菊酯类农药。实验发现,电纺纳米纤维对甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯、氯菊酯和联苯菊酯农药有较好的吸附能力。郑春慧^[18]以 PS 电纺纳米纤维为固相萃取介质填装固相萃取小柱,对白菜中的 5 种有机磷农药富集净化,用高效液相色谱-紫外检测器进行分析,检出限为 0.02~0.1 mg/kg。该方法操作简单、检测成本较低,可用于蔬菜中有机磷农药的分析检测。2010 年郑春慧等^[19]以 PS 电纺纳米纤维作固相萃取材料,对茶叶样品中的拟除虫菊酯农药进行分离富集,用气相色谱-电子捕获器进行检测,方法回收率较高,重复性较好,并且对于茶叶中色素等水溶性物质的去除比 C₁₈ 固相萃取小柱有更好的效果。郑胜兰等^[20]将 PS 电纺纳米纤维固相萃取柱技术应用于氯霉素检测的前处理,建立牛奶中氯霉素检测的快速前处理方法。与 C₁₈ 固相萃取柱相比,该方法操作简便,效率高,且精密度高,回收率好,是一种可靠并且相对高效环保的方法,可应用于牛奶中氯霉素的检测。2013 年 Sun 等^[21]利用 PS 电纺纳米纤维作为固相微萃取的吸附剂直接萃取猪肉匀浆液中的苯并咪唑类药物,用高效液相色谱-紫外检测器(HPLC-UV)进行分析检测,同时检测洗脱剂。在最优条件下,药物的检出范围是 20~1000 ng/mL,回收率在 95.4%~101.2%之间。Hu 等^[22]采用电纺 PS 纳米纤维固相萃取技术与高效液相色谱-质

谱联用检测技术相结合的方法, 对牛奶样品中的三种雌激素(己烯雌酚、己烷雌酚和双烯雌酚)进行分析检测, 并对 69 份牛奶样品中的三种雌激素进行了分析检测, 结果表明, 该方法操作过程简单, 成本低廉, 检测结果灵敏度高, 在乳制品的质量控制方面有着较好的应用前景。

食品生产用水及食品原料生存的水环境的分析检测是保证食品质量安全的重要环节。近年来, 对食品原料水环境污染物的检测越来越受到关注。孙静等^[23,24]系统研究了 PS 电纺纳米纤维对水中苯系物有机污染物的吸附性能。结果显示, PS 电纺纳米纤维对苯、对氯苯、硝基苯的平衡吸附容量分别为 9.82、5.57、4.4 mg/g。实验表明, PS 电纺纳米纤维能够较好地吸附苯类物质, 并能多次重复利用, 对水中较低浓度的苯类物质吸附是一种比较合适的吸附材料。刘静等^[25]采用 PS 电纺纳米纤维固相萃取方法, 对海水中狄氏剂与 7 种多氯联苯进行分离富集和净化提取, 建立了海水中狄氏剂与 7 种多氯联苯的纳米纤维固相萃取-气相色谱测定方法。该方法有效减少了基体中其他成分对目标物的干扰, 减少了有机溶剂使用量, 并且该方法检出限低, 回收率高, 重现性较好, 适用于海水中狄氏剂与 7 种多氯联苯的分析检测。

PS 纳米纤维在食品违禁添加物检测中的应用也有报道, 黄亮等^[26]建立了以 PS 电纺纳米纤维作为固相微萃取载体富集辣椒粉中苏丹红 II、线性扫描极谱测定的新方法。周小玲等^[27]采用 PS 电纺纳米纤维作为固相萃取介质富集食品样品中的增塑剂邻苯二甲酸酯(PAEs), 建立了纳米纤维固相萃取-气相色谱法检测饼干样品中 4 种 PAEs 的分析方法。

3.2 尼龙 6 为基质的纳米纤维在食品分析中的应用

除 PS 电纺纳米纤维适用于食品分析检测外, 以静电纺丝法制备的尼龙 6 纳米纤维膜在食品分析检测中也取得较好效果。尼龙 6 是一种优良的环境友好型高分子, 用静电纺丝法制备的尼龙 6 纳米纤维膜, 在湿态下具有较好的机械强度, 膜本身拥有极高的孔隙度, 且纤维直径小、比表面积大、孔隙率高、力学性能好, 在防护、过滤、复合材料基体等方面具有良好的应用前景^[28]。将纳米纤维膜作为固相膜萃取介质, 即可增大截面积, 有效加快传质速度, 从而可处理较大体积样品, 提高富集倍数, 分析效能将显著

提高。

2010 年, 殷雪琰等^[29]以静电纺丝法制备尼龙 6 纳米纤维膜, 结合固相萃取技术-液相色谱法检测环境水样中的 6 种邻苯二甲酸酯类环境雌激素。此方法与 C₁₈ 柱固相萃取法的回收率与精密度相当, 检出情况及测定值一致; 较之国标法(HJ/T 72-2001)回收率高、检出限低, 可简便、快速地萃取目标物, 且有机溶剂的用量极大减少, 对环境水样中目标化合物的检出显著优于国标法。吴淑燕等^[30]也采用尼龙 6 电纺纳米纤维膜, 结合固相膜萃取-高效液相色谱法测定了矿泉水中的双酚 A; 将该方法应用于 6 种不同品牌的矿泉水中双酚 A 的分析测定, 在 1.0 μg/L 加标水平下, 测得回收率为 95.0%, 测得浓度低于 0.30 μg/L。与已有的固相萃取方法相比, 该方法高效环保, 表明尼龙 6 纳米纤维膜在食品分析检测中是极具潜力的萃取介质。2013 年, 曹阳等^[31]建立了尼龙 6 纳米纤维膜萃取净化、液相色谱-紫外法(HPLC-UV)检测食用油样品中 5 种邻苯二甲酸酯的方法。在最优化条件下, 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)和邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)的检出限分别为 0.020、0.030、0.080、0.100、0.150 ng/mL, 相对标准偏差为 5.3%~7.0%, 回收率为 85.9%~101.0%。将该方法应用于实际样品的检测, 只需要 2.5 mg 尼龙 6 纳米纤维膜即可完成对样品中邻苯二甲酸酯的富集萃取, 该方法的精密度与回收率与相关文献方法相当, 而检出限更低。

3.3 混纺纳米纤维在食品分析中的应用

传统静电纺丝制备纳米纤维, 都是针对单一聚合物的, 但近几年来, 越来越多的聚合物混合物被用于静电纺丝, 得到的纤维称为多组分聚合物纳米纤维, 代表了一类新的纳米材料。与单组分体系相比, 多组分纳米纤维具有一些明显的优越性。多组分纳米纤维综合了各个组分的性能, 可弥补单一组分在化学或结构上与目标物不匹配的不足, 并通过调节各组分的组成和比例, 来控制纤维的力学强度、生物相容性、亲/疏水性和吸/脱附性能等。因此, 多组分纳米纤维及其在食品分析检测中的应用得到广泛关注和研究。

郑胜兰等^[32]纺制了聚冠醚/聚苯乙烯(PCE-PS)混纺纳米纤维, 通过增加材料中的极性吸附位点, 改善

纳米纤维对中等极性和极性较大目标物的提取,将混纺纳米纤维应用于6种瘦肉精类药物(PEAs)残留检测的样品前处理,建立了猪肉中PEAs残留的混纺纳米纤维固相萃取-UPLC-MS/MS检测方法。该方法在检测限、回收率等方面可以达到现有方法的要求,并且较大幅度地节省了前处理时间和有机试剂用量,可靠并且相对高效环保,可用于实际样品的检测。

Ma等^[33]将聚砜(PSU)纳米纤维用聚甲基丙烯酸(PMAA)进行化学修饰,得到PMAA修饰的PSU纳米纤维,纤维表面带有大量羧基。这种纤维在一定条件下可用于处理含有有机染料和蛋白质等污染物的水质。有研究^[34]以静电纺丝法制备的尼龙6纳米纤维膜为模板材料,通过原位吸附聚合制备聚吡咯/尼龙6纳米纤维膜,可以形成较好的复合纳米纤维,该复合纤维呈皮芯结构,聚吡咯主要集中在皮层。此研究可为食品分析检测的固相萃取提供新材料,实现对不同极性目标物质的萃取和分离。靳高岭等^[35]采用共混海岛纺丝法制备聚酰胺6/低密度聚乙烯/聚乙烯接枝马来酸酐(PA6/LDPE/PE-g-MAH)共混纤维,溶解剥离出LDPE基体相,可制备出尼龙6纳米纤维,该纳米纤维的直径减小、比表面积增大、结晶度增高、力学性能变好,可用于食品分析中目标物的萃取分离。

3.4 其他一些纳米材料在食品分析中的应用

当纳米材料的尺寸减小到一定程度,也会产生许多独特性质。为了提高食品分析检测的准确度、灵敏度和速度,将纳米材料应用到食品的分析中,完善并开发出便捷的检测方法,为食品安全提供技术支持。以下简要概述纳米晶簇、碳纳米管、石墨烯、磁性纳米粒子、纳米金属氧化物、量子点等纳米材料在食品分析检测中的某些较新研究成果和应用。这些纳米材料都与纳米纤维有着异曲同工之处,对食品的分析检测有较好的实用性和参考价值,为纳米纤维在食品分析检测中的应用提供了新的思路和方法。

受纳米纤维在食品分子检测中作用的启示,2013年Tian等^[36]将聚-3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)纳米晶簇装填在萃取柱中,用于蜂蜜中磺胺类药物的富集、检测,其检测限较低,并较大地节省时间和试剂用量。碳纳米管对食品中的有害污染物具有较强的吸附能力,Zhao等^[37]用多壁碳纳米管代替反相分散固相萃取材料*N*-丙基乙二胺,测定蔬菜和水果中毒死蜱、邻苯基苯酚等30种有代表性的农药残留量,显示出

良好的吸附效果;Oliveira等^[38]将漆酶通过与多壁碳纳米管和石蜡混合固定在碳糊电极表面,制备了用于检测抗蚜威的生物传感器,实用性较强。石墨烯具有良好的比表面积等性质,Guan等^[39]采用经氨基修饰的石墨烯,可有效清除油料作物中的脂肪酸及其他干扰物;Liu等^[40]通过一步电沉积法制备石墨烯/碳纳米管/壳聚糖复合膜,对有机磷农药具有特异性吸附能力,可以实现有机磷农药的无酶检测。磁性纳米粒子具有良好的预分离和富集浓缩特性,张恒等^[41]将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Si-C}_8/\text{C}_{18}$ 复合磁性纳米材料应用于豆芽中氯霉素残留的测定,其所具有的表面富集功能在食品分析的净化富集中展现出广阔的应用价值;Sara-vanan等^[42]采用一种天然聚合物修饰磁性氧化铁纳米粒子,可有效去除多种金属离子。近年来,纳米金属氧化物和金纳米粒子在食品有害污染物的吸附分析中也备受关注;Aboufazel等^[43]制备出了功能性介孔二氧化硅纳米粒子,用于食品中痕量铅离子的选择性分离和测定,有效解决了火焰原子吸收光谱中食品重金属铅不能检出的问题;Barman等^[44]通过番茄提取物合成金纳米粒子,用于甲基对硫磷的快速检测;Fan等^[45]利用金纳米粒子开发了一种灵敏快速的电化学阻抗法用于检测啉虫咪,可实现在线检测。量子点因其具有选择性好、灵敏度高及背景干扰小等特性,为食品分析提供了强大的技术支持;王仕兴等^[46]报道了一种基于PVP/CdS量子点修饰的酶生物传感器,用于食品中有机磷农药的检测,表现出了较高的灵敏度和特异性;Meng等^[47]通过乙酰胆碱和量子点构建组装成传感器,适用于食品中有机磷农药的现场快速检测;Zhou等^[48]开发了一种基于Mn-ZnS量子点的新型发光传感系统,为食品中苏丹红的在线检测提供了便捷和选择性高的方法。

4 纳米纤维固相萃取器件和装置

在食品的分析检测中,用电纺纳米纤维作为吸附剂进行固相萃取,用量少,通常只需要数毫克,装柱不需要基板,简便易行,富集洗脱容易。随着对纳米纤维在食品分析中研究的深入,相应的萃取器件和装置越来越便捷、省力,对样品的处理也可逐渐实现批量化操作。

在纳米纤维固相萃取器件和装置中,锥形柱是较早出现的,如图3中A^[49]所示,将纳米纤维填装于

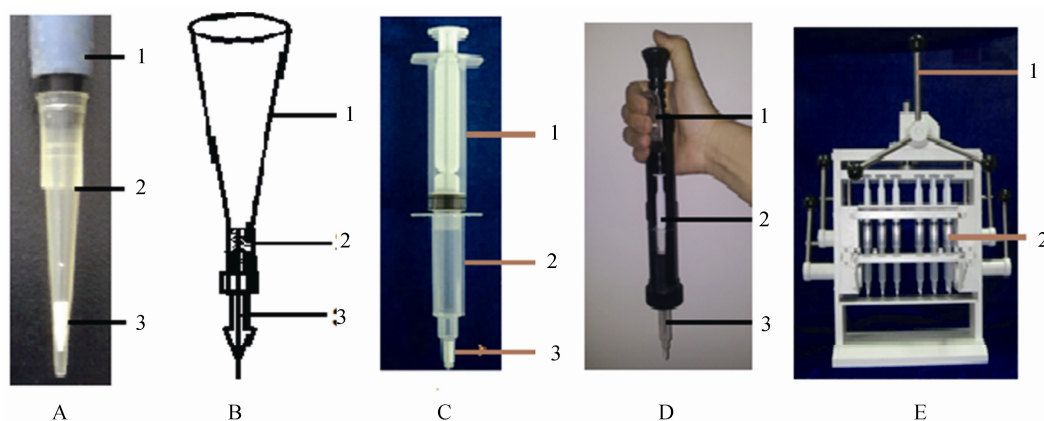


图 3 新型的纳米纤维固相萃取器件和装置

Fig. 3 Novel packed-fiber solid-phase extraction devices and apparatus
A)锥形柱、B)可拆装柱、C)圆柱形柱、D)手持式固相萃取器、E)阵列式固相萃取仪

锥形柱的下端 3, 样品液装入 2 中, 根据提取条件可选择使用加压装置 1, 样液经纳米纤维吸附后由圆锥柱的最下端锥口流出。圆柱形通常有图 3 中 B^[49]和 C^[49]所示的两种形状, 在 B 中, 将纳米纤维装进器件中间的柱子 2 里, 样品液从锥形容器 1 中加入, 目标物经纳米纤维吸附富集后, 样液从下端 3 流出, 为提高过样速度也可连接上加压器件(如注射器等); 在 C 中, 可以在 1 和 2 之间进行拆装, 使用时将纳米纤维装入萃取装置的最下端 3, 样品液加入装置中间的萃取柱 2 中, 根据需要可用上端的注射器件 1 进行加压。为萃取操作更省力、便捷, 出现了图 3 中 D^[50]所示的手持式固相萃取器, 纳米纤维装填于下端 3, 样液放于可装卸的内置注射器 2 中, 装置其上端有卡扣 1, 可通过控制注射器所加压力大小来达到控制溶液过柱速度的目的。而图 3 中 E^[50]所示的为阵列式固相萃取仪, 每一个萃取器件 2 由图 3 中的 C 组成, 可通过上端的调压手柄 1 进行加压, 从而实现批量化固相萃取操作。

5 展 望

采用静电纺丝制备高分子纳米纤维, 可以方便地改变纤维的组成和形貌, 容易制成对目标分子、离子选择性吸附的高效吸附剂。用纳米纤维可制成柱、膜等形状样品前处理器件。纳米纤维固相萃取方法集样品分离、净化、富集、浓缩等多步操作于一体, 解决了常规样品前处理方法中提取回收率低、净化效果差的缺点, 不仅提高了检测灵敏度、减少了基质干扰,

而且提取过程简便、快速、环保, 在食品分析检测中有着巨大价值。

参考文献

- [1] 李广庆, 马国辉. 固相萃取技术在食品痕量残留和污染分析中的应用[J]. 色谱, 2011, 29(7): 606–612.
Li GQ, Ma GH. Application of solid phase extraction technique on the food trace amount residues and pollution analysis[J]. J Chromatogr, 2011, 29(7): 606–612.
- [2] Kang XJ, Pan C, Zhang YY, *et al.* Electrospun polymer nanofibers as the solid phase extraction sorbent for the determination of trazodone in human plasma[J]. Anal Chim Acta, 2007, 587: 75–81.
- [3] Ondarcuhu T, Joachim C. Drawing a single nanofibre over hundreds of microns[J]. Europhys Lett, 1998, 42(2): 215.
- [4] Feng L, Li S, Li Y, *et al.* Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial[J]. Adv Mater, 2002, 14(24): 1857–1860.
- [5] Martin C R. Membrane-based synthesis of nanomaterials[J]. Chem Materials, 1996, 8(8): 1739–1746.
- [6] Ma PX, Zhang R. Microtubular architecture of biodegradable polymer scaffolds[J]. J Biomed Mat Res, 2001, 56(4): 469–477.
- [7] Liu G, Ding J, Qiao L, *et al.* Polystyrene-block-poly(2-cinnamoyl ethyl methacrylate) Nanofibers-Preparation, Characterization, and Liquid Crystalline Properties[J]. Chem-A Eur J, 1999, 5(9): 2740–2749.
- [8] Whitesides GM, Grzybowski B. Self-assembly at all scales[J]. Science, 2002, 295(5564): 2418–2421.
- [9] Deitzel JM, Kleinmeyer JD, Hirvonen JK, *et al.* Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers[J]. Polymer, 2001, 42(19): 8163–8170.

- [10] Fong H, Reneker DH. Elastomeric nanofibers of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer[J]. J Polymer Sci Part B Polymer Physics, 1999, 37(24): 3488–3493.
- [11] An H, Shin C, Chase GG. Ion exchanger using electrospun polystyrene nanofibers[J]. J Membrane Sci, 2006, 283(1): 84–87.
- [12] 戚东进, 康学军, 张逸昀, 等. 采用纳米纤维富集与测定水样中的环境雌激素[J]. 中国科技论文在线, 2008, 3(4): 283–287.
- Qi DJ, Kang XJ, Zhang YY, *et al.* Enrichment and determination of environmental estrogen in water samples using nanofibers [J]. China Sci Technol Papers Online, 2008, 3(4): 283–287.
- [13] Zheng J, He A, Li J, *et al.* Studies on the controlled morphology and wettability of polystyrene surfaces by electrospinning or electrospraying[J]. Polymer, 2006, 47(20): 7095–7102.
- [14] Fang F, Kang XJ, Liu ZY, *et al.* Use of packed-fiber solid-phase extraction for sample clean-up and preconcentration of vitamin B₁₂ before determination[J]. Chin Chem Lett, 2009, 20(12): 1491–1494.
- [15] 刘智永, 孙静, 曲子健, 等. 基于纳米纤维的食品中脂溶性维生素富集与测定[C]. 2009年全国高分子学术论文报告会论文摘要集(上册), 2009.
- Liu ZY, Sun J, Qu ZJ, *et al.* Packed-fiber solid-phase extraction (PFSPE) for enrichment and determination of fat-soluble vitamins in food[C]. Paper Abstracts Set of National Polymer Academic Report in 2009 (I), 2009.
- [16] Liu Z, Kang X, Fang F. Solid phase extraction with electrospun nanofibers for determination of retinol and α -tocopherol in plasma[J]. Microchim Acta, 2010, 168(1–2): 59–64.
- [17] 姚志云, 杨立刚, 郑春慧, 等. 电纺纳米纤维固相萃取拟除虫菊酯的研究[J]. 化学通报, 2009, (9): 845–848.
- Yao ZY, Yang LG, Zheng CH, *et al.* Study of solid phase extraction with electrospun nanofibers for pyrethroid[J]. Chem Online, 2009, (9): 845–848.
- [18] 郑春慧, 杨立刚, 姚志云, 等. 白菜中有机磷农药的电纺纳米纤维固相萃取-高效液相色谱法测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(8): 926–930.
- Zheng CH, Yao ZY, Yang LG, *et al.* Solid phase extraction with electrospun nanofibers mass high performance liquid chromatography (HPLC) for determination of organophosphorus pesticides in cabbage [J]. J Instrum Anal, 2009, 28(8): 926–930.
- [19] 郑春慧, 孟范贵, 莫小荣, 等. 纳米纤维在分析菊酯类农药残留中的应用[J]. 分析试验室, 2010, (3): 80–84.
- Zheng CH, Meng FG, Mo XR, *et al.* Application of nanofibers on the analysis for pyrethroid pesticides residue[J]. Chin J Anal Lab, 2010, (3): 80–84.
- [20] 郑胜兰, 陈利琴, 曲子健, 等. 牛奶中氯霉素的纳米纤维固相萃取快速前处理方法[J]. 食品科学, 2012, 33(24): 180–184.
- Zheng SL, Chen LQ, Qu ZJ, *et al.* Rapid pretreatment of solid phase extraction with electrospun nanofibers for chloramphenicol in milk[J]. Food Sci, 2012, 33(24): 180–184.
- [21] Sun J, Wang Y, Zhou XL, *et al.* The Investigation of Electrospun Polymer Nanofibers as a Solid-Phase Extraction Sorbent for the Determination of Benzimidazoles in Pork[J]. Adv Mater Res, 2013, 662: 239–242.
- [22] Hu W, Kang X, Zhang C, *et al.* Packed-Fiber Solid-Phase Extraction Coupled with High Performance Liquid Chromatography minus Tandem Mass Spectrometry for Determination of Diethylstilbestrol, Hexestrol, and Dienestrol Residues in Milk Products (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.02.036>.
- [23] 孙静, 马玉琴, 康学军. 聚苯乙烯电纺纳米纤维对水中苯系物吸附性能的研究[J]. 第五届全国环境化学大会摘要集, 2009.
- Sun J, Ma YQ, Kang XJ. Study on polystyrene electrospinning nanofibers adsorption properties of benzenes in water [J]. Abstract Sets of The Fifth National Environmental Chemistry Conference, 2009.
- [24] 孙静, 马玉琴, 康学军. 聚苯乙烯电纺纳米纤维对水中苯系物的吸附性能[J]. 环境化学, 2010, (1): 105–108.
- Sun J, Ma YQ, Kang XJ. Adsorption properties of polystyrene electrospinning nanofibers for benzenes in water [J]. Environ Chem, 2010, (1): 105–108.
- [25] 刘静, 曾兴宇, 曲子健, 等. 纳米纤维固相萃取-气相色谱法分析海水中狄氏剂与多氯联苯[J]. 环境化学, 2013, 8: 025.
- Liu J, Zeng XY, Qu ZJ, *et al.* Packed-Fiber Solid-Phase Extraction Coupled with gas chromatography for analysis of dieldrin and polychlorinated biphenyls (PCBS) in seawater[J]. Environ Chem, 2013, 8: 025.
- [26] 黄亮, 杨立刚, 耿彬彬, 等. 纳米纤维在辣椒粉中苏丹红 II 测定中的应用[J]. 分析试验室, 2010, 11: 009.
- Huang L, Yang LG, Geng BB, *et al.* Application of nanofibers on the determination for Sudan red II in paprika[J]. Chin J Anal Lab, 2010, 11: 009.
- [27] 周小玲, 邓晓燕, 康学军. 纳米纤维固相萃取-气相色谱法检测食品中邻苯二甲酸酯[J]. 第六届全国环境化学大会暨环境科学仪器与分析仪器展览会摘要集, 2011.
- Zhou XL, Deng XY, Kang XJ. Packed-Fiber Solid-Phase Extraction Coupled with gas chromatography for determination of phthalates in food[J]. Abstract Sets of the Sixth National Environmental Chemistry Conference, 2011.
- [28] 夏艳杰. 尼龙 6/66 纳米纤维非织造物的结构与性能[D]. 苏州: 苏州大学, 2007.
- Xia YJ. The structure and properties of nylon 6/66 nanofibers nonwoven fabric[D]. Suzhou: Suzhou University, 2007.
- [29] 殷雪琰, 许茜, 王敏, 等. 尼龙 6 纳米纤维膜固相萃取

- HPLC 法检测环境水样中邻苯二甲酸酯[J]. 中国化学会第 27 届学术年会第 04 分会场摘要集, 2010.
- Yin XY, Xu Q, Wang M, *et al.* Solid-phase extraction- HPLC with nylon 6 nanofiber membrane for determination of phthalates in environmental water samples[J]. Abstract Sets of Chinese Chemical Society 27th Academic Annual Seminar, 2010.
- [30] 吴淑燕, 许茜, 陈天舒, 等. 尼龙 6 纳米纤维膜固相萃取-高效液相色谱法测定塑料瓶装矿泉水中双酚 A[J]. 分析化学, 2010, 38(4): 503-507.
- Wu SY, Xu Q, Chen TS, *et al.* Solid-phase extraction- HPLC with nylon 6 nanofiber membrane for determination of bisphenol A in mineral water of plastic bottles A[J]. Anal Chem, 2010, 38(4): 503-507.
- [31] 曹阳, 殷雪琰, 周方晴, 等. 尼龙 6 纳米纤维膜固相萃取-液相色谱法测定食用油中邻苯二甲酸酯[J]. 分析化学, 2013, 41(12): 1837-1843.
- Cao Y, Yin XY, Zhou FQ, *et al.* Solid-phase extraction- HPLC with nylon 6 nanofiber membrane for determination of phthalates in cooking oil[J]. Anal Chem, 2013, 41(12): 1837-1843.
- [32] 郑胜兰, 陈利琴, 曲斌, 等. 纳米纤维固相萃取应用于猪肉中瘦肉精类药物的检测[J]. 中国化学会第 28 届学术年会第 9 分会场摘要集, 2012.
- Zheng SL, Chen LQ, Qu B, *et al.* Packed-Fiber Solid-Phase Extraction for determination of clenbuterol drugs in pork[J]. Abstract Sets of Chinese Chemical Society 28th Academic Annual Seminar, 2012.
- [33] Ma Z, Kotaki M, Ramakrishna S. Surface modified nonwoven polysulphone (PSU) fiber mesh by electrospinning: a novel affinity membrane[J]. J Membrane Sci, 2006, 272(1): 179-187.
- [34] 曹阳, 许茜. 聚吡咯/尼龙 6 纳米纤维膜的制备及表征[J]. 中国化学会第 28 届学术年会第 4 分会场摘要集, 2012.
- Cao Y, Xu Q. Preparation and characterization of polypyrrole/nylon 6 nanofiber membrane[J]. Abstract Sets of Chinese Chemical Society 28th Academic Annual Seminar, 2012.
- [35] 靳高岭, 张秀芹, 王锐, 等. PA6/LDPE/PE—g-MAH 共混纳米纤维的制备及结构研究[J]. 合成纤维工业, 2013, 36(1): 1-5.
- Jin GL, Zhang XQ, Wang R, *et al.* Preparation and structure research of PA6/LDPE/PE—g-MAH hybrid components nanofibers[J]. China Synthetic Fiber Ind, 2013, 36(1): 1-5.
- [36] Tian T, Zheng S, Ye B, *et al.* Poly-3, 4-ethylenedioxythiophene nanoclusters for high effective solid phase extraction[J]. J Chromatogr A, 2013, 1275: 17-24.
- [37] Zhao P, Wang L, Zhou L, *et al.* Multi-walled carbon nanotubes as alternative reversed-dispersive solid phase extraction materials in pesticide multi-residue analysis with QuEChERS method[J]. J Chromatogr A, 2012, 1225: 17-25.
- [38] Oliveira TM, Fátima Barroso M, Morais S, *et al.* Biosensor based on multi-walled carbon nanotubes paste electrode modified with laccase for pirimicarb pesticide quantification[J]. Talanta, 2013, 106: 137-143.
- [39] Guan W, Li Z, Zhang H, *et al.* Amine modified graphene as reversed-dispersive solid phase extraction materials combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for pesticide multi-residue analysis in oil crops[J]. J Chromatogr A, 2013, 1286: 1-8.
- [40] Liu Y, Yang S, Niu W. Simple, rapid and green one-step strategy to synthesis of graphene/carbon nanotubes/chitosan hybrid as solid-phase extraction for square-wave voltammetric detection of methyl parathion[J]. Colloids Surf B: Biointerfaces, 2013, 108: 266-270.
- [41] 张恒, 阳承利, 吕敬章, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Si-C}_8/\text{C}_{18}$ 复合磁性纳米材料的制备及其在兽药净化中的应用[J]. 食品科学, 2012, 33(18): 108-112.
- Zhang H, Yang CL, Lv JZ, *et al.* Preparation of magnetic composite nanomaterials $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Si-C}_8/\text{C}_{18}$ and application in veterinary drug purification [J]. Food Sci, 2012, 33 (18) : 108-112.
- [42] Saravanan P, Vinod VTP, Sreedhar B, *et al.* Gum kondagogu modified magnetic nano-adsorbent: An efficient protocol for removal of various toxic metal ions[J]. Mater Sci Eng C, 2012, 32(3): 581-586.
- [43] Aboufazeli F, Lotfi Zadeh Zhad HR, Sadeghi O, *et al.* Novel ion imprinted polymer magnetic mesoporous silica nano-particles for selective separation and determination of lead ions in food samples[J]. Food Chem, 2013, 141(4): 3459-3465.
- [44] Barman G, Maiti S, Laha JK. Bio-fabrication of gold nanoparticles using aqueous extract of red tomato and its use as a colorimetric sensor[J]. Nanoscale Res Lett, 2013, 8(1): 1-9.
- [45] Fan L, Zhao G, Shi H, *et al.* A highly selective electrochemical impedance spectroscopy-based aptasensor for sensitive detection of acetamiprid[J]. Biosens and Bioelectron, 2013, 43: 12-18.
- [46] 王仕兴, 张晓红, 牛华, 等. 纳米材料应用食品农药残留检测研究进展[J]. 粮食与油脂, 2011, (3): 43-47.
- Wang SX, Zhang XH, Niu H, *et al.* Application of nanomaterials in detection of food pesticide residues[J]. J Cereals & Oils, 2011, (3): 43-47.
- [47] Meng X, Wei J, Ren X, *et al.* A simple and sensitive fluorescence biosensor for detection of organophosphorus pesticides using H_2O_2 -sensitive quantum dots/bi-enzyme[J]. Biosens Bioelectron, 2013, 47: 402-407.
- [48] Zhou M, Chen X, Xu Y, *et al.* Sensitive determination of Sudan dyes in foodstuffs by Mn-ZnS quantum dots[J]. Dyes and Pigments, 2013, 99(1): 120-126.

- [49] 曲子健, 康学军, 吴玮玮, 等. 新型纳米纤维固相萃取柱制备及其用于组织样品中柔红霉素测定研究[J]. 分析化学, 2011, 39(3): 312-316.

Qu ZJ, Kang XJ, Wu WW, *et al.* Preparation of new packed-fiber solid-phase extraction column and its application on the determination of daunorubicin in tissue samples[J]. Anal Chem, 2011, 39(3): 312-316.

- [50] 王羽, 康学军, 邓剑军, 等. 静电纺纳米纤维在功能食品关键技术中的应用[J]. 功能食品关键技术开发与应用研讨会论文集, 2013.

Wang Y, Kang XJ, Deng JJ, *et al.* Application of electrospinning nanofibers on functional food key technology[J]. Conference Proceedings of Key Technology Development and Application on Functional Food, 2013.

作者简介



褚兰玲, 博士研究生, 主要研究方向为食品检测技术。
E-mail: chu_lanling@126.com



康学军, 博士, 教授, 主要研究方向为纳米材料在生物样品分析中的应用。
E-mail: xjkang64@163.com

“食品病原微生物研究”专题征稿

食品安全一直是困扰各国的世界性公共卫生问题, 在众多食品安全相关项目中, 微生物及其产生的各类毒素引发的污染备受关注, 食源性病原微生物的危害一直是食品安全关注的焦点之一, 微生物污染造成的食源性疾病是世界食品安全中最突出的问题。常见的食源性病原体主要包括细菌、病毒、寄生虫等, 其中病原细菌如沙门菌、副溶血性弧菌、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、单核细胞增生性李斯特菌等, 病毒如诺瓦克病毒、肝炎病毒、轮状病毒等。食源性病原体的种类仍在增加, 对食品安全以及人类自身健康已经构成了不容忽视的威胁。

鉴于此, 本刊特别策划了“食品病原微生物研究”专题, 由扬州大学的焦新安教授担任专题主编, 围绕食品病原微生物的研究进展、食品病原微生物快速检测研究、食品病原微生物危险性评估、食源性微生物的监测分析等或您认为本领域有意义的问题进行论述, 计划在 2014 年 6 月份出版。

本刊编辑部及焦新安教授特邀请各位专家为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在 2014 年 6 月 10 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

感谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

Email: tougao@chinafoodj.com

《食品安全质量检测学报》编辑部