# 磁性纳米材料在食品危害物质分析样品前 处理中的应用

孔志康1,袁 建1,邢常瑞1.2,李 彭1,乔俊琴2,练鸿振2\*

(1. 南京财经大学食品科学与工程学院, 南京 210023;

2. 生命分析化学国家重点实验室,南京大学化学化工学院,南京大学现代分析中心,南京 210023)

**摘 要:**在现阶段,随着人们对食品安全的持续关注和对健康生活的美好向往,如何快速、准确和高灵敏地分 析食品中残留的痕量有毒有害物质成为目前分析方法需要解决的重要问题之一。样品前处理作为食品安全分 析中关键的一环,直接影响着检测结果的灵敏度、准确性和可靠性。纳米合成技术的不断发展赋予磁性纳米 材料不同的功能特性并在样品前处理方面应用更加广泛。与传统的前处理技术相比,磁固相萃取方法的开发 极大地提高了其在农兽药残留、真菌毒素、重金属等食品危害物分析前处理方面的应用。本文对磁性纳米材 料的特点、合成与修饰方法及在食品安全检测前处理中的应用进行了总结,并对近年来其在食品危害物检测 前处理方面的进展进行了综合评述。

关键词:磁性纳米材料;固相萃取;食品安全;样品前处理

# Application of magnetic nanomaterials in the sample pretreatment of food hazardous substances analysis

KONG Zhi-Kang<sup>1</sup>, YUAN Jian<sup>1</sup>, XING Chang-Rui<sup>1,2</sup>, LI Peng<sup>1</sup>, QIAO Jun-Qin<sup>2</sup>, LIAN Hong-Zhen<sup>2\*</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance and Economics, Nanjing 210023, China;

2. State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, College of Chemistry & Chemical Engineering and Center of Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

**ABSTRACT:** Due to people's continuous attention to food safety and their yearning for a healthy life at the present stage, how to analyze the trace toxic and harmful substances in food quickly, accurately and highly sensitively becomes one of the important problems that need to be solved by current analytical methods. As a key part of food safety analysis, sample pretreatment directly affects the sensitivity, accuracy and reliability of analytical results. The continuous development of synthesis technology endows magnetic nanomaterials with different functional properties and makes it be widely used in sample pretreatment. Compared with the traditional pretreatment technologies, the development of magnetic solid phase extraction greatly improves its application in the analyses of pesticide and veterinary drug residues, mycotoxins, heavy metals and other food hazards. This paper summarized the characteristics, synthesis and modification methods of magnetic nanomaterials, and their application in the

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1605400)、国家自然科学基金项目(21874065、31601547)

Fund: Supported by the National Key R&D Program of China(2019YFC1605400), the National Natural Science Foundation of China(21874065, 31601547)

<sup>\*</sup>通讯作者: 练鸿振, 博士, 教授, 主要研究方向为环境分析化学和生命分析化学。E-mail: hzlian@nju.edu.cn

<sup>\*</sup>Corresponding author: LIAN Hong-Zhen, PhD, Professor, Nanjing University, 163 Xianlin Avenue, Qixia District, Nanjing 210023, China, E-mail: hzlian@nju.edu.cn

pretreatment of food safety detection. It reviewed the recent progress in the treatment of food samples for hazards determination.

KEY WORDS: magnetic nanomaterials; solid-phase extraction; food safety; sample pretreatment

# 1 引 言

随着科学技术的不断发展,各种食品污染检测方法 的精度越来越高,但往往由于样本中基质复杂、污染物含 量极低,导致最终的检测结果出现偏差,所以样品的前处 理在食品安全分析中极为重要。基于固相吸附材料的固相 萃取技术(solid phase extraction, SPE)作为一种重要的样品 前处理技术已经有三十多年的历史。该技术是利用待检物 质在固定相和流动相之间的分配系数的差异,通过固体吸 附剂对待检物质进行吸附,再通过洗脱步骤,达到分离和 富集待检物质的目的。近年来,随着纳米合成技术的进步, 不同功能的纳米材料不断涌现,应用也十分广泛。纳米材 料具有比表面积大,易于改性的特点,以纳米颗粒作为吸 附剂的分散固相萃取技术(dispersive solid-phase extraction, DSPE)取得了快速的发展。

磁性纳米粒子(magnetic nanoparticles, MNPs)不仅拥 有纳米粒子的小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应, 还具有超顺磁性和生物相容性好等特性<sup>[1]</sup>。MNPs 主要包 括金属单质(Fe、Co 和 Ni)、金属氧化物(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、 铁氧体(MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, M=Fe、Co、Mn 和 Ni 等)和金属合金等,其 中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>由于具有成本低、易于合成、稳定性好和毒性小 等优点而被广泛应用<sup>[2]</sup>。磁性纳米材料作为磁性的固相吸 附剂可以简化分离富集的步骤,提升分离效率,节约前处 理时间,并提高了食品安全的分析灵敏度和可靠性。本文 对磁性纳米材料的优点、合成与修饰方法及在食品安全检 测前处理中的应用进行了总结,以期为检测技术的发展提 供参考。

# 2 磁性纳米材料在前处理方面的优势

1996 年, Towler 等<sup>[3]</sup>使用二氧化锰包裹磁性纳米粒子 作为固相吸附剂成功回收水样中的镭、铅和钋。自此,磁性 固相萃取(magnetic solid phase extraction, MSPE)展现出其在 样品前处理中的独特优势,并发展了如液相微萃取(liquid phase microextraction, LPME)、分散液-液微萃取技术 (dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)等方法<sup>[4]</sup>。

目前,磁性固相萃取方法已在农兽药残留、真菌毒素、重金属、食品添加剂等危害物的检测前处理中发挥重要作用。MSPE 与传统固相萃取相比具有以下优点:①磁性纳米材料比表面积大、分散性能好,吸附效率高,可进行痕量物质分离富集;②有效减少有毒有害的有机溶剂的

使用;③无需使用固相萃取柱从而避免出现柱堵塞情况; ④通过外部磁场的变化即可将吸附材料分离出来,操作更 加简单;⑤经过改性容易与目标物进行特异性吸附,减少 了杂质干扰。

# 3 磁性纳米复合材料的合成与修饰

为了满足样品前处理过程中磁性纳米材料对不同目 标物的分离富集,充分发挥其在前处理中的优势,合成磁 性纳米材料的方法设计和功能化修饰材料的选择是极为重 要的。磁性纳米材料的合成通常包含内核磁性纳米粒子的 合成与外壳纳米材料的修饰。磁性纳米粒子的合成方法以 共沉淀法<sup>[5]</sup>、热分解法<sup>[6]</sup>、微乳液法<sup>[7]</sup>和溶剂热法<sup>[8,9]</sup>等为 主, 其制备的难点是控制粒径的均一与晶型结构的稳定。 最近 Li 等<sup>[10]</sup>采用有机分子辅助法在水溶液中制备粒度均 匀且不易聚集的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子, 这种方法简单高产、安 全温和、无需任何添加剂,只需将 FeCl2 与 2-甲基咪唑在 水溶液中混合即可,较好地解决了材料粒径不均的问题。 在实际应用过程中发现,磁性纳米粒子也存在容易氧化、 酸性条件易凝聚等缺点。为了解决这些问题,可在磁性纳 米粒子表面通过化学键、库仑静电引力等相互作用包覆不 同的壳层纳米材料,也可以将磁性纳米粒子掺杂到其他纳 米材料中[11]。修饰材料在保护磁性纳米粒子免受氧化和增 加分散稳定性的同时也可引入不同功能基团,从而增加磁 性纳米材料与目标物的相互作用力,如π-π相互作用、疏水 相互作用、范德华力、氢键作用、偶极-偶极相互作用和金 属配位作用等, 也提高了材料吸附的选择性和亲和性。

#### 3.1 贵金属修饰

贵金属(Au、Ag 等)通常以金属盐的形式被还原后沉 积在磁性纳米粒子表面。Li 等<sup>[12]</sup>通过共沉淀法制得 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子并溶于乙醇中, 然后以柠檬酸钠还原氯金酸 制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au 核壳材料。纳米金粒子由于拥有较好的化 学稳定性, 同时还具有光学、电化学和催化特性, 所以 Au 在贵金属壳层材料中备受关注, 应用广泛。

#### 3.2 氧化物修饰

氧化物(如 SiO<sub>2</sub><sup>[13]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等)常常作为壳材合 成核壳结构磁性纳米材料。其中,非金属氧化物 SiO<sub>2</sub>由于 具有较强的化学稳定性、生物相容性和耐酸性而广泛用作 壳层材料,SiO<sub>2</sub>也经常与其他材料共同修饰磁性纳米粒子, 从而在表面形成多种官能团,增强材料的吸附性能。SiO<sub>2</sub> 包覆磁性纳米粒子最常使用的是溶胶-凝胶法,也称为 Stöber 法。

## 3.3 碳基材料修饰

碳基材料拥有高比表面积、化学稳定性和生物相容性 好等优点,这类材料由于表面含有大量亲水基团,所以在 水中分散性较好<sup>[14]</sup>。常用于修饰磁性纳米粒子的碳基材料 有 多 壁 碳 纳 米 管 (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)、石墨烯(graphene, G)、氧化石墨烯(graphene oxide, GO)<sup>[15]</sup>和活性炭等。MWCNTs 和 GO 具有较强的离 域π-电子体系,对多数碳基环状化合物有较强的吸附性能, 并且石墨类碳基材料表面的多芳香环结构也可与重金属通 过阳离子-π 相互作用进行吸附,所以近年来碳基材料在食 品安全检测中发展较为迅速<sup>[16]</sup>。

# 3.4 多孔有机骨架材料修饰

多孔有机骨架材料具有比表面积大、稳定性好、结构 与功能多样性强、孔隙率高等优点[1,4,17]。应用较多的多孔 有机骨架材料主要有金属有机骨架与共价有机骨架。金属 有机骨架(metal organic frameworks, MOFs)是一类由含氧 或氮的有机配体与金属离子或团簇通过配位键自组装形成 的有机-无机杂化材料<sup>[18]</sup>。目前, MOFs 中类沸石咪唑酯骨 架材料(zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs)和莱瓦希尔骨 架材料(metarial sofistitute Lavoisierframeworks, MILs)在磁 性纳米材料中应用较多。共价有机骨架(covalent organic frameworks, COFs)是由轻质元素(如 C、H、O、N、B 等) 通过共价键连接形成的一类具有多孔性、结晶性、有序性 的二维或三维结构。由于其在吸附和分离方面的优势,近 年来 COFs 在样品前处理方面得到了广泛的应用<sup>[19]</sup>。磁性 石墨相氮化碳也是近年来常用于 MSPE 的吸附材料, 石墨 相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)是由三嗪环(-C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)或者 3-s-三嗪环 (-C<sub>6</sub>N<sub>7</sub>)组成的类似于石墨的平面片层结构。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>具有比 表面积大、分散性好、生物相容性好、易于合成、价格低 廉等优点,并且由于结构中具有大的 π 共轭体系和富氮官 能团,所以在前处理吸附应用方面具有较好的前景[20]。

# 3.5 有机高分子材料修饰

高分子聚合物也是一种经常用于磁性纳米粒子包覆 的材料,通常其表面含有大量的活性基团和π共轭结构, 可显著提高磁性纳米粒子的吸附性、分散性和稳定性<sup>[21]</sup>。 高分子聚合物包覆磁性纳米复合材料一般以原位合成为主, 即将高分子聚合物单体在磁性纳米粒子表面进行连接聚 合。高分子聚合物一般分为天然高分子和合成高分子两大 类,常用的有壳聚糖<sup>[22]</sup>、聚多巴胺<sup>[23]</sup>、聚吡咯<sup>[24]</sup>、聚苯乙 烯<sup>[25]</sup>、聚苯胺<sup>[26]</sup>和聚酰胺<sup>[27]</sup>等。Li等<sup>[28]</sup>通过溶剂热反应 和多巴胺的自聚合制备了聚多巴胺包覆的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米 材料,建立了 MSPE 结合 HPLC 对环境中四种酚类化合物 检测的方法。该材料可对酚类化合物通过疏水作用、π-π 堆积作用和氢键作用进行吸附。此外,分子印迹聚合物 (molecularly imprinted polymers, MIPs)也是常用于修饰磁 性纳米粒子的壳层材料。磁性分子印迹聚合物(magnetic molecularly imprinted polymers, MMIPs)具有良好的超顺磁 性和高度识别选择性,是理想的前处理吸附材料。

#### 3.6 有机小分子修饰

有机小分子修饰的磁性纳米复合材料能在保持其原本的同时还具有较好的生物相容性<sup>[29]</sup>。通过表面修饰有机小分子的方法可以使磁性纳米复合材料表面引入多种官能基团,如-COOH、-NH<sub>2</sub>、-OH和-SH等,增加了与目标物的相互作用<sup>[30]</sup>。常用的有机小分子有双硫腙<sup>[31]</sup>、棕榈酸盐和表面活性剂十二烷基硫酸钠<sup>[32]</sup>等。

# 4 磁性纳米复合材料在食品安全检测前处理中 的应用

近年来,不同壳层材料修饰的磁性纳米材料在食品 污染物的吸附前处理中发挥重要作用,同时磁性固相萃 取前处理方法结合仪器检测也取得了快速的发展,该方 法可以显著降低复杂样品基质的干扰,并且简单高效地 对痕量污染物进行检测。在下文中我们将分别讨论磁性 纳米复合材料在农兽药残留、真菌毒素和重金属样品前 处理中的应用。

#### 4.1 农药残留

农药在农业生产过程中可以起到杀菌、杀虫、除草和 调节植物生长等作用,但由于农药不易降解,过量使用会 导致食品中农药的残留,长期食用农残超标的食品会使人 们的身体健康受到严重损害。目前,我国食品中较为常见 的农残主要有氨基甲酸酯、有机磷、有机氯以及拟除虫菊 酯类<sup>[33]</sup>。

如前所述, 碳基材料如 MWCNTs 和 GO 具有较强的 离域π-电子体系, 对一些碳基环状农药有较强的吸附性能, 所以碳基磁性纳米材料在农残的前处理中扮演者重要的角 色。Ma 等<sup>[34]</sup>将 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·NPs 嵌入多孔石墨碳 (porous graphitic carbon, PGC), 首次合成了 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PGC 磁性纳 米材料, 该材料可以通过疏水作用和偶极-偶极相互作用 吸附拟除虫菊酯类农药, 最终建立了 MSPE 结合高效液相 色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)对 拟除虫菊酯类农药检测的方法。Feriduni 等<sup>[35]</sup>建立了一种 以磁性氧化石墨烯为基础的固相萃取(SPE)和分散液-液微 萃取相结合前处理方法, 用于水果样品中几种常用农药残 留的萃取富集, 并结合气相色谱-火焰离子化法进行测定, 检测限和定量限分别为 1.0~6.0 µg/kg 和 3.5~20 µg/kg。Lei 等<sup>[36]</sup>以化学共沉淀法合成了磁性多壁碳纳米管, 并将其作 为吸附剂对生菜、卷心菜和苹果中的手性农药残留物进行 分离富集, 然后通过 HPLC-UV 进行检测, 该方法定量限 为 0.10~0.25 mg/kg, 平均回收率为 73.4%~110.9%。

多孔有机骨架壳层材料由于其诸多优点也在农残前 处理中得到了快速发展。Lin 等<sup>[37]</sup>将单体 2,5-二羟基对苯 二甲酸(Dt)和 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(Tb)接枝到经 N-丙基 乙二胺修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子表面,合成了磁性 COF-DtTb 纳米材料,建立了一种高效的测定水果中有机磷农药 (organophosphorus pesticides, OPPs)残留的 MSPE 结合 LC-MS/MS 的方法。该方法检测限为 0.002-0.063 µg/kg,定 量限为 1.00 µg/kg,回收率为 72.8%~111%。He 等<sup>[38]</sup>利用 MIL-101(Cr)与有机氯之间的分子相互作用和自由结合能, 以 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>@MIL-101(Cr)复合材料作为吸附剂,通过微 波辅助磁固相萃取(microwave assisted magnetic solid phase extraction, MAE-MSPE)结合气相色谱-电子捕获检测器 (gas chromatography-electron capture detector, GC-ECD)测 定了土壤样品中 8 种有机氯农药。

高分子聚合物壳层材料,如聚多巴胺由于具有高度 分散性、稳定性和吸附性也常用于农残 MSPE 前处理。Du 等<sup>[39]</sup> 合 成 了 一 种 3 层 磁 性 纳 米 复 合 材 料 —NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@PDA@Mg/Al-LDH,该材料通过π-π堆积相互 作用对有机磷农药(organophosphorus pesticide, OPPs)具有 很强的吸附亲和力,所以成功用于果汁中多种 OPPs 的分 离富集,其采用的 NPML-MSPE-HPLC-DAD 法在最优条 件下精密度较高,检测限低至 0.06~0.13 μg/L。

此外, SiO<sub>2</sub>因其高度稳定性并且易在壳层表面继续修 饰改性,所以常与其他材料共同修饰磁性纳米粒子。 Wanjeri 等<sup>[40]</sup>将多壁碳纳米管固定在磁性二氧化硅表面合 成了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-MWCNT 纳米复合材料,该材料可通过 MWCNT表面大的离域  $\pi$ -电子系统与有机磷农药的芳香环 或其电负性原子的  $\pi$ -堆积相互作用对其进行吸附富集,检 测限和定量限分别为 0.004~0.150  $\mu$ g/L 和 0.013– 0.499  $\mu$ g/L。Zhang 等<sup>[41]</sup>制备了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@KIT-6 磁性纳 米复合材料,通过 MSPE-HPLC 法对水样中甲氰菊酯、氯 氟氰菊酯、氰戊菊酯和联苯菊酯进行检测,检测限分别为 0.01×10<sup>-3</sup>、0.006×10<sup>-3</sup> 和 0.005×10<sup>-3</sup> mg/L。

#### 4.2 兽药残留

兽药是动物源性食品常见的污染物。动物饲养过程 中对兽药的不科学使用会导致食品中兽药的大量残留, 从而对人们的身体造成严重危害。近年来,不同修饰材料 的磁性纳米材料在兽药检测前处理中的应用越来越广 泛。Liu 等<sup>[42]</sup>通过一步法合成了碳纳米管磁性纳米材料, 首次将其应用于动物食品中聚醚抗生素和 s-三嗪药物残 留的前处理,同时结合 LC-MS/MS 对其检测,该方法在 最佳条件下对地克珠利、托曲唑、托曲唑砜、拉索洛西 德、莫能菌素、沙利霉素、萘灵、南昌霉素和马杜菌素 的检出限达到 1~5 μg/kg, 线性范围为 1~200 μg/kg, 加标 回收率为 77.1%~91.2%。Chen 等<sup>[43]</sup>建立了以磁性分子印 迹聚合物作为固相萃取吸附剂,结合高效液相色谱测定 牛奶中3种雌激素残留的方法,E2、雌酮和雌三醇的检测 限分别为 0.03、0.08 和 0.06 ng/mL, 定量限分别为 0.11、 0.27、0.21 ng/mL, 加标回收率为 69.1%~91.9%。王泽岚 等<sup>[44]</sup>以制备的多层核壳聚苯胺硅磁复合物 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@PANI)作为磁性固相吸附剂富集牛奶样品 中4种痕量的磺胺类抗生素,同时结合 HPLC-MS 进行测 定。实验结果表明,4种磺胺类化合物的检出限为 1.3~ 8.2 μg/kg, 线性范围为 10~1500 μg/L, 加标回收率为 69.7%~99.6%。Song 等<sup>[45]</sup>将针对马杜霉素(maduramicin, MD)的特异性单克隆抗体修饰在磁珠表面,建立了一种 基于免疫磁珠(immunomagnetic beads, IMB)净化的间接 竞争性酶联免疫吸附测定法,用于检测不同鸡组织中的 MD 残留。结果表明,鸡肌肉、皮肤和脂肪、肝脏中 MD 的检出限分别为 72、74、173 µg/kg, 回收率为 80.0%~115.8%。

## 4.3 真菌毒素

真菌毒素是由真菌代谢的有毒化合物,人体摄入后 会损害肝脏,并对消化、生殖和免疫系统造成影响<sup>[46]</sup>。目 前食品中污染情况较为严重的真菌毒素有黄曲霉毒素 (aflatoxins, AFT)、赭曲霉毒素(ochratoxins, OT)、伏马毒素 ((fumonisin, FB)、玉米赤霉烯酮(Zearalenone, ZEN/ZON) 以及脱氧雪腐镰刀菌烯醇(deoxynivalenol, DON)等。

近年来,分析真菌毒素前处理中所用的磁性纳米材 料以碳基材料修饰为主。碳纳米管具有高比表面积、高孔 隙率的优点,并且对多环类真菌毒素有高亲和性,有利于 形成 π-π 堆积相互作用,而由于同心层的存在多壁碳纳米 管吸附性能要优于单壁碳纳米管<sup>[47,48]</sup>。MWCNTs 和 GO 的 离域 π-电子体系导致其在真菌毒素吸附中有较大作用, MWCNTs 适合提取极性较小的真菌毒素,而 GO 则对极性 大的真菌毒素有更好的吸附效果<sup>[49]</sup>。近年来部分磁性多壁 碳纳米管材料在真菌毒素吸附检测方面的总结见表 1。

此外,氧化物与有机小分子修饰的磁性纳米材料也 常用于真菌毒素前处理。Zhao 等<sup>[53]</sup>合成了双层 SiO<sub>2</sub>包覆 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 磁性纳米复合材料,通过 MSPE 结合 UPLC-MS/MS 方法首次从植物油中富集检测三种真 菌毒素,其中 FB<sub>1</sub>、OTA 和 ZON 的检出限分别为 0.21、0.08 和 1.03  $\mu$ g/kg。Gonzalezsalamo 等<sup>[54]</sup>以聚多巴胺为修饰材 料合成了核壳结构的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@pDA 磁性纳米材料,并以此 为 MSPE 吸附剂,结合 LC-MS 建立了一种牛奶与酸奶中 ZEN 及其代谢产物的检测方法,牛奶和酸奶中真菌毒素检 测限分别达到 0.21~4.77  $\mu$ g/L 和 0.29~4.54  $\mu$ g/kg,回收率 为 70%~120%。

and detection in recent years							
目标物	磁性纳米复合材料	方法	基质	定量限	回收率/%	材料特性	参考文献
OTA、ZAN、AFB1 等13种真菌毒素	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MWCNTs	QuEChERS-U PLC-MS/MS	鸡蛋	0.2~11.8 µg/kg	70.3~100.0	经 MWCNTs 修饰, 对极性较小 的真菌毒素具有极强的吸附力, 但在水溶液中的溶解性和稳定性 较差。	[48]
TEA、DON、 AFB <sub>1</sub> 、T-2 等 20 种真菌毒素	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MWCNTs	QuEChERS-U PLC-MS/MS	谷物	0.0021~ 5.4457 μg/kg	73.5~112.9		[50]
AFB <sub>1</sub> 、OTA、ZEA、 ZAN 等 13 种真菌 毒素	PEG-MWCNTs- MNP	MSPE-UHPLC -Q-Exactive HRMS	牛奶	0.015~0.1 50 μg/kg	81.8~106.4	用聚乙二醇改性后,显著提高磁 性多壁碳纳米管在各种介质中的 稳定性和均匀性。	[51]
ZEN 及其次级代 谢产物	MNP-MWCNT- nanoC <sub>18</sub> SiO <sub>2</sub>	MSPE-LC-MS	玉米	1.9~3.3 μg/mL	91.6~98.3	将 MNP-MWCNT 表面负载十八 烷基改性的二氧化硅层,增加目 标物回收率和材料的稳定性。	[52]

表 1 近年来磁性多壁碳纳米管材料在真菌毒素吸附检测方面的一些应用 Table 1 Some applications of magnetic multi-walled carbon nanotubes nanomaterials in mycotoxin adsorption

#### 4.4 重金属

重金属是除了农兽药残留和真菌毒素外影响食品安 全质量的因素。目前,食品中最常见且污染情况最严重的 5 种重金属是汞、镉、铅、铬、砷。重金属通过食物进入 人体后不易排除,极易沉积在脏器中,并且与人体内的蛋 白质(如酶类)结合,使蛋白质失去原有的生物功能,造成 不可逆转的机体损伤。因此,痕量重金属的检测对食品安 全的保障尤为关键。

以磁性纳米材料为基础的磁性固相萃取前处理技术 极大提高了痕量重金属检测的灵敏度和准确度。重金属可 通过阳离子-π相互作用、金属螯合作用、氢键作用和静电 作用与磁性纳米材料吸附,碳基材料因其吸附特性在重金 属富集中应用较为广泛<sup>[16]</sup>。Suo 等<sup>[55]</sup>将用磁性氧化石墨烯 包覆二氧化硅制得 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO@SiO2磁性纳米复合材料,用 于环境水样中痕量铬、钴、镍、铜、镉、铅、银的磁性固 相萃取,该方法在最优条件下检测限可达 2.023-13.810 ng/L, 回收率为 83%~109%。Gu 等[56]将石墨烯修饰 在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>磁性纳米粒子表面, 合成了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-G 磁 性纳米复合材料,从而提升了对锰、镉、铅的选择性和吸 附容量, 三种金属离子的检出限可达 0.076~0.922 ng/L。 Taghizadeh 等[57]以 Fe<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>以及 MWCNT 为原料通过共 沉淀法制得了磁性多壁碳纳米管,并将 8-氨基喹啉修饰于 表面,建立了 MSPE 结合 FAAS 对鱼类、沉积物、土壤和 水样中痕量重金属离子镉、镍和铅的检测方法,3种重金属 的检测限分别达到 0.09、0.72、1.0 ng/mL。

除了碳基修饰材料外,还有许多种壳层材料用于重 金属的MSPE富集。Habila等<sup>[58]</sup>合成了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 核双壳磁性纳米复合材料,该材料可通过表面的活性基 团(如 C=O、Si-O-Si、Si-OH、TiO<sub>2</sub>和OH等)对铜、锌、 镉、铅离子进行吸附,在最优条件下,四种重金属离子的 检测限分别可达 0.066、0.049、0.041、0.082 µg/L。Li等 <sup>[59]</sup>合成了 C<sub>8</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 磁性纳米材料,采用 MSPE 结 合 ICP-MS,通过控制 pH 值即可分别对 Sb(III)和 Sb(V) 进行富集和测定,两种价态锑离子的检测限分别为 0.001 和 0.004 μg/L。Zhou 等<sup>[60]</sup>合成了 Fe@Ag@DMB 磁性纳 米复合材料,该材料可通过表面的巯基官能团与水样中 的镉、铅、汞离子的配位作用进行富集,采用具有螯合作 用的二乙基二硫代氨基甲酸钠为洗脱剂。在最佳条件下, MSPE 结合 HPLC 可变波长法对 3 种重金属离子的检测限 可达 0.011~0.031 μg/L。

#### 5 展 望

近年来,以MSPE为主的前处理技术极大地提高了检测的效率和灵敏度,已经广泛用于各种食品危害物检测方法的样品前处理中<sup>[61]</sup>。同时,磁性纳米材料在前处理应用方面存在一些不足,尚有很大进步空间。首先,磁性纳米材料的合成过程较为复杂繁琐,如何提高材料合成的稳定性和产量是一个难题;其次,磁性纳米材料对目标物的吸附机制仍然有待研究,往往其吸附特异性不够,应开发出选择性更强的功能化吸附材料;同时,结合磁性纳米材料 开发自动化程度高的前处理技术也是未来的发展目标。磁性纳米材料不仅在样品前处理方面具有诱人的前景,而且在各种检测技术和环境净化等方面均有巨大的发展空间。

#### 参考文献

- [1] 汪彩琴. 超顺磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合材料的研制及在食品前处理中的应用[D].
   兰州: 兰州大学, 2018.
   Wang CQ. Preparation and application of superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite in food pretreatment [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
- [2] Di SY, Ning T, Yu J, et al. Recent advances and applications of magnetic nanomaterials in environmental sample analysis [J]. Trends Anal Chem, 2020, 126: 115864.
- [3] Towler PH, Smith JD, Dixon DR. Magnetic recovery of radium, lead and polonium from seawater samples after preconcentration on a magnetic

adsorbent of manganese dioxide coated magnetite [J]. Anal Chim Acta, 1996, 328(1): 53-59.

- [4] 丁青青,张文敏,张兰. 磁性纳米材料在样品前处理中的应用进展与展望[J]. 色谱, 2020, 38(1): 14–21.
   Ding QQ, Zhang WM, Zhang L. Advances in magnetic nanomaterials for sample pretreat and future prospects [J]. Chin J Chromatogr, 2020, 38(1):
- [5] Kerroum MAA, Essyed A, Iacovita C, *et al.* The effect of basic pH on the elaboration of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by co-precipitation method: Structural, magnetic and hyperthermia characterization [J]. J Magn Magn Mater, 2019, 478: 239–246.
- [6] Sabale S, Jadhav V, Mane–Gavade S, et al. Superparamagnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Au with high specific absorption rate and intrinsic loss power for magnetic fluid hyperthermia applications [J]. Acta Metall Sin, 2019, 32(6): 719–725.
- [7] Shao HP, Zhou YL, Qi JC, et al. Characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> core–shell structure composite magnetic fluid by microemulsion method [J]. J Supercond Nov Magn, 2019, 32: 247–252.
- [8] Wang J, Zhang Q, Shao X, et al. Properties of magnetic carbon nanomaterials and application in removal organic dyes [J]. Chemosphere, 2018, 207(9): 377–384.
- [9] Juang RS, Su CJ, Wu MC, et al. Fabrication of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with unidirectional extension pattern by a facile and eco-friendly microwave-assisted solvothermal method [J]. J Nanosci Nanotechnol, 2019, 19(12): 7645–7653.
- [10] Li JY, Long XY, Sheng D, et al. Organic molecule-assisted synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene oxide nanocomposites for selective capture of low-abundance peptides and phosphopeptides [J]. Talanta, 2020, 208: 120437.
- [11] 耿中荣,李钰,严仁杰. 核壳纳米磁性材料的研究现状及应用前景[J].
   材料导报, 2014, 28(S2): 67–72.
   Geng ZR, Li Y, Yan RJ. Research status and application prospects of magnetic core-shell nanocomposites [J]. Mater Rev, 2014, 28(S2): 67–72.
- [12] Li DC, Zhang ZL, Zhang SL. Preparation and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au nanoparticles used as precursor of ferrofluids [J]. Adv Mater Res, 2010, 177: 415–417.
- [13] Mirzaei F, Mohammadi NM, Sepahvand H, et al. Magnetic solid-phase extraction based on fluconazole-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles for the spectrophotometric determination of cationic dyes in environmental water samples [J]. J Iran Chem Soc, 2020, 17(7): 1591–1600.
- [14] 李菲, 吴昊宬, 李一峻, 等. 功能化磁性纳米材料在样品前处理中的应用研究进展[J]. 色谱, 2020, 38(1): 2–13.
  Li F, Wu HC, Li YJ, *et al.* Progress in application of functionalized magnetic nanomaterials for sample pretreatment [J]. Chin J Chromatogr, 2020, 38(1): 2–13.
- [15] Sun ML, Li P, Jin XX, et al. Heavy metal adsorption onto graphene oxide, amino group on magnetic nanoadsorbents and application for detection of Pb(II) by strip sensor [J]. Food Agric Immunol, 2018, 29(1): 1053–1073.
- [16] Jiang HL, Li N, Cui L, et al. Recent application of magnetic solid phase extraction for food safety analysis [J]. Trends Anal Chem, 2019, 120: 115632.
- [17] 杨成雄, 严秀平. 共价--有机骨架材料在色谱及样品预处理中的应用

[J]. 色谱, 2018, 36(11): 1075-1080.

Yang CX, Yan XP. Application of covalent–organic frameworks in chromatography and sample pretreatment [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(11): 1075–1080.

[18] 杨成雄,严秀平.金属-有机骨架ZIF-8@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合物的制备及其用于 磁固相萃取对水中内分泌干扰物的测定[J].分析测试学报,2019,38(5): 563-568.

Yang CX, Yan XP. Fabrication of a metal–organic frameworks ZIF–8@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite and its magnetic solid phase extraction of endocrine disrupting chemicals in water [J]. J Instrum Anal, 2019, 38(5): 563–568.

- [19] Chen YL, Chen ZL. COF-1-modified magnetic nanoparticles for highly selective and efficient solid-phase microextraction of paclitaxel [J]. Talanta, 2017, 165: 188–193.
- [20] 韩丽珍,杨艺欣,张婧,等.石墨相氮化碳材料在样品前处理中的研究 进展[J]. 色谱, 2020, 38(1): 28–35.

Han LZ, Yang YX, Zhang J, *et al.* Recent advances in graphitic carbon nitride materials for sample pretreatment [J]. Chin J Chromatogr, 2020, 38(1): 28–35.

- [21] 陈思伊. 磁性石墨烯纳米复合材料在中药及农药残留分析中应用研究
  [D]. 扬州: 扬州大学, 2019.
  Chen SY. Application of magnetic graphene nanocomposites in analysis of traditional Chinese medicine and pesticide residues [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2019.
- [22] Safari J, Tavakoli M, Ghasemzadeh MA. A highly effective synthesis of pyrimido[4,5–b]quinoline–tetraones using H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/chitosan/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a novel magnetic nanocomposite [J]. Polyhedron, 2020, 182: UNSP114459.
- [23] Huang Z, Lee HK. Study and comparison of polydopamine and its derived carbon decorated nanoparticles in the magnetic solid–phase extraction of estrogens [J]. J Chromatogr A, 2015, 1414: 41–50.
- [24] Zhao Q, Lu Q, Feng YQ. Dispersive microextraction based on magnetic polypyrrole nanowires for the fast determination of pesticide residues in beverage and environmental water samples [J]. Anal Bioanal Chem, 2013, 405(14): 4765–4776.
- [25] Tolmacheva VV, Apyari VV, Furletov AA, et al. Facile synthesis of magnetic hypercrosslinked polystyrene and its application in the magnetic solid–phase extraction of sulfonamides from water and milk samples before their HPLC determination [J]. Talanta, 2016, 152: 203–210.
- [26] Ramachandran A, Prasankumar T, Sivaprakash S, et al. Removal of elevated level of chromium in groundwater by the fabricated PANI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites [J]. Environ Sci Pollut Res, 2017, 24(8): 7490–7498.
- [27] Alinezhad H, Amiri A, Tarahomi M, et al. Magnetic solid–phase extraction of non–steroidal anti–inflammatory drugs from environmental water samples using polyamidoamine dendrimer functionalized with magnetite nanoparticles as a sorbent [J]. Talanta, 2018, 183: 149–157.
- [28] Li JY, Long XY, Yin HX, et al. Magnetic solid-phase extraction based on a polydopamine coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles absorbent for the determination of bisphenol A, tetrabromobisphenol A, 2, 4, 6-tribromophenol, and (S)-1, 1'-bi-2-naphthol in environmental waters by HPLC [J]. J Sep Sci, 2016, 39(13): 2562–2572.
- [29] 杨静,蒋红梅,练鸿振. 磁固相萃取用于环境污染物分离富集的新进展[J]. 分析科学学报,2014,30(5):718-726.

14-21.

Yang J, Jiang HM, Lian HZ. New development of magnetic solid phase extraction for separation and enrichment of environmental pollutants [J]. J Anal Sci, 2014, 30(5): 718–726.

[30] 于有伟. 磁性固相萃取—高效液相色谱在食品安全检测中的应用研究
[D]. 临汾: 山西师范大学, 2017.
Yu YW. Study on the application of magnetic solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for safety detection

[D]. Linfen: Shanxi Normal University, 2017.[31] Abdolmohammad–Zadeh H, Mohammad–Rezaei R, Salimi A.

- Preconcentration of mercury(II) using a magnetite@carbon/dithizone nanocomposite, and its quantification by anodic stripping voltammetry [J]. Microchim Acta, 2020, 187(1): 1–8.
- [32] Bandforuzi SR, Hadjmohammadi MR. Modified magnetic chitosan nanoparticles based on mixed hemimicelle of sodium dodecyl sulfate for enhanced removal and trace determination of three organophosphorus pesticides from natural waters [J]. Anal Chim Acta, 2019, 1078: 90–100.
- [33] Zhao P, Alvarez PJ, Li X, et al. Development of an analytical method for pesticide residues in berries with dispersive solid phase extraction using multiwalled carbon nanotubes and primary secondary amine sorbents [J]. Anal Methods, 2018, 10(7): 757–766.
- [34] Ma KX, Zhang MX, Miao SC, *et al.* Magnetic solid–phase extraction of pyrethroid pesticides in environmental water samples with CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
   –embedded porous graphitic carbon nanocomposites [J]. J Sep Sci, 2018, 41(17): 3441–3448.
- [35] Feriduni B, Mohebbi A, Farajzadeh MA, et al. Magnetic graphene oxide-based solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction for the simultaneous preconcentration of four typical pesticide residues in fruit juice and pulp [J]. Food Anal Methods, 2019, 12(12): 2742–2752.
- [36] Lei S, Li XH, Wang Y, et al. Synthesis of magnetic multiwall carbon nanotubes for enantioseparation of three pesticide residues in fruits and vegetables by chiral liquid chromatography [J]. Chirality, 2018, 30(12): 1321–1329.
- [37] Lin XP, Wang XQ, Wang J, et al. Facile synthesis of a core-shell structured magnetic covalent organic framework for enrichment of organophosphorus pesticides in fruits [J]. Anal Chim Acta, 2020, 1101: 65–73.
- [38] He X, Zhou YY, Yang W, et al. Microwave assisted magnetic solid phase extraction using a novel amino–functionalized magnetic framework composite of type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–NH<sub>2</sub>@MIL–101(Cr) for the determination of organochlorine pesticides in soil samples [J]. Talanta, 2018, 196: 572–578.
- [39] Du LY, Wang XD, Liu TT, et al. Magnetic solid–phase extraction of organophosphorus pesticides from fruit juices using NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@polydopamine@Mg/Al–layered double hydroxides nanocomposites as an adsorbent [J]. Microchem J, 2019, 150: 104128–104139.
- [40] Wanjeri VWO, Gbashi S, Ngila JC, et al. Chemical vapour deposition of MWCNT on silica coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and use of response surface methodology for optimizing the extraction of organophosphorus pesticides from water [J]. Int J Anal Chem, 2019, 2019(1): 1–16.
- [41] Zhang MX, Yang JH, Geng XX, et al. Magnetic adsorbent based on mesoporous silica nanoparticles for magnetic solid phase extraction of pyrethroid pesticides in water samples [J]. J Chromatogr A, 2019, 1598:

20-29

- [42] Liu XX, Xie SY, Ni TT, et al. Magnetic solid–phase extraction based on carbon nanotubes for the determination of polyether antibiotics and s–triazine drug residues in animal food with LC–MS [J]. J Sep Sci, 2017, 40(11): 2416–2430.
- [43] Chen FF, Wang JY, Lu RC, et al. Fast and high–efficiency magnetic surface imprinting based on microwave–accelerated reversible addition fragmentation chain transfer polymerization for the selective extraction of estrogen residues in milk [J]. J Chromatogr A, 2018, 1562: 19–26.
- [44] 王泽岚,周艳芬,孟哲,等.核壳聚苯胺选择性磁性固相萃取-高效液 相色谱-质谱法测定牛奶中痕量磺胺类药物[J].分析化学,2019,47(1): 119-128.

Wang ZL, Zhou YF, Meng Z, *et al.* Determination of trace sulfonamides antibiotics in milk using polyaniline silicon magnetic composite selective magnetic solid phase extraction combined with high performance liquid chromatography–mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2019, 47(1): 119–128.

- [45] Song MR, Xiao ZM, Xue YN, et al. Development of an indirect competitive ELISA based on immunomagnetic beads' clean-up for detection of maduramicin in three chicken tissues [J]. Food Agric Immunol, 2018, 29(1): 590–599.
- [46] Gonzalez–Jartin JM, Lisandra DCA, Alfons A, et al. Detoxification agents based on magnetic nanostructured particles as a novel strategy for mycotoxin mitigation in food [J]. Food Chem, 2019, 294: 60–66.
- [47] Xu X, Xu XJ, Han M, et al. Development of a modified QuEChERS method based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the simultaneous determination of veterinary drugs, pesticides and mycotoxins in eggs by UPLC–MS/MS [J]. Food Chem, 2019, 276: 419–426.
- [48] Pyrzynska K. Use of nanomaterials in sample preparation [J]. Trends Anal Chem, 2013, 43: 100–108.
- [49] Reinholds I, Pugajeva I, Bogdanova E, *et al.* Recent applications of carbonaceous nanosorbents for the analysis of mycotoxins in food by liquid chromatography: A short review [J]. World Mycotoxin J, 2019, 12(1): 31–43.
- [50] Ma S, Wang M, You TY, et al. Using magnetic multiwalled carbon nanotubes as modified QuEChERS adsorbent for simultaneous determination of multiple mycotoxins in grains by UPLC–MS/MS [J]. J Agric Food Chem, 2019, 67(28): 8035–8044.
- [51] Zhao Y, Yuan YC, Bai XL, et al. Multi–mycotoxins analysis in liquid milk by UHPLC–Q–Exactive HRMS after magnetic solid–phase extraction based on PEGylated multi–walled carbon nanotubes [J]. Food Chem, 2020, 305: 125429–125436.
- [52] Moreno V, Zougagh M, Ríos Á. Hybrid nanoparticles based on magnetic multiwalled carbon nanotube–nano C<sub>18</sub>SiO<sub>2</sub> composites for solid phase extraction of mycotoxins prior to their determination by LC–MS [J]. Microchim Acta, 2016, 183(2): 871–880.
- [53] Zhao Y, Wan LH, Bai XL, et al. Quantification of mycotoxins in vegetable oil by UPLC–MS/MS after magnetic solid phase extraction [J]. Food Addit Contam Part A, 2017, 34(7): 1201–1210.
- [54] Gonzalezsalamo J, Socasrodriguez B, Hernandezborges J, et al. Core-shell poly(dopamine) magnetic nanoparticles for the extraction of estrogenic mycotoxins from milk and yogurt prior to LC–MS analysis [J]. Food Chem, 2017: 362–368.

- [55] Suo LZ, Dong XY, Gao X, et al. Silica-coated magnetic graphene oxide nanocomposite based magnetic solid phase extraction of trace amounts of heavy metals in water samples prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Microchem J, 2019, 149: 104039–104048.
- [56] Gu WX, Zhu XS. Graphene–grafted silica–coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a magnetic solid–phase extraction material coupled with inductively coupled plasma optical emission spectroscopy for the separation and analysis of heavy metal ions [J]. Sep Sci Plus, 2018, 1(3): 209–216.
- [57] Taghizadeh M, Asgharinezhad AA, Samkhaniany N, *et al.* Solid phase extraction of heavy metal ions based on a novel functionalized magnetic multi–walled carbon nanotube composite with the aid of experimental design methodology [J]. Microchim Acta, 2014, 181(5): 597–605.
- [58] Habila MA, Alothman ZA, El–Toni AM, et al. Synthesis and application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> for photocatalytic decomposition of organic matrix simultaneously with magnetic solid phase extraction of heavy metals prior to ICP–MS analysis [J]. Talanta, 2016, 154: 539–547.
- [59] Li P, Chen YJ, Hu X, *et al.* Magnetic solid phase extraction for the determination of trace antimony species in water by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Talanta, 2015, 134: 292–297.
- [60] Zhou Q, Lei M, Liu Y, et al. Simultaneous determination of cadmium, lead and mercury ions at trace level by magnetic solid phase extraction with Fe@Ag@Dimercaptobenzene coupled to high performance liquid

chromatography [J]. Talanta, 2017, 175: 194-199.

 [61] 刘晓星,谢书宇,陈冬梅,等. 磁性功能材料应用于食品中有毒有害物 质检测的研究进展[J]. 食品科学, 2017, 38(3): 284–291.
 Liu XX, Xie SY, Chen DM, *et al.* A review of the applications of magnetic

functional materials for the detection of toxic and hazardous substances in foods [J]. Food Sci, 2017, 38(3): 284–291.

(责任编辑: 王 欣)

# 作者简介



孔志康,硕士研究生,主要研究方向 为食品质量与安全。 E-mail: 1287642957@qq.com

练鸿振,博士,教授,主要研究方向为 环境分析化学、生命分析化学。 E-mail: hzlian@nju.edu.cn