

分散固相萃取技术在动物源性食品兽药残留检测中的应用进展

张金玲¹, 李 凯^{1*}, 王俊燕², 战京芹³, 宫小明¹

(1. 潍坊海关综合技术服务中心, 潍坊 261041; 2. 潍坊市动物疫病预防控制中心, 潍坊 261041; 3. 潍坊市农业技术推广中心, 潍坊 261041)

摘 要: 高效的样品前处理是实现准确分析的前提条件。分散固相萃取(dispersive solid-phase extraction, DSPE)是一种通过将固体吸附剂分散在液体分析物中, 从复杂基质中分离和净化不同的分析物的方法。这种方法具有高效、快速、选择性强、易操作等优点, 已经被广泛应用于环境、食品、药物、生物等领域的样品前处理中。本文首先对 DSPE 做了概述, 然后以 DSPE 的设计原理为切入点, 阐述固体吸附剂的不同分散方式、固体吸附剂的种类和性质对样品前处理过程的影响。随着纳米科技的蓬勃发展, 尤其是磁性纳米材料、分子印迹聚合物、碳质材料及金属有机框架化合物等新材料的发现为 DSPE 注入了新的活力。本文重点讨论了这几种新材料在动物源性食品兽药残留方面的应用情况, 并对 DSPE 的未来发展方向进行了预测, 以期对相关技术人员提供新的思路。

关键词: 分散固相萃取; 动物源性食品; 兽药残留

Dispersive solid-phase extraction for the analysis of veterinary drugs residues applied to animal-derived foods: A review

ZHANG Jin-Ling¹, LI Kai^{1*}, WANG Jun-Yan², ZHAN Jing-Qin³, GONG Xiao-Ming¹

(1. *Comprehensive Technical Service Center of Weifang Customs, Weifang 261041, China*; 2. *Animal Disease Prevention and Control Center of Weifang City, Weifang 261041, China*; 3. *Agricultural Technology Extension Center of Weifang City, Weifang 261041, China*)

ABSTRACT: Efficient sample pretreatment is a prerequisite for accurate analysis. Dispersive solid-phase extraction (DSPE) is a method for separating and purifying various analytes from a complex matrix by dispersing a solid sorbent in a liquid analyte. This method has the advantages of high efficiency, speed, selectivity, and simplicity of operation, and has been widely used in sample pretreatment in environmental, food, pharmaceutical, and biological fields. This paper firstly provided an overview of DSPE and then took the design principle of DSPE as an entry point to explain the various dispersing methods of solid adsorbents and the impact of the types and properties of solid adsorbents on the sample pretreatment process. With the booming development of nanotechnology, the discovery of new materials such as magnetic nanomaterials, molecularly imprinted polymers, carbonaceous materials and metal-organic

基金项目: 海关总署科研项目(2022HK030、2020HK201)、潍坊市科学技术发展项目(2021ZJ1133)

Fund: Supported by the Scientific Research Project of General Administration of Customs (2022HK030, 2020HK201), and the Weifang Science and Technology Development Project (2021ZJ1133)

***通信作者:** 李凯, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品检测。E-mail: likai1022@icloud.com

***Corresponding author:** LI Kai, Ph.D, Senior Engineer, Comprehensive Technical Service Center of Weifang Customs, Weifang 261041, China. E-mail: likai1022@icloud.com

frameworks in particular has brought new vitality to DSPE. This paper focused on the application of these new materials to veterinary drug residues in animal foods and predicted the future direction of DSPE to provide new ideas for related technicians.

KEY WORDS: dispersive solid-phase extraction; animal-derived foods; veterinary drugs

0 引言

在畜牧生产过程中, 很多广谱抗生素直接投喂给动物或者按照低于治疗剂量添加到家禽的饲料中, 作为生长促进剂, 如合成代谢剂、合成类固醇、 β -受体激动剂、皮质类固醇和抗感染剂(β -内酰胺类、四环素类、大环内酯类、磺胺类和喹诺酮类)等^[1-3]。这些抗生素残留物含量极小, 但仍然会对人体健康产生次生影响, 如过敏、胃肠道问题、加重高敏感人群的免疫反应, 以及造成人体耐药等^[1]。另外, 它们是潜在的致癌物, 长期接触会导致耐药菌的产生^[1-3]。欧盟委员会(European Commission, EC)等政府机构已经为畜牧业中使用的兽药制定了最大残留限量(maximum residue limits, MRLs), 以 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 或 $\mu\text{g}/\text{L}$ 为单位。然而, 兽药残留分析的关键点是分析基质的组成。为了充分分离和准确检测兽药残留, 减少样品基质中的干扰, 最大限度地减少样品处理、污染和分析物损失, 样品前处理技术必不可少。目前常用于兽药残留的提取、净化、分离及预浓缩的方法主要有液液萃取法(liquid-liquid extraction, LLE)^[4]、固相萃取法(solid-phase extraction, SPE)^[5]、固相微萃取法(solid-phase microextraction, SPME)^[6]、微波辅助提取法(microwave-assisted extraction, MAE)^[7]及加压液体萃取法(pressurized liquid extraction, PLE)^[8]等。然而这些技术经常需要额外的预处理或者专业操作。其中, SPE 是最经典最具有代表性的前处理技术, 它使用吸附剂从特定样品中分离出目标化合物, 吸附剂的种类繁多, 既有固体^[9], 也有流体^[10], 可以满足几乎所有分析物的检测要求。然而, 将吸附剂固定在 SPE 萃取柱中, 吸附剂-分析物的相互作用效率受到洗脱溶液流速的限制, 这个问题在使用纳米级别的固体颗粒(如多壁碳纳米管、磁性纳米颗粒、纳米级分子印迹聚合物等)作为吸附剂时更加明显, 在此过程中产生的反压使洗脱溶液很难通过样品^[11]。此外, 基质干扰与固体活性位点的竞争性也对分析物的回收率产生负面影响。

分散固相萃取技术(dispersive solid-phase extraction, DSPE)是一种可以替代传统 SPE 的方法, 其中吸附剂并非固定而是被分散到样品基质(或其提取物)中, 提高了吸附剂颗粒与被分析物之间的接触面积, 从而提升吸附过程的效率, 并加快吸附动力学过程, 这样可以更有效地吸附和分离目标分析物。DSPE 有两种主要的应用模式: 富集洗脱模式: 在此模式中, DSPE 主要用于提高目标分析物的丰

度。初始步骤涉及将吸附剂直接分散到样品溶液中, 使之能够与目标分析物相互作用并将其吸附。随后, 通过离心或过滤的方式, 将吸附剂(连同其上的目标分析物)与溶液中的其他成分进行分离。最后, 选择合适的洗脱溶液(例如甲醇、乙酸乙酯等)将目标分析物从吸附剂表面洗脱下来, 以便进行后续的分析步骤。直接除杂质模式: 在此模式中, DSPE 被用来消除样品中的杂质, 而不是富集目标分析物。这个过程涉及将吸附剂分散到样品溶液中, 使之能够吸附并去除样品中的杂质。然后, 通过离心或过滤将吸附剂(及其上的杂质)与溶液中的其他成分进行分离, 从而达到清除样品中杂质的目的, 留下富含目标分析物的溶液。这两种模式的选择主要取决于样品基质的复杂性及目标分析物和杂质的相对丰度。例如, 如果样品中的目标分析物相对稀少, 而杂质丰度较高, 通常会选择富集洗脱模式。相反, 如果样品中的目标分析物丰度较高, 而杂质丰度较低, 可能会选择直接除杂质模式。QuEChERS 前处理方法是一种典型的 DSPE 方法, 其主要特点是: Quick-快速; Easy-简单; Cheap-廉价; Effective-有效; Rugged-可靠; Safe-安全, 在农药残留检测方面应用广泛^[12-13]。DSPE 可有效减少样品处理时间。与传统技术相比, 它还具有简单、适应性广泛和易操作等特点^[12-13]。近年来 DSPE 前处理技术发展迅猛, 已经被广泛用于动物源性食品中的兽药残留检测, 例如驱虫剂^[14-15]、苯并咪唑类^[16-17]、硝基咪唑类^[16-18]、磺胺类^[19-20]、喹诺酮类^[21-22]、四环素类^[23-24]、非甾体类抗炎药^[25]、 β -2 激动剂^[26]等药物。此外, DSPE 前处理技术还可以与多种分析仪器联用, 满足各种检测实验室的要求。然而, DSPE 方法也存在不足。首先, DSPE 主要依赖于吸附剂的特异性吸附能力, 而单一的吸附剂处理复杂基质的能力有限, 无法消除所有的干扰物质。其次, 纳米材料在 DSPE 技术中发挥了重要作用, 但纳米材料的毒性值得警惕。本文总结了分散固相萃取技术在动物源性食品兽药残留检测领域的应用进展, 介绍了 DSPE 的设计原理、固体吸附剂的不同分散方式、种类和性质对样品前处理过程的影响, 以及新材料在 DSPE 中的应用情况, 同时, 也针对 DSPE 技术的不足提出了其未来发展方向, 以期对相关技术的开发和应用提供新思路。

1 DSPE 的设计原理

由 ANASTASSIADES 等^[27]开发的 QuEChERS 方法是最早期的 DSPE 技术, 在此之后, DSPE 才逐渐被分析工作

者大量采用。与传统的 SPE 方法相比, DSPE 简化了净化步骤, 缩短了净化时间, 提高了净化效率, 允许一次分析多个的样品, 降低了有机溶剂消耗, 更易于自动化操作。最典型的 DSPE 就是直接向样品溶液中加入固体吸附剂, 例如二氧化硅或者聚合物^[28-29]等, 吸附剂的分散过程可以增加其与分析物之间的接触面积, 从而增强选择性和净化效率。完成分散过程之后, 吸附剂通过离心或过滤收集。一旦固相被分离出来, 吸附在吸附剂表面的分析物或干扰物就可以通过添加足够的有机溶剂轻松洗脱或去除。

2 固体吸附剂的分散方式

在采用具有强烈聚集性质的吸附剂(例如碳纳米管)的情况下, 确保吸附剂的优良分散性至关重要。这是因为当吸附剂得以良好分散时, 其能够提供更广阔的接触表面区域, 从而进一步强化与待分析物的交互作用, 提升萃取效率。尽管在整个净化过程(包括分离和洗脱阶段)中, 吸附剂都必须保持分散状态, 但是这种分散状态对分离阶段的影响更为显著。在分离过程中, 吸附剂应与待测物质产生充分的接触, 以实现最优的分离效果。如果吸附剂颗粒聚集, 它们能够接触到的待分析物质就会减少, 从而降低萃取效率, 并影响分离效果。相比之下, 洗脱过程主要是利用洗脱剂来从吸附剂上移除待分析物质。虽然吸附剂的分散状态也对洗脱效果有一定影响, 但这种影响相对较小。这是因为洗脱过程主要依赖于洗脱剂与待分析物质的相互作用, 因此, 选择适当的洗脱剂和控制洗脱条件可能比维持吸附剂的分散状态更为重要。对于分离过程, 吸附剂和样品基质之间的极性梯度是一个重要的影响因素。为了维持吸附剂的分散状态并改善分离效果, 可以通过添加外部能量源, 如机械搅拌, 或采用化学方法来辅助吸附剂的分散^[30]。

2.1 外加能量源辅助分散

超声和涡混是目前在 DSPE 中应用最广泛的两种外加能量源, 这两种方案都是在一定时间段内通过快速振动使固态的吸附剂和液态的样品溶液充分接触混合, 不仅加速了吸附剂的分散, 而且也有利于分析物的扩散^[31-32]。然而, 快速振动可能导致容器内温度显著升高, 这可能会对萃取过程的热力学平衡产生影响, 改变分析物的溶解度和吸附剂的吸附性能, 从而降低萃取效率, 甚至可能使分析物降解, 因此需要在操作过程中加以控制^[33]。

超声波有利于促进固相与液相之间的质量转移、增大固体比表面积, 因此十分适合于辅助 DSPE 净化过程^[34]。常用的超声波装置有浴槽和探针两种, 其中探针的效率更高, 这是因为探针更易于聚集辐射能量, 从而能显著提高萃取效率, 将提取时间压缩到几分钟^[35]甚至几秒钟^[36]。与超声分散相比, 涡混分散比较柔和, 同时, 涡混在易操作性、经济性、自动化方面要优于超声方法^[37]。另外, 作为

一种柔和的分散方法, 涡混分散能够避免某些超声方法造成的分析物的降解^[38]。总之, 对于易于分散的吸附剂, 涡混是一个优秀的选择。尽管涡混法的萃取过程可能相对较慢, 但依然能在数分钟或数十分钟内完成净化^[39]。

2003 年, 美国南卡罗莱纳大学的 BREWER^[40]发明了一种以空气作为动力来分散吸附剂的 DSPE 装置, 由于这种装置类似移液枪枪头, 因此也被称为分散萃取吸管(dispersive pipette extraction, DPX)。这种吸管的工作原理是将固体吸附剂粉末置于 1 mL 或 5 mL 的移液枪枪头中, 枪头的头尾两端安装过滤材料, 利用配套设备的吸力使样品液体和吸附剂充分混合从而完成净化过程(图 1)。DPX 的优点是可以实现样品前处理的全自动化, 缩短处理时间, 节省有机溶剂。然而, 这种方法也存在一些问题, 首先需要额外配置相配套的仪器, 增加了分析成本。其次, DPX 萃取吸管属于一次性耗材, 不像离心管等可清洗后重复使用。由于吸管里面填充的固体吸附剂是配制好的, 无法根据样品基质或者待测分析物的不同而灵活调配, 限制了其使用范围。

磁性固相吸附剂可以通过外加磁场快速回收, 净化步骤得以简化, 同时为吸附剂的重复使用提供了可能。BENEDÉ 等^[42]发明了一种搅拌棒吸附式分散微萃取法(stir bar sorptive dispersive microextraction, SBSDE), 更进一步地提高了净化效率。该技术同时具备搅拌棒吸附提取(stir bar sorptive extraction, SBSE)和 DSPE 的优点, 只需调节搅拌速度, 就可用于吸附剂的分散和回收。在较高的搅拌速度下, 离心力打破吸附剂对搅拌棒的磁性附着力, 从而使吸附剂分散到水相中。萃取结束后, 搅拌速度降低, 磁力再次克服离心力, 使吸附剂沉积在搅拌棒上。最后, 分析物被洗脱后用于仪器分析。

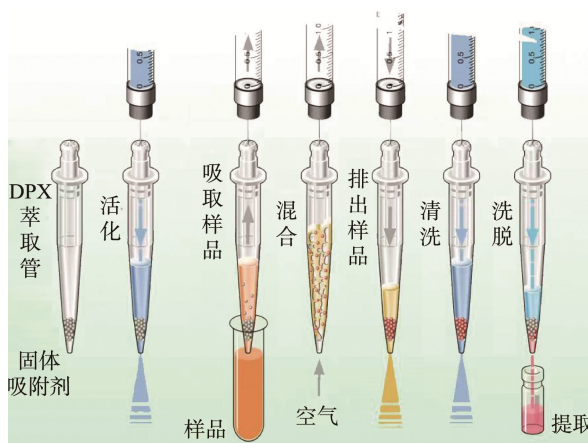


图 1 DPX 提取方法示意图^[41]

Fig.1 Schematic diagram of DPX extraction^[41]

2.2 化学分散

化学分散法可用于提高吸附剂在样品溶液中的分散性。溶剂辅助分散固相萃取就是一种化学分散法, 它是通

过使用水溶性有机溶剂将吸附剂二苯甲酮分散到水样中。其工作流程与经典的分散液-液微萃取法相似, 但二苯甲酮在水环境中变成了固体, 可以通过离心或过滤回收^[43-44]。LASARTE-ARAGONÉS 等^[45]开发了一种泡腾辅助分散型微固相萃取技术, 该技术基于泡腾反应来分散吸附剂。其分散过程是将一个含有质子供体、二氧化碳源(通常是碳酸钠)和吸附剂的片剂丢入样品溶液, 片剂溶解产生二氧化碳气体并分散。泡腾法更适用于无法进行实验室检测的现场提取, 而且不会对分配平衡产生负面影响, 因为在提取过程中只有离子强度会发生变化。

3 吸附剂的种类和性质及其在动物源性食品检测方面的应用情况

3.1 商品化 DSPE 净化材料

近年来, 随着 DSPE 方法在食品检测前处理方面的大规模应用, 商品化的净化材料层出不穷。常见的有 N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、C18、乙硅烷、石墨化碳黑、氰丙基、强阴离子交换材料、中性氧化铝材料、沸石分子筛、聚苯胺、氨丙基等^[12-13,46], 这些材料可有效消除动物源性食品中有机化合物、染料、脂类和蛋白质等干扰物。

与蔬菜等食品基质相比, 动物源性食品的基质更加复杂, 尤其是油脂含量较高, 很难去除, 对质谱分析造成很大干扰。默克公司开发的氧化锆包裹的硅颗粒 SupelQuE Z-Sep、Z-Sep+能够替代常用的 PSA、C18 等吸附剂, 它们通过路易斯酸、路易斯碱相互作用可以更有效去除食品基质中的油脂、色素等干扰物^[47-48]。此后, 安捷伦公司也推出了竞品 EMR-Lipid, 该产品通过尺寸排斥和疏水性相互作用选择性地、有效地捕获溶液中的长碳氢链的脂类, 而含有芳香环等官能团的目标化合物则不会被吸附^[49-52]。这些商品化的净化材料常用于 QuEChERS 技术, 应用在动物源性食品例如畜禽肉、蛋、奶、蜂蜜、鱼中的抗生素检测。QuEChERS 技术一般包含 3 个步骤, 首先是利用均质将样品细小化, 然后通过液液萃取, 使用乙腈等溶剂将药物残留从样品基质中提取出来, 最后是固相分散过程, 用 PSA 等净化材料吸附杂质。此方法需要考虑吸附剂特性、样品用量与溶剂用量的比例、溶剂的选择、提取过程中的 pH 等因素。QuEChERS 技术能够有效的缩短样品的前处理时间, 减少有机溶剂的消耗及分析物的损失, 符合绿色分析化学(green analytical chemistry, GAC)理念。

近年来商品化 DSPE 净化材料在动物源性食品中兽药残留检测方面的一些应用情况如表 1 所示。与早期的吸附材料 PSA、C18 相比, 改进的 Z-Sep 和 EMR-Lip 等填料更适合于多残留检测(100 多种兽药), 它们对于鸡蛋、肉类

等油脂含量较高的样品基质有着较好的净化效果。例如 LUO 等^[49]使用 EMR-Lipid 与 UPLC-MS/MS 相结合, 对鸡蛋中 169 种兽药进行检测, 结果表明该方法的回收率可达 57%~124%, 达到 0.01~3.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。虽然 Z-Sep 和 EMR-Lipid 在去除脂质方面效果显著, 但它们在处理特定基质时可能会出现显著的基质效应, 对目标分析物的选择性也不强^[63]。

3.2 分子印迹聚合物分散萃取

分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs)是利用抗体和抗原之间的识别机制而开发的一类吸附剂, 使用模板分子、功能性单体、交联剂和引发剂人工合成的三维交联聚合物^[64]。MIPs 由于其特殊的空间结构和结合位点, 可以专门识别模板分子或类似化合物, 因此具有较高的选择性和吸附效率。其特点是成本低、易制备、具有较快的吸附速度、较大的吸附容量和较好的吸附动力学性能及印记效果, 而且得益于其在抗体^[65]、蛋白质^[66]或新出现污染物^[67]的固定或纯化系统中的多种识别特性, 适用于多个领域。例如, 样品处理技术中有机和无机化合物的去除和预浓缩^[68], 医学和生物技术的诊断和治疗^[69], 以及磁分离^[70]等。值得注意的是, MIPs 可以通过一定手段再生(如通过洗脱剂洗脱目标分析物), 并且重复使用多次, 能够显著降低检测成本。MIPs 目前受到广大科研工作者的关注, 这进一步促进了其设计、合成和开发应用, 并产生了良好的效果。在食品安全检测领域, MIPs 与 HPLC、UPLC 及毛细管电泳(capillary electrophoresis, CE)等联用, 已被广泛应用于分析存在于复杂基质(如动物组织、食品和乳制品)中的激素^[71]、喹诺酮^[72]和抗菌剂^[73]等。

近年来一些关于 MIPs 的应用情况如表 2 所示。分析发现, MIPs 对于目标化合物分子具有较强的特异性吸附能力, 因此可以达到很低的检出限。如 ZHAO 等^[79]通过超声辅助悬浮聚合合法合成了一种新型的核壳型氨基功能化磁性分子印迹聚合物(CS-NR-Mag-MIP), 该 MIPs 对于鸡胸肉中 22 种磺胺类药物的检出限可达 0.0043~0.033 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。SUO 等^[80]基于 IL-MIP 开发了一种家禽蛋中磺胺类药物的检测方法, IL-MIP 是以磺胺甲基嘧啶为模板分子, MAA 和 1-氨基丙基-3-甲基咪唑溴盐为功能单体合成的。IL-MIP 可对鸡蛋中 21 种磺胺类药物进行选择性吸附, 结合 UPLC-MS/MS 对 21 种磺胺的回收率在 84%~105%之间, 检出限为 0.1~1.5 ng/g 。虽然 MIPs 的特异性吸附能力很强, 但是其制备过程比较烦琐, 需要精确控制反应条件、功能单体配比和聚合反应过程, 这限制了其大规模生产和应用的可能性。而且分子印迹聚合物的再生过程也很复杂, 容易损坏其选择性和吸附性能, 降低其使用寿命。MIPs 的选择性较强, 所以其在多残留检测的应用方面也受到一定限制。

表 1 一些商品化 DSPE 净化材料在动物源性食品兽药残留检测中的应用
Table 1 Applications of some commercially available DSPE purification materials for detection of veterinary drug residues in foods of animal origin

分析物	基质	净化方法/材料	方法	检出限(μg/kg)	回收率/%	参考文献
169 种兽药	鸡蛋	EMR-L	UPLC-MS/MS	0.01~3.8	57~124	[49]
130 种兽药	牛肉	Z-Sep/C ₁₈	UPLC-MS/MS	-	70~120	[53]
127 种兽药	动物组织	DSPE EMR-L	UPLC-MS/MS	-	32~140 4~148 (EMR-L)	[54]
8 种磺胺类药物	鸡肉和鸡蛋	QuEChERS/PSA/Z-Sep	HPLC-FLD	4.7~28.3	66~88	[55]
氯霉素、氟洛芬、甲砒霉素	牛奶和蜂蜜	QuEChERS Z-Sep [†] /C ₁₈	LC-MS/MS	0.02~0.05	96~10(牛奶) 96~99(蜂蜜)	[56]
41 种兽药	鸡肉	DSPE/NH ₂ /PSA	LC-MS/MS	0.3~444.0	37~89	[57]
硝基咪唑妥因、咪唑咪唑、咪唑他唑、硝基咪唑咪唑、罗尼达唑和二甲硝唑	蜂蜜	QuEChERS	LC-MS/MS	0.1~0.7	91~105	[58]
5 种阿维菌素、14 种苯并咪唑类化合物和 7 种硝基咪唑类化合物	肉	QuEChERS/C ₁₈	UPLC-MS/MS	0.007~66.7	60~120	[59]
18 种药物和 5 种代谢物	鱼	QuEChERS/Z-Sep [†]	UPLC Q/Orbitrap MS	0.5~19.0	62~107	[60]
66 种兽药	牛奶	HLB PRIME/EMR-L	UPLC-MS/MS	-	70~120	[61]
6 种氟丙萘类药物及其代谢物	鱼、猪肉	QuEChERS/EMR-L	UPLC-Q-Orbitrap MS	-	72~117	[62]

注: 超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS); 高效液相色谱-荧光检测器(high performance liquid chromatography-fluorescence detector, HPLC-FLD); -表示原文中没有提到。

表 2 一些 MIDSPE 法在动物源性食品兽药残留检测中的应用
Table 2 Applications of some MIDSPE methods for the detection of veterinary drug residues in foods of animal origin

分析物	基质	材料制备方法		检出限(μg/kg)	回收率/%	参考文献
		方法	方法			
8 种氟喹诺酮类药物	鱼	功能单体: 4-乙炔基吡啶、MAA; 模板: 大豆胍元; 交联剂: EGDMA, 引发剂: AIBN	HPLC	0.06~0.2	64~103	[74]
噻乙醇	鸡肉	功能单体: MAA; 模板: 噻乙醇; 交联剂: EGDMA, 引发剂: AIBN	HPLC	0.1	85~93	[75]
5 种类固醇类药物	羊奶	功能单体: MAA; 模板: 17β-雌二醇; 交联剂: EGDMA, 引发剂: AIBN	CE	600.0~5700.0	81~110	[76]
克伦特罗, 沙丁胺醇和 莱克多巴胺	猪肉	功能单体: MAA; 模板: 莱克多巴胺; 交联剂: TMPTA, 引发剂: AIBN	HPLC	0.2~0.9	84~115	[77]
8 种氟喹诺酮类、8 种磺胺 类和 4 种四环素类药物	肉	功能单体: MAA; 模板: 吡啶酸, 磺胺苯甲酰胺, 四环素; 交联剂: TMPTA, 引发剂: AIBN	UPLC	0.5~3.0	75~103	[78]
22 种磺胺类药物	鸡胸肉	MAA 缩水甘油酯、DVB 和 Fe ₃ O ₄ 通过超声波悬浮液聚合反应生成磁性 MIPs; 模板: 磺胺 以聚苯乙烯为种子, 通过一步法溶胀聚合制备了单分散的聚(4-乙炔基苄基氧-二乙炔基 苯)(Fe ₃ O ₄ @P _(VBC-DVB))微球, 结合功能单体: MAA; 交联剂: EGDMA; 引发剂: AIBN; 模板: 四环素; 合成磁性分子印迹聚合物	UFLC-MS/MS	0.004~0.03	85~112	[79]
4 种四环素	牛奶, 鸡蛋	功能单体: MAA, 1-氨基丙基-3-甲基溴化咪唑; 模板: 磺胺噻唑; 交联剂: TMPTA, 引发剂: AIBN; 合成 IL-MIP	HPLC-UV	1.0~1.3(牛奶) 2.2~2.7(鸡蛋)	87~99(牛奶) 84~97(鸡蛋)	[9]
21 种磺胺类药物	禽蛋	功能单体: MAA, 1-氨基丙基-3-甲基溴化咪唑; 模板: 磺胺噻唑; 交联剂: TMPTA, 引发剂: AIBN; 合成 IL-MIP	UPLC-MS/MS	0.1~1.5	84~106	[80]
7 种苯并咪唑类药物	牛肉	功能单体: MAA; 交联剂: DVB; 引发剂: AIBN; 模板: 2-氨基苯并咪唑; 在氮化硼材料表面直接聚 合成分子印迹聚合物小球	UPLC	0.2~0.5	92~97	[81]
35 种磺胺类药物	猪肉	功能单体: MAA; 交联剂: DVB; 引发剂: AIBN; 模板: 磺胺邻甲氧基噻唑等; 合成磁性分子印迹材料	UPLC-PA	0.08~0.5	70~95	[82]

注: 甲基丙烯酸(methacrylic acid, MAA); 乙二醇二甲基丙烯酸酯(ethylene dimethacrylate, EGDMA); 2,2-偶氮双(异丁腈)(azobisisobutyronitrile, AIBN); 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(trimethylolpropane triacrylate, TMPTA); 二乙炔基苯(divinylbenzene, DVB); 离子液体修饰的分子印迹聚合物(ionic liquid-modified molecularly imprinted polymer, IL-MIP); 高效液相色谱-紫外检测法(high performance liquid chromatography-ultraviolet detection method, HPLC-UV); 超高效液相色谱-光二极管阵列(ultra performance liquid chromatography-photodiode array, UPLC-PA)。

3.3 磁性材料分散萃取

目前, 有着超顺磁性的纳米材料也很受关注, 这些纳米材料的磁性主要由 Fe_3O_4 或者 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 提供。磁性固相萃取(magnetic solid-phase extraction, MSPE)的优势在于顺磁特性可以使其在外加磁场的帮助下易于与溶液分离, 从而避免烦琐的离心或过滤等步骤, 提高 DSPE 的效率和易操作性。MSPE 的操作程序如图 2 所示。首先, 在样品溶液中加入磁性材料; 然后, 目标分析物被吸附在磁性材料表面, 接着用磁铁进行磁分离。在去除水溶液后, 分析物被适当的洗脱剂解吸, 并重新组合以进行进一步分析。

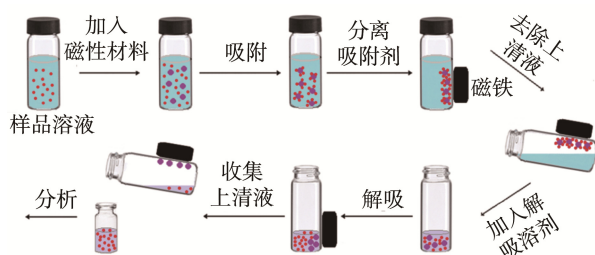


图 2 磁性固相萃取方法示意图

Fig.2 Schematic procedure of magnetic solid-phase extraction

如果仅仅只是使用纯磁性无机材料是无法进行 DSPE 操作的, 因为其容易在溶液中形成大的聚集体, 同时又缺乏选择性。因此, 一般情况下要将磁性纳米颗粒材料功能化, 比如和其他吸附剂组装形成核/壳结构的材料, 或通过与表面活性剂、离子液体或聚合物链形成半胶束和/或胶束, 甚至将它们嵌入聚合物或其他更具选择性的材料中(例如 MIPs), 以赋予这些材料易于回收所需的磁性。MSPE 是一种现代化和微型化的技术, 仅需要很小体积的样品和溶剂便能实现提取和解吸。此外, 这种技术允许浓缩分析物, 提高方法的检测性。此外, 通过将吸附剂分散到基质所提供的高接触面, 可提高分析物的回收率。

MSPE 在兽药残留检测方面的应用情况见表 3。例如 MELEKHIN 等^[89-90]使用商品化的 Fe_3O_4 纳米颗粒和高交联聚苯乙烯通过简单的振荡混匀一步制备了磁性高交联聚苯乙烯(magnetic hypercrosslinked polystyrene, HCP/ Fe_3O_4)纳米颗粒, 这种 HCP/ Fe_3O_4 纳米颗粒的合成方法简单, 成本不高, 对于蜂蜜中 4 种硝基咪唑衍生物, 牛奶中 132 种兽药均具有很好的净化效果和选择性, 结合 HPLC-MS/MS 对这些兽药的回收率为 72%~120%, 检出限为 0.015~0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。但使用 MSPE 方法虽然能够大大提高 DSPE 的效率, 但是磁性纳米材料在液体中容易聚集的特性和其较差的生物相容性仍需要进一步的改进, 且其高昂的成本仍需要进一步降低。

3.4 碳质材料

常用于 DSPE 的碳质材料是碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)^[92]、活性炭(activated carbon, AC)^[93]、石墨烯(graphene,

GP)^[94]及氧化石墨烯(graphene oxide, GO)^[95]。碳材料是非极性的, 与芳香族化合物之间具有很强的 $\pi\text{-}\pi$ 共轭相互作用, 因此适用于动物源性食品中兽药残留检测。然而, 这些材料的疏水特性及碳材料之间较强的范德华力造成它们在水中的分散性较差^[96-97]。为了解决这个问题, 将材料氧化制备氧化碳纳米管、氧化石墨烯, 使它们含有广泛的极性官能团(主要是 $-\text{COOH}$), 从而具有更好的分散性。此外, 这种改性也可以增强它们对极性化合物吸附能力。将这些碳材料赋予磁性可以进一步提高它们的净化效率, 节省更多的溶剂和成本。

近年来一些采用碳质材料检测动物源性食品中有害物质的研究见表 4。与单壁碳纳米管不同, 多壁碳纳米管可被视为单壁碳纳米管的同心排列, 即由多层石墨烯片无缝卷起成管状。这种结构使其表现出更好的吸附性能。在此基础上赋予多壁碳纳米管超顺磁性能够使其更易于使用, XU 等^[83]通过水热法合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$, 然后以 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ 为吸附剂通过改进的 QuEChERS 方法处理样品, 结合 UPLC 对鸡蛋中的兽药、农药残留和毒素进行检测, 结果表明所有药物的回收率在 60.5%~114.6%之间, 定量限在 0.1~17.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。在另一项研究中, 热透镜光谱法(thermal lens spectrometry, TLS)被证明是一种极其敏感度的间接分光光度法, 它依赖于激光束吸收产生的热梯度测量。TLS 的优点包括: 较低的检出限、更少的样品及与分光光度法相比, 具有更宽的动态范围。KAZEMI 等^[103]设计合成了一种铁氧化物功能化的氧化石墨烯纳米颗粒, 通过分散固相萃取的方法用于牛奶、蜂蜜和水样的处理, 并结合 TLS 对样品中的磺胺嘧啶进行检测。该方法的线性动态范围在 1~800 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间, 检出限为 0.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。在 150 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准品添加水平上, 磺胺嘧啶的日内和日间相对标准偏差分别为 3.1%和 5.4%。综上, 在所有的碳质材料中, 多壁碳纳米管、氧化石墨烯等有着相对更为优异的物理化学性质, 对它们进行结构上的进一步改良应该是下一步研究的重点。

3.5 金属有机框架化合物

金属有机框架化合物(metal-organic frameworks, MOFs)是一种可自由设计的材料, 它由无机二级构造单元(secondary building unit, SBU)和有机配体通过配位键组合而成。MOFs 具有大比表面积、高孔隙率、有序孔道结构及可调节孔道物理化学性质、高热稳定性、易于合成和丰富的开放活性位点等特点, 在 DSPE 的应用方面有很大潜力^[104]。MOFs 的孔隙环境、孔径大小和孔隙宽度、不饱和金属位点的存在情况、金属的性质及有机配体的结构对其在 DSPE 净化过程中的效率有很大影响。MOFs 可以通过 3 种作用力($\pi\text{-}\pi$ 作用力、氢键作用力、疏水/亲水作用力)及自身形状来选择性吸附目标分子。MIL-101、MIL-53 及 UIO-66 等 MOFs 材料易于合成, 相对稳定, 是 DSPE 的首选材料。

近年来一些用 MOFs 材料作为吸附剂检测动物源性食品中有害物质的研究报告如表 5 所示。其中一个典型的

表 3 一些 MSPE 法在动物源性食品兽药残留检测中的应用
Table 3 Applications of some MSPE methods for the detection of veterinary drug residues in foods of animal origin

分析物	基质	吸附材料	方法	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率/%	参考文献
26 种磺胺, 6 种 β -内酰胺, 7 种大环内酯, 3 种硝基咪唑, 2 种林可酰胺, 2 种阿维菌素, 2 种氯霉素, 13 种农残和 13 种霉菌毒素	鸡蛋	Fe_3O_4 -MWCNT	UPLC-MS	-	61~115	[83]
6 种雌激素	牛奶	磁性石墨化碳黑	HPLC-MS	3.0~9.0	93~107	[84]
11 种磺胺类化合物	牛奶	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Poly}(\text{MAA-co-EGDMA})$	LC-MS/MS	0.0005~0.05	88~116	[85]
3 种雌激素	猪肉	十六烷基三甲基溴化铵, Fe_3O_4 和丙酮酸通过水热法合成磁性纳米颗粒	HPLC	0.2~0.9	84~115	[86]
10 种苯并咪唑类化合物	猪肉组织	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Poly}(\text{MAA-co-EGDMA})$	CZE-UV	1.0~10.4(肌肉); 1.1~12.6(肝脏)	81~105	[87]
7 种大环内酯类抗生素	蜂蜜	空心多孔 MIPs (HPMIPs) 和 PDA 通过溶剂热反应法合成磁性 MIPs (Fe_3O_4 @PDA-HPMIPs); 模板: 螺旋霉素	HPLC-MS/MS	0.0003~0.08	84~117	[88]
132 种兽药	牛奶	磁性高交联聚苯乙烯(HCP/ Fe_3O_4)	HPLC-MS/MS	0.02~0.3	72~120	[89]
4 种硝基咪唑衍生物	蜂蜜	磁性高交联聚苯乙烯(HCP/ Fe_3O_4)	HPLC-MS/MS	0.1~0.3	85~96	[90]
5 种氟喹诺酮类抗生素	牛奶	Fe_3O_4 、四乙氧基硅烷、(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷通过热溶剂法合成 Fe_3O_4 MNPs, 然后经偶氮反应在 Fe_3O_4 MNPs 上采用单介质原位生长合成氢醌和 1,3,5-三(4-氨基基基)苯, 从而获得核壳 HQ-TAPP@ Fe_3O_4 MOPs	HPLC-UV	0.2~0.8	79~96	[91]

注: 多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNT); 聚多巴胺(polydopamine, PDA); 毛细管电泳法(capillary zone electrophoresis CZE)。

表 4 一些基于碳质材料 DSPE 法在动物源性食品兽药残留检测中的应用
Table 4 Applications of some DSPE methods based on carbonaceous materials for the detection of veterinary drug residues in foods of animal origin

分析物	基质	吸附材料	方法	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率/%	参考文献
金剛烷胺, 瑞曼他汀和美金剛	鸡肉	MWCNT	UPLC-MS/MS	0.15~0.20	97~105	[98]
11 种大环内酯类抗生素	猪、鸡、牛、羊(肌肉、肝脏、肾脏、脂肪)和鸡蛋	MWCNT	UPLC-MS	0.1~0.6(鸡蛋) 0.1~2.0(其他)	84~111	[99]
3 种磺胺类药物	猪(肌肉、肝脏、肾脏)	磁性碳纳米管(CNT-MNPs)	HPLC-MS	2.0	74~95	[100]
15 种磺胺类药物	牲畜和家禽的粪便	Fe_3O_4 -MWCNT	UPLC-MS/MS	0.5~1.0	89~119	[101]
6 种磺胺类药物	猪肉	MWCNT	UPLC-MS/MS	112.0~129.0	89~118	[102]
磺胺噻唑	蜂蜜和牛奶	氧化石墨烯	热透光谱仪	0.3	95~98	[103]

表 5 一些基于 MOFs 材料的 DSPE 法在动物源性食品兽药残留检测中的应用
Table 5 Applications of some MOFs based DSPE methods for the detection of veterinary drug residues in foods of animal origin

分析物	基质	吸附材料	方法	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率/%	参考文献
4 种四环素	蜂蜜	MIL-101(Cr)、MIL-100(Fe)、MIL-53(Al)(7:1:2)	HPLC-MS/MS	0.07~0.4	88~126	[105]
甲硝唑、替硝唑、氯霉素和磺胺甲噁唑	鸡胸肉	MIL-101(Cr)和氧化石墨烯(GO)通过热溶剂法合成 MIL-101(Cr)@GO	HPLC-MS	0.00008~0.001	89~102	[106]
8 种动物镇定剂	猪肉	先由 Fe_3O_4 纳米颗粒、1,3,5-三甲基苯(Tb)和联苯胺(Bd)合成 Fe_3O_4 @TbBd, 然后在其表面修饰上 ZIF-8 形成磁性 MOFs(Fe_3O_4 @TbBd)	HPLC-MS/MS	0.04~0.2	73~93	[107]
12 种磺胺类药物	牛奶	MIL-101(Cr)和氧化石墨烯合成 MIL-101(Cr)@GO	UPLC-MS	0.01~0.1	80~104	[108]
5 种磺胺类药物	猪肉、鸡肉、	Fe_3O_4 @Fe-MIL 101-NH ₂	HPLC	1.7~5.2	76~103	[109]
8-2 氟代醇及其 8 种代谢物	鸡、猪(肝脏、	MIL-68(Al)/GO@ Fe_3O_4 @MIP	HPLC-MS/MS	0.1~1.5	78~90	[110]
4 种磺胺类药物	蜂蜜、牛奶		HPLC	0.4~0.5	81~97	[111]

例子是 WANG 等^[106]将 MIL-101(Cr)和 GO 通过热溶剂法合成 MIL-101(Cr)@GO。MIL-101(Cr)具有较大的孔窗直径(12 nm、16 nm)和介孔孔径(2.9 nm、3.4 nm)、较大的比表面积(2218 m²/g)及出色的化学稳定性和溶剂稳定性,因此非常适用于有机小分子的吸附。WANG 等^[106]先使用微波萃取法对鸡胸肉进行处理,然后采用 DSPE 前处理技术[MIL-101(Cr)@GO 为吸附材料]结合 HPLC-MS/MS 检测鸡胸肉中甲硝唑、替硝唑、氯霉素和磺胺甲噁唑等药物,该方法的回收率为 88.9%~102.3%,检出限可低至 0.00008~0.00102 μg/kg。综上,MOFs 既具有无机材料的刚性,又有有机材料的柔性,通过改变金属中心和有机配体的搭配可以制备各种不同有机框架材料,它们超大的比表面积使得其在分析测试领域有着非常大的应用潜力。

4 挑战和展望

近年来,随着国民收入水平的提高,人们对饮食的需求已从“填饱肚子”转变为“追求健康饮食”,因此食品的安全性已成为人们关注的首要问题。分析工作者急需解决的重要问题是如何开发更快速、更便捷、更环保、更经济的食品检测方法。与传统的 LLE、SPE 等方法相比,DSPE 无疑在选择性、便捷性、经济性和绿色化方面有着更加突出的优势。目前,DSPE 在食品、农产品、环境和水质等领域的有害物质检测方面已经得到了广泛应用。但 DSPE 方法的一个不足之处是其操作烦琐,需要多次离心、浓缩等步骤,耗时耗力。因此,大力发展仪器自动化以替代人工操作应该是未来的发展方向之一。例如 MASTRIANNI 等^[112]将 DPX 萃取吸管与 Hamilton Microlab® NIMBUS96®全自动操作平台相结合检测猪肉中 10 种 β-肾上腺素受体激动剂,不但将样品从前处理到质谱分析的整个检测时间压缩至 3 h,同时检测结果准确,重复性好(回收率大于 85%,检出限低于 0.7 ng/g)。DSPE 方法的缺点之二是较难实现萃取材料的重复使用,而磁性纳米粒子的引入可以克服这一缺点。使用分子印迹聚合物或金属有机框架化合物与磁性纳米粒子的复合材料,既可以获得对于目标化合物出色的选择性,又易于分离,从而实现萃取材料的重复使用。虽然纳米材料在 DSPE 应用方面很有潜力,但是其较为昂贵的制造费用及对于人类健康和环境可能存在负面影响也需要考虑。因此制备可重复使用的、生物相容的、无毒的、环保的和廉价的功能化纳米材料应该是下一步研究的重点。同时,纳米材料对于目标分析物的选择性识别能力也需要得到进一步提高,选择性增强分子(如抗体、适配体、酶或蛋白质)的引入或许是解决这一问题的关键。

5 结束语

总之,DSPE 已成为分析动物源性食品中兽药残留的一种有前途的样品前处理方法。与其他方法相比,DSPE 具

有简单、低成本和高效的优点。固体吸附剂和分散方法的选择可以显著影响 DSPE 的性能,而最近磁性纳米颗粒和 MOFs 等新材料的发展已经显示出在提高方法选择性和灵敏度方面的巨大潜力。共价有机框架化合物(covalent organic frameworks, COFs)是一类近期兴起的新型材料,它是由轻元素(B、C、N、O 和 Si)通过强共价键形成的二维或三维网络结构^[113]。这种材料的特点是具有稳定的框架结构、高比表面积、可调的孔径和多样的化学功能性。与 MOFs 相比,COFs 具有一些独特的优点:(1)稳定性:COFs 由强共价键连接,因此它们的稳定性通常优于 MOFs。MOFs 中的金属-配体键可能在某些条件下(如在酸性或碱性环境中)不稳定,而 COFs 则更能抵抗这些条件;(2)易调性:COFs 的化学和物理性质可以通过改变其构建模块来调整,这为设计具有特定功能的材料提供了可能性。例如,可以通过选择具有特定化学功能的有机单元来调整 COFs 的孔径和化学性质。(3)自我优化特性:金属 COFs 可以平衡 MOFs 和 COFs 的属性,通过开放的金属位点和强共价键分别产生自我优化的特性。本课题组下一步的研究方向将倾向于合成新型 COFs 材料并将其作为高效吸附剂应用于 DSPE。

参考文献

- [1] CHEN J, YING GG, DENG WJ. Antibiotic residues in food: Extraction, analysis, and human health concerns [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(27): 7569–7586.
- [2] RANA MS, LEE SY, KANG HJ, *et al.* Reducing veterinary drug residues in animal products: A review [J]. *Food Sci Anim Resour*, 2019, 39(5): 687–703.
- [3] WANG B, XIE K, LEE K. Veterinary drug residues in animal-derived foods: Sample preparation and analytical methods [J]. *Foods*, 2021, 10(3): 555.
- [4] HU S, ZHAO M, WANG Z, *et al.* Development of a pH-dependent homogeneous liquid-liquid extraction by cold-induced phase separation in acetonitrile/water mixtures for determination of quinolone residues in animal-derived foods [J]. *J Chromatogr A*, 2021, 1649: 462235.
- [5] GUO Y, XIE X, DIAO Z, *et al.* Detection and determination of spectinomycin and lincomycin in poultry muscles and pork by ASE-SPE-GC-MS/MS [J]. *J Food Compos Anal*, 2021, 101: 103979.
- [6] GONG X, LI K, XU W, *et al.* Determination of nitrofurans metabolites in complex food matrices using a rough, cheap, easy-made wooden-tip-based solid-phase microextraction probe and LC-MS/MS [J]. *J Chem*, 2022, 2022: 1315276.
- [7] LUO X, SUN Z, WANG X, *et al.* Determination of nitrofurans metabolites in marine products by high performance liquid chromatography–fluorescence detection with microwave-assisted derivatization [J]. *New J Chem*, 2019, 43(6): 2649–2657.
- [8] WANG M, PENG B, ZHAO N, *et al.* Multiresidue analysis of tetracycline and β-receptor agonists in chicken by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Comparison with QuEChERS extraction method and ultrasound assisted extraction [J]. *J*

- Food Compos Anal, 2020, 85: 103339.
- [9] ZHOU Y, LIU H, LI J, *et al.* Restricted access magnetic imprinted microspheres for directly selective extraction of tetracycline veterinary drugs from complex samples [J]. J Chromatogr A, 2020, 1613: 460684.
- [10] XIA L, YANG J, SU R, *et al.* Recent progress in fast sample preparation techniques [J]. Anal Chem, 2020, 92(1): 34–48.
- [11] MARANATA GJ, SURYA NO, HASANAH AN. Optimising factors affecting solid phase extraction performances of molecular imprinted polymer as recent sample preparation technique [J]. Heliyon, 2021, 7(1): e05934.
- [12] PERESTRELO R, SILVA P, PORTO-FIGUEIRA P, *et al.* QuEChERS-Fundamentals, relevant improvements, applications and future trends [J]. Anal Chim Acta, 2019, 1070: 1–28.
- [13] ZHANG C, DENG Y, ZHENG J, *et al.* The application of the QuEChERS methodology in the determination of antibiotics in food: A review [J]. TrAC-Trends Anal Chem, 2019, 118: 517–537.
- [14] REIS D, SILVA P, PERESTRELO R, *et al.* Residue analysis of insecticides in potatoes by QuEChERS-dSPE/UPLC-PDA [J]. Foods, 2020, 9(8): 1000.
- [15] DIALLO T, MAKNI Y, LEREBOURS A, *et al.* Development and validation according to the SANTE guidelines of a QuEChERS-UPLC-QTOF-MS method for the screening of 204 pesticides in bivalves [J]. Food Chem, 2022, 386: 132871.
- [16] XU Y, LI Z, YANG H, *et al.* A magnetic solid phase extraction based on UiO-67@GO@Fe₃O₄ coupled with UPLC-MS/MS for the determination of nitroimidazoles and benzimidazoles in honey [J]. Food Chem, 2022, 373: 131512.
- [17] WANG C, LI X, YU F, *et al.* Multi-class analysis of veterinary drugs in eggs using dispersive-solid phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2021, 334: 127598.
- [18] YANG J, CHEN L, WANG Q, *et al.* Determination of nitroimidazole antibiotics based on dispersive solid-phase extraction combined with capillary electrophoresis [J]. Electrophoresis, 2022. DOI: 10.1002/elps.202200114
- [19] ALDOORI MS, MERDIVAN M, TAĞAÇ AA. Metal organic framework/clay composite for micro-dispersive solid-phase extraction of sulfonamides and penicillins in milk, and synthetic urine solution coupling with HPLC/DAD detection [J]. Microchem J, 2023, 184: 108165.
- [20] WANG SH, WANG JP, WU NP. Determination of 35 sulfonamides in pork by magnetic molecularly imprinted polymer-based dispersive solid-phase extraction and ultra-performance liquid chromatography photodiode array method [J]. J Sci Food Agric, 2023, 103(4): 1954–1963.
- [21] ZHOU J, CHEN A, GUO H, *et al.* Covalent organic framework/polyacrylonitrile electrospun nanofiber for dispersive solid-phase extraction of trace quinolones in food samples [J]. Nanomaterials, 2022, 12(14): 2482.
- [22] LIU T, MA L, JIANG Y, *et al.* Simultaneous determination of four quinolones in honey by nickel/aluminum-layered double hydroxide-based air-assisted dispersive solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography [J]. J Food Meas Charact, 2022, 16(6): 5023–5031.
- [23] PHOMAI K, SUPHAROEEK SA, VICHAPONG J, *et al.* One-pot co-extraction of dispersive solid phase extraction employing iron-tannic nanoparticles assisted cloud point extraction for the determination of tetracyclines by high-performance liquid chromatography [J]. Talanta, 2023, 252: 123852.
- [24] NEMATI M, FARAJZADEH MA, MOGADDAM MRA. Development of a surfactant-assisted dispersive solid phase extraction using deep eutectic solvent to extract four tetracycline antibiotics residues in milk samples [J]. J Sep Sci, 2021, 44(10): 2121–2130.
- [25] PIETRUK M, JEDZINIAK P, OLEJNIK M. LC-MS/MS Determination of 21 non-steroidal anti-inflammatory drugs residues in animal milk and muscles [J]. Molecules, 2021, 26(19): 5892.
- [26] YUAN Y, WANG M, JIA N, *et al.* Graphene/multi-walled carbon nanotubes as an adsorbent for pipette-tip solid-phase extraction for the determination of 17 β -estradiol in milk products [J]. J Chromatogr A, 2019, 1600: 73–79.
- [27] ANASTASSIADES M, LEHOTAY SJ, ŠTAJNBAHER D, *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce [J]. J AOAC Int, 2003, 86(2): 412–431.
- [28] WANG D, CHEN X, FENG J, *et al.* Recent advances of ordered mesoporous silica materials for solid-phase extraction [J]. J Chromatogr A, 2022: 463157.
- [29] NEMATI M, TUZEN M, FARAJZADEH MA, *et al.* Development of dispersive solid-liquid extraction method based on organic polymers followed by deep eutectic solvents elution; application in extraction of some pesticides from milk samples prior to their determination by HPLC-MS/MS [J]. Anal Chim Acta, 2022, 1199: 339570.
- [30] CHISVERT A, CÁRDENAS S, LUCENA R. Dispersive micro-solid phase extraction [J]. TrAC-Trends Anal Chem, 2019, 112: 226–233.
- [31] GUO L, LEE HK. Vortex-assisted micro-solid-phase extraction followed by low-density solvent based dispersive liquid-liquid microextraction for the fast and efficient determination of phthalate esters in river water samples [J]. J Chromatogr A, 2013, 1300: 24–30.
- [32] RUTKOWSKAM, OWCZAREK K, GUARDIA M, *et al.* Application of additional factors supporting the microextraction process [J]. TrAC-Trends Anal Chem, 2017, 97: 104–119.
- [33] PIRSAHEB M, MORADI N. Sonochemical degradation of pesticides in aqueous solution: Investigation on the influence of operating parameters and degradation pathway-A systematic review [J]. RSC Adv, 2020, 10(13): 7396–7423.
- [34] ALBERO B, TADEO JL, PÉREZ RA. Ultrasound-assisted extraction of organic contaminants [J]. TrAC-Trends Anal Chem, 2019, 118: 739–750.
- [35] DIL EA, GHAEDI M, ASFARAM A, *et al.* Trace determination of safranin O dye using ultrasound assisted dispersive solid-phase micro extraction: Artificial neural network-genetic algorithm and response surface methodology [J]. Ultrason Sonochem, 2016, 33: 129–140.
- [36] KRAWCZYK-CODA M, STANISZ E. Determination of fluorine in herbs and water samples by molecular absorption spectrometry after preconcentration on nano-TiO₂ using ultrasound-assisted dispersive micro solid phase extraction [J]. Anal Bioanal Chem, 2017, 409(27): 6439–6449.
- [37] OJEDA CB, ROJAS FS. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction (VALLME): The latest applications [J]. Chromatographia, 2018, 81(1): 89–103.
- [38] ADEWUYI YG. Sonochemistry: Environmental science and engineering

- applications [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40(22): 4681–4715.
- [39] ZHOU R, MU S, FENG T, *et al.* Development of a vortex oscillating clean-up column for high-throughput semi-automatic sample preparation of drug residues in fish muscle tissues [J]. *J. Food Compos Anal*, 2022, 109: 104506.
- [40] BREWER WE. Disposable pipette extraction: USA, US6566145B2 [P]. 2003-05-20.
- [41] BORDIN DCM, ALVES MNR, CABRICES OG, *et al.* A rapid assay for the simultaneous determination of nicotine, cocaine and metabolites in meconium using disposable pipette extraction and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) [J]. *J Anal Toxicol*, 2014, 38 1: 31–38.
- [42] BENEDÉ JL, CHISVERT A, GÍOKAS DL, *et al.* Development of stir bar sorptive-dispersive microextraction mediated by magnetic nanoparticles and its analytical application to the determination of hydrophobic organic compounds in aqueous media [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1362: 25–33.
- [43] JAMALI MR, FIROUZH A, RAHNAMA R. Solvent-assisted dispersive solid phase extraction [J]. *Talanta*, 2013, 116: 454–459.
- [44] NAKHAEI JM, JAMALI MR, SOHRABNEZHAD S, *et al.* In-syringe solvent-assisted dispersive solid phase extraction followed by flame atomic absorption spectrometry for determination of nickel in water and food samples [J]. *Microchem J*, 2019, 144: 88–92.
- [45] LASARTE-ARAGONÉS G, LUCENA R, CÁRDENAS S, *et al.* Effervescence-assisted dispersive micro-solid phase extraction [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(51): 9128–9134.
- [46] 张艳, 王全胜, 吴银良. 分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法同时测定鸡蛋中 7 种抗病毒类药物和利巴韦林代谢物残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(6): 1872–1879.
- ZHANG Y, WANG QS, WU YL. Simultaneous determination of 7 kinds of antiviral drugs and ribavirin metabolite residues in eggs by dispersive solid phase extraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(6): 1872–1879.
- [47] PEÑA-HERRERA J, MONTEMURRO N, BARCELÓ D, *et al.* Analysis of pharmaceuticals in fish using ultrasound extraction and dispersive SPE clean-up on que Z-Sep/C18 followed by LC-QToF-MS detection [J]. *Methods X*, 2020, 7: 101010.
- [48] GAWEL M, KILJANEK T, NIEWIADOWSKA A, *et al.* Determination of neonicotinoids and 199 other pesticide residues in honey by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2019, 282: 36–47.
- [49] LUO P, LIU X, KONG F, *et al.* Simultaneous determination of 169 veterinary drugs in chicken eggs with EMR-Lipid clean-up using ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Anal Method*, 2019, 11(12): 1657–1662.
- [50] SLÁMOVÁ T, SADOWSKA-ROCIK A, FRAŇKOVÁ A, *et al.* Application of QuEChERS-EMR-Lipid-DLLME method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked food of animal origin [J]. *J Food Compos Anal*, 2020, 87: 103420.
- [51] ZHU F, WU X, LI F, *et al.* Simultaneous determination of 12 antibacterial drugs in cream disinfection products with EMR-Lipid cleanup using ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Anal Method*, 2019, 11(32): 4084–4092.
- [52] YIN Z, YUAN B, LYU W, *et al.* Method development and validation for analysis of phenolic compounds in fatty complex matrices using enhanced matrix removal (EMR) lipid cleanup and UPLC-QQQ-MS/MS [J]. *Food Chem*, 2022, 373: 131096.
- [53] GEIS-ASTEGGIANTE L, LEHOTAY SJ, LIGHTFIELD AR, *et al.* Ruggedness testing and validation of a practical analytical method for > 100 veterinary drug residues in bovine muscle by ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1258: 43–54.
- [54] ANUMOL T, LEHOTAY SJ, STEVENS J, *et al.* Comparison of veterinary drug residue results in animal tissues by ultrahigh-performance liquid chromatography coupled to triple quadrupole or quadrupole-time-of-flight tandem mass spectrometry after different sample preparation methods, including use of a commercial lipid removal product [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2017, 409: 2639–2653.
- [55] HUERTAS-PÉREZ JF, ARROYO-MANZANARES N, HAVLÍKOVÁ L, *et al.* Method optimization and validation for the determination of eight sulfonamides in chicken muscle and eggs by modified QuEChERS and liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2016, 124: 261–266.
- [56] LIU HY, LIN SL, FUH MR. Determination of chloramphenicol, thiamphenicol and florfenicol in milk and honey using modified QuEChERS extraction coupled with polymeric monolith-based capillary liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2016, 150: 233–239.
- [57] STUBBINGS G, BIGWOOD T. The development and validation of a multiclass liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) procedure for the determination of veterinary drug residues in animal tissue using a QuEChERS (QUick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) approach [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 637(1): 68–78.
- [58] SHENDY AH, AL-GHOBASHY MA, ALLA SAG, *et al.* Development and validation of a modified QuEChERS protocol coupled to LC-MS/MS for simultaneous determination of multi-class antibiotic residues in honey [J]. *Food Chem*, 2016, 190: 982–989.
- [59] SILVA GRD, LIMA JA, SOUZA LFD, *et al.* Multiresidue method for identification and quantification of avermectins, benzimidazoles and nitroimidazoles residues in bovine muscle tissue by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC- MS/MS) using a QuEChERS approach [J]. *Talanta*, 2017, 171: 307–320.
- [60] KALOGEROPOULOU AG, KOSMA CI, ALBANIS TA. Simultaneous determination of pharmaceuticals and metabolites in fish tissue by QuEChERS extraction and UPLC Q/Orbitrap MS analysis [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2021, 413(28): 7129–7140.
- [61] CASTILLA-FERNÁNDEZ D, MORENO-GONZÁLEZ D, BENEITO-CAMBRA M, *et al.* Critical assessment of two sample treatment methods for multiresidue determination of veterinary drugs in milk by UPLC-MS/MS [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2019, 411(7): 1433–1442.
- [62] DAI J, LIN H, PAN Y, *et al.* Determination of chlorpromazine and its metabolites in animal-derived foods using QuEChERS-based extraction, EMR-Lipid cleanup, and UPLC-Q-Orbitrap MS analysis [J]. *Food Chem*, 2023, 403: 134298.
- [63] BELARBI S, VIVIER M, ZAGHOUBANI W, *et al.* Comparison of different d-SPE sorbent performances based on quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe (QuEChERS) methodology for multiresidue pesticide analyses in rapeseeds [J]. *Molecules*, 2021, 26(21): 6727.

- [64] VILLA CC, SÁNCHEZ LT, VALENCIA GA, *et al.* Molecularly imprinted polymers for food applications: A review [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2021, 111: 642–669.
- [65] BUI BTS, MIER A, HAUPT K. Molecularly imprinted polymers as synthetic antibodies for protein recognition: The next generation [J]. *Small*, 2023, 19(13): 2206453.
- [66] MIER A, MAFFUCCI I, MERLIER F, *et al.* Molecularly imprinted polymer nanogels for protein recognition: Direct proof of specific binding sites by solution STD and Water LOGSY NMR spectroscopies [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(38): 20849–20857.
- [67] WU H, LIN G, LIU C, *et al.* Progress and challenges in molecularly imprinted polymers for adsorption of heavy metal ions from wastewater [J]. *Trends Environ Anal Chem*, 2022, 36: e00178.
- [68] PARLAPIANO M, AKYOL Ç, FOGLIA A, *et al.* Selective removal of contaminants of emerging concern (CECs) from urban water cycle via molecularly imprinted polymers (MIPs): Potential of upscaling and enabling reclaimed water reuse [J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(1): 105051.
- [69] PAN M, HONG L, XIE X, *et al.* Nanomaterials-based surface protein imprinted polymers: Synthesis and medical applications [J]. *Macromol Chem Phys*, 2021, 222(1): 2000222.
- [70] AYLAZ G, KUHN J, LAU EC, *et al.* Recent developments on magnetic molecular imprinted polymers (MMIPs) for sensing, capturing, and monitoring pharmaceutical and agricultural pollutants [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2021, 96(5): 1151–1160.
- [71] MPUPA A, SELAHLE SK, MIZAIKOFF B, *et al.* Recent advances in solid-phase extraction (SPE) based on molecularly imprinted polymers (MIPs) for analysis of hormones [J]. *Chemosensors*, 2021, 9(7): 151.
- [72] LU HZ, CHEN ZR, XU SF. Surface molecularly imprinted polymers on multi-function MnO₂-decorated magnetic carbon nanotubes for dispersive solid-phase extraction of three fluoroquinolones from milk samples [J]. *ACS Food Sci Technol*, 2022, 2(10): 1612–1621.
- [73] BANAN K, HATAMABADI D, AFSHARARA H, *et al.* MIP-based extraction techniques for the determination of antibiotic residues in edible meat samples: Design, performance & recent developments [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2022, 119: 164–178.
- [74] SUN X, WANG J, LI Y, *et al.* Novel dummy molecularly imprinted polymers for matrix solid-phase dispersion extraction of eight fluoroquinolones from fish samples [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1359: 1–7.
- [75] ZHANG H, WEI Y, ZHOU J, *et al.* Preparation and application of a molecular imprinting matrix solid phase dispersion extraction for the determination of olaquinox in chicken by high performance liquid chromatography [J]. *Food Anal Method*, 2013, 6: 915–921.
- [76] GAÑÁN J, MORANTE-ZARCERO S, GALLEGÓ-PICÓ A, *et al.* Evaluation of a molecularly imprinted polymer for determination of steroids in goat milk by matrix solid phase dispersion [J]. *Talanta*, 2014, 126: 157–162.
- [77] HU Y, LIU R, LI Y, *et al.* Investigation of ractopamine-imprinted polymer for dispersive solid-phase extraction of trace β -agonists in pig tissues [J]. *J Sep Sci*, 2010, 33(13): 2017–2025.
- [78] WANG GN, ZHANG L, SONG YP, *et al.* Application of molecularly imprinted polymer based matrix solid phase dispersion for determination of fluoroquinolones, tetracyclines and sulfonamides in meat [J]. *J Chromatogr B*, 2017, 1065: 104–111.
- [79] ZHAO Y, ZHOU LX, PAN SD, *et al.* Fast determination of 22 sulfonamides from chicken breast muscle using core-shell nanoring amino-functionalized superparamagnetic molecularly imprinted polymer followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1345: 17–28.
- [80] SUO D, ZHANG S, SONG Z, *et al.* Simultaneous determination of 21 sulfonamides in poultry eggs using ionic liquid-modified molecularly imprinted polymer SPE and UPLC-MS/MS [J]. *Molecules*, 2022, 27(15): 4953.
- [81] WANG SH, ZANG XH, ZHANG SH, *et al.* Determination of benzimidazoles in beef by molecularly imprinted boron nitride composite based dispersive solid phase microextraction and ultra performance liquid chromatography [J]. *Microchem J*, 2022, 179: 107523.
- [82] WANG SH, WANG JP, WU NP. Determination of 35 sulfonamides in pork by magnetic molecularly imprinted polymer-based dispersive solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography photodiode array method [J]. *J Sci Food Agric*, 2023, 103(4): 1954–1963.
- [83] XU X, XU X, 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.
- [84] CAPRIOTTI AL, CAVALIERE C, FOGLIA P, *et al.* Mycoestrogen determination in cow milk: Magnetic solid-phase extraction followed by liquid chromatography and tandem mass spectrometry analysis [J]. *J Sep Sci*, 2016, 39(24): 4794–4804.
- [85] GAO Q, LUO D, DING J, *et al.* Rapid magnetic solid-phase extraction based on magnetite/silica/poly(methacrylic acid-co-ethylene glycol dimethacrylate) composite microspheres for the determination of sulfonamide in milk samples [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(35): 5602–5609.
- [86] WANG J, CHEN Z, LI Z, *et al.* Magnetic nanoparticles based dispersive micro-solid-phase extraction as a novel technique for the determination of estrogens in pork samples [J]. *Food Chem*, 2016, 204: 135–140.
- [87] HU XZ, CHEN ML, GAO Q, *et al.* Determination of benzimidazole residues in animal tissue samples by combination of magnetic solid-phase extraction with capillary zone electrophoresis [J]. *Talanta*, 2012, 89: 335–341.
- [88] FAN W, YANG D, DING N, *et al.* Application of core-satellite polydopamine-coated Fe₃O₄ nanoparticles-hollow porous molecularly imprinted polymer combined with HPLC-MS/MS for the quantification of macrolide antibiotics [J]. *Anal Method*, 2021, 13(11): 1412–1421.
- [89] MELEKHIN AO, TOLMACHEVA VV, GONCHAROV NO, *et al.* Multi-class, multi-residue determination of 132 veterinary drugs in milk by magnetic solid-phase extraction based on magnetic hypercrosslinked polystyrene prior to their determination by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2022, 387: 132866.
- [90] MELEKHIN AO, TOLMACHEVA VV, SHUBINA EG, *et al.* Determination of nitrofurans metabolites in honey using a new derivatization reagent, magnetic solid-phase extraction and LC-MS/MS [J]. *Talanta*, 2021, 230: 122310.
- [91] TIAN C, REN X, HE M, *et al.* Core-shell magnetic porous organic polymer for magnetic solid-phase extraction of fluoroquinolone antibiotics

- in honey samples followed by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *J Sep Sci*, 2022, 45(4): 874–882.
- [92] WANG XF, WANG Q, ZHANG YX, *et al.* Magnetic amino-modified multiwalled carbon nanotube (MWCNT) based magnetic dispersive solid-phase extraction (m-dSPE) for the determination of paralytic shellfish toxins in bivalve mollusks with hydrophilic interaction liquid chromatography–tandem mass spectrometry (HILIC-MS/MS) [J]. *Anal Lett*, 2022, 55(10): 1549–1565.
- [93] GHOSH RK, MAJUMDER S, BHATTACHARYYA A, *et al.* Introducing a low-cost jute activated carbon as a novel cleanup agent in multiclass pesticide residue analysis using gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Cleaner Prod*, 2021, 319: 128696.
- [94] MATEOS R, VERA-LÓPEZ S, SAZ M, *et al.* Graphene/sepiolite mixtures as dispersive solid-phase extraction sorbents for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater using surfactant aqueous solutions for desorption [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1596: 30–40.
- [95] SHENG ZH, ZHAN PP, YE ML, *et al.* Reusable ionic liquid functionalized magnetic graphene oxide nanocomposite as magnetic dispersive solid phase extraction sorbent to preconcentrate polychlorinated biphenyls in seafood [J]. *Chem Pap*, 2021, 75(10): 5463–5470.
- [96] AHMADI M, ELMONGY H, MADRAKIAN T, *et al.* Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: A review [J]. *Anal Chim Acta*, 2017, 958: 1–21.
- [97] KHEZELI T, DANESHFAR A. Development of dispersive micro-solid phase extraction based on micro and nano sorbents [J]. *TrAC-Trends Anal Chem*, 2017, 89: 99–118.
- [98] WU YL, CHEN RX, XUE Y, *et al.* Simultaneous determination of amantadine, rimantadine and memantine in chicken muscle using multi-walled carbon nanotubes as a reversed-dispersive solid phase extraction sorbent [J]. *J Chromatogr B Anal Technol Biomed Life Sci*, 2014, 965: 197–205.
- [99] DU J, LI X, TIAN L, *et al.* Determination of macrolides in animal tissues and egg by multi-walled carbon nanotube-based dispersive solid-phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2021, 365: 130502.
- [100] ZHANG Y, ZHAI Q, ZHENG Y, *et al.* Magnetic solid-phase extraction based on carbon nanotubes for determination of sulfamethoxazole, acetyl sulfamethoxazole and aditoprim residues in edible swine tissues with liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Addit Contam A*, 2021, 38(8): 1364–1375.
- [101] ZHENG Y, FAN L, DONG Y, *et al.* Determination of sulfonamide residues in livestock and poultry manure using carbon nanotube extraction combined with UPLC-MS/MS [J]. *Food Anal Methods*, 2021, 14(4): 641–652.
- [102] POSYNIK A, ZMUDZKI J, MITROWSKA K. Dispersive solid-phase extraction for the determination of sulfonamides in chicken muscle by liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1087(1): 259–264.
- [103] KAZEMI E, DADFARNIA S, SHABANI AMH, *et al.* Iron oxide functionalized graphene oxide as an efficient sorbent for dispersive micro-solid phase extraction of sulfadiazine followed by spectrophotometric and mode-mismatched thermal lens spectrometric determination [J]. *Talanta*, 2016, 147: 561–568.
- [104] JUNG WT, HSIEH YH, KUO YJ, *et al.* Rapid microwave synthesis of MOF microrods: Dispersive SPE coupled with UPLC-MS/MS to determine fluoroquinolones in honey [J]. *Talanta*, 2023, 263: 124733.
- [105] PANG YH, LV ZY, SUN JC, *et al.* Collaborative compounding of metal-organic frameworks for dispersive solid-phase extraction HPLC–MS/MS determination of tetracyclines in honey [J]. *Food Chem*, 2021, 355: 129411.
- [106] WANG Y, DAI X, HE X, *et al.* MIL-101(Cr)@GO for dispersive micro-solid-phase extraction of pharmaceutical residue in chicken breast used in microwave-assisted coupling with HPLC-MS/MS detection [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2017, 145: 440–446.
- [107] LIU J, LI G, WU D, *et al.* Facile preparation of magnetic covalent organic framework-metal organic framework composite materials as effective adsorbents for the extraction and determination of sedatives by high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry in meat samples [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2020, 34(10): e8742.
- [108] JIA X, ZHAO P, YE X, *et al.* A novel metal-organic framework composite MIL-101(Cr)@GO as an efficient sorbent in dispersive micro-solid phase extraction coupling with UPLC-MS/MS for the determination of sulfonamides in milk samples [J]. *Talanta*, 2017, 169: 227–238.
- [109] XIA L, LIU L, LV X, *et al.* Towards the determination of sulfonamides in meat samples: A magnetic and mesoporous metal-organic framework as an efficient sorbent for magnetic solid phase extraction combined with high-performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2017, 1500: 24–31.
- [110] CHEN M, ZHAO Y, YANG Y, *et al.* Development of a magnetic MOF-based M-D- μ SPE methodology combined with LC-MS/MS for the determination of fluorotelomer alcohols and its metabolites in animal derived foods [J]. *Food Chem*, 2021, 363: 130205.
- [111] HAN X, ZHANG X, ZHONG L, *et al.* Preparation of sulfamethoxazole molecularly imprinted polymers based on magnetic metal–organic frameworks/graphene oxide composites for the selective extraction of sulfonamides in food samples [J]. *Microchem J*, 2022, 177: 107259.
- [112] MASTRIANNI KR, METAVARAYUTH K, BREWER WE, *et al.* Analysis of 10 β -agonists in pork meat using automated dispersive pipette extraction and LC-MS/MS [J]. *J Chromatogr B*, 2018, 1084: 64–68.
- [113] TORABI E, MIRZAEI M, BAZARGAN M, *et al.* A critical review of covalent organic frameworks-based sorbents in extraction methods [J]. *Anal Chim Acta*, 2022, 1224: 340207.

(责任编辑: 郑丽 韩晓红)

作者简介



张金玲, 硕士, 正高级兽医师, 主要研究方向为兽药残留检测。
E-mail: zhjl7302@163.com



李凯, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品检测。
E-mail: likai1022@icloud.com