

基于静电纺丝纤维的固相萃取和固相微萃取技术在食品安全分析中的研究进展

廉洁¹, 牛可歆¹, 袁育航¹, 孟一诺², 祁文娜², 谷晓思², 孙晓萌², 孟凡达^{2*}

[1. 中国人民公安大学侦查学院, 北京 100038; 2. 山东第一医科大学(山东省医学科学院)临床与基础医学院(基础医学研究所), 济南 250117]

摘要: 食品安全分析技术发展对提升食品安全监管能力、确保食品安全具有重要的支撑。近年来, 固相萃取和固相微萃取方法在低浓度、复杂基质的食品安全分析领域发挥着重要作用。静电纺丝作为一种纳米材料制备方法, 具有操作简便、条件温和、制备高效、易于工业化生产等特征, 在新材料研发领域备受关注。近年, 以静电纺丝材料为固相萃取和固相微萃取吸附剂的研究取得了较多新的进展, 也开始应用于食品安全分析领域。本文总结了食品安全分析领域中基于静电纺丝纤维的固相萃取和固相微萃取技术的研究及应用进展, 讨论了现有研究中静电纺丝材料在吸附剂中的应用及相关前处理方法的优点, 以期以静电纺丝纤维为吸附剂的固相萃取和固相微萃取技术在食品安全分析领域的进一步研究提供参考。

关键词: 静电纺丝纤维; 固相萃取; 固相微萃取; 食品安全分析

Research progress of electrospinning fibres-based solid-phase extraction and solid-phase microextraction in food safety analysis

LIAN Jie¹, NIU Ke-Xin¹, YUAN Yu-Hang¹, MENG Yi-Nuo², QI Wen-Na²,
GU Xiao-Si², SUN Xiao-Meng², MENG Fan-Da^{2*}

(1. College of Criminal Investigation, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China;
2. College of Clinical and Basic Medicine, Shandong First Medical University & Shandong Academy of Medical Sciences, Jinan 250117, China)

ABSTRACT: The development of food safety analytical techniques is important to improve the food safety supervision ability and ensure food safety. In recent years, solid-phase extraction methods and solid-phase microextraction methods play an important role in the field of sample pretreatment for low concentration and complex matrices. As a nanomaterial preparation process, electrospinning has attracted much attention in the field of new material research and development, due to the features of easy operation, mild conditions, high efficiency of preparation, and easy industrial production. In recent years, the use of electrospinning materials as adsorbents for solid-phase extraction and solid-phase microextraction has made more progress, and has also been applied in the field of food safety analysis. This paper summarized the research and application progress of solid-phase extraction and solid-phase microextraction based on electrospinning fibers in the field of food safety analysis, and discussed the

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(2022JKF02006)、山东省自然科学基金项目(ZR2022QB149)

Fund: Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2022JKF02006), and the Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2022QB149)

*通信作者: 孟凡达, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为分析化学快速检测方法开发。E-mail: mengfind@163.com

*Corresponding author: MENG Fan-Da, Ph.D, Assistant Professor, College of Clinical and Basic Medicine, Shandong First Medical University & Shandong Academy of Medical Sciences, No.6699, Qingdao Road, Huaiyin District, Jinan 250117, China. E-mail: mengfind@163.com

design concepts of the electrospinning materials and the resulting advantages of sample pre-treatment in the existing studies, in order to provide references for the further research of solid-phase extraction and solid-phase microextraction using electrospinning fibers as adsorbent in the field of food safety analysis.

KEY WORDS: electrospinning fibres; solid-phase extraction; solid-phase microextraction; food safety analysis

0 引言

食品安全关系公众身体健康和生命安全, 社会和公众对食品安全问题的重视程度与日俱增, 食品安全分析技术的时效性、灵敏度、准确性等方面的需求日益严格, 科技如何有效支撑食品安全分析, 是国内外科学家研究的热点之一^[1-3]。在现代仪器分析方法中, 往往需要有与复杂的食品基质相匹配的样品前处理程序^[3-6], 如液液萃取、固相萃取、固相微萃取等。固相萃取(solid-phase extraction, SPE)是一种基于液-固分离萃取的样品前处理技术, 与液相色谱的原理相同, 将吸附剂作为固定相, 当样品或洗脱剂的流动相与固定相接触时, 其中的某些痕量物质就保留在固定相中, 采用少量的选择性溶剂洗脱即可得到富集和纯化的目标物。固相萃取具有高效、可靠及耗用溶剂量少等优点, 在环境、食品安全等领域逐渐取代液液萃取。近年来兴起的固相微萃取是在固相萃取基础上发展起来的, 保留了固相萃取的优点, 摒弃了需要柱填充物和使用一定量的流动溶剂进行解吸的弊病, 在极少量的吸附剂表层根据“相似者相溶”的原则富集目标物, 然后高温脱附或用极少量溶剂将目标物浸泡洗脱, 完成样品前处理过程。固相萃取和固相微萃取技术适用于低目标物含量、低样品量的样品前处理, 集采样、富集、浓缩为一体, 具有有机溶剂用量少、自动化程度高、材料和形式多样的特点, 目前, 已出现填充固相萃取、移液器尖端微固相萃取、薄膜固相微萃取等创新萃取装置形式。

固相萃取和固相微萃取技术的发展中, 改性硅胶、离子树脂、金属有机框架(metal organic frameworks, MOFs)、纳米材料等新材料作为吸附剂应用时, 其性能是最为关键的因素, 纳米材料因其尺寸特点具有扩散距离短、比表面积大、易于修饰、活性位点丰富等优势^[7-9], 可以降低吸附剂使用量和平衡时间, 提高萃取效率。然而纳米材料的直接使用也带来了流动相阻力过大、活性位点暴露有限等问题, 纳米材料的应用往往需要特殊的载体, 如何改善纳米材料的有效分散和适当暴露活性位点是载体需要解决的问题。20 世纪兴起的静电纺丝技术是可控制备纳米级纤维的新技术, 因其原料来源广、纤维形态可控、制备工艺简单、易于产业化等特点, 成为制备纳米纤维的热点技术^[10]。静电纺丝纤维的形貌可调, 具有疏松的三维立体结构, 可根据分析目标物特点选择对应的纺丝材料, 本身既可以作为吸附剂, 又是一种很好的载体, 是一类非常优秀的吸附剂固定相。此外, 将纳米纤维膜作为吸附剂的载体,

可以增大截面积, 有效加快传质速度, 从而提高富集倍数; 静电纺丝纤维构成的载体还具有多孔性, 大大降低了流动相的阻力, 纳米颗粒还可以镶嵌在纤维之中, 解决纳米材料分散和活性位点暴露的需要。在样品前处理需求多样的食品安全分析中, 静电纺丝萃取吸附剂以其结构独特、可选材料多、形貌可控性强的优势, 展现出巨大的应用前景。本文以静电纺丝材料开发的固相萃取和固相微萃取技术为核心, 总结基于静电纺丝纤维的固相萃取和固相微萃取技术在食品安全分析领域中的应用现状, 探讨静电纺丝吸附剂的发展和特点, 旨在为静电纺丝在食品安全分析领域中的技术拓展和应用研发提供参考和理论依据。

1 静电纺丝的概述

静电纺丝技术的雏形出现于 20 世纪初期, Anton Formhals 在 1934 年为静电纺丝工艺和设备申请了关键专利, 其后在 20 世纪 90 年代盛行^[11], 如今已经发展为可连续生产纳米纤维的通用工艺。经典的静电纺丝装置由注射泵推动含有纺丝液的注射器, 当液体由带高压电的喷丝针头喷出到接收器上时, 液滴内部电荷的排斥力和相反电极的吸引力会与溶液的表面张力呈直接相反的力, 液滴呈现为圆锥形的泰勒锥, 从泰勒锥中射出的流体在电场中进一步被拉伸成均匀细丝, 当溶剂蒸发后这些细丝以纳米纤维的形式沉积于接收器上。静电纺丝纤维制备过程中, 可直接通过改变电源的电压、喷丝头和收集器的形态和距离, 实现静电纤维直径、长度和形貌的调控。静电纺丝材料拥有高孔隙度、大比表面积、优异的热力学性能及可调的机械强度等性质, 从问世至今在生物^[12-13]、环境^[14-15]、能源^[16]、医学^[16-18]、电子^[19]、农业^[20]等领域备受关注。

随着喷丝针头结构、接收器形状等工艺和设计的进步, 静电纺丝技术已由单流体混合工艺发展到同轴、并列及其他多流体工艺, 这使得多腔室、多材料复合的纳米纤维结构可通过简单静电纺丝的手段获取^[21], 而这些纤维可为多种不同应用的开发提供强大的平台支持。由于静电纺丝纤维的纳米级可控形貌和尺寸制备特点, 在制备吸附剂方面具有可控性高、重复性好、比表面积大、稳定性好的优点。在吸附剂的制备研究中, 静电纺丝纤维从最早的聚苯乙烯、聚对苯二胺、聚乙烯醇等单一聚合物逐渐发展到兼具多种聚合物性能的混纺纤维^[22], 后续引入了生物相容性高的天然纤维等难于直接纺丝的材料, 大大提升了该类基于静电纺丝纤维的固相萃取和固相微萃取的应用范围, 对大

量含水样品、生物样品的处理能力大大提升。在对目标化合物的特定吸附能力改进方面,静电纺丝纤维与碳材料、SiO₂、TiO₂及吸附性能优异的分子印迹聚合物、MOFs 和共价有机骨架(covalent organic frameworks, COFs)等材料结合起来,静电纺丝纤维与这些颗粒共纺,在有效分散和暴露颗粒的同时,也起到一定的吸附剂作用,使得静电纺丝纤维的种类、结构和性质变得更加丰富^[23],进一步提升了固相萃取和固相微萃取吸附材料领域的综合性能。

2 静电纺丝固相萃取和固相微萃取在食品分析中的应用

2.1 农药残留分析

农药是现代农业生产的重要组成部分,可有效控制农林作物病、虫、草、鼠等的危害,而过度使用可导致其在空气、土壤和水之中残留,进而转移到农产品等,并通过食物链威胁人类健康^[24],农药残留在食品样品中的浓度较低,且真实样品的基质效应较高,因此复杂食品基质中农药残留分析通常很困难,需要强大的样品前处理程序,以富集浓缩农药成分^[25]。例如,蜂蜜的质地黏稠,含糖量高,使用液体稀释进样,稀释倍数高,严重降低分析方法的灵敏度,使用顶空固相微萃取技术可消除蜂蜜中蜡和色素等复杂成分的干扰,但对萃取涂层的萃取吸附能力提出了更高的要求。ZALI 等^[26]首次将聚苯乙烯纳米纤维通过静电纺丝沉积在不锈钢丝上,并用于分析蜂蜜样品中添加 1 μg/mL 的二嗪农、甲基毒死蜱、马拉硫磷、丙精氨酸、溴代丙酸、十四烷酮、氯氰菊酯 7 种不同极性的农药,聚苯乙烯静电纺丝纤维不仅将常用商品化固相微萃取的 SiO₂ 纤维载体改为更耐用、成

本更低的不锈钢丝,还利用静电纺丝涂层的纳米结构制备了高吸附容量、吸附活性的涂层,大大提高了顶空固相微萃取的容量,实现了 7 种不同农药的同时分析。

EBRAHIMZADEH 课题组以高性能固相微萃取复合材料的研发为主线,将更多种类的静电纺丝材料引入到固相微萃取分析农药方面,做了一系列的工作^[27-31](表 1),在多类食品基质中实现了多种常见农药的分析。其中,MEHRANI 等^[27]将聚对苯二胺/聚乙烯醇混纺静电纺丝作为两种有机磷农药的新型微固相萃取吸附剂,高效液相色谱-二极管阵列(high performance liquid chromatography-diode array detector, HPLC-DAD)分析的检出限达 0.15 ng/mL,适用于饮用水、柠檬汁、酸柠檬汁中的有机磷农药的分析。在进一步的研究中,KANDEH 等^[28]改进了静电纺丝材料和吸附剂形态,采用天然材料壳聚糖、芦荟凝胶改造传统聚乙烯醇静电纺丝,通过静电共纺丝技术和热处理制备了聚乙烯醇/柠檬酸/壳聚糖/芦荟凝胶的新型复合材料,制成了 6 种农药同时萃取的薄膜微萃取(thin film microextraction, TFME)吸附剂,大大增加了萃取容量,并在水和食品样品中实现了 6 种农药的同时分析。

MOFs 是在温和的条件下通过有机配体与各种金属离子配合制备的晶体,通常以粉末形式存在,这种形式不能充分暴露活性吸附位点。为了消除此限制,往往采用多羟基载体增加其活性位点来防止 MOFs 的团聚^[32-34]。在传统固相萃取研究中,直接将细小的 MOFs 颗粒填充在移液枪头尖端会产生压力,会使液体样品难以通过。使用静电纺丝纤维作为 MOFs 颗粒的载体,可以降低样品通过 MOFs 颗粒的流动阻力,而静电纺丝材料的选择和制备则需要综合考虑样品、目标物和 MOFs 材料的特点。聚乙烯醇是一

表 1 基于静电纺丝纤维的固相萃取和固相微萃取技术在农药残留分析中的应用

Table 1 Application of solid-phase extraction and solid-phase microextraction based on electrostatically spun fibers for pesticide residue analysis

分析目标物	食品基质	静电纺丝材料	吸附剂	萃取类型	分析方法	检出限	文献
伏杀磷、毒死蜱	水、柠檬汁、酸柠檬汁	聚对苯二胺/聚乙烯醇混纺	混纺静电纺丝纤维膜	薄膜微萃取	HPLC-UV	0.15 ng/mL	[27]
杀扑磷、马拉硫磷、伏杀磷等 6 种农药	水和食品样品	聚乙烯醇/柠檬酸/壳聚糖/芦荟凝胶	加入天然材料的混纺静电纺丝纤维膜	薄膜微萃取	HPLC-UV	0.2~0.5 ng/mL	[28]
莠去津、噻草酮、毒死蜱、马拉硫磷等 8 种农药	食品和蔬菜样品	MIL-88A@AuNPs/聚乙烯醇/甜菊糖苷	加入 MOFs 材料、纳米金的混纺静电纺丝纤维膜	移液枪头尖端微固相萃取	HPLC-UV	0.3~1.5 ng/mL	[29]
莠去津、乙氧呋草黄、莠灭净和噻草酮 4 种农药	牛奶和蜂蜜	聚乳酸/r-MIL-88A/纤维素	加入 MOFs 材料、天然材料的混纺静电纺丝纤维膜	薄膜微萃取	GC-FID	1.0~1.5 ng/mL	[30]
乙氧呋草黄、莠灭净、扑灭津、苯磺隆 4 种农药	苹果、番茄、蜂蜜和牛奶	共聚物,作为 MOFs 材料 Co-ZIF-67/壳聚糖/苯乙烯-丙烯腈	MOFs 材料、天然材料与静电纺丝纤维共聚物混纺	移液枪头尖端微固相萃取	UPLC-MS/MS	0.5~1.0 ng/mL	[31]

注: 高效液相色谱-紫外分光光度法(high performance liquid chromatography-ultraviolet spectroscopy, HPLC-UV)、气相色谱-氢火焰离子化检测法(gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID); 超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)。

种水溶性聚合物, 生物相容性好, 但在水溶液中使用需要加入稳定剂。在高性能固相萃取材料选择中, 根据含有芳香环、电负性基团等农药常见结构, EBRAHIMZADEH 课题组选择了具有富氧内孔和芳香环的 MOFs 材料 MIL-88A 作为提取材料^[29], 掺入 AuNPs 活性位点得到复合 MOFs 材料, 将甜菊糖苷、聚乙烯醇和复合 MOFs 材料共纺作为莠去津和莠灭净、苯磺隆、扑灭津、丙溴磷和毒死蜱等 8 种农药的吸附剂, HPLC-UV 分析的定量限达 1.0~1.5 ng/mL。VOSOUGH 等^[30]采用聚乳酸、铁基 MOFs (r-MIL-88A) 和纤维素制备纳米纤维复合材料, 制备固相微萃取薄膜, 用于莠去津、乙氧吡草黄、莠灭净和噻草酮萃取, GC-FID 分析的检出限为 1.0~5.0 ng/mL, 在牛奶和蜂蜜样品中的回收率为 79.3%~95.6%。另外, 为解决操作中 MOFs 材料颗粒小而难以分离等问题, PAHANG 等^[31]使用静电纺丝复合材料苯乙烯-丙烯腈共聚物, 作为 MOFs 材料 Co-ZIF-67 与壳聚糖的分散性载体, 制成移液枪头尖端微固相萃取的形式, 大大提高了 MOFs 材料的重复利用度, 实现了苹果、番茄、蜂蜜和牛奶样品中的乙氧吡草黄、莠灭净、扑灭津、苯磺隆分析。

综上, 经典静电纺丝材料聚苯乙烯被首次应用于农药的固相微萃取材料制备, 混纺静电纺丝材料为更多种类农药的吸附提供了选择。但考虑多数食品样品为含水样品, 需要提高静电纺丝材料的亲水性, 水溶性聚合物聚乙烯醇成为多项研究的首选, 而天然聚合物的加入又进一步提升了固相微萃取吸附剂性能和可选形式。在分析领域, 具有诸多官能团的 MOFs 材料可以大大改善富集和萃取效率, 而在填充固相萃取吸附剂使用时, MOFs 材料又受到自身颗粒形态的限制, 造成了流动相阻力大, 静电纺丝纤维作为一种纳米尺寸的分散载体和高性能吸附剂, 成为上述问题的解决路径, 静电纺丝纤维与 MOFs 联合使用展现出优异的食品样品前处理性能。在蜂蜜等黏稠基质中, 静电纺丝纤维还采用了顶空固相微萃取以克服基质内部扩散效率有限的问题。高性能吸附材料 MOFs 与静电纺丝材料结合往往采用薄膜微萃取、移液枪头尖端微固相萃取等新形式, 不仅提高了萃取效率, 还降低了对吸附剂量的需要, 萃取装置更加微型化。静电纺丝纤维有望与分子印迹材料、COFs 等更多高性能吸附材料及石墨烯、碳点等新型材料结合, 结合多孔、同轴静电纺丝新技术, 进一步提高纤维比表面积, 开发更高萃取效率的样品前处理技术, 拓展静电纺丝吸附剂的适用范围。

2.2 生长调节剂和兽用药物残留分析

在农业生产中, 生长调节剂植物激素、克仑特罗、沙丁胺醇等动物 β 激动剂能够有效调节生物的生长周期^[35-36], 但其经食物链进入人体可能会导致内分泌紊乱, 甚至引发癌症。另外, 为预防动物疾病、提高饲料转化率和促进动物生长, 磺胺类、氟喹诺酮类抗生素等兽药在畜牧业也被广

泛使用, 这与动物源性食品抗生素残留直接相关, 抗生素残留不仅会导致抗生素耐药性的产生, 还会增加人类癌症风险等^[6,37]。在该类食品安全分析中, 由于目标化合物含量低, 生长调节剂和兽药的使用时间不明, 送检样品形式涉及了水源、饲料、蔬菜、蛋、奶及动物的血、尿、毛发、肉、熟食等, 如何有效提取、富集目标化合物的样品处理技术仍然是整个分析过程中的一个瓶颈^[38-39]。作为最早在吸附材料中使用的静电纺丝纤维聚苯乙烯, 其纺丝性能优异, 稳定性好, 同时聚苯乙烯是酶联免疫吸附的固相载体, 具有一定的吸附能力和生物相容性。HU 等^[40]将 200~600 nm 聚苯乙烯静电纺丝纤维直接作为填充纤维固相萃取吸附剂, 对牛奶中的二苯乙烯类雌激素进行富集, 检出限和定量限分别为 5~13 pg/g 和 15~37 pg/g, 对 69 份牛奶样品中雌激素进行分析, 证明了静电纺丝固相萃取在批量乳制品安全分析中的应用价值。为了进一步增强吸附剂效果, YAN 等^[41]将 MOFs 材料 UiO-66 与聚丙烯腈混合后进行静电纺丝, 开发了用于植物激素测定的移液枪头尖端微固相萃取试剂盒, 结合高效液相色谱-荧光检测法分析了西瓜和绿豆芽样品中植物激素, 检出限低至 0.01~0.02 ng/mL, 重现性好。

冠醚是一种通用型的萃取剂, 可通过合成反应固定在固定相上, 提高提取性能^[42], 通过静电纺丝工艺将冠醚与静电纺丝纳米纤维固定, 这种复合纳米纤维可增加对极性目标分子的吸附位点, 提升吸附效果。CHU 等^[43]采用静电纺丝法制备了聚苯乙烯-聚合物冠醚复合纳米纤维, 建立了一种基于填充纤维固相萃取的样品前处理方法, 验证了聚苯乙烯-聚合物冠醚复合材料的萃取性能。在传统方法中吸附剂和洗脱剂的使用量是几百毫克和几十到几百毫升, 在只有 5 mg 的吸附剂和 200 μ L 的洗脱溶剂的条件下, 有效提取了猪肉中氯丙肾上腺素、班布特罗、克仑特罗、溴丁烯罗、马布特罗和苯丁烯罗 6 种 β -激动剂的含量, UPLC-MS/MS 的定量分析范围 5.0~25.0 ng/g。

与 MOFs 材料类似, COFs 是仅由强共价键连接的 H、B、C、N、O、Si 轻元素组成的新兴材料。COFs 具有化学和热稳定性好、比表面积高、孔径可调和表面官能团丰富等特点, 在快速吸附/解吸动力学、大的吸附容量和良好的重复使用性方面表现良好^[44], 是样品前处理领域中的又一明星吸附剂。与 MOFs 类似, COFs 颗粒在亚微米或微米尺寸, 在固相萃取领域直接使用存在诸多问题, 静电纺丝纤维载体的引入可以解决 COFs 作为吸附剂带来的流动阻力问题。YAN 等^[45]将经典 COFs 材料 SNW-1 与聚丙烯腈混合, 制备了复合纳米材料纺丝纤维, 作为移液枪头尖端微固相萃取吸附剂, 结合 HPLC 分析猪肉和鸡肉样品中 5 种磺胺类药物, 检出限 1.7~2.7 ng/mL, 回收率在 86%~111% 之间, 展现了 COFs 材料与静电纺丝纤维结合的优异性能。在萃取吸附剂的研究中, 高比表面积在带来吸附效率提高的同时, 也往往带来了流动阻力的增加, 这也是纳米材料

作为吸附剂应用的一个问题。根据伯努利原理,流动阻力与流体通道直径的平方成反比,提高纤维直径可以降低阻力。同时,比表面积可以增加吸附位点,与多孔吸附剂相比,传统静电纺丝纤维的比较面积较低,提高纤维的比表面积,可有效提高固相萃取的吸附效率。聚酰亚胺的结构中同时具有疏水的芳香苯环、亲水的酰亚胺和醚基,在吸附性能方面具有独特的优势^[46], QIU 等^[47]选择拉伸和弯曲强度高的聚酰亚胺制备多孔纤维材料,使用聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP)和聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)可浸出成孔组分与聚酰亚胺共纺,在纺丝后通过水洗超声去除 PVP 和 PEG,成功制备具有多孔结构静电纺丝微纤维。大多数无孔电纺纳米纤维的直径为数百纳米、比表面积数十平方米每克,所制备多孔微纤维直径可在 3~8 μm 之间调节,比表面积为 76 m^2/g ,孔径约为 25 nm。利用多孔静电纺丝微纤维固相萃取结合超高效液相色谱-荧光检测器,可成功提取并定量自来水、鸡蛋和牛奶样品中的 5 种氟喹诺酮类药物,检出限为 0.0024~0.014 ng/mL ,回收率在 74.8~116.6%,验证了多孔静电纺丝微纤维对氟喹诺酮类药物的萃取性能。

在生长调节剂和兽用药物残留分析中,除了聚苯乙烯静电纺丝纤维直接填充微固相萃取以外,高吸附性能的 MOFs、冠醚、COFs 与静电纺丝纤维结合在一起,在特定种类药物分析领域体现出极大的优势。在静电纺丝形态方面,多孔纤维具有更大的比表面积,可提供更高的吸附效率, QIU 等^[47]制备的多官能团多孔静电纺丝纤维证明了高强度、多孔纤维在食品安全分析方面的优异性能,其中静电纺丝技术的创新,为固相微萃取吸附剂的研究提供了新的方向。

2.3 毒素分析

在固相微萃取领域,体内萃取技术能够同时实现活体采样和目标物的富集,可以显著减少时间/劳动力消耗、溶剂消耗和实验动物牺牲,也是近年来生物样品分析、代谢组学及食品安全分析研究的热点。体内固相微萃取的采样持续时间非常短,可以反映生物系统中的短期发生事件,动态捕获活体中一些化合物的快速变化,而商用聚二甲基硅氧烷、聚乙二醇、聚丙烯酸酯等萃取纤维,存在脱落和萃取性能低的问题。针对自然界中毒性最大的非蛋白质类毒物—河豚毒素, CHEN 等^[48]开发了聚多巴胺、戊二醛改性的聚苯乙烯静电纺丝材料 PS@PDA-GA 作为体内固相微萃取材料,用液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)分析河豚中的内源性河豚毒素。与商用纤维相比,自制静电纺丝 PS@PDA-GA 对水中河豚毒素的萃取性能分别提高了 120 倍和 20 倍。在体外实验中,使用自制 PS@PDA-GA 纤维提取掺入河豚毒素的均匀鱼肉样品,检出限达 2.3 ng/g ,远高于不锈钢丝直接浸

涂聚合物的萃取效果^[49],为高灵敏快速分析开辟了新方向,体现了静电纺丝材料在固相微萃取应用的优势,也推动了其在体内固相微萃取研究中的应用,同时,体内固相微萃取的成功证明了基于静电纺丝纤维的固相微萃取具有极高的萃取效率,为后续超快速样品前处理技术的开发证明了可能性。

真菌毒素是某些霉菌(真菌)在生长繁殖过程中产生的有毒化合物^[50],能够生成真菌毒素的霉菌在谷类、干果、坚果和香料等中广泛存在。食品中最常见的真菌毒素有黄曲霉毒素、赭曲霉毒素、棒曲霉素、伏马菌素、玉米赤霉烯酮和镰刀菌毒素等。NOURI 等^[51]将掺杂有氧化石墨烯的静电纺丝聚氨酯纳米纤维作为注射器内微固相萃取的吸附剂,静电纺丝混合纤维被收集在薄金属网片上,放置在过滤器支架中,使用该高效微型固相萃取材料,结合分散液相微萃取,采用高效液相色谱-荧光检测法(high performance liquid chromatography-fluorescence detection, HPLC-FD)可实现大豆中黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁ 和 G₂ 的分析检测。使用金属网片支撑的静电纺丝混合纤维,与分散液相微萃取技术结合,创新了静电纺丝萃取的形式,制备了极高灵敏度的吸附剂,检出限达 0.09~0.15 ng/g ,显示出极佳的萃取性能。固相萃取、固相微萃取技术与分散液相微萃取等微型液液萃取技术的结合,也为开发结合不同萃取技术的萃取装置提供新思路。

2.4 食品添加剂分析

食品添加剂是现代食品工业必不可少的物质,但超范围、超限量等违法添加也带来了巨大的食品安全风险。通过与抗体、适配体、分子印迹聚合物等具有特异性识别能力材料相结合,静电纺丝传感器已经应用于食品安全分析方法的开发^[52]。静电纺丝聚丙烯腈-(5,10,15,20-四(4-叔丁基苯基)-卟啉)/碳毡电极纳米纤维复合纳米纤维电化学传感器^[53],即是将咖啡因识别分子 5,10,15,20-四(4-叔丁基苯基)-卟啉与静电纺丝纤维相结合,设计了咖啡因特异性敏感的固相微萃取材料 PAN-Por,将该复合纳米纤维涂布在电极上,在 15~1000 $\mu\text{mol/L}$ 的线性范围内,检出限为 14.06 $\mu\text{mol/L}$,实现了简单、成本低廉、高效率的电化学咖啡因传感器。其中,固相微萃取材料作为电化学传感器的一部分,其中静电纺丝材料为特异性识别卟啉分子的载体,同时也起到了提供亲水微环境的作用,是高特异性、高灵敏度的关键。

天然高聚物以其性质稳定、来源广泛、生物相容性高,作为新型静电纺丝材料吸引了诸多领域的研究, NASROLLAHI 等^[54]使用壳聚糖与经典的静电纺丝材料聚乙烯醇共聚物进行静电纺丝,将其涂布在不锈钢丝上,获得具有高表面积和孔隙率的吸附剂材料形式,将纤维放入不锈钢管的管腔内得到了填充管固相微萃取装置,结合

HPLC-UV 分析果汁样品中阿玛兰、胭脂红 4R、阿罗拉红、胭脂红和赤藓红 5 种酸性红色染料, 在 1.0~750.0 ng/mL 的范围内线性良好, 检出限为 0.3~7.6 ng/mL, 该方法还被成功应用在石榴、红葡萄和酸樱桃汁等不同饮料样品中色素的分析, 验证了萃取材料的稳定性和有效性。由于壳聚糖结构内有重复的葡糖胺单元而具有有限的电纺性, 多正电荷影响电场中射流的形成, 同时多氨基、羟基导致的高氢键倾向使其在有机溶剂中溶解度较差。该研究中, 利用聚乙烯醇与壳聚糖的共聚物成功制备了纳米材料, 聚乙烯醇的水溶性使得纯水静电纺丝成为可能, 环境友好且适用于含水量高的食品样品分析。在填充管内放置 9 根纤维覆盖的不锈钢丝, 大大增加了被分析物与吸附剂的接触面积, 还兼顾高流速萃取场景, 缩短了样品前处理提取时间, 为有效提高萃取容量, 提高萃取效率提供了新思路。

3 结论和展望

静电纺丝纤维作为固相微萃取吸附剂, 纤维的种类、形态、结构、成分都在发生着变革。从形式上看, 静电纺丝纤维从萃取管填充介质、纳米纤维膜、涂层发展到填充管内多纤维集合、移液器尖端填充、特定吸附剂支架等, 形式千变万化。从成分上看, 静电纺丝纤维不再是单一的聚合物材料, 或者几种聚合物材料的混合物, 静电纺丝纤维与萃取性能优异的天然纤维、MOFs、COFs、石墨烯等材料共同制备, 互取长处, 提高了萃取效率, 在个别分析中还解决了体内分析的难题, 为快速动态分析提供了新思路。

静电纺丝技术与固相萃取、固相微萃取技术的结合, 将多种萃取材料进行复合, 兼顾多种材料优势, 作为多功能载体解决了 MOFs、COFs 等颗粒物填充后流动阻力的问题, 通过静电纺丝工艺可控制多孔静电纺丝纤维的制备, 通过共价作用结合成为特异性吸附分子的载体或天然高分子共聚物, 创新了萃取形式, 实现了食品基质中目标物的高效萃取。未来的发展主要有以下几个方向: 其一, 分子印迹聚合物、适配体等更多高选择性的吸附材料有望与静电纺丝纤维结合, 进一步提高萃取特异性和效率; 其二, 多孔、同轴等静电纺丝新技术可制备比表面积更高、传质效率更高、与更多材料有机结合的新吸附材料, 为样品前处理提供更优质的吸附剂及载体; 其三, 固相萃取和固相微萃取装置的改进, 有效搭载固相吸附剂, 更好地发挥吸附剂的富集能力, 可能带来萃取速度、萃取通量、萃取容量更大的新型前处理程序, 带来前处理方式的革新。静电纺丝材料为食品安全分析工作提供性能优异、形式多样的吸附材料, 以至制备基于静电纺丝材料的商品化试剂盒、传感器, 在不久的将来, 商品化的产品带来更灵敏、更便捷的快速分析手段, 兼具现场快速分析和采样、

样品前处理于一体, 可能会改变食品安全分析现场分析以酶联免疫、胶体金免疫层析为主或者再采样送至中心实验室的趋势。以静电纺丝纤维为吸附剂的固相萃取和固相微萃取技术作为结合着新型材料的前处理方法, 其设计、加工、应用方面还有很大的上升空间, 其在食品安全分析领域的研究, 在分析目标物、食品种类、方法成熟度等方面, 远没有医学、生物学等领域丰硕, 有待更多的研究团队关注。

参考文献

- [1] CHOI JR, YONG KW, CHOI JY, *et al.* Emerging point-of-care technologies for food safety analysis [J]. *Sensors*, 2019, 19: 817.
- [2] MISHRA GK, BARFIDOKHT A, TEHRANI F, *et al.* Food safety analysis using electrochemical biosensors [J]. *Foods*, 2018, 7: 141.
- [3] IRENE D, ANTONIA GF, ROBERTO RG. Mass spectrometry approaches to ensure food safety [J]. *Anal Method*, 2020, 12: 1148–1162.
- [4] 张勤, 左婵媛. 国际食品安全研究的文献计量与可视化分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(6): 1974–1982.
- [5] ZHANG Q, ZUO CY. Bibliometrics and visual analysis of international food safety research [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(6): 1974–1982.
- [6] PAVITHRA B, PRAVEEN KSU, KARTHIK R, *et al.* An overview on LC-MS chromatography and its qualification [J]. *J Coastal Life Med*, 2013, 11(1): 1421–1430.
- [7] PERIS-VICENTE J, ESTER PG, JAUME AC, *et al.* Liquid chromatography, a valuable tool in the determination of antibiotics in biological, food and environmental samples [J]. *Microchem J*, 2022, 177: 107309.
- [8] TANG Z, LIU F, FANG F, *et al.* Solid-phase extraction techniques based on nanomaterials for mycotoxin analysis: An overview for food and agricultural products [J]. *J Sep Sci*, 2022, 45: 2273–2300.
- [9] ANTONIOU G, SAMANIDOU V. Magnetic nanomaterials and nanostructures in sample preparation prior to liquid chromatography [J]. *Magnetochemistry*, 2022, 8: 29.
- [10] BOSCO CD, CESARIS MG, FELLI N, *et al.* Carbon nanomaterial-based membranes in solid-phase extraction [J]. *Microchim Acta*, 2023, 190: 175.
- [11] XUE JJ, WU T, DAI YQ, *et al.* Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications [J]. *Chem Rev*, 2019, 119(8): 5298–5415.
- [12] SHEPA I, MUDRA E, DUSZA J, *et al.* Electrospinning through the prism of time [J]. *Mater Today Chem*, 2021, 21: 100543.
- [13] HALICKA K, CABAJ J. Electrospun nanofibers for sensing and biosensing applications—A review [J]. *Int J Mol Sci*, 2021, 22(12): 6357.
- [14] CHENG J, JUN Y, QIN J, *et al.* Electrospinning versus microfluidic spinning of functional fibers for biomedical applications [J]. *Biomaterials*, 2017, 114: 121–143.
- [15] KANG S, ZHAO K, YU DG. *et al.* Advances in biosensing and environmental monitoring based on electrospun nanofibers [J]. *Adv Fiber Mater*, 2022, 4: 404–435.
- [16] XU X, LV H, ZHANG M. *et al.* Recent progress in electrospun nanofibers

- and their applications in heavy metal wastewater treatment [J]. *Front Chem Sci Eng*, 2023, 17: 249–275.
- [16] REDDY VS, TIAN Y, ZHANG C, *et al.* A review on electrospun nanofibers based advanced applications: From health care to energy devices [J]. *Polymers*, 2021, 13(21): 3746.
- [17] GAO C, ZHANG LY, WANG J, *et al.* Electrospun nanofibers promote wound healing: Theories, techniques, and perspectives [J]. *J Mater Chem B*, 2021, 9: 3106–3130.
- [18] ZHOU Y, WANG M, YAN C, *et al.* Advances in the application of electrospun drug-loaded nanofibers in the treatment of oral ulcers [J]. *Biomolecules*, 2022, 12(9): 1254.
- [19] FADIL F, AFFANDI NDN, MISNON MI, *et al.* Review on electrospun nanofiber-applied products [J]. *Polymers*, 2021, 13(13): 2087.
- [20] BADGAR K, ABDALLA N, EL-RAMADY H, *et al.* Sustainable applications of nanofibers in agriculture and water treatment: A review [J]. *Sustainability*, 2022, 14(1): 464.
- [21] LU T, CUI JX, QU QL, *et al.* Multistructured electrospun nanofibers for air filtration: A review [J]. *Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(20): 23293–23313.
- [22] DUAN G, JIANG S, JÉRÔME V, *et al.* Greiner, ultralight, soft polymersponges by self-assembly of short electrospun fibers in colloidal dispersions [J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(19): 2850–2856.
- [23] REGONINI D, TELOEKEN AC, ALVES AK, *et al.* Clemens, electrospun TiO₂ fiber composite photo-electrodes for water splitting [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(22): 11747–11755.
- [24] NARENDERAN ST, MEYYANATHAN SN, BABU B. Review of pesticide residue analysis in fruits and vegetables. Pre-treatment, extraction and detection techniques [J]. *Food Re Int*, 2020, 133: 109141.
- [25] 翟荣启, 陈鸽, 徐东辉, 等. 农产品中有机磷农药前处理技术研究进展 [J]. *分析试验室*, 2022, 41(1): 113–124.
- ZHAI RQ, CHEN G, XU DH, *et al.* Research progress of pretreatment technology for organophosphorus pesticide in agricultural products [J]. *Chin J Anal Lab*, 2022, 41(1): 113–124.
- [26] ZALI S, JALALI F, ES-HAGHI A, *et al.* Electrospun nanostructured polystyrene as a new coating material for solid-phase microextraction: Application to separation of multipesticides from honey samples [J]. *J Chromatogr B*, 2015, 1002: 387–393.
- [27] MEHRANI Z, EBRAHIMZADEH H, ASGHARINEZHAD AA. Synthesis and characterization of a poly(*p*-phenylenediamine)-based electrospun nanofiber for the micro-solid-phase extraction of organophosphorus pesticides from drinking water and lemon and orange juice samples [J]. *J Sep Sci*, 2018, 41: 3477–3485.
- [28] KANDEH SH, AMINIA S, EBRAHIMZADEH H. Development of poly(vinyl alcohol)/chitosan/aloë vera gel electrospun composite nanofibers as a novel sorbent for thin-film micro-extraction of pesticides in water and food samples followed by HPLC-UV analysis [J]. *New J Chem*, 2022, 46: 2431–2440.
- [29] HEJABRI KS, AMINI S, EBRAHIMZADEH H. PVA/Stevia/MIL-88A@AuNPs composite nanofibers as a novel sorbent for simultaneous extraction of eight agricultural pesticides in food and vegetable samples followed by HPLC-UV analysis [J]. *Food Chem*, 2022, 386: 132734.
- [30] VOSOUGH S, AMINI S, EBRAHIMZADEH H, *et al.* Application of electrospun composite nanofibers as an efficient sorbent for extraction of pesticides from food samples [J]. *J Chromatogr A*, 2023, 1687: 463699.
- [31] PAHANG F, AMINI S, EBRAHIMZADEH H, *et al.* Electrospun poly(ST-Co-AC)/Co-ZIF-67@chitosan composite nanofibers as a sorbent with superior reusability for pesticide residues analysis in food samples [J]. *Microchem J*, 2023, 188: 108476.
- [32] KALAJ M, BENTZ KC, AYALA JRS, *et al.* MOF-polymer hybrid materials: From simple composites to tailored architectures [J]. *Chem Rev*, 2020 120(16): 8267–8302.
- [33] LIU J, LI Y, LOU Z. Recent Advancements in MOF/biomass and Bio-MOF multifunctional materials: A review [J]. *Sustainability*, 2022, 14(10): 5768.
- [34] WANG DX, LI T. Toward MOF@polymer core-shell particles: Design principles and potential applications [J]. *ACC Chem Res*, 2023, 56(4): 462–474.
- [35] ZHANG RR, LI XJ, SUN AL, *et al.* A highly selective fluorescence nanosensor based on the dual-function molecularly imprinted layer coated quantum dots for the sensitive detection of diethylstilbestrol/cypermethrin in fish and seawater [J]. *Food Control*, 2022, 132: 108438.
- [36] ŚNIEGOCKI T, SELL B, POSYNIK A. Analysis of β -agonists in different biological matrices by liquid chromatography–tandem mass spectrometry [J]. *J Vet Res*, 2021, 65(4): 469–475.
- [37] SEYED AK, SAMIN H, MOHAMMAD RS. Application of liquid-liquid extraction for the determination of antibiotics in the foodstuff: Recent trends and developments [J]. *Crit Rev Anal Chem*, 2022, 52(2): 327–342.
- [38] PENG C, ZHANG S, WU C, *et al.* Self-assembly preparation of Zn²⁺-immobilized silica hybrid monolith and application in solid-phase micro-extraction of β -agonists [J]. *J Sep Sci*, 2022, 45: 4460–4468.
- [39] LIANG JX, LIU ZW, XIE HH, *et al.* Ultrasensitive magnetic assisted lateral flow immunoassay based on chiral monoclonal antibody against *R*-(-)-salbutamol of broad-specificity for 38 β -agonists detection in swine urine and pork [J]. *J Agric Food Chem*, 2022, 70(13): 4112–4122.
- [40] HU WY, KANG XJ, ZHANG C, *et al.* Packed-fiber solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for determination of diethylstilbestrol, hexestrol, and dienestrol residues in milk products [J]. *J Chromatogr B*, 2014, 957: 7–13.
- [41] YAN ZM, WU M, HU BQ, *et al.* Electrospun UiO-66/polyacrylonitrile nanofibers as efficient sorbent for pipette tip solid-phase extraction of phytohormones in vegetable samples [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1542: 19–27.
- [42] VOLOSHINA NS, KAMALOV GL. Crown ethers immobilized on the surface of polymer materials and silicas [J]. *Prot Met Phys Chem Surf*, 2014, 50(5): 587–598.
- [43] CHU LL, ZHENG SL, QU B, *et al.* Detection of β -agonists in pork tissue with novel electrospun nanofibers-based solid-phase extraction followed

- ultra-high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2017, 227: 315–321.
- [44] MAMC, LU XF, GUO Y, *et al.* Combination of metal-organic frameworks (MOFs) and covalent organic frameworks (COFs): Recent advances in synthesis and analytical applications of MOF/COF composites [J]. *TrrAC-Trend Anal Chem*, 2022, 157: 116741.
- [45] YAN ZM, HU BQ, LI QL, *et al.* Facile synthesis of covalent organic framework incorporated electrospun nanofiber and application to pipette tip solid-phase extraction of sulfonamides in meat samples [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1584: 33–41.
- [46] RASHID TU, GORGA RE, KRAUSE WE. Mechanical properties of electrospun fibers—A critical review [J]. *Adv Eng Mater*, 2021, 23: 2100153.
- [47] QIU Q, WU Y, YAN X, *et al.* Porous electrospun microfibers for low flow-resistant solid phase extraction of fluoroquinolones in tap water, egg and milk samples [J]. *J Chromatogr A*, 2022, 1661: 462719.
- [48] CHEN L, QIU JL, TANG YJ, *et al.* Rapid *in vivo* determination of tetrodotoxin in pufferfish (*Fugu*) muscle by solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2017, 171: 179–184.
- [49] MENG H, JIANG S, ZHANG Y, *et al.* *In vivo* detection of tetrodotoxin in *Takifugu obscurus* based on solid-phase microextraction coupled with ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Molecules*, 2022, 27(18): 6122.
- [50] 廉洁, 孟一诺, 祁文娜, 等. 聚集诱导发光型荧光探针在食品中致病菌检测中的应用研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(1): 165–171.
- LIAN J, MENG YN, QI WN, *et al.* Advance on the rapid detection technology of foodborne pathogens in food based on aggregation-induced emission fluorescent probes [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(1): 165–171.
- [51] NOURI N, SERESHTI H. Electrospun polymer composite nanofiber-based in-syringe solid-phase extraction in tandem with dispersive liquid-liquid microextraction coupled with HPLC-FD for determination of aflatoxins in soybean [J]. *Food Chem*, 2019, 289: 33–39.
- [52] JANG S, SON SU, KANG B, *et al.* Electrospun nanofibrous membrane-based colorimetric device for rapid and simple screening of amphetamine-type stimulants in drinks [J]. *Anal Chem*, 2022, 94(8): 3535–3542.
- [53] GÜZEL U, CAN G, BÜYÜKSÜNETÇI YT, *et al.* Electrospun modified PAN-porphyrin nanofiber electrode for caffeine detection [J]. *Mater Chem Phys*, 2023, 307: 128129.
- [54] NASROLLAHI SS, YAMINI Y, MANI-VARNOSFADERANI A. A green approach for in-tube solid-phase microextraction of acidic red dyes from juice samples using chitosan/poly vinyl alcohol electrospun nanofibers [J]. *J Food Compos Anal*, 2022, 106: 104339.

(责任编辑: 郑 丽 张晓寒)

作者简介



廉 洁, 博士, 副教授, 主要研究方向为微量物证、毒物毒品检验技术、食药环快速检验技术。

E-mail: lianjie@ppsuc.edu.cn



孟凡达, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为分析化学快速检测方法开发。

E-mail: mengfind@163.com