

# 新兴纳米材料在食品安全检测样品前处理中的应用

刘江花<sup>1</sup>, 吴 頡<sup>2</sup>, 韩皓宇<sup>1,3</sup>, 张月瑶<sup>1</sup>, 周 琼<sup>3</sup>, 李国梁<sup>1\*</sup>, 吴永宁<sup>1,4</sup>

(1. 陕西科技大学食品与生物工程学院, 西安 710021; 2. 浙江清华长三角研究院, 嘉兴 314006;  
3. 安康学院现代农业与生物科技学院, 安康 725000; 4. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100050)

**摘要:** 食品安全是全球公共卫生关注的重大问题, 食品中的多种污染物严重威胁着人类健康, 由于食品基质复杂且污染物含量低, 难以直接对目标污染物进行分析, 有效的样品前处理是痕量污染物分析必不可少的环节。近年来, 纳米材料的兴起促进了样品前处理技术的发展。本文全面综述了近 3 年(2018~2020)基于碳纳米材料、金属有机框架、共价有机框架、聚多巴胺衍生材料以及分子印迹聚合物等新兴纳米材料的固相萃取技术、磁性固相萃取技术、分散固相萃取技术、固相微萃取技术等样品前处理技术在食品样品污染物分析中的研究进展, 分析了基于以上纳米材料的食品样品前处理方法的优势和局限性, 并对该领域未来发展前景进行了展望。

**关键词:** 食品安全; 纳米材料; 污染物; 样品前处理

DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2020.17.001

## Application of emerging nanomaterials in food safety testing sample pretreatment

LIU Jiang-Hua<sup>1</sup>, WU Di<sup>2</sup>, HAN Hao-Yu<sup>1,3</sup>, ZHANG Yue-Yao<sup>1</sup>, ZHOU Qiong<sup>3</sup>,  
LI Guo-Liang<sup>1\*</sup>, WU Yong-Ning<sup>1,4</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;  
2. Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing 314006, China; 3. College of Modern Agriculture and  
Biotechnology, Ankang University, Ankang 725000, China; 4. China National Center for Food  
Safety Risk Assessment, Beijing 100050, China)

**ABSTRACT:** Food safety has been a global public health concern. Numerous contaminants in food seriously threaten human health. Due to the complexity of food matrix and trace level of contaminants, it is difficult to directly analyze the target contaminants, so the effective food pretreatment approach is of great significance to analyze trace contaminants. Recently, development of nanomaterials has greatly promoted the innovation of food sample pretreatment methods. This review comprehensively summarized the progress of pretreatment methods including solid-phase extraction, solid-phase microextraction, dispersive solid-phase extraction, magnetic solid phase extraction for food safety screening based on the emerging nanomaterials including carbon nanomaterials, metal organic frameworks, covalent organic frameworks, polydopamine-derived materials and molecularly imprinted polymers

---

基金项目: 国家自然科学基金项目(21677085、31801454)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (21677085, 31801454)

\*通讯作者: 李国梁, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全检测与质量控制技术。E-mail: 61254368@163.com

**Corresponding author:** LI Guo-Liang, Ph.D, Professor, School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China. E-mail: 61254368@163.com

(period 2018-2020), outlined their advantages and limitations, and discussed the future development prospects and challenges in this field as well.

**KEY WORDS:** food safety; nanomaterials; contaminants; sample pretreatment

## 1 引言

食品安全关系到人类健康而成为全球公共卫生关注的问题,食品污染是食品安全领域重点关注的问题之一。食品污染是由于食品在生产、加工、包装、储存和运输等过程中受到有毒有害物质的污染,如农药或兽药使用不当造成的药物残留、引入非法添加剂、长期储存产生的毒素以及食品加工过程中产生的有害物质等,这些污染物通过食物链在人体内积累,从而对人类健康造成潜在威胁<sup>[1-4]</sup>,因此开发快速、简单和可靠的分析方法有效监测食品污染物对于保障食品安全和人类健康意义重大。当前色谱分析技术已经广泛应用于食品污染物的监测,但是由于食品基质形态多样、成分复杂,且污染物含量较低,很难直接通过仪器进行检测。为了提高检测灵敏度和准确性,开发有效的样品前处理方法以去除基质效应、富集目标分析物是痕量污染物定性和定量的关键<sup>[5]</sup>。

已有多种样品前处理方法被开发,传统的样品前处理方法如液液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)存在选择性差、操作繁琐且需要大量有机溶剂等不足<sup>[6,7]</sup>,近年发展起来的新型样品前处理方法包括分散液液微萃取(dispersing liquid-liquid microextraction, DLLME)、固相萃取(solid-phase extraction, SPE)、固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)、分散固相萃取(dspe)、搅拌棒吸附萃取(stir bar sorptive extraction, SBSE)和磁性固相萃取(magnetic solid phase extraction, MSPE)克服了传统方法的缺陷且各自具有独特优点,因而应用更加广泛<sup>[5,8]</sup>。样品前处理方法的发展依托于吸附剂的不断创新,纳米材料的兴起为吸附剂的选择提供了广阔空间。纳米材料由有机或无机材料合成,其典型尺寸范围约为0.2~100 nm,因其具有超小尺寸、较大比表面积、独特的结构和功能特性被认为是良好的吸附剂<sup>[9]</sup>。已有多种类型的纳米材料被应用至食品样品前处理研究,主要包括碳纳米材料、金属有机物框架(metal organic frameworks, MOFs)、共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)、分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs)和其他新兴纳米材料。本文针对上述纳米材料在食品样品前处理中的应用进行总结(图1),概述了不同纳米材料的优点和局限性,讨论了该领域的未来发展前景和挑战,为进一步合理设计纳米材料并拓宽其在样品前处理的应用奠定基础。

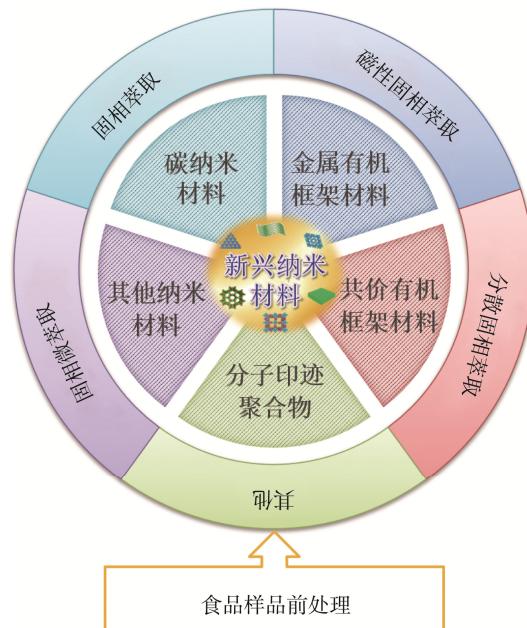


图1 新兴纳米材料在食品样品前处理中的应用  
Fig.1 Application of emerging nanomaterials in food sample pretreatment

## 2 新兴纳米材料在食品样品前处理中的应用

### 2.1 碳纳米材料

碳纳米材料具有多种同素异形体,包括零维(0D)富勒烯(C60)、一维(1D)碳纳米管(carbon nanotube, CNT)、二维(2D)石墨烯、三维(3D)石墨和其他碳纳米材料<sup>[10]</sup>。碳纳米材料由于具有高稳定性和吸附性,且可以通过π-π堆积和疏水作用对目标分析物产生强亲和力,已经成为食品样品前处理中的重要吸附剂,其中碳纳米管和石墨烯及其衍生物应用广泛。表1列出了碳纳米材料在食品样品前处理中的应用。

#### 2.1.1 碳纳米管

碳纳米管(carbon nanotube, CNT)由Iijima于1991年发现<sup>[26]</sup>,CNT是由一层或多层石墨烯片组成的中空石墨材料,主要包括单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotube, SWCNT)和多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)。CNT具有很多显著的特性如中空管状结构、丰富的堆叠电子、热稳定性好、较强的疏水性、较大的比表面积等,使其对有机化合物具有较强的亲和力,但是原始CNT在水溶液中分散性差,限制了CNT的应用范围<sup>[12]</sup>。

表 1 碳纳米材料在食品样品前处理中的应用  
Table 1 Application of carbon-based nanomaterials in food sample pretreatment

| 碳纳米材料                                               | 修饰                             | 分析物     | 前处理方法   | 检测技术         | 检出限                | 线性范围              | 基质    | 参考文献 |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------|---------|---------|--------------|--------------------|-------------------|-------|------|
| N-CNTs                                              | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 双酚      | MSPE    | HPLC-MS      | 0.43~2.47 ng/L     | 2.0~1000 ng/L     | 果汁    | [11] |
| MWCNTs                                              | ZrO <sub>2</sub>               | 多环芳烃    | SPME    | HPLC-UV      | 0.033~0.16 μg/L    | 0.1~200 μg/L      | 茶和咖啡  | [12] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CNTs                | -SH-                           | 磺胺类     | MSPE    | HPLC-DAD     | 0.02~1.5 μg/L      | 0.1~500 μg/L      | 牛奶和鸡肉 | [13] |
| MMWCNTs                                             | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 农药      | MSPE    | HPLC-UV      | 0.1~0.25 mg/kg     | 0.5~20 mg/kg      | 水果和蔬菜 | [14] |
| MCNT                                                | -NH <sub>2</sub>               | 磺胺类     | MSPE    | HPLC-MS      | 2~10 ng/L          | 0.5~100 μg/L      | 牛奶    | [15] |
| Graphitized MWCNTs                                  | -NH <sub>2</sub> , -OH, -COOH  | 农药      | DSPE    | GPC-GC-MS/MS | 0.5~5.0 μg/kg      | 0.5~100 ng/mL     | 茶     | [16] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MWCNTs              | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 真菌毒素    | DSPE    | UPLC-MS/MS   | 0.0006~1.6337 ng/g | 0.1~500 ng/g      | 谷物    | [17] |
| N-CNTCs                                             | Nitrogen-doped                 | 冈田酸     | MSPE    | HPLC-MS/MS   | 1.3 pg/mL          | 3.0~1000.0 pg/mL  | 水产食品  | [18] |
| GO                                                  | a                              | 黄曲霉毒素   | SBSE    | HPLC-LIF     | 2.4~8.0 pg/mL      | 7.5~500 pg/mL     | 豆奶    | [19] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @G | ILs                            | 防腐剂     | MSPE    | UPLC-MS/MS   | 0.01~0.15 μg/L     | 0.5~500 μg/L      | 蔬菜    | [20] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GC                  | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 邻苯二甲酸酯  | MSPE    | HPLC         | 0.09~0.28 μg/L     | 0.5~500 μg/L      | 饮料    | [21] |
| PPy-rGOx-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>             | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 邻苯二甲酸酯  | MSPE    | GC-MS/MS     | 0.005~0.01 μg/L    | 0.005~500 μg/L    | 瓶装饮料  | [22] |
| GONRs-HF                                            | HF                             | 内分泌干扰物质 | SLPME   | HPLC-PDA     | 0.1~0.4 μg/L       | 1~1500 μg/L       | 饮料    | [23] |
| 3DCS-rGO                                            | CS                             | 农药      | dSPE    | UPLC-MS/MS   | 0.02~0.67 μg/kg    | 0.0001~0.02 mg/kg | 茶     | [24] |
| MCN                                                 | a                              | 磺胺类     | CA-dSPE | HPLC         | 0.02~0.05 ng/mL    | 0.09~200 ng/mL    | 牛奶    | [25] |

注: a: 无。

对 CNT 表面和结构进行功能化修饰可以改善其理化特性和分散性，且被功能基团修饰还能够提高其对目标分析物的选择性和吸附性。近年来，大量功能化 CNT 被用作食品污染物的吸附剂。Nasir 等<sup>[13]</sup>制备硫醇功能化的磁性碳纳米管，将其用作磁性微萃取(magnetic micro-solid phase extraction, M- $\mu$ -SPE)的吸附剂，功能基团的选择性使其能够高效富集牛奶和鸡肉样品中的磺胺。Lei 等<sup>[14]</sup>通过化学共沉淀法合成磁性多壁碳纳米管(magnetic multiwalled carbon nanotubes, MMWCNTs)，用于水果和蔬菜中的氟环唑、戊唑醇和甲霜灵手型农药残留的吸附，其高比表面积增强了吸附性能，使其具有高效、简便、低成本和省时的优点。Fu 等<sup>[15]</sup>将磁性纳米颗粒沉积于 CNT-NH<sub>2</sub>，以异氰酸酯作为修饰剂，通过亲核加成反应功能化 CNT-NH<sub>2</sub>，制备了新型功能化的磁性碳纳米管，选择吸附性能更好的对甲苯基功能化的磁性碳纳米管作为 MSPE 的吸附剂，可从牛奶样品中高效富集磺胺，优化后的富集系数约为 30。Chen 等<sup>[18]</sup>通过碳化沸石咪唑框架-67 制备磁性氮掺杂的碳纳米管笼，碳化过程中沸石咪唑框架-67 的 Co(II)转化为氮掺杂的碳纳米管笼的磁性功能纳米颗粒，同时源自有机配体的大量氮被掺杂到碳骨架中，这种独特的结构使氮掺杂的碳纳米管笼具有出色的化学稳定性、高亲和力和良好的分散性，将合成的磁性氮掺杂的碳纳米管笼作为 MSPE 的吸附剂，结合高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)建立了一种简单、高效、灵敏的冈田酸检测方法，用于贝类和海鲜样品中 OA 的检测和定量，该方法在 3.0~1000.0 pg/mL 范围内具有良好的线性( $r^2 \geq 0.9994$ )，检测限(limit of detection, LOD) 和 定量限(limit of quantification, LOQ) 分别为 1.3 pg/mL 和 3.0 pg/mL。

### 2.1.2 石墨烯及其衍生材料

石墨烯(graphene, G)是由 Novoselov 等于 2004 年首次从石墨中分离得到的<sup>[27]</sup>。石墨烯是碳的同素异形体形式，由无数个 sp<sup>2</sup> 杂化的碳原子组成且排列成蜂窝状晶格的二维平面结构，其厚度等于原子直径大小。石墨烯的组成结构决定其具有独特的理化性质，如高比表面积(2700 m<sup>2</sup>/g)、生物相容性和暴露的多个活性位点等<sup>[28]</sup>，使其能够作为吸附剂应用于分析领域。但是石墨烯容易聚集且选择性差，阻碍了其在实际中的应用。石墨烯可以通过氧化生成氧化石墨烯(graphene oxide, GO)，并进一步反应生成还原的 GO(reduced GO, rGO)，与原始石墨烯相比，衍生化材料由于表面具有丰富的含氧官能团如羟基、羧基和环氧化物，应用范围更加广泛。此外，功能化的石墨烯无机/有机复合材料能够有效缓解石墨烯片层聚集的问题，提高材料的吸附性能，使其在实际应用中发挥更大的作用。近年来，大量石墨烯及其衍生材料被应用于食品样品前处理研究。Cao 等<sup>[20]</sup>制备了多种离子液体功能化的磁性石墨烯

(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@G)纳米复合材料，将其作为 MSPE 吸附剂结合 UPLC-MS/MS 检测蔬菜样品中的防腐剂，其中 VOIm<sup>+</sup> NapSO<sub>3</sub> 修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@G 显示更好的吸附性能(LOD 可达 0.01~0.15 μg/L)，这是由于含有 2 个苯环结构的离子液体能够产生适当的 π-π 共轭，较小的空间位阻使其易与防腐剂结合，且咪唑环和羟基提供了形成氢键的可能性。Zhang 等<sup>[24]</sup>通过溶剂热法合成了具有 3D 结构的壳聚糖-还原氧化石墨烯复合材料(3D CS-rGO)，一步实现了 GO 还原和 CS 交联，3D CS-rGO 对茶叶中的儿茶素、咖啡因和色素显示了较强的吸附能力，尤其是对于儿茶素的吸附能力是 GO 的 10 倍(179.3 mg/g 对 18.7 mg/g)。与传统吸附剂相比，3D CS-rGO 显示出最佳基质干扰去除效率，可将基质对目标农药的影响降低 1%~55%，以 3D CS-rGO 作为反向分散固相萃取吸附剂成功富集茶叶中 70 种常见农药。Han 等<sup>[23]</sup>开发了基于氧化石墨烯纳米带增强的中空纤维(graphene oxide nanobelts reinforced hollow fibers, GONRs-HF)和 1-正辛醇的固相/液相微萃取(solid/liquid phase microextraction, SLPME)技术，利用化学氧化法从 MWNTs 上剥离获得 GONR，将其通过表面活性剂的辅助作用分散至超纯水中，再固定至 HF 壁孔形成 GONRs-HF，该材料的亲水性相比 CNTs 显著提高，将 GONRs-HF 的壁孔和内腔填充 1-正辛醇后用于目标分析物的富集。与其他吸附方法相比较，GONRs-HF-SLPME 对 5 种双酚型 EDCs 显示了更好的吸附效能。

与碳纳米管相比，石墨烯和氧化石墨烯更易合成，且由于石墨烯平面的两面均可吸附分析物，使得石墨烯及其衍生物具有更快的吸附平衡和更容易的分析物洗脱，作为 SPE 吸附剂表现出比碳纳米管更高的性能<sup>[29]</sup>。但是迄今为止，基于纳米管在 SPE 的应用比石墨烯明显更广泛，这主要是由于石墨烯及其衍生物存在一些缺点：首先，与 o-CNTs 相比，GO 的分散性更高，很难从萃取介质中回收，当其作为柱吸附剂时，GO 纳米片的柔软性、柔韧性和小尺寸会导致高背压；其次如 Islam 等<sup>[30]</sup>报道，在某些条件下 GO 发生的不可逆聚集会阻碍基于石墨烯的 SPE 的发展。第三，在 m-GO 衍生物中，通过静电作用合成的磁性材料由于本身较弱的连接能力容易脱落。此外，在发现石墨烯之前就能够获得商业化、纯净、特性良好且相对便宜的 CNT，这也是基于 CNT 在 SPE 应用更广泛的一种可能<sup>[31]</sup>。

### 2.1.3 石墨氮化碳

石墨氮化碳(graphitic carbon nitride, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)作为一种新型 2D 石墨烯类似物，近年来受到越来越多的关注<sup>[32-34]</sup>。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 主要由碳、氮原子组成，可以通过化学气相沉积、固态反应、热分解和溶剂热等方法合成。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有热稳定性、化学稳定性、低摩擦系数、低密度、良好的生物相容性和易于表面修饰的优点，此外，由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在形成过程中 C、N 原子之间的 sp<sup>2</sup> 杂化，以及取代 C-N 极性键使

得六元环的  $\pi$ -离域作用减少,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的芳族特性小于石墨烯, 显著提高了  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的回收率<sup>[35]</sup>。因此  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  已被广泛用于食品安全检测, 其吸附作用主要依靠氢键作用、 $\pi$ - $\pi$  共轭、静电作用和疏水作用。例如, Zhang 等<sup>[25]</sup>合成介孔石墨氮化碳用于牛奶中磺胺的高效富集。

综上所述, 使用合成简单、具有较大比表面积和有序结构的碳纳米材料作为吸附剂是从复杂食品基质中富集污染物的有效策略, 但是碳纳米材料的低亲水性和选择性严重限制了它们的使用, 采用官能团修饰碳纳米材料可以增强亲水性和选择性, 显著拓宽其在食品样品前处理中的应用范围。

## 2.2 金属有机框架材料

MOFs 是一类由无机金属中心(金属离子或金属簇)与有机配体通过配位作用组装而成的具有拓扑结构和可调孔径的三维多孔晶体材料<sup>[36,37]</sup>, 常见的金属离子和有机配体包括 Zn(II)、Cu(II)、Fe(III)、Zr(IV)、对苯二甲酸、均苯三甲酸和 2-甲基咪唑等。与传统的沸石多孔材料相比, MOFs 具有比表面积大、孔径易于调节、具有多个活性位点、表面易于修饰等优点, 因而被广泛用于气体存储和分离、化学传感、催化、药物递送、吸附等领域<sup>[38]</sup>。近年来, MOFs 及其衍生材料作为新兴吸附剂被应用至食品样品前处理研究(表 2)。

### 2.2.1 MOF 材料

2006 年, Zhou 等<sup>[62]</sup>首次以 MOF 材料作为 SPE 的吸附剂, 合成了  $\text{Cu}(\text{4-C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$  有效富集痕量多环芳烃。2009 年, Cui 等<sup>[63]</sup>首次提出使用 MOF 材料 MOF-199 包被 SPME 纤维富集苯同系物, MOF-199 独特的多孔结构和较大的比表面积提高了萃取效率。以 MOF 材料作为纤维涂层广泛用于食品样品前处理中。Zhang 等<sup>[42]</sup>通过化学键合策略制备了系列 MOF 涂层纤维用于植物油中多氯联苯的富集, 首先合成二氧化硅功能化的不锈钢纤维, 再分别将 MOF 材料 ZIF-90(Zn)、MOF-199(Cu)、MIL-101(Cr)、MOF-5(Zn)通过配体与 Si-OH 之间的化学反应进行纤维涂覆获得 MOF 涂层纤维, 该方法克服了纤维涂层容易脱落的缺点, 提高了材料的稳定性。Zhang 等<sup>[40]</sup>将铁基 MOF 和 GO 复合材料 MIL-88(Fe)/GO 共价键合至不锈钢基底制备成 SPME 纤维, 该纤维具有良好的耐久性, 可重复使用 100 次以上。随后基于 MIL-88(Fe)/GO 涂层纤维的 SPME 和气相色谱-火焰离子化检测器法(gas chromatography flame ionization detector, GC-FID)建立了植物油中邻苯二甲酸酯的灵敏检测方法, 其检测限为 0.5~2.0 ng/g。

近年来, 越来越多的研究聚焦于开发被官能团修饰的 MOF, 以增强 MOF 的选择性和灵敏性。Li 等<sup>[43]</sup>制备了环糊精修饰的 MOF(CD-MOF)并将其作为 SPE 的吸附剂萃取猪肉样品中的 SA, CD-MOF 显示了很强的选择性和吸附能力。Liu 等<sup>[52]</sup>制备了一种半胱氨酸修饰的亲水性 MOF

材料 UiO-66(NH2)@Au-Cys, 用于富集苹果汁中的棒曲霉素, 由于半胱氨酸含有丰富的结合位点(胺、羟基和羧基), 所制备的纳米材料对棒曲霉素具有很强的吸附作用。Khoobi 等<sup>[53]</sup>为了改善吸附剂的微观结构, 采用了在层状双氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)表面原位生长 ZIF-8 制备多孔纳米颗粒 Zn-Al LDH/ZIF-8 的新方法, 将 Zn-Al LDH/ZIF-8 作为 SBSE 的吸附剂能够高效富集牛奶中的苄青霉素, 其检测限可达 0.05  $\mu\text{g/L}$ 。

总而言之, MOF 被认为是从食品基质中提取目标分析物的合适吸附剂, 在样品前处理中起着重要作用。与裸露的 MOF 相比, 功能化 MOF 在富集食物污染物方面表现出更优越的性能, 可以显著提高选择性和灵敏度。

### 2.2.2 磁性 MOF

MSPE 是一种基于磁性相互作用的固相萃取技术, 在该过程中, 磁性材料被分散在含有分析物的溶液中以吸附目标分析物, 随后通过施加外部磁体进行磁性分离, 再利用合适的洗脱剂解吸目标分析物以达到富集、净化的目的。MSPE 结合了磁分离和 SPE 的优点, 具有操作简单、快速、环保、易于重复利用等特点<sup>[64,65]</sup>。Huo 等<sup>[66]</sup>首先提出了磁性 MOF 在 MSPE 中的应用, 将磁性 MOF 材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIL-101}$  用作 PAHs 的吸附剂, 结合 HPLC 建立水中邻苯二甲酸盐(phthalates, PAHs)的检测方法。此后磁性 MOF 被广泛用于食品安全领域中多种污染物的吸附。

Liang 等<sup>[44]</sup>制备了磁性 MOF 材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{GO}/\text{MIL-101}(\text{Cr})$ , 结合高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)检测大米中的三嗪除草剂, 在最佳吸附条件下 LOD 可达 0.010~0.080  $\mu\text{g/kg}$ ; Yamini 等<sup>[48]</sup>合成了  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TMU-24}$  作为吸附剂, 结合 GC-FID 建立了瓶装矿泉水中塑化剂的检测方法, 在最佳吸附条件下, 该方法在 0.5~250  $\mu\text{g/L}$  范围内呈现良好的线性关系, 其 LOD 可达 0.2~0.4  $\mu\text{g/L}$ ; Zhou 等<sup>[39]</sup>报道了一种简单的两步溶剂热法合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEI}@\text{MOF-5}$ , 其中  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEI}$  和 MOF-5 通过化学键连接, MOF-5 上丰富的芳香环结构为  $\pi$ - $\pi$  堆积、疏水作用和氢键作用提供了可能,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEI}@\text{MOF-5}$  已被成功用于从鱼肉中高效富集孔雀石绿和结晶紫, 所开发的方法具有良好的选择性、较低的检测限(0.08~0.3 ng/mL)和良好的精密度。

总而言之, MOF 材料由于较大的比表面积、孔径和机械阻力在食品样品前处理中具有良好的应用前景, 但是由于其配位结构容易坍塌, 某些 MOF 在水溶液中不稳定, 设计和合成具有更高化学稳定性、热稳定性、良好的选择性和可重复利用的新型 MOF 材料是未来的研究目标。

### 2.2.3 MOF 衍生的纳米多孔碳材料

MOFs 具有大孔容、多变结构、高比表面积和丰富的有机配体等特点, 使其成为合成具有多样孔隙率和孔径结

表 2 金属有机框架及其衍生材料在食品样品前处理中的应用  
Table 2 Application of MOF and MOF-derived materials in food sample pretreatment

| 金属有机框架材料                                                                                            | 分析物      | 前处理方法                | 检测技术       | 线性范围            | 检出限               | 基质       | 参考文献 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------------------|------------|-----------------|-------------------|----------|------|
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PEI-MOF-5                                                           | 孔雀石绿、结晶紫 | MSPE                 | UHPLC-MS   | 1~500 ng/mL     | 0.30 ng/mL        | 鱼类       | [39] |
| MIL-88(Fe)/GO                                                                                       | 邻苯二甲酸盐   | SPME                 | GC-FID     | 1.7~500 ng/g    | 0.5~2.0 ng/g      | 植物油      | [40] |
| UiO-66/PAN                                                                                          | 植物激素     | PT-SPE               | HPLC-FID   | 0.06~60 ng/mL   | 0.01~0.02 ng/mL   | 蔬菜样品     | [41] |
| ZIF-90 (Zn), MOF-199 (Cu), MIL-101 (Cr), MOF-5 (Zn)                                                 | 多氯联苯     | SPME                 | GC-MS      | 0.01~600 ng/L   | 0.0013~0.053 ng/L | 植物油      | [42] |
| CD-MOF(MIL-101)                                                                                     | 磺胺类      | SPE                  | HPLC-UV    | 10~1000 ng/mL   | 0.32~2.0 ng/mL    | 猪肉、鸡肉和鸡肉 | [43] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -GO/MIL-101(Cr)                                    | 三嗪类除草剂   | MSPE                 | HPLC-UV    | 0.01~0.08 μg/kg | 2.0~1000 μg/kg    | 大米       | [44] |
| HKUST-1                                                                                             | 二甲四氯苯氧乙酸 | d-SPE                | IMS        | 0.035~0.2 μg/L  | 0.01 μg/L         | 大米和西红柿   | [45] |
| MIL-101 (Cr)                                                                                        | 三嗪类除草剂   | MEPS                 | HPLC-MS/MS | 2.0~200 ng/g    | 0.01~0.12 ng/g    | 玉米、大米和高粱 | [46] |
| Cu@graphitic carbon cages                                                                           | 氟喹诺酮类药物  | DSPE                 | HPLC-UV    | 1~500 ng/g      | 0.23 ng/g         | 鸡肉组织     | [47] |
| TMU-23, TMU-24                                                                                      | 塑化剂      | MSPE                 | GC-FID     | 0.5~250 μg/L    | 0.2~0.4 μg/L      | 瓶装矿泉水    | [48] |
| ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /carbon                                                            | 有机氯农药    | M-D <sub>4</sub> SPE | GC-ECD     | 0.05~100 ng/g   | 0.005~0.3 ng/g    | 新鲜胡椒粉    | [49] |
| Zn/Co-MNPC                                                                                          | 有机磷农药    | MSPE                 | GC-FPD     | 0.05~100 μg/L   | 0.018~0.045 μg/L  | 水果       | [50] |
| ZIF-67                                                                                              | 咖啡因      | SBSE                 | HPLC-UV    | 0.2~200 μg/L    | 0.05 μg/L         | 饮料       | [51] |
| UiO-66(NH <sub>2</sub> )@Au-Cys                                                                     | 展青霉素     | DSPE                 | HPLC-UV    | a               | a                 | 苹果汁      | [52] |
| LDHs@ZIF-8                                                                                          | 青霉素      | SBSE                 | HPLC-UV    | 0.5~500 μg/L    | 0.05 μg/L         | 牛奶       | [53] |
| MIL-101(Cr)-NH <sub>2</sub>                                                                         | 抗生素      | SPME                 | HPLC-MS/MS | 10~50000 ng/L   | 0.2~4.6 ng/L      | 鱼        | [54] |
| Zinc-based MOF (Ti, Cr, Al, Zn, Mg)-MOF, γ-CD-MOF, ZIF-8-MOF C-(C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> @MOF) | 有机磷农药    | DSPE                 | GC-FID     | 0.1~100 ng/mL   | 0.03~0.21 ng/mL   | 果汁       | [55] |
| MOF-DES/MIPs                                                                                        | 胆固醇      | a                    | GC-FID     | a               | a                 | 油/脂肪     | [56] |
| MOF 1                                                                                               | 有机磷农药    | SPME                 | GC-MS      | 0.69~3000 ng/g  | 0.23~7.5 ng/g     | 水果和蔬菜    | [57] |
| MOF-polymer                                                                                         | 邻苯二甲酸酯类  | HFLMP-SPME           | GC-FID     | 0.01~1000 μg/L  | 0.008~0.03 μg/L   | 油、酸奶、矿泉水 | [58] |
| Zr-based MOF                                                                                        | 四环素      | a                    | SPME       | 0.015~25.0 μg/L | 1.3~4.7 ng/L      | 乳制品      | [59] |
|                                                                                                     | 磺胺类      | UHPLC-MS/MS          |            | 2.0~500 ng/mL   | 0.022~0.067 ng/mL | 鸡肉和鱼肉    | [60] |
|                                                                                                     | 有机汞      |                      |            |                 |                   | 鱼、铁皮石斛   | [61] |

注: a 无。

表 3 COFs 及其衍生材料在食品样品前处理中的应用  
Table 3 Application of COFs and COFs-derived materials in food sample pretreatment

| 共价有机框架材料                                                            | 分析物       | 前处理方法   | 检测技术        | 线性范围            | 检出限               | 基质         | 参考文献 |
|---------------------------------------------------------------------|-----------|---------|-------------|-----------------|-------------------|------------|------|
| CTpBD                                                               | 离子        | SPE     | ICP-MS      | 0.05~25 μg/L    | 2.1~21.6 ng/L     | 牛奶         | [73] |
| Ni/CTF-SO <sub>3</sub> H                                            | 多菌灵, 噻苯咪唑 | MSPE    | HPLC-UV     | 4.10~1000 μg/kg | 1.23~7.05 μg/kg   | 水果、蔬菜、果汁   | [74] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @COF(TpBD)                           | 多环芳烃      | MSPE    | HPLC-DAD    | 1~100 ng/mL     | 0.83~11.7 ng/L    | 熏肉、鱼、咖啡    | [75] |
| TpBD                                                                | 氯酚        | HS-SPME | GC-MS       | 1~250 μg/kg     | 0.3~1.8 μg/kg     | 蜂蜜、黄桃罐头    | [76] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -PTMS@CTF          | 对羟基苯甲酸酯   | M-SPE   | HPLC-UV     | 0.1~500 μg/L    | 0.02 μg/L         | 母乳         | [77] |
| SNW-1@PAN                                                           | 磺胺类       | PT-SPE  | HPLC        | 5~125 ng/mL     | 1.7~2.7 ng/mL     | 肉          | [78] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @COF                                 | 内分泌干扰物质   | MSPE    | HPLC-FLD    | 0.5~1000 ng/mL  | 0.08~0.21 ng/mL   | 茶饮料        | [79] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @COF                                 | 磺胺类       | MSPE    | HPLC-VWD    | 1~500 ng/mL     | 0.2~1 ng/mL       | 牛奶、猪肉、鸡肉、虾 | [80] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @COF(TpBD)@Au-MPS                    | 氟喹诺酮类药物   | MSPE    | HPLC-MS/MS  | 1~200 μg/kg     | 0.1~1.0 μg/kg     | 猪肉、鸡肉、牛肉   | [81] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @COF(TpBD)                           | 内分泌干扰物质   | MSPE    | HPLC-FLD    | 1.4~8.7 μg/L    | 10~1000 μg/L      | 鸡肉、猪肉、虾    | [82] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @TbBd@ZIF-8                          | 镇静剂       | MSPE    | HPLC-MS/MS  | 0.03~70 μg/kg   | 0.04~0.2 μg/kg    | 肉          | [83] |
| COF-(TpBD)/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                           | 邻苯二甲酸盐    | MSPE    | GC-MS/MS    | 10~1000 μg/L    | 0.005~2.748 μg/L  | 饮料         | [84] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @TpPaF4                              | 全氟化合物     | FM-SPE  | HPLC-MS/MS  | 0.1~250 ng/L    | 0.005~0.05 ng/L   | 牛奶         | [85] |
| CTC-COF@MCNT                                                        | 杂环胺类化合物   | MSPE    | UHPLC-MS/MS | 0.05~50 ng/g    | 0.0058~0.025 ng/g | 烤牛肉、炸鸡     | [86] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @COF-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | 新烟碱类      | MSPE    | HPLC-UV     | 0.1~30 ng/mL    | 0.02~0.05 ng/mL   | 蔬菜         | [87] |
| COF-DtTb                                                            | 有机磷农药     | MSPE    | HPLC-MS/MS  | 1~200 μg/L      | 0.002~0.063 μg/kg | 水果         | [88] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @COF(TpDA)                           | 植物生长调节剂   | MSPE    | HPLC-DAD    | 50~2000 μg/L    | 4.68~7.51 μg/L    | 水果和蔬菜      | [89] |

构的纳米多孔碳材料的理想模板，其中由 Zn(II)或 Co(II)与咪唑基配体(2-甲基咪唑)构成的 ZIF 是合成纳米多孔碳的合适前体<sup>[65]</sup>。此外 MOFs 的有机配体含有大量碳元素，因此无需额外添加碳源，直接碳化 MOFs 即可得到纳米多孔碳材料。纳米多孔碳材料由于比前体 MOF 具有更高的稳定性，且具有优异的热稳定性和高表面积，已经被广泛用于催化、药物递送、吸附等领域<sup>[67]</sup>。

近年来，基于 MOFs 的纳米多孔碳材料也被用于食品样品前处理中。Xia 等<sup>[49]</sup>报道了基于 ZIF 的磁性纳米多孔碳，以 Zn-Fe-ZIF 为前体采用一步溶剂热法合成多孔 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C 复合材料，将其用作 MSPE 吸附剂从不同新鲜辣椒样品中富集有机氯农药，由于 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 Fe<sup>3+</sup>和 OCPs 的 Cl<sup>-</sup>之间存在较强的相互作用，该材料针对有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 显示了高吸附效率。Wang 等<sup>[47]</sup>通过在 N<sub>2</sub> 中碳化 Cu-MOF 制备了独特的 3D 多孔 Cu@graphitic carbon cages，将其作为 DSPE 的吸附剂富集鸡肉和鱼肉样品中的氟喹诺酮，由于氟喹诺酮类药物 (fluoroquinolones, FQs) 中的羟基与 Cu@graphitic carbon cages 中含 O 基团能够形成氢键作用，且石墨碳层有利于 FQs 的富集，Cu@graphitic carbon cages 对 FQs 显示了良好的吸附性能。

MOF 衍生的纳米孔碳材料因独特的性能已在食品基质中污染物的富集方面显示良好的应用潜力，然而该材料在稳定性、制造成本和选择性等方面仍然存在许多亟待解决的问题，还需要对 MOFs 材料进行深入研究以有效解决上述问题。

### 2.3 共价有机框架材料

COFs 材料是由 Yaghi 等<sup>[68]</sup>于 2005 年报道的一类新型的具有 2D 或 3D 结构的多孔晶体材料。COFs 由轻质元素 (C、N、O、B、Si 等) 构成的有机构建单元组合而成，有机配体之间通过强共价键连接<sup>[69]</sup>。COFs 材料具有高度可调的孔隙率、有序的通道、可预测的结构、易于功能化、较大的比表面积 (114~1590 m<sup>2</sup>/g)、良好的热稳定性和化学稳定性等多种特性，在气体存储、光催化、传感器及分离科学等领域引起了广泛的兴趣<sup>[70-72]</sup>。近年来，COFs 作为新型吸附剂在食品样品前处理领域受到了关注，其较强的疏水性、氢键作用和 π-π 堆积作用能够提高对目标化合物的吸附能力，功能化的 COFs 材料由于能够提高对目标分析物的选择性以及扩宽其检测范围也备受关注。一些 COFs 材料如 TpBD 和 CTF 可以直接被用于 SPE，此外，磁性 COFs 复合材料和功能化磁性 COFs 材料如 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TpBD 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@COF(TpBD)@Au-MPS 也被开发作为 MSPE 的吸附剂。表 3 总结了 COF 应用于食品样品前处理的工作。

#### 2.3.1 COFs 作为 SPE 的吸附剂

2018 年，Shahvar 等<sup>[77]</sup>通过氟尿酰氯和芳族结构单元

之间发生 Friedel-Crafts 烷基化反应合成三嗪类共价有机框架材料，利用其作为 SPE 吸附剂富集母乳中的对羟基苯甲酸酯，三嗪类共价有机框架材料主要通过 π-π 相互作用、疏水作用及氢键作用对分析物进行高效富集。Yan 等<sup>[78]</sup>将单体三聚氰胺和对苯二甲酸形成的 SNW-1 掺入聚丙烯腈纳米纤维中，合成的纳米纤维具有低背压和传质迅速的特点，将其用作 PT-SPE 的吸附剂，结合 HPLC 检测鸡肉和猪肉样品中的磺胺类 (sulfonamides, SAs)，在最佳吸附条件下，所建立的方法在 5~125 ng/mL 范围内呈现良好的线性关系，其 LOD 可达 1.7~2.7 ng/mL。

#### 2.3.2 磁性 COFs 作为 MSPE 的吸附剂

Zhang 等<sup>[85]</sup>通过单体介导的原位生长策略合成了氟化磁性 COFs(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TpPa-F<sub>4</sub>)，该材料具有较大的比表面积、较高的氟内含物 (4.85%)、较强的磁性响应能力、良好的化学稳定性和热稳定性，是全氟化合物的理想吸附剂，将其用作氟化磁固相萃取的吸附剂，结合 HPLC-MS/MS 检测牛奶样品中的超痕量全氟化合物，在最优条件下，该方法在 0.1~250 ng/L 范围内对 6 种 PFC 具有良好的线性关系 ( $r^2 \geq 0.9952$ )，其 LODs 为 0.005~0.05 ng/L。我们课题组首次合成了具有核壳结构的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@COF(TpBD)，将其用于从烟熏猪肉、烟熏培根、烤鱼和咖啡样品中吸附多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)<sup>[75]</sup>，并从肉类样品中吸附内分泌干扰物质 (endocrine disrupting chemicals, EDCs)<sup>[82]</sup>，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@COF(TpBD) 因具有高比表面积、高孔隙率和较好的磁性而表现出优异的吸附性能，且 COFs 具有的疏水作用、氢键作用和 π-π 堆积作用提高了目标化合物的富集能力。

#### 2.3.3 功能化 COFs 作为 MSPE 的吸附剂

相较于其他纳米材料，COF 具有一些独特的优势如在酸性或碱性条件下的化学稳定性，然而 COF 同样存在一些缺陷如 π 共轭体系使其具有强疏水性，这将会限制 COF 在亲水性分析物吸附方面的应用，因此需要通过进一步官能团修饰以提高 COF 的吸附能力。Zhao 等<sup>[74]</sup>先合成磺酸功能化 CTF-SO<sub>3</sub>H，随后采用简单温和的磁化策略在 CTF-SO<sub>3</sub>H 上原位生长 Ni 纳米颗粒，制备了磁性无机-有机材料杂交的 Ni/CTF-SO<sub>3</sub>H，该材料可以通过亲水-亲脂平衡和离子交换双重作用高效富集目标分析物，将其用作 MSPE 的吸附剂，结合 HPLC-UV 分析蔬菜、水果和果汁样品中的苯并吡唑杀菌剂，所建立方法的 LODs 为 1.23~7.05 μg/kg。2019 年，我们课题组合成了系列功能化 COF 材料用于食品样品前处理研究<sup>[81,83]</sup>。Wen 等<sup>[81]</sup>利用 Au-S 键合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@COF(TpBD)@Au-MPS，将其用于肉类样品中痕量亲水性氟喹诺酮的高效富集，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@COF(TpBD)@Au-MPS 通过 π-π 作用、氢键作用和静电作用显示了良好的吸附效果，修饰的 COF 不仅保留了其固有特性，而且提高了对目标分析物的选择性。Liu 等<sup>[83]</sup>利用 ZIF-8 修饰

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TbBd}$  合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TbBd}@\text{ZIF}-8$  复合材料, 将其用作 MSPE 的吸附剂, 结合 HPLC-MS/MS 建立了肉类样品中镇静剂的检测方法, 该方法在 0.03~70  $\mu\text{g}/\text{kg}$  范围内呈现良好的线性, LOD 可达 0.04~0.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

总而言之, COF 被看作食品样品前处理的理想吸附剂, 但是 COF 仍然存在一些缺陷, 例如有限的选择性和固有的疏水性限制了它们在亲水性分析物吸附方面的应用, 因此提高 COF 的选择性和功能性是 COF 在食品样品前处理应用的发展方向。

## 2.4 分子印迹聚合物

分子印迹技术(molecularly imprinted technology, MIT)作为一种新型高效的分离和分子识别技术, 是材料科学、高分子科学、生物化学等学科的交叉领域。分子印迹聚合物材料通过引入目标物模板分子进行聚合, 再对模板分子进行洗脱, 并在聚合物中留下模板分子空穴结构和大小的“印迹”, 这种“印迹”结构能够特异性识别目标分子及其结构类似物。与天然识别材料(如抗体)相比, 分子印迹聚合物不仅具有高效的结合作用, 还具有结构预定型、制备简单、成本低、稳定性好、重复使用率高等优点, 因而已被广泛应用于分析化学领域, 特别是选择性分离和复杂基质中痕量分析物的富集<sup>[90]</sup>。表 4 总结了 MIPs 以及修饰的 MIPs 在食品样品前处理中的应用。

已有多种分子印迹聚合物被应用于食品样品前处理中, 例如, Qiu 等<sup>[91]</sup>以 4-乙烯苯硼酸为功能单体, 在阳极氧化铝纳米孔内基于共价作用合成了 3-氯-1,2-丙二醇的分子印迹纳米管膜, 一系列吸附实验表明分子印迹对 3-氯-1,2-丙二醇具有良好的吸附能力和选择性, 为了评估分子印迹纳米管膜的适用性, 建立了以 AAO@MIP 作为吸附剂结合 GC-MS 的检测方法用于植物油中氯丙醇的测定, 3-氯-1,2-丙二醇和 1,3-二氯-2-丙醇的检测限分别为 0.072 和 0.13  $\mu\text{g}/\text{L}$ ; Negarian 等<sup>[92]</sup>分别以甲基丙烯酰胺和丙烯酰胺作为功能单体制备核-壳结构的林可霉素 MIPs, 将其作为 SPE 吸附剂, 结合 HPLC-UV 检测巴氏杀菌牛奶样品中的林可霉素, 所建立的方法在 0.08~2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内呈现良好的线性, 其 LOD 可达 0.02  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

此外, 大量磁性分子印迹聚合物(magnetic molecularly imprinted polymer, MMIPs)也被用于食品样品前处理, MMIPs 不仅具有特异结合功能, 而且具有磁性易于分离。Bagheria 等<sup>[93]</sup>以丙酰胺为模板, 通过绿色合成制备新型分子印迹聚合物 DMIP, 将其作为 MSPE 的吸附剂, 结合 HPLC 检测饼干样品中的丙烯酰胺, 在最优条件下, 所建立的方法在 5.0~5000.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  范围内呈现良好的线性关系, LOD 可达 1.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Zhao 等<sup>[94]</sup>以 2-羟基烟酸和 6-羟基烟酸作为双重模板, 以 4-乙烯吡啶作为功能单体, 制备核-壳磁性分子印迹聚合物, 将其作为磁性分散固相萃

取(magnetic dispersion solid-phase extraction, MDSPE)的吸附剂, 结合 HPLC-MS/MS 灵敏检测果汁样品中的棒曲霉素, 在最优条件下, 建立的方法在 0.5~100  $\mu\text{g}/\text{L}$  的范围内呈现良好的线性关系, LOD 达到 0.1  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

人工合成的具有特定识别功能的分子印迹聚合物已被证实是富集目标化合物的有效方法, 其在食品样品前处理中显示了巨大的应用潜力, 与其他方法比较, 分子印迹聚合物对目标分析物具有高效的选择性。

## 2.5 其他新兴纳米材料

此外, 还有许多其他新型材料被用于食品样品前处理中, 如聚多巴胺衍生材料、有机聚合物材料等, 表 5 总结了这些材料在食品样品前处理应用中的研究。

### 2.5.1 聚多巴胺

多巴胺是一种富含氨基、羟基且具有良好亲水性的神经递质, 在室温条件下, 它可以在弱碱性溶液中自发聚合形成聚多巴胺(polydopamine, PDA), PDA 可以涂覆多种类型材料如金属氧化物、聚合物、MOF 和 CNT。此外, PDA 具有良好的生物相容性、环境稳定性、高度离域的  $\pi$ - $\pi$  共轭体系以及在水溶液中的优异分散性, 因此 PDA 在食品样品前处理的新型吸附剂材料开发方面具有广阔的应用前景<sup>[126]</sup>。Yavuz 等<sup>[111]</sup>制备了核-壳磁性 PDA 纳米颗粒, 用作磁性分散固相萃取(magnetic dispersive solid-phase extraction, MdsPE)的吸附剂, 高效富集食品样品中的铜离子; Du 等<sup>[112]</sup>通过将 PDA 和 Mg/Al 层状双氢氧化物涂覆到  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒上合成了新颖的三层复合纳米材料  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{PDA}@\text{Mg/Al-LDH}$ , 该材料克服了传统的基于 Fe 纳米颗粒材料的低表面积和易于团聚的问题, 且 PDA 较高的分散性和 Mg/Al 层状双氢氧化物较大的比表面积有利于有机磷农残的高效快速吸附, 在最优条件下, 基于  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{PDA}@\text{Mg/Al-LDH}$  的 MSPE 结合高效液相色谱-二极管阵列检测法(high performance liquid chromatography diode array detection, HPLC-DAD)建立的检测方法针对果汁中有机磷农残的 LOD 可达 0.06~0.13  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

### 2.5.2 有机聚合物

多孔有机聚合物(porous organic polymer, POPs)是通过低重量元素(C, B, O, N 和 Si 等)之间的共价键将有机单体整合形成的 2D 或 3D 多孔结构, POPs 呈现了多孔材料和聚合物的优良性能, 具有耐酸耐碱性能、高孔隙率和大表面积, 因此受到越来越多的关注。根据单体及合成途径的不同, POPs 可以分为超交联聚合物、固有微孔性聚合物、共价有机框架和共轭微孔聚合物, 其中超交联聚合物因具有永久微孔性、低成本、易于功能化等优点在有机污染物吸附等领域广泛应用, 且由于其理化特性, 超交联聚合物可以作为良好的 SPME 纤维涂层材料<sup>[113,115]</sup>。Wang 等<sup>[113]</sup>利用 1,4-苯二甲醇单体发生 Friedel-Crafts 烷基化自缩合反

表 4 MIPs 及修饰的 MIPs 材料在食品样品前处理中的应用  
Table 4 Application of MIPs and modified MIPs materials in food sample pretreatment

| 分析物                         | 前处理方法      | 检测技术       | 检出限                                                         | 线性范围                                            | 基质        | 参考文献  |
|-----------------------------|------------|------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------|-------|
| 丙烯酰胺                        | MSPE       | HPLC-UV    | 1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$                                 | 5~500 $\mu\text{g}/\text{kg}$                   | 饼干        | [93]  |
| 阿维菌素, 埃普霉素, 莫西替丁            | PT-MIP-SPE | HPLC-UV    | a                                                           | 25~750 $\text{ng}/\text{mL}$                    | 矿泉水和葡萄汁   | [95]  |
| 磺胺类                         | SPE        | HPLC-MS/MS | 0.02~0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$                             | 0.001~2.5 $\text{mg}/\text{L}$                  | 动物源性食品    | [96]  |
| 3-氯-1,2-丙二醇,<br>1,3-二氯-2-丙醇 | a          | GC-MS      | 0.072~0.13 $\mu\text{g}/\text{L}$                           | 0.001~1.2 $\text{mg}/\text{L}$                  | 植物油       | [91]  |
| 农药                          | a          | PSI        | $\leq$ 0.60 $\mu\text{g}/\text{L}$                          | 10~1000 $\mu\text{g}/\text{L}$                  | 水果        | [97]  |
| 双酚 A                        | SPE        | HPLC-DAD   | 1.3~5.2 $\text{ng}/\text{mL}$                               | 0.02~2 $\text{mg}/\text{mL}$                    | 牛奶、食用油、酱油 | [98]  |
| 双氰胺                         | MISPE      | HPLC-UV    | 0.08 $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ | 1~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$                   | 牛乳、奶粉     | [99]  |
| 三嗪类除草剂                      | SPE        | HPLC-MS/MS | 0.5~8 $\mu\text{g}/\text{kg}$                               | 10~200 $\mu\text{g}/\text{kg}$                  | 玉米、小麦、棉籽  | [100] |
| 苯磺隆                         | MISPE      | HPLC       | 1.5 $\text{ng}/\text{kg}$                                   | a                                               | 大豆        | [101] |
| 酰胺                          | SPE        | HPLC       | 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$                                   | 20~2000 $\mu\text{g}/\text{kg}$                 | 发酵肉       | [102] |
| 玉米赤霉烯酮                      | SPE        | HPLC-FLD   | 2.09~4.16 $\text{ng}/\text{kg}$                             | 6.25~250 $\text{ng}/\text{kg}$                  | 谷物样品      | [103] |
| 植物生长调节剂                     | SPE        | GC-FID     | 0.012~0.023 $\mu\text{g}/\text{g}$                          | 0.04~40 $\mu\text{g}/\text{mL}$                 | 水果、蔬菜     | [104] |
| 大环内酯类抗生素                    | SPME       | ESI-MS     | 0.003~0.05, 1.1~5.1, 1.9~15.8 $\text{ng}/\text{g}$          | 0.05~100, 10~1000, 20~2000 $\text{ng}/\text{g}$ | 饮用水、蜂蜜、牛奶 | [105] |
| 林可霉素                        | CSMISPE    | HPLC-UV    | 0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$                                | 0.08~2 $\mu\text{g}/\text{mL}$                  | 牛奶        | [92]  |
| 亚硝胺                         | SPE        | HPLC-MS/MS | 0.2~0.7 $\text{ng}/\text{L}$                                | a                                               | 饮用水、饮料    | [106] |
| 吡啶羧酸类除草剂                    | SPE        | HPLC-MS/MS | 0.124 $\mu\text{g}/\text{L}$                                | 1~50 $\text{ng}/\text{L}$                       | 牛奶        | [107] |
| 生长素                         | SPME       | HPLC-UV    | 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$                                  | 1~100 $\mu\text{g}/\text{L}$                    | 烟草        | [108] |
| 展青霉素                        | MDSPE      | HPLC-MS/MS | 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$                                  | 0.5~100 $\mu\text{g}/\text{L}$                  | 果汁        | [94]  |
| 杂色曲霉素                       | SPE        | HPLC-DAD   | 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$                                 | 5~500 $\mu\text{g}/\text{kg}$                   | 小麦        | [109] |
| 玉米赤霉烯酮                      | $\mu$ -SPE | HPLC-FLD   | 2.5 $\text{ng}/\text{mL}$                                   | 10~200 $\text{ng}/\text{mL}$                    | 谷物样品      | [110] |

注: a: 无。

表 5 其他新兴纳米材料在食品样品前处理中的应用  
Table 5 Application of other novel nanomaterials in food sample pretreatment

| 吸附剂                                                 | 分析物         | 前处理方法  | 检测技术          | 检出限              | 线性范围            | 基质                | 参考文献  |
|-----------------------------------------------------|-------------|--------|---------------|------------------|-----------------|-------------------|-------|
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA                 | 铜           | MdSPE  | FAAS          | 0.22 μg/L        | 0.015~0.75 mg/L | 有机婴儿食品、麦片粥、通心粉、蜂蜜 | [111] |
| NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @PDA@Mg/Al-LDH     | 有机磷农药       | MSPE   | HPLC-DAD      | 0.06~0.13 μg/L   | 0.5~500 μg/L    | 水果汁               | [112] |
| HCP-BDM                                             | 有机氯农药       | SPME   | GC-ECD        | 0.058~0.14 ng/g  | 0.19~50 ng/g    | 西红柿、黄瓜、大白菜        | [113] |
| Magnetic CMP                                        | 杀菌剂         | MSPE   | UPLC-MS/MS    | 0.27~3.1 ng/L    | 0.001~20 μg/L   | 蔬菜、水果             | [114] |
| HCTPA                                               | 苯脲          | SPE    | HPLC-DAD      | 0.06~0.15 ng/g   | 0.4~160.0 ng/g  | 西瓜、西红柿、黄瓜         | [115] |
| mPMF                                                | 植物激素        | SPE    | HPLC-UV       | 0.06~0.11 μg/L   | 0.2~100 μg/L    | 果汁                | [116] |
| HAzo-POP                                            | 苯脲          | SPE    | HPLC-UV       | 0.05~0.30 ng/g   | 0.4~160.0 ng/g  | 蔬菜、牛奶、果斗          | [117] |
| MOPs                                                | 三唑类杀菌剂      | MSPE   | GC-FID        | 0.12~0.19 μg/L   | 0.5~200 μg/L    | 蔬菜                | [118] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @TEOS@MPS@PMAA       | 有机磷农药       | Md-SPE | GC-FPD, GC-MS | 3.6~3.8 μg/kg    | 25~250 μg/kg    | 草莓                | [119] |
| 3D HMHS-CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>            | 苏丹红 I-IV 染料 | MSPE   | HPLC-DAD      | 0.56~0.60 ng/g   | 5~4000 ng/g     | 腐乳                | [120] |
| CuMeS                                               | 磺胺类         | SPME   | HPLC-UV       | 0.077~0.350 μg/L | 0.5~150 μg/L    | 牛奶                | [121] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MON-NH <sub>2</sub> | 内分泌干扰物质     | MSPE   | HPLC-UV       | 0.015~0.030 μg/L | 0.05~1000 μg/L  | 果汁                | [122] |
| PAN NFsM                                            | 植物生长调节剂     | SPE    | UPLC-MS/MS    | 0.2~2 ng/g       | 0.6~100 ng/g    | 蔬菜                | [123] |
| Deep eutectic mixture membrane                      | 酚类          | SPME   | HPLC-FLD      | 0.3~1 μg/kg      | 1~5000 μg/kg    | 烟熏食品              | [124] |
| PVA hydrogel                                        | 罗丹明 B       | SPE    | HPLC-FLD      | 0.5 mg/kg        | a               | 辣椒粉、话梅、香肠         | [125] |

注: a: 无。

应制备了超交联聚合物苯二甲醇,采用物理涂覆方法将其涂覆不锈钢丝制备 SPME 纤维,随后将 SPME 纤维用于蔬菜中有机氯农残的高效富集。Song 等<sup>[117]</sup>通过简单绿色的重氮偶合反应合成多孔有机聚合物 HAzo-POP,该材料因具有多孔特性、高度共轭结构和强氢键作用呈现良好的稳定性和高效吸附性能,将其作为 SPE 吸附剂,结合高效液相色谱-紫外检测法 (high performance liquid chromatography ultraviolet detection, HPLC-UV)建立了蔬菜、牛奶和果汁样品中芳香类农残的灵敏检测方法。Li 等<sup>[118]</sup>以 1,3,5-三(4-氨基苯氧基)苯和 1,3,5-三羟基苯为单体,以 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 为核,通过简单的偶氮反应合成了磁性多孔有机聚合物,该制备过程温和、绿色、环保,避免了高温、金属催化和有害有机试剂的使用,合成的材料具有较高的表面积、良好的稳定性/分散性以及对三唑类杀菌剂的优异萃取性能,随后建立了以磁性多孔有机聚合物为吸附剂的 MSPE-GC-FID 检测方法,用于蔬菜中目标三唑类杀菌剂的分析,所建立方法在 0.5~200 g/L 范围内呈现良好的线性关系,检出限为 0.12~0.19 g/L,这是目前采用 GC-FID 检测三唑类杀菌剂的最低检出限。

### 2.5.3 其他材料

此外,多种其他新型材料被用于食品样品前处理研究。Liu 等<sup>[120]</sup>合成 3D 分层磁性空心球状 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米材料(3D HMHS-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),将其作为 MSPE 吸附剂结合 HPLC-DAD 检测腐乳样品中的苏丹红染料(I、II、III 和 IV),与颗粒状 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相比,3DHMHS-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>因具有分层空心结构使得目标分析物很容易扩散到反应部位而具有更好的吸附能力。Chatzimitakos 等<sup>[121]</sup>通过在铜纳米片表面修饰三聚氰胺海绵体一步合成 CuMeS 富集牛奶中的 SAs,这是首次利用铜离子对 SAs 的高亲和力进行分析,所建立的方法具有高选择性和灵敏度(LOD 可达 0.077~0.350 μg/L);Du 等<sup>[122]</sup>合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MON-NH<sub>2</sub>复合纳米材料,将其用作 MSPE 吸附剂结合 HPLC-UV 检测果汁中的 EDCs,结果表明将氨基并入疏水性 MON-NH<sub>2</sub>网络提高了对目标 EDCs 的富集能力; Cao 等<sup>[123]</sup>将硫醇功能化的聚丙烯腈纳米纤维毡作为 SPE 吸附剂,结合 UPLC-MS/MS 建立了一种简单环保的植物生长调节剂的检测方法,用于蔬菜中植物生长调节剂残留的检测,灵敏度达到 0.2~2 ng/g; Shishov 等<sup>[124]</sup>开发了一种新型样品前处理方法,该方法基于在亲水性多孔膜中支撑的分析物(氢键供体)和胆碱氯化物(氢键受体)之间原位形成深共晶混合物,使得分析物被提取并保留在亲水性多孔膜中,随后将含有分析物的亲水性多孔膜转移到水相中,由于深共晶混合物在水相中分解,分析物发生反萃取,将该方法结合高效液相色谱荧光检测法 (high performance liquid chromatography with fluorescence detection, HPLC-FLD) 用于烟熏食物中酚类化合物的灵敏检测; Huang 等<sup>[125]</sup>开发了聚乙烯醇水凝胶-SPE-HPLC-FLD

方法检测辣椒粉、果脯和香肠中的罗丹明 B,所建立的方法检测时间小于 5 min,且聚乙烯醇水凝胶的提取效率为 96.65%,该方法具有操作简单、分析时间短、检测限低和设备廉价等优点,另外用于制备水凝胶的化学药品是无毒的,且基底具有可变形性和粘性,因此可适用于多种食品中污染物的检测研究。

## 3 结语与展望

当前,人类受到食品中大量污染物的严重危害,而复杂食品基质中痕量污染物的有效检测仍然面临巨大挑战。因此开发可靠的样品前处理技术以提高检测效率至关重要。纳米材料因具有独特的物理和化学特性,使其成为良好的吸附剂候选材料,将纳米材料应用至食品样品前处理已经成为食品分析领域的研究热点。已有大量新兴纳米材料包括碳纳米材料、MOF、COF、MIP 等用于食品样品前处理,极大地改善了食品安全筛查现状。纳米材料主要通过疏水作用、氢键作用、π-π 堆积作用、体积排阻作用和亲水作用有效富集痕量污染物。此外,磁性纳米材料的应用简化了样品前处理过程,提高了污染物富集效率。基于纳米材料的样品前处理和典型分析技术的结合显著提高了痕量污染物的检测灵敏度、精确度和准确性。

尽管食品中痕量污染物的样品前处理技术已经取得一些进展,但是由于食品样品基质复杂、污染物种类多样且含量低,当前的方法仍难以满足食品安全监管快速、高通量筛查的需求,食品中痕量污染物检测仍然面临严峻的挑战。针对这些问题,可以从以下几个方面展开深入研究:通过设计官能团修饰的纳米材料并结合先进功能材料,制备出能够高效、高选择性和高特异性富集痕量目标分析物的新型纳米材料;同时,未来的工作还应着眼于采取绿色、简单的方法制备样品前处理材料,开发在线提取方法以及商业化检测产品。总之,本次总结让我们看到了纳米材料在食品样品前处理中令人鼓舞的研究进展,我们期望更多基于新型纳米材料的食品样品预处理方法被不断开发。

## 参考文献

- [1] Mishra GK, Barfodokht A, Tehrani F, et al. Food safety analysis using electrochemical biosensors [J]. Foods, 2018, 7(9): 141–152.
- [2] Lan L, Yao Y, Ping J, et al. Recent progress in nanomaterial-based optical aptamer assay for the detection of food chemical contaminants [J]. ACS Appl Mater Interf, 2017, 9(28): 23287–23301.
- [3] Shao B, Li H, Shen J, et al. Nontargeted detection methods for food safety and integrity [J]. Annu Rev Food Sci Technol, 2019, 10: 429–455.
- [4] Farré M, Barceló D, Barceló D. Analysis of emerging contaminants in food [J]. TrAC-Trend Anal Chem, 2013, 43: 240–253.
- [5] Wen Y, Chen L, Li J, et al. Recent advances in solid-phase sorbents for sample preparation prior to chromatographic analysis [J]. TrAC-Trend

- Anal Chem, 2014, 59: 26–41.
- [6] Plotka-Wasyłka J, Szczepańska N, Guardia M, et al. Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media [J]. TrAC-Trend Anal Chem, 2016, 77: 23–43.
- [7] Fontanals N, Marcé RM, Borrull F. New hydrophilic materials for solid-phase extraction [J]. TrAC-Trend Anal Chem, 2005, 24(5): 394–406.
- [8] Zhang Y, Li G, Wu D, et al. Recent advances in emerging nanomaterials based food sample pretreatment methods for food safety screening [J]. TrAC-Trend Anal Chem, 2019, 121: 115669.
- [9] Gonzalez-Salamo J, Socas-Rodriguez B, Hernandez-Borges J, et al. Nanomaterials as sorbents for food sample analysis [J]. TrAC-Trend Anal Chem, 2016, 85: 203–220.
- [10] Xu M, Liang T, Shi M, et al. Graphene-like two-dimensional materials [J]. Chem Rev, 2013, 113(5): 3766–3798.
- [11] Jiang HL, Lin YL, Li N, et al. Application of magnetic N-doped carbon nanotubes in solid-phase extraction of trace bisphenols from fruit juices [J]. Food Chem, 2018, 269: 413–418.
- [12] Yazdi MN, Yamini Y, Asiabi H. Multiwall carbon nanotube-zirconium oxide nanocomposite hollow fiber solid phase microextraction for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, coffee and tea samples [J]. J Chromatogr A, 2018, 1554: 8–15.
- [13] Nasir ANM, Yahaya N, Zain NNM, et al. Thiol-functionalized magnetic carbon nanotubes for magnetic micro-solid phase extraction of sulfonamide antibiotics from milks and commercial chicken meat products [J]. Food Chem, 2019, 276: 458–466.
- [14] Lei S, Li X, 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.
- [15] Fu L, Zhou H, Miao E, et al. Functionalization of amino terminated carbon nanotubes with isocyanates for magnetic solid phase extraction of sulfonamides from milk and their subsequent determination by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. Food Chem, 2019, 289: 701–707.
- [16] Zhu B, Xu X, Luo J, et al. Simultaneous determination of 131 pesticides in tea by on-line GPC-GC-MS/MS using graphitized multi-walled carbon nanotubes as dispersive solid phase extraction sorbent [J]. Food Chem, 2019, 276: 202–208.
- [17] Ma S, Wang M, You T, 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.
- [18] Chen H, Huang C, Zhang W, et al. Ultrastable nitrogen-doped carbon nanotube encapsulated cobalt nanoparticles for magnetic solid-phase extraction of okadaic acid from aquatic samples [J]. J Chromatogr A, 2019, 1608: 460404.
- [19] Ma H, Ran C, Li M, et al. Graphene oxide-coated stir bar sorptive extraction of trace aflatoxins from soy milk followed by high performance liquid chromatography-laser-induced fluorescence detection [J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2018, 35(4): 772–781.
- [20] Cao S, Chen Y, Zhang L, et al. Designed multifunctional ionic liquids-magnetic graphene nanocomposites as the adsorbent of MSPE for the determination of preservatives [J]. Anal Method, 2018, 10(12): 1420–1430.
- [21] Tong Y, Liu X, Zhang L. Green construction of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@GC$  submicrocubes for highly sensitive magnetic dispersive solid-phase extraction of five phthalate esters in beverages and plastic bottles [J]. Food Chem, 2019, 277: 579–585.
- [22] Pinsrithong S, Bunkoed O. Hierarchical porous nanostructured polypyrrole-coated hydrogel beads containing reduced graphene oxide and magnetite nanoparticles for extraction of phthalates in bottled drinks [J]. J Chromatogr A, 2018, 1570: 19–27.
- [23] Han X, Chen J, Qiu H, et al. Solid/liquid phase microextraction of five bisphenol-type endocrine disrupting chemicals by using a hollow fiber reinforced with graphene oxide nanoribbons, and determination by HPLC-PDA [J]. Mikrochim Acta, 2019, 186(6): 375–383.
- [24] Zhang M, Ma G, Zhang L, et al. Chitosan-reduced graphene oxide composites with 3D structures as effective reverse dispersed solid phase extraction adsorbents for pesticides analysis [J]. Analyst, 2019, 144(17): 5164–5171.
- [25] Zhang J, Li W, Zhu W, et al. Mesoporous graphitic carbon nitride as an efficient sorbent for extraction of sulfonamides prior to HPLC analysis [J]. Mikrochim Acta, 2019, 186(5): 279–287.
- [26] Carpi F, Carpi A, Russo MA. Natural and artificial helical structures [M]. London: Design and Nature, 2010.
- [27] Schedin F, Geim AK, Morozov SV, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene [J]. Nat Mater, 2007, 6(9): 652–655.
- [28] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene [J]. Nat Mater, 2007, 6: 183–191.
- [29] Pytlakowska K. Dispersive micro solid-phase extraction of heavy metals as their complexes with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol using graphene oxide nanoparticles [J]. Microchimica Acta, 2015, 183(1): 91–99.
- [30] Islam A, Ahmad H, Zaidi N, et al. Graphene oxide sheets immobilized polystyrene for column preconcentration and sensitive determination of lead by flame atomic absorption spectrometry [J]. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6(15): 13257–13265.
- [31] Herrero-Latorre C, Barciela-García J, García-Martin S, et al. Graphene and carbon nanotubes as solid phase extraction sorbents for the speciation of chromium: A review [J]. Anal Chim Acta, 2018, 1002: 1–17.
- [32] Thomas A, Fischer A, Goettmann F, et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts [J]. J Mater Chem, 2008, 18(41): 4893–4908.
- [33] Zheng Y, Liu J, Liang J, et al. Graphitic carbon nitride materials: controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis [J]. Energ Environ Sci, 2012, 5(5): 6717–6731.
- [34] Montgaud H, Tanguy B, Demazeau G, et al.  $\text{C}_3\text{N}_4$ : Dream or reality? Solvothermal synthesis as macroscopic samples of the  $\text{C}_3\text{N}_4$  graphitic form [J]. J Mater Sci, 2000, 35: 2547–2552.
- [35] Sun YP, Ha W, Chen J, et al. Advances and applications of graphitic carbon nitride as sorbent in analytical chemistry for sample pretreatment:

- A review [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2016, 84: 12–21.
- [36] Li HL, Keeffe MO, Yaghi OM. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. *Nature*, 1999, 402(18): 1–3.
- [37] James SL. Metal-organic frameworks [J]. *Chem Soc Rev*, 2003, 32(5): 276–288.
- [38] Liu CS, Li J, Pang H. Metal-organic framework-based materials as an emerging platform for advanced electrochemical sensing [J]. *Coord Chem Rev*, 2020, 410: 213–222.
- [39] Zhou Z, Fu Y, Qin Q, et al. Synthesis of magnetic mesoporous metal-organic framework-5 for the effective enrichment of malachite green and crystal violet in fish samples [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1560: 19–25.
- [40] Zhang S, Yang Q, Li Z, et al. Solid phase microextraction of phthalic acid esters from vegetable oils using iron (III)-based metal-organic framework/graphene oxide coating [J]. *Food Chem*, 2018, 263: 258–264.
- [41] Yan Z, Wu M, Hu B, Yao M, 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] Zhang N, Huang C, Feng Z, et al. Metal-organic framework-coated stainless steel fiber for solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1570: 10–18.
- [43] Li Y, Zhu N, Chen T, et al. A green cyclodextrin metal-organic framework as solid-phase extraction medium for enrichment of sulfonamides before their HPLC determination [J]. *Microchem J*, 2018, 138: 401–407.
- [44] Liang L, Wang X, Sun Y, et al. Magnetic solid-phase extraction of triazine herbicides from rice using metal-organic framework MIL-101(Cr) functionalized magnetic particles [J]. *Talanta*, 2018, 179: 512–519.
- [45] Mohammadnejad M, Gudarzi Z, Geranmayeh S, et al. HKUST-1 metal-organic framework for dispersive solid phase extraction of 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA) prior to its determination by ion mobility spectrometry [J]. *Microchim Acta*, 2018, 185(10): 1–2.
- [46] Jiang Y, Ma P, Li X, et al. Application of metal-organic framework MIL-101(Cr) to microextraction in packed syringe for determination of triazine herbicides in corn samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1574: 36–41.
- [47] Wang Y, Tong Y, Xu X, et al. Metal-organic framework-derived three-dimensional porous graphitic octahedron carbon cages-encapsulated copper nanoparticles hybrids as highly efficient enrichment material for simultaneous determination of four fluoroquinolones [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1533: 1–9.
- [48] Yamini Y, Safari M, Morsali A, et al. Magnetic frame work composite as an efficient sorbent for magnetic solid-phase extraction of plasticizer compounds [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1570: 38–46.
- [49] Xia S, Cai Z, Dong J, et al. Preparation of porous zinc ferrite/carbon as a magnetic-assisted dispersive miniaturized solid phase extraction sorbent and its application [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1567: 73–80.
- [50] Li D, He M, Chen B, et al. Metal organic frameworks-derived magnetic nanoporous carbon for preconcentration of organophosphorus pesticides from fruit samples followed by gas chromatography-flame photometric detection [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1583: 19–27.
- [51] Ghani M, Ghoreishi SM, Azamati M. In-situ growth of zeolitic imidazole framework-67 on nanoporous anodized aluminum bar as stir-bar sorptive extraction sorbent for determining caffeine [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1577: 15–23.
- [52] Liu M, Wang J, Yang Q, et al. Patulin removal from apple juice using a novel cysteine-functionalized metal-organic framework adsorbent [J]. *Food Chem*, 2019, 270: 1–9.
- [53] Khoobi A, Salavati-Niasari M, Ghani M, et al. Multivariate optimization methods for in-situ growth of LDH/ZIF-8 nanocrystals on anodized aluminium substrate as a nanosorbent for stir bar sorptive extraction in biological and food samples [J]. *Food Chem*, 2019, 288: 39–46.
- [54] Mondal S, Xu J, Chen G, et al. Solid-phase microextraction of antibiotics from fish muscle by using MIL-101(Cr)NH<sub>2</sub>-polyacrylonitrile fiber and their identification by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2019, 1047: 62–70.
- [55] Amiri A, Tayebee R, Abdar A, et al. Synthesis of a zinc-based metal-organic framework with histamine as an organic linker for the dispersive solid-phase extraction of organophosphorus pesticides in water and fruit juice samples [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1597: 39–45.
- [56] Yilmaz E, Senel E, Ok S. Cholesterol removal by selected metal-organic frameworks as adsorbents [J]. *J Food Sci Technol*, 2020, 57(1): 173–181.
- [57] Pang Y, Zang X, Li H, et al. Solid-phase microextraction of organophosphorous pesticides from food samples with a nitrogen-doped porous carbon derived from g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> templated MOF as the fiber coating [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 384: 121430.
- [58] Mirzajani R, Kardani F, Ramezani Z. Fabrication of UCMC-1 based monolithic and hollow fiber-Metal-organic framework deep eutectic solvents/molecularly imprinted polymers and their use in solid phase microextraction of phthalate esters in yogurt, water and edible oil by GC-FID [J]. *Food Chem*, 2020, 314: 126179.
- [59] Li K, Li JJ, Zhao N, et al. Removal of tetracycline in sewage and dairy products with high-stable MOF [J]. *Molecules*, 2020, 25(6): 1312.
- [60] Zhang QC, Xia GP, Liang JY, et al. NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) Polymer monolithic column for in-tube solid-phase microextraction combined with UHPLC-MS/MS for detection of trace sulfonamides in food samples [J]. *Molecules*, 2020, 25(4): 897.
- [61] Yang J, Dong X, Zhen X, et al. Metal organic framework assisted in situ complexation for miniaturized solid phase extraction of organic mercury in fish and *dendrobium officinale* [J]. *Talanta*, 2020, 209: 120598.
- [62] Zhou YY, Yan XP, Kim KN, et al. Exploration of coordination polymer as sorbent for flow injection solid-phase extraction on-line coupled with high-performance liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental materials [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1116(1-2): 172–178.
- [63] Cui XY, Gu ZY, Jiang DQ, et al. In situ hydrothermal growth of metal-organic framework 199 films on stainless steel fibers for solid-phase microextraction of gaseous benzene homologues [J]. *Anal Chem*, 2009, 81: 9771–9777.
- [64] Svakovikova M, Svakova I. Magnetic solid-phase extraction [J]. *J Magn Magn Mater*, 1999, 194: 108–112.

- [65] Maya F, Palomino CC, Frizzarin RM, et al. Magnetic solid-phase extraction using metal-organic frameworks (MOFs) and their derived carbons [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2017, 90: 142–152.
- [66] Huo SH, Yan XP. Facile magnetization of metal-organic framework MIL-101 for magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples [J]. *Analyst*, 2012, 137(15): 3445–3451.
- [67] Chaikittisilp W, Ariga K, Yamauchi Y. A new family of carbon materials: synthesis of MOF-derived nanoporous carbons and their promising applications [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(1): 14–19.
- [68] Adrien PCAIB, Nathan WO, Michael OK, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks [J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166–1170.
- [69] Li N, Du J, Wu D, et al. Recent advances in facile synthesis and applications of covalent organic framework materials as superior adsorbents in sample pretreatment [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2018, 108: 154–166.
- [70] Liu X, Huang D, Lai C, et al. Recent advances in covalent organic frameworks (COFs) as a smart sensing material [J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(20): 5266–5302.
- [71] Lohse MS, Bein T. Covalent organic frameworks: Structures, synthesis, and applications [J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(33): 1705553.
- [72] Zhuang S, Liu Y, Wang J. Covalent organic frameworks as efficient adsorbent for sulfamerazine removal from aqueous solution [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 383: 121126.
- [73] Liu JM, Wang XZ, Zhao CY, et al. Fabrication of porous covalent organic frameworks as selective and advanced adsorbents for the on-line preconcentration of trace elements against the complex sample matrix [J]. *J Hazard Mater*, 2018, 344: 220–229.
- [74] Zhao W, Wang X, Guo J, et al. Evaluation of sulfonic acid functionalized covalent triazine framework as a hydrophilic-lipophilic balance/cation-exchange mixed-mode sorbent for extraction of benzimidazole fungicides in vegetables, fruits and juices [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1618: 460847.
- [75] Li N, Wu D, Hu N, et al. Effective enrichment and detection of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in food samples based on magnetic covalent organic framework hybrid microspheres [J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(13): 3572–3580.
- [76] Wu T, Zang X, Wang M, et al. Covalent organic framework as fiber coating for solid-phase microextraction of chlorophenols followed by quantification with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(42): 11158–11165.
- [77] Shahvar A, Soltani R, Saraji M, et al. Covalent triazine-based framework for micro solid-phase extraction of parabens [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1565: 48–56.
- [78] Yan Z, Hu B, Li Q, 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.
- [79] Deng ZH, Wang X, Wang XL, et al. A core-shell structured magnetic covalent organic framework (type  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ ) as a sorbent for solid-phase extraction of endocrine-disrupting phenols prior to their quantitation by HPLC [J]. *Mikrochim Acta*, 2019, 186(2): 108.
- [80] Zhang J, Chen Z, Tang S, et al. Fabrication of porphyrin-based magnetic covalent organic framework for effective extraction and enrichment of sulfonamides [J]. *Anal Chim Acta*, 2019, 1089: 66–77.
- [81] Wen A, Li G, Wu D, et al. Sulphonate functionalized covalent organic framework-based magnetic sorbent for effective solid phase extraction and determination of fluoroquinolones [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1612: 460651.
- [82] Li N, Wu D, Liu J, et al. Magnetic covalent organic frameworks based on magnetic solid phase extraction for determination of six steroid and phenolic endocrine disrupting chemicals in food samples [J]. *Microchem J*, 2018, 143: 350–358.
- [83] 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]. *Rap Comm Mass Spect*, 2020, 34(10): e8742.
- [84] Pang YH, Yue Q, Huang YY, et al. Facile magnetization of covalent organic framework for solid-phase extraction of 15 phthalate esters in beverage samples [J]. *Talanta*, 2020, 206: 120194.
- [85] Zhang M, Li J, Zhang C, et al. In-situ synthesis of fluorinated magnetic covalent organic frameworks for fluorinated magnetic solid-phase extraction of ultratrace perfluorinated compounds from milk [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1615: 460773.
- [86] Liang R, Hu Y, Li G. Photochemical synthesis of magnetic covalent organic framework/carbon nanotube composite and its enrichment of heterocyclic aromatic amines in food samples [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1618: 460867.
- [87] Lu J, Wang R, Luan J, et al. A functionalized magnetic covalent organic framework for sensitive determination of trace neonicotinoid residues in vegetable samples [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1618: 460898.
- [88] Lin X, Wang X, 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.
- [89] Li N, Wu D, Li X, et al. Effective enrichment and detection of plant growth regulators in fruits and vegetables using a novel magnetic covalent organic framework material as the adsorbents [J]. *Food Chem*, 2020, 306: 125455.
- [90] Zhou T, Ding L, Che G, et al. Recent advances and trends of molecularly imprinted polymers for specific recognition in aqueous matrix: Preparation and application in sample pretreatment [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2019, 114: 11–28.
- [91] Qiu X, Xu XY, Liang Y, et al. The molecularly imprinted polymer supported by anodic alumina oxide nanotubes membrane for efficient recognition of chloropropanols in vegetable oils [J]. *Food Chem*, 2018, 258: 295–300.
- [92] Negarian M, Mohammadinejad A, Mohajeri SA. Preparation, evaluation and application of core-shell molecularly imprinted particles as the sorbent in solid-phase extraction and analysis of lincomycin residue in pasteurized milk [J]. *Food Chem*, 2019, 288: 29–38.

- [93] Bagheri AR, Arabi M, Ghaedi M, et al. Dummy molecularly imprinted polymers based on a green synthesis strategy for magnetic solid-phase extraction of acrylamide in food samples [J]. *Talanta*, 2019, 195: 390–400.
- [94] Zhao M, Shao H, Ma J, et al. Preparation of core-shell magnetic molecularly imprinted polymers for extraction of patulin from juice samples [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1615: 460751.
- [95] Teixeira RA, Flores DHA, da Silva RCS, et al. Pipette-tip solid-phase extraction using poly(1-vinylimidazole-co-trimethylolpropane trimethacrylate) as a new molecularly imprinted polymer in the determination of avermectins and milbemycins in fruit juice and water samples [J]. *Food Chem*, 2018, 262: 86–93.
- [96] Zhao X, Wang J, Wang J, et al. Development of water-compatible molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the detection of six sulfonamides in animal-derived foods [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1574: 9–17.
- [97] Pereira I, Rodrigues MF, Chaves AR, et al. Molecularly imprinted polymer (MIP) membrane assisted direct spray ionization mass spectrometry for agrochemicals screening in foodstuffs [J]. *Talanta*, 2018, 178: 507–514.
- [98] Yang J, Li Y, Huang C, et al. A phenolphthalein-dummy template molecularly imprinted polymer for highly selective extraction and clean-up of bisphenol A in complex biological, environmental and food samples [J]. *Polymers*, 2018, 10(10): 1150.
- [99] Wang H, Liu Y, Yao S, et al. Selective recognition of dicyandiamide in bovine milk by mesoporous silica SBA-15 supported dicyandiamide imprinted polymer based on surface molecularly imprinting technique [J]. *Food Chem*, 2018, 240: 1262–1267.
- [100] Wang S, She Y, Hong S, et al. Dual-template imprinted polymers for class-selective solid-phase extraction of seventeen triazine herbicides and metabolites in agro-products [J]. *J Hazard Mater*, 2019, 367: 686–693.
- [101] Zheng X, Wang J. A novel metal-organic framework composite, MIL-101(Cr)@MIP, as an efficient sorbent in solid-phase extraction coupling with HPLC for tribenuron-methyl determination [J]. *Int J Anal Chem*, 2019, 2019: 2547280.
- [102] Zhang D, Liu H, Geng W, et al. A dual-function molecularly imprinted optopolymer based on quantum dots-grafted covalent-organic frameworks for the sensitive detection of tyramine in fermented meat products [J]. *Food Chem*, 2019, 277: 639–645.
- [103] Huang Z, He J, Li Y, et al. Preparation of dummy molecularly imprinted polymers for extraction of zearalenone in grain samples [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1602: 11–18.
- [104] Wang C, Ding C, Wu Q, et al. Molecularly imprinted polymers with dual template and bifunctional monomers for selective and simultaneous solid-phase extraction and gas chromatographic determination of four plant growth regulators in plant-derived tissues and foods [J]. *Food Anal Method*, 2019, 12(5): 1160–1169.
- [105] Liu Y, Yang Q, Chen X, et al. Sensitive analysis of trace macrolide antibiotics in complex food samples by ambient mass spectrometry with molecularly imprinted polymer-coated wooden tips [J]. *Talanta*, 2019, 204: 238–247.
- [106] Li Z, Wang J, Chen X, et al. A novel molecularly imprinted polymer-solid phase extraction method coupled with high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of nitrosamines in water and beverage samples [J]. *Food Chem*, 2019, 292: 267–274.
- [107] Tan S, Yu H, He Y, et al. A dummy molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for selective determination of four pyridine carboxylic acid herbicides in milk [J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2019, 1108: 65–72.
- [108] Zhang Q, Fan L, Lu Q, et al. Preparation and application of molecularly imprinted polymer solid-phase microextraction fiber for the selective analysis of auxins in tobacco [J]. *J Sep Sci*, 2019, 42(16): 2687–2695.
- [109] Wang R, Wu P, Cui Y, et al. Selective recognition and enrichment of sterigmatocystin in wheat by thermo-responsive imprinted polymer based on magnetic halloysite nanotubes [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1619: 460952.
- [110] Huang Z, He J, Li H, et al. Synthesis and application of magnetic-surfaced pseudo molecularly imprinted polymers for zearalenone pretreatment in cereal samples [J]. *Food Chem*, 2020, 308: 125696.
- [111] Yavuz E, Tokalioglu S, Patat S. Core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> polydopamine nanoparticles as sorbent for magnetic dispersive solid-phase extraction of copper from food samples [J]. *Food Chem*, 2018, 263: 232–239.
- [112] Du L, Wang X, Liu T, 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.
- [113] Wang W, Wang W, Zhang S, et al. Hyper-crosslinked polymer nanoparticles as the solid-phase microextraction fiber coating for the extraction of organochlorines [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1556: 47–54.
- [114] Lei H, Hu Y, Li G. Magnetic poly(phenylene ethynylene) conjugated microporous polymer microspheres for bactericides enrichment and analysis by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1580: 22–29.
- [115] Liang X, Wang J, Wu Q, et al. Use of a hypercrosslinked triphenylamine polymer as an efficient adsorbent for the enrichment of phenylurea herbicides [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1538: 1–7.
- [116] Zheng S, He M, Chen B, et al. Melamine-based porous organic polymers inline solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for the analysis of phytohormones in juice samples [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1567: 64–72.
- [117] Song Y, Zhang D, Hao L, et al. Green synthesis of o-hydroxyazobenzene porous organic polymer for efficient adsorption of aromatic compounds [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1583: 39–47.
- [118] Li D, He M, Chen B, et al. Magnetic porous organic polymers for magnetic solid-phase extraction of triazole fungicides in vegetables prior to their determination by gas chromatography-flame ionization detection [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1601: 1–8.
- [119] Fernandes VC, Freitas M, Pacheco JPG, et al. Magnetic dispersive micro solid-phase extraction and gas chromatography determination of organophosphorus pesticides in strawberries [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1566: 1–12.

- [120] Liu X, Qi X, Zhang L. 3D hierarchical magnetic hollow sphere-like CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> combined with HPLC for the simultaneous determination of Sudan I-IV dyes in preserved bean curd [J]. Food Chem, 2018, 241: 268-274.
- [121] Chatzimitakos TG, Stalikas CD. Melamine sponge decorated with copper sheets as a material with outstanding properties for microextraction of sulfonamides prior to their determination by high-performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 2018, 1554: 28-36.
- [122] Du ZD, Cui YY, Yang CX, et al. Synthesis of magnetic amino-functionalized microporous organic network composites for magnetic solid phase extraction of endocrine disrupting chemicals from water, beverage bottle and juice samples [J]. Talanta, 2020, 206: 120179.
- [123] Cao J, Li R, Liang S, et al. Simultaneous extraction of four plant growth regulators residues in vegetable samples using solid phase extraction based on thiol-functionalized nanofibers mat [J]. Food Chem, 2020, 310: 125859.
- [124] Shishov A, Gagarionova S, Bulatov A. Deep eutectic mixture membrane-based microextraction: HPLC-FLD determination of phenols in smoked food samples [J]. Food Chem, 2020, 314: 126097.
- [125] Huang Y, Wang D, Liu W, et al. Rapid screening of rhodamine B in food by hydrogel solid-phase extraction coupled with direct fluorescence detection [J]. Food Chem, 2020, 316: 126378.
- [126] Haeshin LSMD, William MM, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. Science, 2007, 318(5849): 426-430.

(责任编辑: 于梦娇)

## 作者简介



刘江花, 博士, 讲师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: liujianghua0822@126.com



李国梁, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全检测与质量控制技术。

E-mail: 61254368@163.com