

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2021.08.001

磁性共价有机骨架材料在食品安全分析中的应用研究

Application of magnetic covalent organic frameworks in food safety analysis

杨大雨 陈姿颖 庞杰 严志明

YANG Da-yu CHEN Zi-ying PANG Jie YAN Zhi-ming

(福建农林大学食品科学学院, 福建 福州 350000)

(College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350000, China)

摘要: 文章结合国内外文献,对磁性共价有机骨架材料在食品安全分析中的应用研究进行了综述,介绍了磁性共价有机骨架材料的常用制备方法,论述了其在农药残留、兽药残留、有机污染物、毒素以及包装中有害物质等方面应用的实例,并对磁性共价有机骨架材料今后在实际检测中的应用方向进行了展望。

关键词: 共价有机骨架材料;磁性共价有机骨架;食品安全分析;展望

Abstract: In this paper, the application of magnetic covalent organic frameworks (MCOFs) in food safety analysis is reviewed by combining with the domestic and foreign literature, and the common preparation methods of MCOFs are briefly introduced. The application examples of MCOFs in pesticide residues, veterinary drug residues, organic pollutants, toxins and harmful substances in packaging were discussed, and the practical detection application of MCOFs in the future is prospected.

Keywords: covalent organic framework; magnetic covalent organic framework; food safety analysis; prospect

食品安全是“食物中有毒、有害物质对人体健康影响的公共卫生问题”,也是人们热切关注的重点话题。样品前处理操作是食品安全分析的关键环节,而新型吸附材料的开发则是样品前处理技术研究领域中的重点^[1]。作为新崛起的中国纳米科学技术研究,纳米材料的出现和快速发展为解决食品安全分析样品前处理中所存在的样

品成分复杂、基体干扰严重、待测组分含量低等问题提供了新的思路和途径^[2-3]。特别是共价有机骨架材料(covalent organic framework, COFs),自 2005 年被报道以来^[4],因其明确有序的晶体多孔结构和孔径可调、密度低、机械强度高、比表面积大、吸附能力强、化学和热稳定性高等优点,在气体分离与储存、催化、能量转换和储存、传感、光电等方面都显示了巨大的应用前景^[5-8]。但也正是由于它的低密度,使之很难从基质中分离,限制了其在分离和富集领域的进一步应用^[9]。

磁性共价有机骨架材料(magnetic covalent organic framework, MCOFs)是由 COFs 与磁性纳米颗粒相结合(目前研究得最多的是 Fe_3O_4 ^[10])形成的具有一定磁性以及特殊结构(核壳结构^[11]、海胆状结构^[12]、正四面体结构^[13]、花束形结构^[14]等)的复合材料。除了拥有 COFs 的固有优点外, MCOFs 还具有磁性纳米颗粒的特殊的磁性响应性、选择性和重复利用性等特点^[15],完美解决 COFs 难以回收的问题,使其在样品前处理应用中成为一种优良的吸附材料,极大地促进食品安全检测分析技术向简单、快速、高效、低成本和低污染等方向发展。目前,许多研究报道将 MCOFs 用作磁性固相萃取(Magnetic Solid Phase Extraction, MSPE)的吸附剂,并在此基础上发展出 MSPE 与高效液相色谱(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)甚至其他检测仪器的联用技术,构建的新体系具有选择性高、抗干扰能力强、重复利用性能好等优点,尤为适合复杂食品样品分析中目标物的分离富集,已被广泛应用于食品安全分析的样品前处理过程。基于此,文章拟对 MCOFs 在食品安全检测分析中的应用研究进行综述,介绍 MCOFs 的常用制备方法,论述 MCOFs 在食品安全分析检测中的实例,并展望 MCOFs 在今后实际检测应用中的发展方向。

基金项目: 国家自然科学基金(编号:31801640);福建省自然科学基金(编号:2018J01695)

作者简介: 杨大雨,男,福建农林大学在读硕士研究生。

通信作者: 严志明(1983—),男,福建农林大学讲师,博士。

E-mail: 45765545@qq.com

收稿日期: 2021-03-01

1 MCOFs 的制备

随着对 MCOFs 的研究日益深入,迄今为止,已经发展出多种方法用于 MCOFs 的制备。常用的制备方法有原位合成法、原位生长法、包覆法以及单体聚合法等。

1.1 原位合成法

原位合成法是指先通过其他方法合成 COFs,然后再通过原位还原磁性纳米粒子将其固定在 COFs 表面以合成 MCOFs 的方法。

Yan 等^[16]采用溶剂热法原位还原镍离子,制备了磁性共价三嗪骨架/镍复合材料 CTFs/Ni(如图 1),并在快速萃取检测塑料包装材料中邻苯二甲酸酯试验中展现出了良好的重复使用性和制备重现性,且对目标邻苯二甲酸酯具有较高的萃取效率。

1.2 原位生长法

原位生长法是指先通过其他方式合成所需磁性纳米粒子,并在不聚集的情况下在其表面引入基团以形成基团功能化的纳米球,再将 COFs 单体通过化学反应接枝到纳米球表面,用于随后 COF 壳的原位生长,进而得到

表面分布均匀的 MCOFs。

Vanesa 等^[17]通过 Fe_3O_4 与多巴胺的原位功能化迅速得到了氨基功能化的磁性纳米粒子,再在 COF 单体装饰和随后的 COF 生长之后,得到了磁性复合物 mTpBD-Me₂。此 MCOFs 在海水中海洋生物毒素的高效磁性固相萃取方面表现出较好的稳定性。

Li 等^[18]在研究 MCOFs 吸附去除水溶液中双酚的试验中,即根据原位生长策略(如图 2),在加入原硅酸四乙酯(TEOS)和三乙氧基硅烷(APTES)以保证磁芯 Fe_3O_4 纳米粒子不聚集的情况下,在 Fe_3O_4 表面引入 $-NH_2$ 以形成氨基官能化的纳米球($Fe_3O_4-NH_2$);然后通过席夫碱反应将 TpBD 的单体 Tp 接枝到 $Fe_3O_4-NH_2$ 的表面,用于随后的 TpBD 壳的原位生长。因此,制备了核壳 $Fe_3O_4@TpBD$ 纳米球。预接枝的 Tp 作为核和壳之间的桥梁,为 COFs 生长提供了核中心,并改善了壳结构的均匀性。

1.3 包覆法

包覆法与原位生长法制备过程类似,是指首先通过

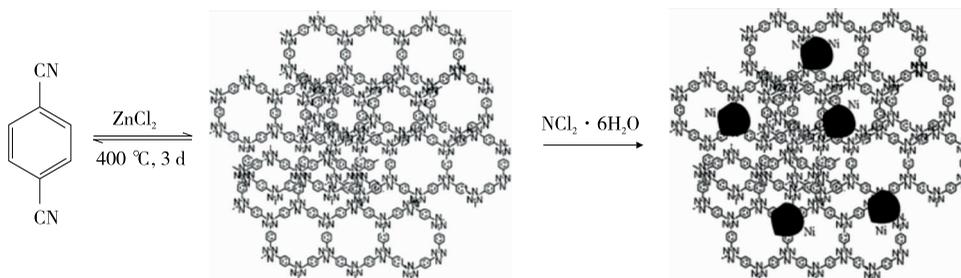


图 1 CTFs/Ni 合成示意图^[16]

Figure 1 Schematic illustration of the synthesis of CTFs/Ni

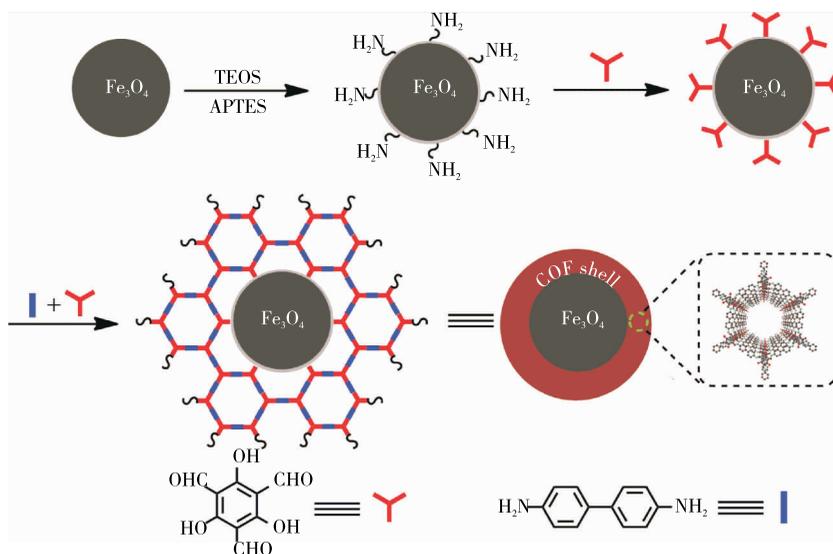


图 2 单体介导的核壳 $Fe_3O_4@TpBD$ 纳米球原位生长策略说明^[18]

Figure 2 Explanation of monomer-mediated in-situ growth strategy of core-shell $Fe_3O_4@TpBD$ nanospheres

其他方法合成所需的磁性纳米颗粒,并以此纳米颗粒为模板,通过一定手段控制 COFs 单体在其表面进行反应包覆,进而得到以磁性纳米颗粒为核、COFs 为壳的 MCOFs。

Zhang 等^[19]以 Fe_3O_4 和 SiO_2 为核心和连接层,以化学稳定的非晶 COFs(TpBD)为吸附壳,成功构建出多孔双壳纳米球($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{TpBD}$),如图 3。且在同时测定 3 种不同焦油含量的非吸烟者和吸烟者中的 14 种痕量杂环芳香胺试验中表现出了优异的吸附能力。

Gao 等^[20]利用包覆法合成的棕色 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TbBd}$ (如图 4)在进行多肽的选择性富集和蛋白质的同时排除中展现了对肽的高吸附容量、快速吸附动力学和良好的可重复使用性。

1.4 单体聚合法

单体聚合法,又称一锅式反应法,是将 COFs 的单体、合成磁性纳米颗粒的前体溶液以及相关催化剂置于同一密闭容器内,在一定条件下直接合成 MCOFs 的方法。

Wang 等^[21]通过一锅式湿溶液相法,将一定量的 1,3,5-三(4-羧基苯基)苯(即 TAPB)混合在 1,4-二氧六环中,并加入相对量的 Fe_3O_4 颗粒,最终开发出一种表面形貌可控的、高活性且稳定的磁性共价有机框架 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{AT-COF}$,并作为电催化剂成功应用于高效检测水样中的对硝基苯酚和邻硝基苯酚。

Zhang 等^[22]和 Ma 等^[23]采用微波辅助高温离子热方法单体聚合了一种新型磁性多孔碳质聚合物材料 CTF@ Fe_2O_3 复合物(如图 5),分别应用于快速分离水溶液中的

有机染料和酚类污染物。获得的 CTF@ Fe_2O_3 复合材料具有高表面积、高吸附容量和快速吸附动力学。

此外想要使 MCOFs 得到更广泛的应用,还可以对 MCOFs 进行功能化处理。可从三方面考虑:① 对 COFs 功能化(特定的孔径设计与功能基团键合)后再与磁性纳米粒子结合^[24];② COFs 与功能化后的磁性纳米粒子合成^[25];③ 合成 MCOFs 后再与功能性基团键合^[26-27]。

2 MCOFs 在食品安全分析中的应用

MSPE 是一种应用磁性吸附材料作为固相萃取吸附剂从而对样液中的目标组分进行分离与富集的新型固相萃取技术^[28]。磁性吸附剂种类的选择是影响 MSPE 萃取效果的关键,且对所建立分析方法的准确度起着关键作用^[29]。MCOFs 是由 COFs 与磁性纳米颗粒相结合形成, MCOFs 的超顺磁性和高比表面积能使之在进行固液分离时能够快速地对外界磁场产生响应并实现分离^[30],这在很大程度上节省了试验时间,简化了试验操作步骤,同时提高了富集效率^[31]。此外,COFs 根据形成共价键的官能团不同可分为三嗪、含硼和亚胺三类骨架^[6],而不同骨架的 COFs 为 MCOFs 提供了多种类、多功能化的应用潜能,使 MCOFs 在更多情景下的食品安全分析过程中提高检测结果的准确性,使基于 MCOFs 的样品前处理技术在实际应用中得到更多的发展。表 1 为近年来基于 MCOFs 的 MSPE 在食品安全分析检测方面的实例。

2.1 农药残留检测

农药残留问题是随着农药大量生产和广泛使用而产生

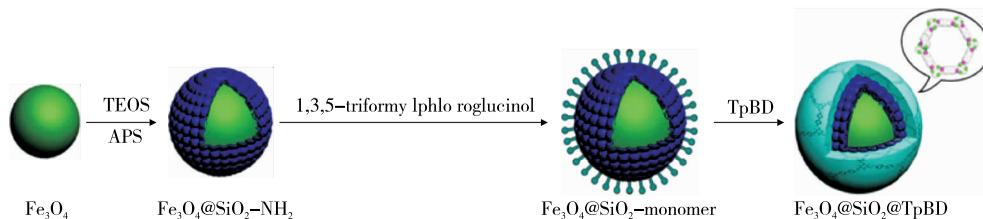


图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{TpBD}$ 的合成示意图^[19]

Figure 3 Schematic illustration of the synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{TpBD}$

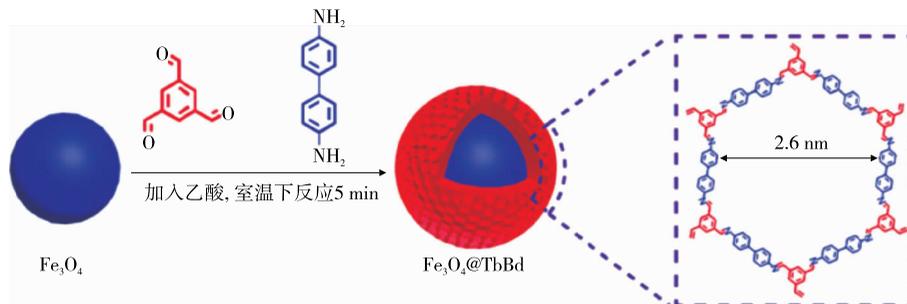


图 4 核壳结构磁性复合纳米球($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TbBd}$)包覆法合成示意^[20]

Figure 4 Schematic representation of the synthesis of core-shell magnetic composite nanospheres ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TbBd}$) by coating method

生的。中国是农业大国,在农产品种植过程中普遍会使用农药以应对各种虫害和疾病,然而现阶段农药毒性和所引起的抗药性现象非常严重^[43],传统样品前处理技术

进行分离富集时由于基体干扰效应而检测结果不佳,因此 MCOFs 作为一种快速、有效、实用的新兴吸附剂,在农药残留分析检测方面显示了巨大前景。

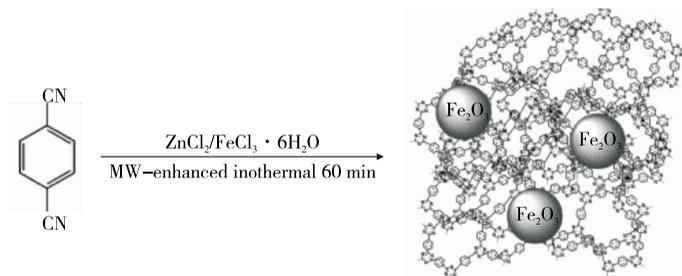


图 5 微波辅助高温离子热方法合成 CTF@Fe₂O₃ 复合物^[22]

Figure 5 Schematic illustration of CTF@Fe₂O₃ composite synthesized by the microwave-enhanced high-temperature ionothermal method

表 1 近几年有关 MCOFs 在食品安全分析检测方面的实例

Table 1 Examples of MCOFs in food safety analysis and testing in recent years

样品	分析物	MCOFs 复合材料	方法	吸附时间/min	吸附剂量/mg	检出限	回收率/%	相对标准偏差/%	参考文献
菠菜、莴苣、卷心菜	有机磷农药	Fe ₃ O ₄ @COF@Zr ⁴⁺	MSPE/GC-FPD	30	25	0.7~3.0 μg/kg	87~121	<8.9	[32]
莴苣、黄瓜	6 种新烟碱类杀虫剂残留	Fe ₃ O ₄ @TpBD-(NO ₂) ₂	MSPE/HPLC-UV	10	10	0.02~0.05 ng/mL	77.5~110.2	<8.8(莴苣) <8.3(黄瓜)	[33]
水果和市售果汁	5 种苯并咪唑(BZD)残留	Fe ₃ O ₄ @COF(TpBD)	MSPE/HPLC-UV	—	—	2.9 ng/mL	85.3~102.3	<8.6	[34]
牛奶	6 种氟喹诺酮类药物残留	COF(TpPa-1)@Fe ₃ O ₄	MSPE/HPLC-UV	3	6	0.05~0.20 μg/L	90.4~101.2	<5.4	[35]
牛肉、猪肉、鸡肉	7 种磺胺类药物残留	Fe ₃ O ₄ @TbBd-COOH	MSPE/HPLC-MS/MS	40	15	0.1~0.4 μg/kg	85.34~102.61	≤6.9	[36]
猪肉	镇静剂残留	Fe ₃ O ₄ @TbBd@ZIF-8	MSPE/HPLC-MS/MS	25	7	0.04~0.20 μg/kg	72.88~93.16	<5.5	[37]
鸡肉、猪肉、虾	6 种甾体和酚类内分泌干扰物	Fe ₃ O ₄ @COF(TpBD)	MSPE/HPLC-FLD	5	10	1.4~8.7 μg/L	89.6~108.9	≤6.3	[38]
牛奶	超痕量全氟化碳	Fe ₃ O ₄ @TpPa-F ₄	FM-SPE/HPLC-MS/MS	15	20	0.005~0.050 ng/L	73.27~128.07	<9.68	[39]
炸鸡、烤牛肉	杂环芳族胺	CTC-COF@MC-NT	MSPE/UHPLC-MS/MS	5	15	0.005 8~0.025 0 ng/g	73.0~117.0 (烤牛肉) 76.3~108.0 (炸鸡)	1.5~8.9 (烤牛肉) 1.3~9.1 (炸鸡)	[40]
啤酒、白酒、醋	赭曲霉毒素 A	Fe ₃ O ₄ @TpBD	MSPE/HPLC	5	5	0.05 μg/L	82.2~106.1	<7.2	[24]
包装牛奶	邻苯二甲酸酯	magG@PDA@TbBd	MSPE/GC-MS	10	20	0.004~0.020 ng/mL	91.4~105.2	<6.8	[41]
不同塑料包装茶饮料	壬基酚、辛基酚、双酚 A 和双酚 AF	TAPB-TPA-COFs@Fe ₃ O ₄ 微球	MSPE/HPLC-FLD	30	40	0.08~0.21 ng/mL	81.3~118.0	0.1~8.3	[42]

Li 等^[32]提出一锅式反应法合成磷酸功能化 MCOFs 材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-PA}$, 并通过对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-PA}$ 的合成后修饰制备了新型的 Zr^{4+} 固定化磁性纳米复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}@Zr^{4+}$, 如图 6。该复合材料通过 $\pi-\pi$ 堆积相互作用、氢键和 Zr^{4+} 磷酸盐配位反应表现出对有机磷农药的高富集能力和选择性。在优化的条件下, 所提出的 MSPE 与气相色谱—荧光检测器 (GC-FPD) 联用技术显示出良好的线性关系 ($R^2 \geq 0.999 0$) 和对有机磷农药的低检测限 ($0.7 \sim 3.0 \mu\text{g}/\text{kg}$)。此外, 该方法成功地用于添加蔬菜样品中有机磷农药的定量, 回收率在 $87\% \sim 121\%$, 相对标准偏差小于 8.9% 。

Lu 等^[33]合成了一种具有核壳结构的含硝基的功能化 MCOFs 材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TpBD}-(\text{NO}_2)_2$, 并建立了一种基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TpBD}-(\text{NO}_2)_2$ 的 MSPE 与高效液相色谱—紫外检测器 (HPLC-UV) 联用的, 检测莠苳和黄瓜样品中 6 种新烟碱类杀虫剂残留的灵敏方法, 如图 7 所示。试验表明, 其在 $0.1 \sim 30.0 \text{ ng}/\text{mL}$ 范围内具有良好的线性, 检出限为 $0.02 \sim 0.05 \text{ ng}/\text{mL}$ (信噪比 $S/N=3$)。将此法用于 6 种新烟碱类杀虫剂, 其富集系数高达 $170 \sim 250$, 回收率在 $77.5\% \sim 110.2\%$, 结果令人满意。

Li 等^[34]通过可控原位生长法制备了核壳型 MCOFs 材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}(\text{TpBD})$, 并将其作为磁性固相萃取吸附剂用于同时测定水果和市售果汁中的 5 种苯并咪唑残留。试验结果表明, 该方法与 HPLC-UV 联用, 在 $0.01 \sim 0.20 \mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内对痕量苯并咪唑的定量检测是灵敏有效的, 检测限和定量限分别小于 $2.9, 9.7 \text{ ng}/\text{mL}$ 。将该方法应用于水果和果汁样品, 回收率为 $85.3\% \sim 102.3\%$, 相对标准偏差小于 8.6% , 是一种很有潜力的用于实际样品

中苯并咪唑测定的新型吸附剂。

2.2 兽药残留检测

兽药残留通常存在于鸡蛋、肉品、奶品等食品中。此类食品富含脂肪、蛋白质等基体成分, 而传统前处理技术往往存在步骤多、操作难和无法有效降低基体成分干扰致使的检测结果不佳的缺点^[44]。将 MCOFs 与常规前处理方法结合则可有效提高兽药残留分析的准确性。

Guan 等^[35]采用简单的溶剂热法合成了以 Fe_3O_4 纳米粒子为磁芯, 1,3,5-三甲酰基间苯三酚和对苯二胺通过席夫碱反应合成的 COF(TpPa-1) 为壳层的一种具有核壳结构的 MCOFs 复合材料 $\text{COF}(\text{TpPa-1})@\text{Fe}_3\text{O}_4$, 并与 HPLC-UV 联用, 建立了牛奶样品中痕量 6 种氟喹诺酮类药物 (依诺沙星、氟罗沙星、氧氟沙星、诺氟沙星、培氟沙星和洛美沙星) 残留的高灵敏分析方法。结果表明, 在最优条件下, 该方法的检出限为 $0.05 \sim 0.20 \mu\text{g}/\text{L}$, 加标回收率为 $90.4\% \sim 101.2\%$, 是一种有效的 MSPE 吸附剂。

Liu 等^[36]以磁性 Fe_3O_4 纳米粒子为核, TbBd 为壳, 进一步修饰羧基, 成功构建了一种新型 MCOF 复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TbBd-COOH}$, 如图 8, 并在其作为磁性固相萃取吸附剂的基础上, 与高效液相色谱—串联质谱法 (HPLC-MS/MS) 联用, 对肉类样品中 7 种磺胺类药物进行了富集和检测。结果表明, 该方法在痕量肉类样品中磺胺类药物方面具有良好的线性关系, 测定系数 (R^2) $\geq 0.998 4$, 加标回收率在 $85.34\% \sim 102.61\%$, 有显著的灵敏度 (LODs 在 $0.1 \sim 0.4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内) 和令人满意的重现性 (相对标准偏差小于 6.9%)。

此外, Liu 等^[37]还通过用沸石咪唑骨架-8 (ZIF-8) 代替羧基对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TbBd}$ 进行修饰, 重新得到了一种新型

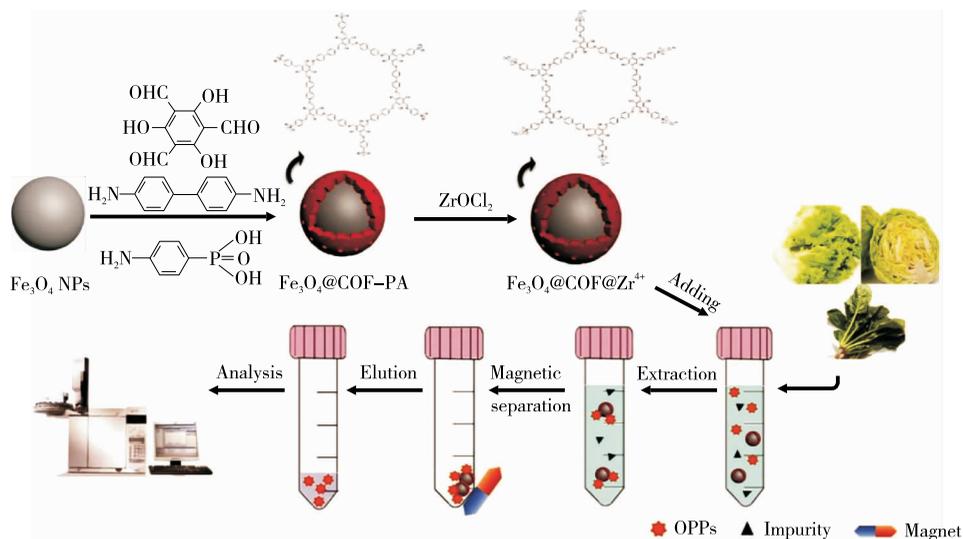


图 6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}@Zr^{4+}$ 纳米复合材料的示意制备工艺及其在磁性固相萃取中的应用^[32]

Figure 6 Schematic illustration of the preparation process of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}@Zr^{4+}$ nanocomposite and its application in magnetic solid phase extraction^[32]

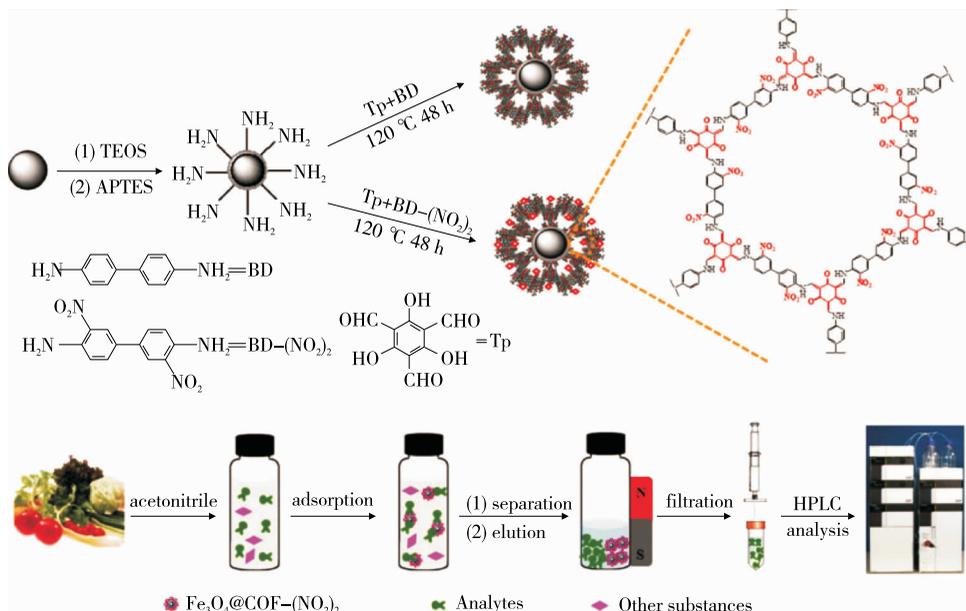


图 7 $\text{Fe}_3\text{O}_4@TpBD-(\text{NO}_2)_2$ 微球的合成及其在蔬菜样品的 MSPE 程序^[33]

Figure 7 Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@TpBD-(\text{NO}_2)_2$ microspheres and its MSPE program in vegetable samples

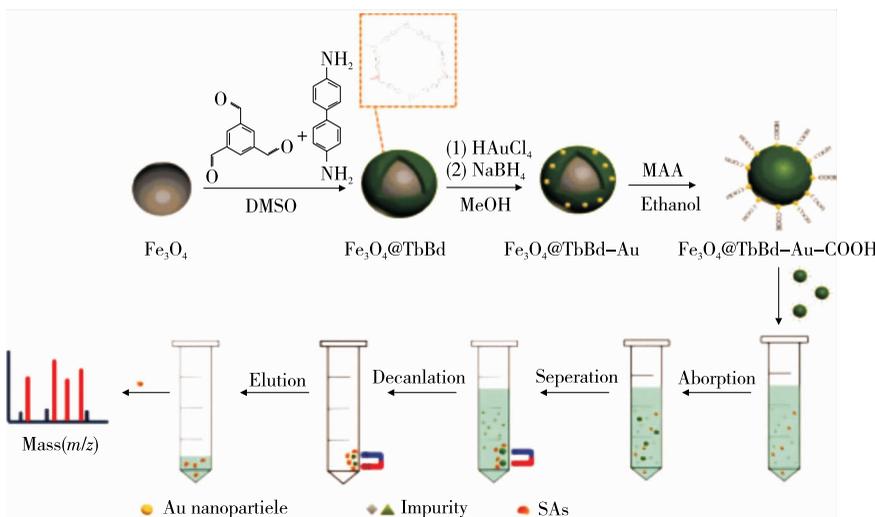


图 8 $\text{Fe}_3\text{O}_4@TbBd-COOH$ 的制备工艺及其在磁性固相萃取中的应用^[36]

Figure 8 Preparation process of $\text{Fe}_3\text{O}_4@TbBd-COOH$ and its application in magnetic solid phase extraction

MCOF 复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@TbBd@ZIF-8$, 如图 9 所示。试验发现, 该 $\text{Fe}_3\text{O}_4@TbBd@ZIF-8$ 复合材料对镇静剂具有良好的选择性, 作为 MSPE 吸附剂, 可高选择性、高效地富集肉类中的镇静剂残留。采用 HPLC-MS/MS 检测, 该方法在 $0.03\sim 70.00\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内线性良好(相关系数 R^2 在 $0.998\ 2\sim 0.999\ 9$), 灵敏度高(检出限在 $0.04\sim 0.20\ \mu\text{g}/\text{kg}$), 精密度高(相对标准偏差小于 5.5%)。

2.3 有机污染物检测

有机污染物污染存在于食品生产、加工、运输和贮存的全过程。它们具有高毒性(可致癌)、强生物积累性和长期残留性, 可以在食物链中富集传递最终对人体造成

伤害^[45]。有机污染物在食品中同样具有浓度低和基质复杂的特点, 而 MCOFs 的应用则有效降低了食品中其他基质干扰, 快速地富集食品中的有机污染物, 提高了分析结果的准确性。

Li 等^[38] 通过溶剂热法合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@COF(TpBD)$ 复合材料, 利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@COF(TpBD)$ 材料与内分泌干扰物(EDCs)之间的 $\pi-\pi$ 相互作用和氢键, 开发了一种从不同肉类样品(包括鸡肉、猪肉和虾)中富集 EDCs 的高效方法。在优化条件下, 所得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@COF(TpBD)$ 材料对内分泌干扰物具有良好的萃取性能, 线性度好 ($R^2 \geq 0.998\ 6$)。此外, 该方法经加标肉类(包括鸡肉、猪肉和

虾)验证,准确度令人满意,平均回收率在 89.6%~108.9%,相对标准偏差小于 6.3%。

Zhang 等^[39]通过原位生长法制出一种氟化磁性共价有机框架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TpPa-F}_4$,并开发了基于此复合材料的氟化磁性固相萃取(FM-SPE)和 HPLC-MS/MS 技术联用的前处理方法,用于检测牛奶样品中的超微量全氟化碳,如图 10 所示。在优化的参数下,所开发的方法在 0.1~250.0 ng/L 的范围内显示了 6 种全氟化碳的良好线性,相关系数 $R^2 = 0.9952$,相应的检出限为 0.005~0.050 ng/L($S/N=3$)。此外,该方法还进一步应用于不同品牌和包装的牛奶样品,其中发现超微量全氟化碳的

质量浓度为 10.36~729.34 ng/L。

Liang 等^[40]通过将磁性纳米粒子填充到碳纳米管内部,并在外部沉积共价有机骨架壳,制成了海参状 MCOF 复合材料 CTC-COF@MCNT,如图 11。该复合材料对炸鸡和烤牛肉样品中杂环芳胺表现出优异的吸附能力。MSPE 与超高效液相色谱—串联质谱法(UHPLC-MS/MS)联用测定结果显示,建立的方法表现出宽线性范围和高灵敏度,检出限为 0.0058~0.0250 ng/g。

2.4 毒素检测

赭曲霉毒素是在黄曲霉毒素后又一个引起世界广泛关注的霉菌毒素,包括7种具有类似结构的化合物,其中

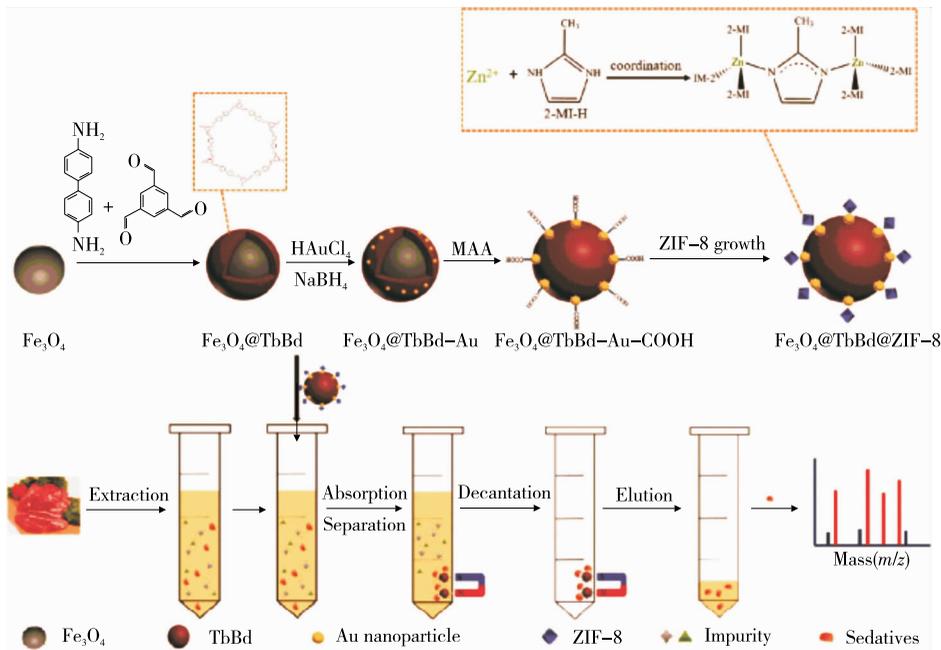


图 9 核壳磁性复合微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TbBd}@\text{ZIF-8}$ 的合成及其在镇静剂富集中的应用^[37]

Figure 9 Synthesis of core-shell magnetic composite microsphere $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TbBd}@\text{ZIF-8}$ and its application in sedative enrichment

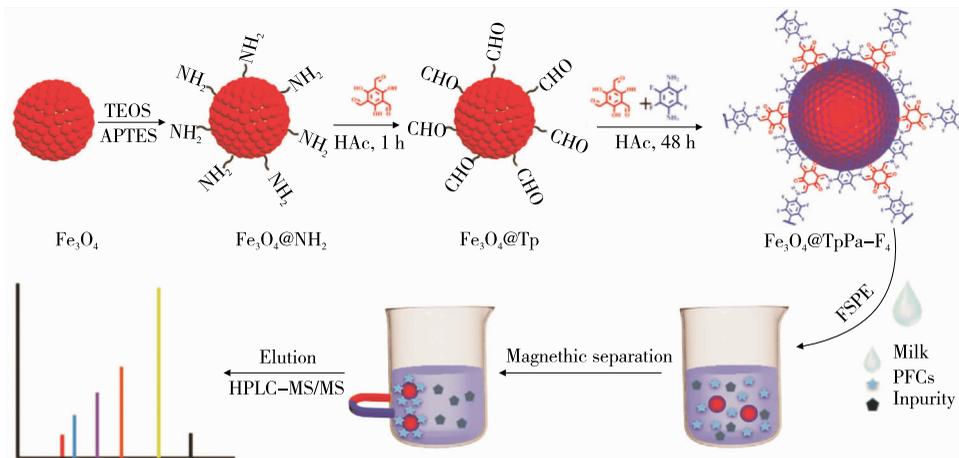


图 10 牛奶样品中的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TpPa-F}_4$ 制备和 FM-SPE 过程示意图^[39]

Figure 10 Schematic diagram of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TpPa-F}_4$ preparation and FM-SPE process in milk sample

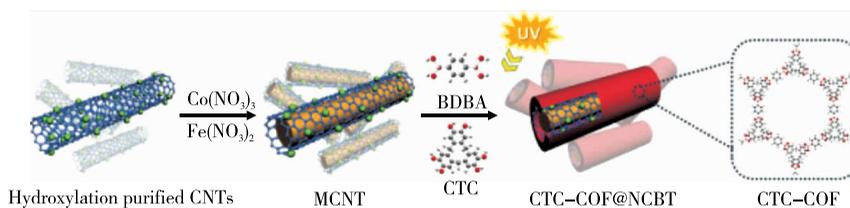


图 11 CTC-COF@MCNT 的合成过程^[43]

Figure 11 Synthesis process of CTC-COF@MCNT

毒性最大、分布最广、与人类健康关系最密切的是赭曲霉毒素 A。马甜甜等^[24]通过共价键合将 COF 材料 TpBD 修饰在磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子表面,制备出磁性 Fe₃O₄@TpBD 复合材料,如图 12 所示。在最优萃取条件下(萃取时间 5 min,吸附剂用量 5 mg,溶液 pH 为 6,体积比为 8 : 10 : 1 : 1 的甲醇 : 乙腈 : 甲酸 : 水混合溶液作为解析溶剂,解析体积 0.5 mL),采用 SMPE/HPLC 检测,赭曲霉毒素 A 在啤酒、白酒以及醋中的检出限(S/N=3)和定量限(S/N=10)分别为 0.05,0.17 μg/L,回收率为 82.2%~106.1%,循环使用 7 次后萃取效率仍能保持在 85.5%以上。

2.5 包装中有害物质检测

塑料因价格便宜、性能良好而在食品包装领域得到广泛应用。但是塑料内的一些化合物,如邻苯二甲酸酯、双酚类物质等,具有强烈的生殖与发育毒性和致癌性,且会通过和食品的接触而迁移到食品内部,从而会对人体健康产生威胁^[46-47]。食物基质复杂且塑料包装中迁入食品有害物质的量有限,传统前处理技术往往不能准确地测定其结果,而将 MCOFs 与常规前处理方法结合则

可有效解决这一问题。

Lu 等^[41]制备了一种新型的 COFs 功能化亲水磁性石墨烯材料 magG@PDA@TbBd,如图 13 所示,并将其作为一种独特的磁性固相萃取基质与气相色谱-质谱联用仪共同应用于包装牛奶样品中 9 种邻苯二甲酸酯的检测分析。结果显示,在优化条件下,所制备的复合材料对 50~8 000 ng/mL 范围内的邻苯二甲酸酯有良好的线性关系($R^2 \geq 0.999 0$)和可靠的回收率(为 91.4%~105.2%),检出限为 0.004~0.020 ng/mL。

邓泽慧^[42]在室温下制备了具有核壳结构的 MCOFs 微球 TAPB-TPA-COFs@Fe₃O₄,如图 14,并将其作为磁性固相萃取的吸附剂应用到检测不同塑料包装的茶饮料中 4 种酚类内分泌干扰物(壬基酚、辛基酚、双酚 A 和双酚 AF)中。HPLC-FLD 检测发现,优化后的 MSPE 方法在 0.05~1 000.00 ng/mL 的质量浓度范围内拥有良好的线性关系, $R^2 \geq 0.995$,检出限为 0.08~0.21 ng/mL,回收率为 81.3%~118.0%,且该 MCOFs 可重复使用 20 次以上而没有显著萃取效率的损失。

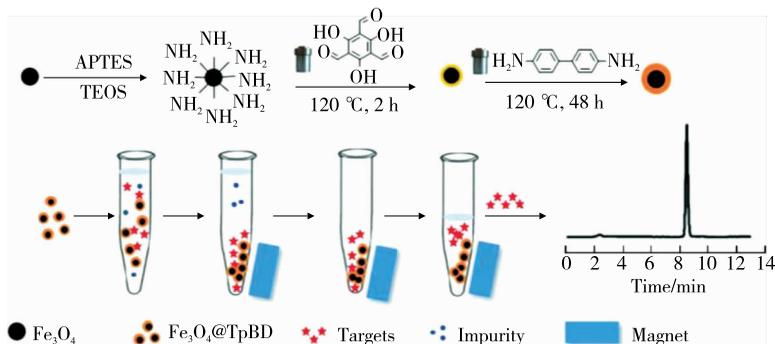


图 12 Fe₃O₄@TpBD 的制备及其 MSPE 流程^[24]

Figure 12 Schematics of the preparation of Fe₃O₄@TpBD and the process of MSPE

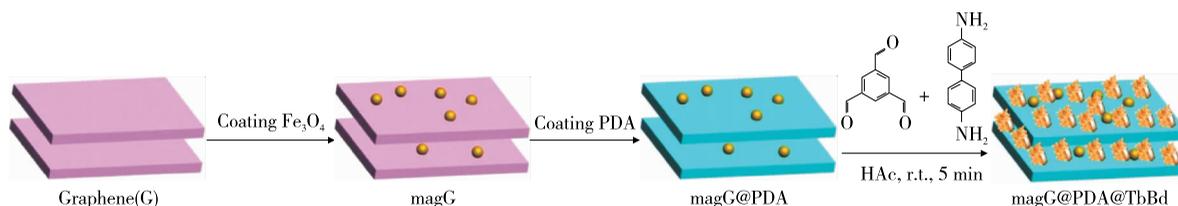
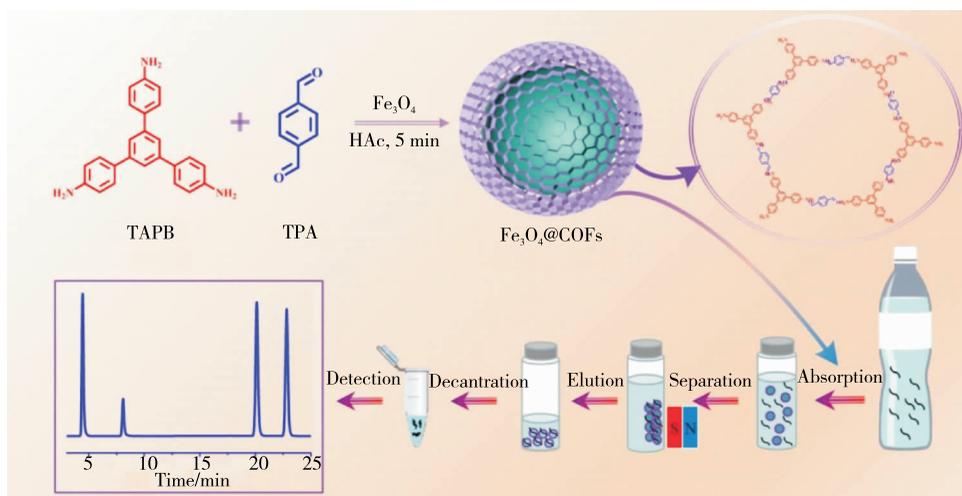


图 13 magG@PDA@TbBd 的合成示意图^[41]

Figure 13 Synthesis diagram of magG@PDA@TbBd

图 14 TAPB-TPA-COFs@Fe₃O₄ 微球磁性固相萃取流程图^[42]Figure 14 Flow chart of magnetic solid phase extraction of TAPB-TPA-COFs@Fe₃O₄ microspheres

3 展望

磁性共价有机骨架材料具有选择性好、抗基体干扰能力强、重复性好、操作简单方便等优点,易于与多种仪器联用,可有效提高食品中痕量目标物分析的灵敏度和准确性。但是现阶段有关磁性共价有机骨架材料的研究仍处于发展和理论时期,在实际应用过程中还未得到大规模应用。未来关于磁性共价有机骨架材料的研究,可以考虑以下几个方面:

(1) 制备技术优化。磁性共价有机骨架材料是一个新兴的多学科交叉的研究领域,涉及有机、无机、物理、材料等诸多学科,制备出稳定性好、富集效果优、可重复使用且对自然和人体安全无毒的磁性共价有机骨架材料是未来研究的重点。

(2) 与人工智能结合,实现产品标准化、自动化。在智能化时代,将磁性共价有机骨架材料的制备与人工智能有机联系起来,可实现磁性共价有机骨架材料的标准化、自动化生产,以此可减少试验误差,也可进一步扩大磁性共价有机骨架材料的应用面。

(3) 拓展新种类,开发新技术,实现现场检测。可进一步拓展磁性共价有机骨架材料的种类和键合方式,同时开发新的基于磁性共价有机骨架材料的前处理技术与后续现场快检技术的联用,以实现现场食品安全分析的快速、准确检测。

参考文献

[1] 王郅媛, 孙立桐. 样品前处理仪器在环境和食品检测领域的应用和发展趋势[J]. 分析仪器, 2019(6): 13-17.
WANG Zhi-yuan, SUN Li-tong. Application and development of sample pretreatment instruments in environment and food detection area[J]. Analytical Instrumentation, 2019(6): 13-17.

[2] 李攻科, 肖小华. 食品安全分析样品前处理技术研究动态[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(14): 4 441-4 442.
LI Gong-ke, XIAO Xiao-hua. Research trends on the sample preparation technique for food safety analysis [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(14): 4 441-4 442.

[3] 刘腾飞, 杨代凤, 毛健, 等. 碳纳米管材料在食品安全分析中的应用[J]. 化工进展, 2018, 37(10): 3 699-3 725.
LIU Teng-fei, YANG Dai-feng, MAO Jian, et al. Review on the application of carbon nanotubes in food safety analysis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(10): 3 699-3 725.

[4] COTE A P, BENIN A I, OCKWIG N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. Science, 2005, 310(5 751): 1 166-1 170.

[5] 明美廷, 王轩, 叶能胜. 共价有机骨架材料在样品前处理中的应用[J]. 分析仪器, 2018(3): 1-10.
MING Mei-ting, WANG Xuan, YE Neng-sheng. Application of covalent organic frameworks in sample pretreatment[J]. Analytical Instrumentation, 2018(3): 1-10.

[6] 白璟, 林子庵. 共价有机骨架材料在样品前处理中的研究进展[J]. 色谱, 2019, 37(12): 1 251-1 260.
BAI Jing, LIN Zi-an. Research advances in covalent organic framework materials for sample pretreatment[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(12): 1 251-1 260.

[7] LI Na, DU Jun-jie, WU Di, et al. Recent advances in facile synthesis and applications of covalent organic framework materials as superior adsorbents in sample pretreatment[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2018, 108: 154-166.

[8] 张淼. 共价有机骨架化合物的合成及性质研究[D]. 济南: 山东大学, 2019: 1-46.
ZHANG Miao. Synthesis and properties research of covalent organic frameworks[D]. Jinan: Shandong University, 2019: 1-46.

[9] JIANG Dan-dan, HU Ting-ting, ZHENG Hai-jiao, et al. Aptamer-functionalized magnetic conjugated organic framework for selective

- extraction of traces of hydroxylated polychlorinated biphenyls in human serum[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2018, 24(41): 10 390-10 396.
- [10] 任会学, 李炳瑾, 于振宇, 等. 常用磁性纳米吸附材料的制备及应用研究进展[J]. *山东建筑大学学报*, 2017, 32(3): 269-275. REN Hui-xue, LI Bing-jin, YU Zhen-yu, et al. Research progress in preparation and application of magnetic nano adsorbent materials[J]. *Journal of Shandong Jianzhu University*, 2017, 32(3): 269-275.
- [11] GAO Man-jie, DENG Lin-lin, KANG Xun, et al. Core-shell structured magnetic covalent organic frameworks for magnetic solid-phase extraction of diphenylamine and its analogs[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1 629: 461476.
- [12] 王和平. 新型功能化共价有机骨架材料的制备及其在蛋白质组研究中的应用[D]. 西安: 西北大学, 2017: 103-130. WANG He-ping. Preparation of novel functionalized covalent organic frameworks and their application in proteome research[D]. Xi'an: Northwest University, 2017: 103-130.
- [13] 邵子纯, 卢建, 马铭璐, 等. 磁性共价三嗪骨架材料对酸性橙 7 的吸附研究[J]. *水处理技术*, 2020, 46(9): 63-68. SHAO Zi-chun, LU Jian, MA Ming-lu, et al. Adsorption of acid orange 7 on magnetic covalent triazine-based frameworks[J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(9): 63-68.
- [14] HE Si-jing, ZENG Tao, WANG Sai-hua, et al. Facile synthesis of magnetic covalent organic framework with three-dimensional bouquet-like structure for enhanced extraction of organic targets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2 959-2 965.
- [15] LIN Guo, GAO Chao-hong, ZHENG Qiang, et al. Room-temperature synthesis of core-shell structured magnetic covalent organic frameworks for efficient enrichment of peptides and simultaneous exclusion of proteins[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(26): 3 649-3 652.
- [16] YAN Zi-jun, HE Man, CHEN Bei-bei, et al. Magnetic covalent triazine framework for rapid extraction of phthalate esters in plastic packaging materials followed by gas chromatography-flame ionization detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1 525: 32-41.
- [17] VANESA R, SORAIA P S F, LAURA R L, et al. Recyclable magnetic covalent organic framework for the extraction of marine biotoxins[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(13): 6 072-6 079.
- [18] LI Yang, YANG Cheng-xiong, YAN Xiu-ping. Controllable preparation of core-shell magnetic covalent-organic framework nanospheres for efficient adsorption and removal of bisphenols in aqueous solution[J]. *Chem Commun*, 2017, 53(16): 2 511-2 514.
- [19] ZHANG Wen-fen, CHEN Lan, ZHANG Hui-min, et al. Facile preparation of dual-shell novel Covalent-Organic Framework functionalized magnetic nanospheres and used for the simultaneous determination of fourteen trace Heterocyclic aromatic amines in nonsmokers and smokers of cigarettes with different tar yields based on UPLC-MS/MS [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(13): 3 733-3 743.
- [20] GAO Chao-hong, LIN Guo, LEI Zhi-xian, et al. Facile synthesis of core-shell structured magnetic covalent organic framework composite nanospheres for selective enrichment of peptides with simultaneous exclusion of proteins[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5(36): 7 496-7 503.
- [21] WANG Qin-zhi, LI Rui, ZHAO Yi-jian, et al. Surface morphology-controllable magnetic covalent organic frameworks: A novel electrocatalyst for simultaneously high-performance detection of p-nitrophenol and o-nitrophenol[J]. *Talanta*, 2020, 219: 121255.
- [22] ZHANG Wang, LIANG Fei, LI Cun, et al. Microwave-enhanced synthesis of magnetic porous covalent triazine-based framework composites for fast separation of organic dye from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 984-990.
- [23] MA Jin-qing, REN Ji-Yun, WANG Lei-lei, et al. Covalent triazine-based frameworks/iron oxide for highly sensitive magnetic solid-phase extraction of phenolic pollutants in water samples [J]. *Journal of Separation Science*, 2018, 41(19): 3 724-3 732.
- [24] 马甜甜, 庞月红, 钱海龙, 等. 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TpBD}$ 复合材料用于磁固相萃取食品中的赭曲霉毒素 A[J]. *分析科学学报*, 2020, 36(2): 195-199. MA Tian-tian, PANG Yue-hong, QIAN Hai-long, et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TpBD}$ composite materials for magnetic solid phase extraction of ochratoxin A in food samples[J]. *Journal of Analytical Science*, 2020, 36(2): 195-199.
- [25] WANG Rong, CHEN Zi-lin. A covalent organic framework-based magnetic sorbent for solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, and its hyphenation to HPLC for quantitation[J]. *Microchim Acta*, 2017, 184(10): 3 867-3 874.
- [26] 王延萍. 功能化磁性共价有机框架材料的制备及其应用[D]. 西安: 西北大学, 2019: 11-46. WANG Yan-ping. The synthesis and applications of functionalized magnetic covalent organic frameworks[D]. Xi'an: Northwest University, 2019: 11-46.
- [27] CHEN Yu-ling, CHEN Zi-lin. COF-1-modified magnetic nanoparticles for highly selective and efficient solid-phase microextraction of paclitaxel[J]. *Talanta*, 2017, 165: 188-193.
- [28] 王玉丹, 秦家安, 付延伟, 等. 磁固相萃取在农药残留分析中的应用[J]. *药物分析杂志*, 2020, 40(8): 1 335-1 348. WANG Yu-dan, QIN Jia-an, FU Yan-wei, et al. Research progress on the application of magnetic solid phase extraction for analysis of pesticide residue [J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2020, 40(8): 1 335-1 348.
- [29] 廖颖敏, 黄晓佳, 王卓卓, 等. 基于碳基磁性材料的磁固相萃取技术在食品分析应用中的研究进展[J]. *色谱*, 2021, 39(4): 368-375. LIAO Ying-min, HUANG Xiao-jia, WANG Zhuo-zhuo, et al. Research progress in the application of magnetic solid phase extraction based on carbon based magnetic materials in food anal-

- ysis[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(4): 368-375.
- [30] MARYAM H, MARYAM R, ALIREZA A. Magnetic nanoparticle based solid-phase extraction of heavy metal ions: A review on recent advances[J]. Microchimica Acta, 2018, 185(3): 160.
- [31] 牛琳, 吴爱明, 王珺瑜, 等. 磁性共价有机框架的制备方法研究[J]. 环境科学研究, 2020, 33(9): 2 118-2 128.
- NIU Lin, WU Ai-ming, WANG Jun-yu, et al. Advances in preparation methods of magnetic covalent organic frameworks [J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(9): 2 118-2 128.
- [32] LI Guo-liang, AYING W, LIU Jiang-hua, et al. Facile extraction and determination of organophosphorus pesticides in vegetables via magnetic functionalized covalent organic framework nanocomposites[J]. Food Chemistry, 2021, 337: 127974.
- [33] LU Jun-yu, WANG Rui, LUAN Jing-yi, et al. A functionalized magnetic covalent organic framework for sensitive determination of trace neonicotinoid residues in vegetable samples[J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1 618: 460898.
- [34] LI Shu-ming, LIANG Qian, SHADI A H A, et al. Simultaneous determination of five benzimidazoles in agricultural foods by core-shell magnetic covalent organic framework nanoparticle-based solid-phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography[J]. Food Analytical Methods, 2020, 13(5): 1 111-1 118.
- [35] GUAN Shu-ping, WU Hao, YANG Liu, et al. Use of a magnetic covalent organic framework material with a large specific surface area as an effective adsorbent for the extraction and determination of six fluoroquinolone antibiotics by HPLC in milk sample[J]. Journal of Separation Science, 2020, 43(19): 3 775-3 784.
- [36] LIU Ji-chao, LI Guo-liang, WU Di, et al. Fabrication of a functionalized magnetic covalent organic framework composite as an efficient adsorbent for sulfonamides extraction from food samples[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(36): 15 549-15 558.
- [37] LIU Ji-chao, LI Guo-liang, WU Di, et al. Facile preparation of magnetic covalent organic framework-metal organic framework composite materials as effective adsorbents for the extraction and determination of sedatives by high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry in meat samples[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2020, 34(10): e8742.
- [38] LI Ning, WU Di, LIU Ji-chao, et al. Magnetic covalent organic frameworks based on magnetic solid phase extraction for determination of six steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals in food samples[J]. Microchemical Journal, 2018, 143: 350-358.
- [39] ZHANG Ming-yue, LI Jing, ZHANG Chao, et al. In-situ synthesis of fluorinated magnetic covalent organic frameworks for fluorinated magnetic solid-phase extraction of ultratrace perfluorinated compounds from milk [J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1 615: 460773.
- [40] LIANG Rui-yu, HU Yu-ling, LI Gong-ke. Photochemical synthesis of magnetic covalent organic framework/carbon nanotube composite and its enrichment of heterocyclic aromatic amines in food samples [J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1 618: 460867.
- [41] LU Yu-jie, WANG Bai-chun, WANG Chen-lu, et al. A covalent organic framework-derived hydrophilic magnetic graphene composite as a unique platform for detection of phthalate esters from packaged milk samples[J]. Chromatographia, 2019, 82(7): 1 089-1 099.
- [42] 邓泽慧. 新型材料固相萃取分离检测食品中的极性有机污染物[D]. 泰安: 山东农业大学, 2019: 35-40.
- DENG Ze-hui. Novel materials coupled with solid phase extraction technique for separation and detection of polar organic pollutants in food samples [D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2019: 35-40.
- [43] 杨清华, 李跑, 杜国荣, 等. 食品中多农药残留分析研究进展[J]. 农产品加工, 2020(1): 68-72.
- YANG Qing-hua, LI Pao, DU Guo-rong, et al. Research progress in analysis of multi-pesticide residues in food[J]. Farm Products Processing, 2020(1): 68-72.
- [44] 黄亚娟. 食品安全分析中常用的样品前处理技术[J]. 轻工科技, 2019, 35(8): 31-33.
- HUANG Ya-juan. Common sample pretreatment techniques in food safety analysis[J]. Light Industry Science and Technology, 2019, 35(8): 31-33.
- [45] 肖妙, 张彩云, 李玉卡, 等. 畜产品中持久性有机污染物危害及检测[J]. 今日畜牧兽医, 2019, 35(10): 1-2.
- XIAO Miao, ZHANG Cai-yun, LI Yu-ka, et al. Hazards and detection of persistent organic pollutants in animal products[J]. Today Animal Husbandry and Veterinary Medicine, 2019, 35(10): 1-2.
- [46] 陈鑫兰, 项林敏, 李娜, 等. 食品接触材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量测定与微波条件下的迁移研究[J]. 农产品加工, 2019(23): 56-59, 63.
- CHEN Xin-lan, XIANG Lin-min, LI Na, et al. Detection of phthalate acid esters content in food contact materials and study on migration of microwave conditions[J]. Farm Products Processing, 2019(23): 56-59, 63.
- [47] 赵浩暖, 任圆圆, 朱树华. SERS技术在食品有毒物质检测中的应用[J]. 包装工程, 2020, 41(21): 22-30.
- ZHAO Hao-nuan, REN Yuan-yuan, ZHU Shu-hua. Application of SERS technology in detection of food toxicant[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(21): 22-30.