

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2025.80589

基于中空结构材料的分子印迹技术 在食品安全检测中的研究进展

乔雪勇¹ 赵晓磊¹ 孙国冉¹ 何金兴¹ 欧永玲²

(1. 齐鲁工业大学(山东省科学院)食品科学与工程学部, 山东 济南 250000;

2. 青岛市华测检测技术有限公司, 山东 青岛 266000)

摘要:食品安全是全球公共卫生领域的核心问题,直接关系到人类健康、社会稳定和经济发展。发展可靠、灵敏、高效的检测技术,对食品中有害物监控和保障消费者的健康具有重要的现实意义。近年来,中空型分子印迹材料结合了中空材料优异的吸附性能和分子印迹技术对目标物的高选择性,作为新型吸附材料可用于样品前处理和检测方法的构建中,引起研究者的广泛关注。文章针对中空材料的制备,中空型分子印迹聚合物的制备方法,以及对食品中抗生素残留、农药残留、真菌毒素及其他危害物中的应用实例进行了阐述,并对中空印迹材料建立食品安全检测方法的未来研究方向与发展前景进行了展望。

关键词:中空结构材料;分子印迹技术;食品安全检测;危害物

Research progress of molecular imprinting technique based on hollow structural materials in food safety detection

QIAO Xueyong¹ ZHAO Xiaolei¹ SUN Guoran¹ HE Jinxing¹ OU Yongling²

(1. Department of Food Science and Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan, Shandong 250000, China; 2. Centre Testing International (Qingdao) Co., Ltd., Qingdao, Shandong 266000, China)

Abstract: Food safety is the core issue in the field of global public health, which is directly related to human health, social stability, and economic development. The development of reliable, sensitive, and efficient detection technology has far-reaching significance for monitoring harmful substances in food and protecting consumer health. In recent years, combining the excellent adsorption performance of hollow materials and the high selectivity of molecular imprinting technique to targets, hollow molecularly imprinted materials have attracted widespread attention of researchers, which can be used as new adsorption materials for sample pretreatment and construction of detection methods. This article reviews the preparation methods for hollow materials and the synthesis approaches for hollow molecularly imprinted polymers and discusses the application of such new materials in detection of antibiotic residues, pesticide residues, mycotoxins, and other harmful substances in food. It also provides an outlook on future research and development prospect for establishment of food safety detection methods using the hollow imprinted polymers.

Keywords: hollow structural materials; molecular imprinting technique; food safety detection; harmful substance

随着全球化进程的加快和食品供应链的日益复杂, 热点问题,消费者对食品中有害物的危害性越来越重视。食品安全问题已经成为公众关注的最具有挑战性的社会 食品安全检测技术是衡量一个国家食品安全水平的最直

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(编号:32102061);山东省自然科学基金项目青年基金(编号:ZR2021QC078)

通信作者:赵晓磊(1989—),女,齐鲁工业大学(山东省科学院)讲师,博士。E-mail:zhaoxiaolei@qilu.edu.cn

收稿日期:2025-05-26 **改回日期:**2025-07-18

引用格式:乔雪勇,赵晓磊,孙国冉,等. 基于中空结构材料的分子印迹技术在食品安全检测中的研究进展[J]. 食品与机械, 2025, 41(10): 194-202.

Citation: QIAO Xueyong, ZHAO Xiaolei, SUN Guoran, et al. Research progress of molecular imprinting technique based on hollow structural materials in food safety detection[J]. Food & Machinery, 2025, 41(10): 194-202.

接标准之一。目前中国食品安全检测方法存在精准度不高、快速检测技术少等瓶颈,高效、灵敏的食品安全检测手段具有重要的意义^[1-2]。

以抗原—抗体特异性结合为理论基础的分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs),在制备过程中可以形成与目标物互补的印迹空腔,实现特异性结合^[3],且化学稳定性强、可重复利用性高和成本低,已被广泛应用于食品中小分子污染物的检测。而传统实心结构的MIPs因内部识别位点包埋过深,传质速率较慢,达到吸附平衡时间较长(多为4~6 h)且吸附量有限^[4]。而由内部空腔和外部壳层组成的中空结构材料,因密度低、比表面积大、传质速率快,已被成功应用于光催化、药物递送、生物成像和传感等领域^[5]。

结合分子印迹聚合物的高选择性和中空结构的快速传质速率和高吸附量,中空型分子印迹新材料在缩短检测时间、提高吸附性能、开发高效检测方法上展示出很大的优势^[6-7]。基于此,文章拟从中空结构材料的制备方法,中空型分子印迹聚合物的制备方法,以及在食品中危害物检测中的应用实例进行阐述,以期构建新型食品安全检测方法的发展提供参考。

1 中空结构聚合物的制备方法

为了在介孔结构的构建过程中获得中空型结构,研究工作者已经开发了多种制备方式,以期实现内部空心内核和外部壳层的有效结合。截至目前,常用的方法主要包括硬模板法、软模板法和自模板法。目前已报道的中空结构材料的制备方法与特性见表1。

表1 中空结构材料的制备方法特性

Table 1 Preparation methods and characteristics of hollow structural materials

核心模板	壳层组成	模板去除方式	粒径	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	参考文献
碳球	Ga ₂ O ₃	硬模板法:700℃高温热解	70~140 nm	/	[8]
ZnO纳米棒	Co@C纳米棒	硬模板法:800℃高温热解	28.90 nm	279.93	[9]
荷花花粉	MnO ₂ 、MnO ₃ 、LaCoO ₃	硬模板法:900℃高温热解	10~30 nm	48.65~115.60	[10]
聚苯乙烯微球	SiO ₂ 微球	硬模板法:四氢呋喃溶液刻蚀	396 nm	673	[11]
聚苯乙烯微球	SiO ₂ 微球	硬模板法:500℃高温热解	50 nm	1 180	[12]
磁性纳米粒子	SiO ₂ 微球	硬模板法:酸化乙醇溶液刻蚀	122~362 nm	833~1 055	[13]
脱脂棉	CaO和Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	硬模板法:920℃高温热解	0.5~5.0 μm	/	[14]
囊泡	SiO ₂ 微球	软模板法:550℃高温热解	45~85 nm	133.52	[15]
囊泡	氧化硅陶瓷空心微球	软模板法:50℃温控反应	0.1~3.0 μm	/	[16]
ZIF-67	SiO ₂ 微球	软模板法:磷酸盐缓冲液洗脱	7.576 nm	754.8	[17]
硫酸锌	ZIF-8	软模板法:水解反应	0.5~1.0 μm	1 469	[18]
甲壳素纳米晶稳定乳液	聚丙烯酯微球	软模板法:蒸发溶剂	2~3 μm	/	[19]
十二烷基苯磺酸钠和聚乙烯吡咯烷酮	碳酸锆球	软模板法:350℃高温热解	2 μm	20.79	[20]
镍基前驱体	C@Ni/NiO	自模板法:450℃高温热解	2~4 μm	18.26	[21]
NiCoFe-PBA	NiCoFe-PBA/MOF	自模板法:Kirkendall效应	100 nm	165.85	[22]
Mn-PBA	MnO ₂ 纳米酶	自模板法:原位氧化策略	/	234.3	[23]
Mn-PBA	MnO ₂ 纳米颗粒	自模板法:自氧化还原反应	/	514.0	[24]
非晶态TiO ₂	/	自模板法:Ostwald熟化	1.0~1.8 μm	/	[25]
聚苯乙烯微球	/	自模板法:无水乙醇稀释剂稀释	106~207 nm	/	[26]
非晶态COF	/	无/自模板法:Ostwald熟化	120~680 nm	543	[27]

1.1 硬模板法

硬模板法是最常用的制备方法,因制备流程简单,粒径和空腔大小可控等优势,受到广泛认可。其先以聚苯乙烯微球(polystyrene, PS)、二氧化硅微球(SiO₂)或金属有机框架材料(metal-organic framework, MOFs)等刚性模板为核心,在其表面制备聚合物后,通过高温煅烧、强酸/强碱化学蚀刻的方式去除核心得到中空结构。但是由于

处理过程中条件严苛,易造成聚合物结构的破坏,对聚合物的结构和性能影响较大。

Ohnishi等^[28]以600 nm的PS微球作为模板,通过沉淀法在其表面均匀涂覆氢氧化钴后于400℃煅烧,去除PS微球的同时将氢氧化钴转化为Co₃O₄,获得Co₃O₄空心球;将涂覆材料替换为氢氧化铁,500℃煅烧可同样得到Fe₂O₃空心球,为不同组成中空材料的制备提供了新思路。

但是在该研究中,PS 微球的大尺寸使得得到的中空材料难以实现精准的孔隙结构调控,影响检测效率。为了验证小尺寸 PS 微球在制备上的可行性,Deepika 等^[29]则通过乳液聚合法制备粒径为 200~250 nm 的 PS 微球,再以正硅酸乙酯为前驱体,采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为黏结剂,通过 Stöber 法在 PS 微球表面制备 SiO₂ 层,获得 PS@SiO₂ 复合微球,高温煅烧去除 PS 获得中空 SiO₂ 材料。由图 1 可知,其中空结构明显、模板去除完全且形貌规整,为小尺寸中空纳米材料的制备提供了新的思路。

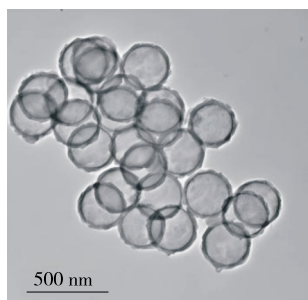


图 1 中空 SiO₂ 材料的 TEM 图^[29]

Figure 1 TEM image of hollow SiO₂ material

尽管高温煅烧法操作简单,但是过程中需要消耗大量能源维持高温,而且核心无法回收,造成严重的资源浪费,因此经济、绿色、环保的合成方法也是目前的研究热点。Vu 等^[11]以苯乙烯为原料,*N*-叔丁基-*N*(2-甲基-1-苯丙基)-*O*-(1-苯乙基)羟胺为引发剂,120 °C 下反应 2.5 h,经二氯甲烷溶解、冷甲醇析出后真空干燥获得线性 PS 聚合物,再将其溶于四氢呋喃溶液中,通过注射器滴加或注入至 50 °C 水中,剧烈搅拌反应 5 min 制得 PS 微球。再用 Stöber 法获得 PS@SiO₂ 复合材料。研究中采用四氢呋喃溶液作为刻蚀剂,去除 PS 核心的同时可实现线性 PS 聚合物回收(回收率可达 80%),用于 PS 微球的再制备,这种方式极大地提高了 PS 的利用率,很大程度节约材料。

1.2 软模板法

软模板法在制备过程中,常以液体或气体作为核心,如液滴、气泡、胶束或囊泡,之后在外层通过界面反应或自组装作用,诱导聚合物壳层的制备。因此,在去除核心时,仅需温和的条件(如溶剂蒸发),去除方法简单高效且不会改变外部壳层的性质。

李晓芳等^[30]以果糖作为碳前驱体,油酸钠和乙二醇一嵌聚丙二醇一嵌聚乙二醇为软模板,加入半胱氨酸作为氮硫共掺杂剂,通过水热反应成功制备氮硫共掺杂中空纳米碳材料(NSHC)。该研究发现,反应时间对产物结构具有一定的调控作用(如图 2 所示):反应 6 h 时产物为开口中空球状颗粒(650~750 nm),8 h 时转变为单分散开口瓶状结构(700~850 nm),10 h 时则形成实心类花生

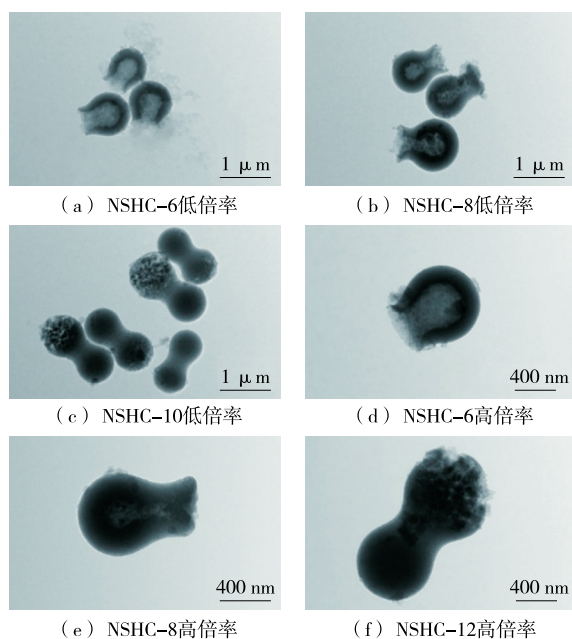


图 2 不同反应时间(6,8,10 h)下 NSHC 的 TEM 图^[30]

Figure 2 TEM images of NSHC with different reaction time (6, 8, and 10 h)

状结构,可根据应用需求优化反应时间。此外,该材料表现出优异的电化学性能,在 10 A/g 电流下循环 1 000 次(0~1 V)后电容保持率仍达 90%,有望用于电化学检测领域。

蔡明智^[31]提出了皮克林乳液法新方式:以氧化石墨烯水溶液作为水相,橄榄油作为油相,高速乳化形成 W/O 体系,再经石油醚洗涤去除油相后真空干燥,制得石墨烯空心球(HGOSs)。研究显示,乳化搅拌速度和时间会影响 HGOSs 的粒径:当搅拌速度由 600 r/min 增加至 900 r/min 时,HGOSs 粒径由 40~50 μm 减小至 22~41 μm;而随着乳化时间的增加(20~60 min),粒径呈变小趋势(由 20~30 μm 减小至 10~20 μm),因此可以通过调控这两个参数实现不同粒径的可控制备,这也体现了模板法在工艺参数设置方面的灵活性。

现有研究表明,相较于硬模板法,软模板法操作更简单、结构易调控,但是形成的中空层结构不显著,形貌规整性较差,且对制备工艺条件(温度、浓度、时间等)要求严格,因此进一步开发新模板、优化模板去除方式,提升材料的均匀性和空心结构规整性是需要解决的问题之一。

1.3 自模板法

基于软、硬模板法在构建中空结构时所存在的缺陷,国内外开始采用自模板法构建中空结构材料,该方法不需要特定的模板去除过程,模板也往往来源于原料自身成分、前驱体或反应中间产物,因此步骤更加简单、成本更低、均匀性更高,空心结构更完整^[32]。

王航宇等^[33]基于普鲁士蓝类似物(PBAs)的三维开放框架和丰富活性位点,创新性地开发了一种绿色高效的自模板策略。试验过程中,首先制备NiCo棱柱作为前驱体,将其加入亚铁氰化钾水溶液中后,前驱体中的Ni²⁺和Co²⁺可与[Fe(CN)₆]⁴⁻发生配位反应,在外层形成NiCo-PBA薄层,可有效屏蔽[Fe(CN)₆]⁴⁻与Ni²⁺和Co²⁺之间继续反应,最终形成NiCo-PBA中空泡结构(NiCo-PBA HNB)。同样以PBAs作为模板,Pi等^[22]提出了一种制备中空纳米立方体结构(NiCoFe-PBA/MOF-2 HNCs)的新策略。首先通过简单的共沉淀法合成了初始的NiCoFe-PBA纳米立方体作为模板,随后加入2,5-二羟基对苯二甲酸作为有机配体,通过水热法在模板表面生成MOF层。过程中由于Kirkendall效应,模板内部结构逐渐被消耗形成空隙。形成的中空多孔结构因具有丰富的可氧化还原位点,有利于电解质的渗透,可以缩短离子与电子的传输距离,提升材料的电化学性能。

2 中空型分子印迹新材料的制备

中空型分子印迹聚合物(HMIPs)的制备,以中空结构的基体材料作为核心,利用表面印迹技术通过不同的合成方法获得分子印迹层,最终形成类似核-壳结构的中空型仿生识别材料。与传统的“核-壳”型印迹材料相比,在吸附性能上有着无可比拟的优势,如快速的传质速率和更高的负载容量。在分子印迹壳层的制备流程上,一般需要以下步骤:①模板分子与功能单体通过共价或非共价键作用形成复合物;②功能单体与交联剂共聚,形成三维立体网络结构的聚合物;③洗脱模板分子,即在聚合物中留下与模板分子的形状、大小、构象及化学官能团完全匹配的识别“空腔”^[34]。

本体聚合、沉淀聚合、乳液聚合等合成方法是制备MIPs的常用方法。其中,本体聚合是目前开发最早、应用最广泛的方法,其操作简单,制备成本低,但是该方法得到的MIPs通常为固体状态,研磨过程可能会破坏识别位点,并存在粒径不均匀的情况。相比之下,沉淀聚合制备过程中,溶剂使用量较大(>95%),因此可直接获得球形悬浮聚合物,无需研磨过程,该方法对溶剂的种类和浓度要求较高;乳液聚合的反应体系通常由水相、油相和乳化剂组成,也可用于制备粒径均匀的纳米级MIPs,但该方法对反应条件敏感,必须优化乳化剂的类型与浓度。对于分子印迹聚合物的制备,已有研究者对当前的研究概况进行了详尽的梳理和探讨,为实际研究中依据目标需求选择适宜的制备方式提供了参考^[35]。

3 中空型分子印迹新材料在食品安全检测中的应用

3.1 抗生素残留检测

抗生素具有治病、防病、促进动物生长和提高饲料转

化率的作用,在畜产养殖业中被广泛使用,但是抗生素滥用问题已成为全球公共危机^[36]。除了考虑食品基质的复杂性,抗生素在食品中的痕量残留也要求检测方法的高准确度和灵敏性。

Wang等^[37]采用绿色水相合成策略,以SiO₂为牺牲模板,5 nm的Fe₃O₄纳米粒子为磁核,利用表面印迹技术制备四环素分子印迹壳层,再通过Na₂CO₃溶液刻蚀除去SiO₂核心后,得到芝麻球状空心磁性分子印迹材料(HD-MMIPs)。该材料由于Fe₃O₄纳米粒子的引入呈现优异的磁响应性。将HD-MMIPs作为基质分散固相萃取吸附剂,仅需借助磁铁即可在数秒内完成固-液分离,将前处理流程简化为提取-洗脱两步,减少了试剂的使用,极大缩短了前处理时间。在实际应用中与高效液相色谱仪联用,最低检出限(limit of detection, LOD)低至0.83 ng/mL,线性范围为1.0~200.0 ng/mL,回收率高达94.8%~98.5%,且该材料可重复吸附-解吸过程至少10次,表现出优异的稳定性,为牛奶中四环素类抗生素检测提供了经济、灵敏、准确的新方式。

虽然仪器分析方法准确度高,但是操作复杂、成本高、前处理时间长。而利用中空材料快速传质优势,将其作为识别元件与传感器相结合构建快速检测体系可有效解决这些问题。薛淑雅^[38]提出了一种典型的电化学传感构建策略:首先将加有钴盐、镍盐和CTAB的水溶液与2-甲基咪唑的水溶液搅拌反应,合成NiCo-ZIF材料;经单宁酸刻蚀和高温热解后,获得中空结构的NiCo-ZIF材料(NiCo@HNC);以聚多巴胺(polydopamine, PDA)为功能单体,利用电聚合方法在NiCo@HNC表面制备多菌灵分子印迹层,将待测样品滴涂在NiCo@HNC修饰的电极表面,构建电化学传感检测方法(图3)。研究中发现,PDA自身存在一个稳定的氧化峰,可作为内参比信号,显著提升检测准确度。该方法的线性范围为0.3~10.0 μmol/L, LOD为0.1 nmol/L,在西红柿和橘子样品中的加标回收率为97.8%~102.6%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)低于4%。Cheng等^[39]也采取类似的策略,设计基于壳聚糖衍生碳材料修饰的空心球形结构羟基化聚(3,4-丙烯二氧噻吩)复合材料,建立了氯霉素电化学传感检测方法。研究中也证实了中空材料的加入不仅提高了电子转移效率,也明显增加了活性中心位点,检测时间仅需10 min。该方法线性范围为1×10⁻⁴~125 μmol/L, LOD为6.6 pmol/L。这种基于中空材料的电化学传感策略,可突破传统仪器分析的局限性,在食品现场检测、污染物快速筛查等领域展示出显著的应用潜力。

3.2 农药残留检测

农药在农作物的种植过程中,发挥了重要的作用。但在使用过程中,部分农户由于缺乏专业知识,存在农药选用不当或使用过量的问题。在发展中国家,每年约

GB 2763—2019中规定的胡萝卜和苹果中毒死蜱的最大残留限量(1 mg/kg),线性范围为0.2~10.0 $\mu\text{mol/L}$,回收率为93%~98%。该方法通过引入光控分子识别机制,能于可见光照射下实现目标物检测,避免了传统紫外光响应的局限性,为食品中危害物残留快速检测领域开辟了一种新策略。

3.3 真菌毒素检测

真菌毒素是一类由产毒丝状真菌在食品中生长繁殖过程中产生的次生有毒代谢产物,可对人体或动物的肾脏、肝脏等器官构成严重的威胁^[43]。目前全球已知的真菌毒素超过300种,在中国出口食品不合格项中,真菌毒素超标仍是违规的重要原因之一。这类污染物的化学性质比较稳定,在食品的加工、贮藏等过程难以去除,因此需要建立准确高效的检测方法满足食品安全监控的需求。

Wang等^[44]开发了一种埃洛石纳米管中空分子印迹聚合物(HNTs-HMIPs)作为固相萃取柱填料,结合高效液相色谱法,建立了玉米赤霉烯酮的新型分析方法。天然硅铝酸盐埃洛石纳米管因储量丰富,成本低廉的特性,降低了检测成本。为避免因模板分子未洗脱干净导致假阳性,合成分子印迹层时选用香豆素-3-羧酸和十五烷作为双假模板,通过氢键与功能单体相结合。研究表明,该方法在燕麦和小麦中线性范围为4.17~200.00, 1.80~200.00 $\mu\text{g/kg}$, LOD分别为1.67, 0.50 $\mu\text{g/kg}$ 。

针对食品污染物多目标物检测的需求, Yang等^[45]以中空结构的微孔有机网络(HMON)材料为核心基体,分别以黄曲霉毒素 B_1 和杂色曲霉毒素作为模板,以甲基丙烯酸为功能单体,通过沉淀聚合法合成对两种毒素均能特异识别的中空印迹材料(HMON@MIPs)。以其作为固相萃取柱填料联用HPLC,实现了两种毒素的精准检测:线性范围均为50~2 000 ng/L,黄曲霉毒素的LOD为4.4 ng/L,杂色曲霉毒素的LOD为6.7 ng/L,样品加标回收率为81.2%~95.1%。该研究验证了该方法的通用性,通过改变模板分子可制备不同/多种目标物印迹材料的制备,符合未来多目标物检测的发展趋势。

3.4 其他污染物的检测

除了上述有害物质外,食品添加剂、非法添加物、药物残留、包装材料迁移物,以及加工过程危害物等其他污染物,对人体健康的影响也需要引起高度重视。

氯丙嗪作为一种治疗精神疾病的药物,长期使用会引起视力模糊、性功能障碍、运动功能障碍等副作用^[46]。Zhou等^[47]以氮掺杂空心介孔碳球(N-HCS)为核心,氯丙嗪为模板分子,采用多巴胺和3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)作为双功能单体,通过原位聚合法成功制备了空心分子印迹材料(N-HCS@MIP),随后将其作为识别元件涂布在玻碳电极上,构建用于氯丙嗪的高灵敏度检测的电化学

传感体系。研究发现,PDA和PEDOT之间协同形成的供体—受体电子系统不仅为电子的快速转移提供了稳定的通道,还为氯丙嗪的高选择性富集提供了丰富的结合位点。该检测方法线性范围为 5×10^{-4} ~85 $\mu\text{mol/L}$, LOD为0.18 nmol/L,回收率为85%~116%, RSD<8.5%,该方法以灵敏度高、线性范围宽和稳定性高的优势,为氯丙嗪的快速检测提供了新思路。

甲硫咪唑作为治疗人或动物甲状腺功能亢进症状的常用药物,过量使用可引起肾炎、过敏和肝硬化等副作用^[48]。针对食品基质中该药物快速筛查的需求, Zhao等^[49]制备了甲硫咪唑的中空 SiO_2 分子印迹材料(H-MIPs),作为石英晶体微量天平的识别元件,建立了适用于牛肉、牛奶和猪肉样品中的甲硫咪唑快速检测方法(图5)。与传统的实心分子印迹材料相比, H-MIPs凭借独特的中空结构,将吸附平衡时间减少50%,仅需30 min即可完成对目标物的富集,所开发的检测方法线性范围为5~70 $\mu\text{g/L}$, LOD低至3 $\mu\text{g/L}$,更突破性地将前处理流程简化为仅需提取一步,且整个分析过程仅需8 min即可完成,完全满足现场检测的需求。

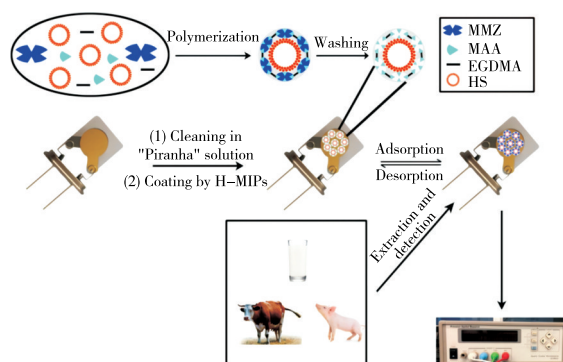
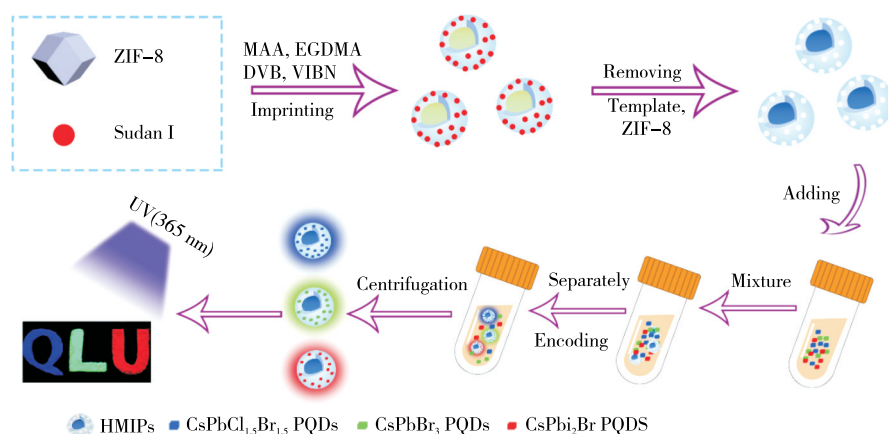


图5 H-MIPs和QCM传感器的制备流程和检测过程^[49]

Figure 5 Preparation and detection process of H-MIPs and QCM sensor

作为一种新型的快速检测技术,即时检测(point-of-care testing, POCT)可在采样现场进行实时分析,并利用便携式分析仪器快速得到检验结果,操作更简单、分析时间更短。尤其近几年智能手机的普及,结合智能手机和光学传感器的POCT平台,为快速检测方法的构建提出了更优化的方案^[50]。Zhao等^[51]将中空印迹材料和荧光编码技术相结合,建立了适用于食品中非法添加物苏丹红I的POCT即时检测平台(图6)。研究中,除了传统的荧光分光光度计检测法,创新性地提出智能化检测方式:将反应后的溶液置于365 nm激发光的暗箱中,利用手机的颜色提取软件捕获不同溶液的RGB值,利用G/R值与苏丹红I质量浓度(0~200 $\mu\text{g/L}$)之间的线性关系,可实现对目

图 6 HMIPs-CsPbX₃ 荧光编码微球的制备流程^[51]Figure 6 Preparation process of HMIPs-CsPbX₃ fluorescence encoding microspheres

标物的定量检测。该研究突破了传统检测设备便携化的瓶颈,其可视化检测的特性也为食品中非法添加物的现场快速筛查提供了有效、可行的方案。

4 展望

根据目前的研究,依托于中空结构材料在吸附性能上的优势,中空型分子印迹新材料在结构、制备方法和应用上都得到了快速的发展。基于此所建立的检测方法不仅具有良好的检测性能,更展示出更短检测时间、更简单前处理流程等优势,为食品安全检测方法的开发提供了新的方向。尽管已经取得了很大的进展,但未来仍需要在以下几个方面继续进行研究。① 从中空结构材料的制备上,开发绿色、环保的蚀刻工艺,降低有机溶剂的使用和严苛条件对材料性能的影响是目前需要解决的问题之一;② 在应用领域上,虽然已被广泛应用于食品中抗生素、农药、真菌毒素的检测,但是对食品中残留/存在的其他一些化学性危害物的研究较少,如重金属离子残留、食源性致病菌等,限制了其应用范围;③ 从检测方法的开发上,中空型分子印迹材料不仅可以作为吸附剂用于样品前处理过程,也可作为识别元件建立传感检测方法,例如电化学传感、荧光传感等。但是在应用于传感体系时,信号输出也多依赖于荧光分光光度计,限制了在即时检测中的应用。因此可结合智能手机设计智能辅助的快速检测方式,拓宽应用范围。

参考文献

- [1] TANG S S, LI R L, HUANG S T, et al. Sensitive and selective simultaneous detection of ampicillin and chloramphenicol in foods with a SERS-activated molecularly imprinted capillary sensor[J]. Food Chemistry, 2025, 486: 144618.
- [2] WANG X Y, ZHENG W L, LIU J Y, et al. A novel molecularly imprinted technology-based approach for cholic acid detection

in complex matrices[J]. Microchemical Journal, 2025, 214: 114031.

- [3] JIA H Q, XIONG S Q, YU X P, et al. Rapid detection of aspartame in beverages using a molecularly imprinted polymer-based fluorescence sensor[J]. Food Research International, 2025, 218: 116944.
- [4] CHEN Y, QIAO X Y, SUN G R, et al. A ratiometric fluorescent sensor for the detection of norfloxacin in foods based on ZIF-8 core-shell-structured molecularly imprinted encoded microspheres[J]. Polymers, 2024, 16(23): 3351.
- [5] LIU X L, VERMA G, CHEN Z S, et al. Metal-organic framework nanocrystal-derived hollow porous materials: synthetic strategies and emerging applications[J]. The Innovation, 2022, 3(5): 100281.
- [6] HUA Y B, KUMAR V, KIM K H. Recent progress on hollow porous molecular imprinted polymers as sorbents of environmental samples[J]. Microchemical Journal, 2021, 171: 106848.
- [7] BHOGAL S, KAUR K, MOHIUDDIN I, et al. Hollow porous molecularly imprinted polymers as emerging adsorbents[J]. Environmental Pollution, 2021, 288: 117775.
- [8] YANG J Z, KANG T X, HAN P P, et al. Enhanced photocatalytic performance of Ga₂O₃ hollow spheres prepared by hard template technique[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2024, 178: 108466.
- [9] ZHANG L Y, LI S X, JIANG X Z, et al. Template-sacrificing synthesis of hollow Co@C nanorods for excellent microwave absorption[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 699: 134610.
- [10] 任雪宁, 王焕新, 杨晓艳, 等. 以荷花花粉为模板合成分级多孔金属氧化物中空微球[J]. 河南化工, 2022, 39(3): 15-20.
- REN X N, WANG H X, YANG X Y, et al. Synthesis of hierarchical porous metal oxides hollow microspheres using lotus pollen as template[J]. Henan Chemical Industry, 2022, 39

- (3): 15-20.
- [11] VU K B, PHUNG T K, TRAN T T T, et al. Polystyrene nanoparticles prepared by nanoprecipitation: a recyclable template for fabricating hollow silica[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 97: 307-315.
 - [12] KHOEINI M, NAJAFI A, RASTEGAR H, et al. Improvement of hollow mesoporous silica nanoparticles synthesis by hard-templating method via CTAB surfactant[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(10): 12 700-12 707.
 - [13] SAPUTRA O A, WIBOWO F R, LESTARI W W. High storage capacity of curcumin loaded onto hollow mesoporous silica nanoparticles prepared via improved hard-templating method optimized by Taguchi DoE[J]. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 2022, 33: 101070.
 - [14] CHI C Y, LI Y J, ZHANG W, et al. Synthesis of a hollow microtubular Ca/Al sorbent with high CO₂ uptake by hard templating[J]. *Applied Energy*, 2019, 251: 113382.
 - [15] RAJPUT S M, KUDDUSHI M, SHAH A, et al. Functionalized surfactant based catanionic vesicles as the soft template for the synthesis of hollow silica nanospheres as new age drug carrier [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2020, 20: 100596.
 - [16] 牟善浩, 宋涛, 李杨, 等. 水相体系软模板法一步合成氧化硅陶瓷空心微球[J]. *现代技术陶瓷*, 2023, 44(4): 327-333.
MOU S H, SONG T, LI Y, et al. Hollow silicon oxide ceramic microspheres were synthesized by soft template method in aqueous phase sustem[J]. *Advanced Ceramics*, 2023, 44(4): 327-333.
 - [17] DU Y J, ZHAO L X, GENG Z X, et al. Construction of catalase@hollow silica nanosphere: catalase with immobilized but not rigid state for improving catalytic performances[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 263: 130381.
 - [18] FENG Y X, DU Y J, KUANG G L, et al. Hierarchical micro- and mesoporous ZIF-8 with core-shell superstructures using colloidal metal sulfates as soft templates for enzyme immobilization[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 610: 709-718.
 - [19] YU S M, PENG G N, JIAO J L, et al. Chitin nanocrystals-stabilized emulsion as template for fabricating injectable suspension containing polylactide hollow microspheres[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 337: 122176.
 - [20] LI B B, DONG X F, LI Y, et al. Synthesis and characterization of hollow strontium carbonate pompons by composite soft template method[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2023, 38(6): 1 434-1 439.
 - [21] SAKTHIVEL R, HE J H, CHUNG R J. Self-templating hydrothermal synthesis of carbon-confined double-shelled Ni/ NiO hollow microspheres for diphenylamine detection in fruit samples[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127378.
 - [22] PI Y C, LIN H, MENG Z Y, et al. Self-template synthesis of PBA/MOF hollow nanocubes for aqueous battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 155618.
 - [23] LI S W, CHEN Z H, YANG F, et al. Self-template sacrifice and in situ oxidation of a constructed hollow MnO₂ nanozymes for smartphone-assisted colorimetric detection of liver function biomarkers[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2023, 1278: 341744.
 - [24] LING J Z, GAO A M, HUANG Y L, et al. Self-templated and triethanolamine-induced hollow MnO₂ nanoboxes with abundant active Mn³⁺ and oxygen vacancies for high-performance Na-ion pseudocapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139661.
 - [25] CHEN Z Y, REN X C, YANG L H, et al. Self-templating synthesis and photocatalytic activity of hollow TiO₂ microspheres prepared by the sol - gel+solvothermal method [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 619: 156731.
 - [26] LI X F, WU M, XIANG X C, et al. A self-templating dilution strategy for preparation of hollow concave polystyrene nanoparticles in a styrene/ethanol-water ternary system[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 637: 128253.
 - [27] ZHENG Z Q, YANG Y H, CHEN D, et al. Engineering hollow covalent organic framework particle through self - templated crystallization[J]. *Journal of Polymer Science*, 2024, 62(8): 1 698-1 705.
 - [28] OHNISHI M, KOZUKA Y, YE Q L, et al. Phase selective preparations and surface modifications of spherical hollow nanomagnets[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(31): 3 215-3 220.
 - [29] DEEPIKA D, JAGADEESHBABU P P E. Sacrificial polystyrene template assisted synthesis of tunable pore size hollow core-shell silica nanoparticles (HCSNs) for drug delivery application[C]// 1st International Conference on Advances in Mechanical Engineering and Nanotechnology (ICAMEN 2019). Jaipur: AIP Publishing, 2019: 030016.
 - [30] 李晓芳, 陈晨, 陈卓, 等. 氮硫共掺杂中空纳米炭瓶的可控合成[J]. *电池*, 2024, 54(4): 461-466.
LI X F, CHEN C, CHEN Z, et al. Controllable synthesis of nitrogen and sulfur co-doped hollow carbon nanobottles[J]. *Battery Bimonthly*, 2024, 54(4): 461-466.
 - [31] 蔡明智. 石墨烯空心微球的制备及其吸附性能研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2024: 18-42.
CAI M Z. Preparation and adsorption properties of graphene hollow microspheres[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2024: 18-42.
 - [32] 林晓航. 有机无机杂化聚合物中空结构材料的制备与性能研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2024: 13-14.
LIN X H. Preparation and performance research of organic-inorganic hybrid polymer hollow structural materials[D]. Guiyang: Guizhou University, 2024: 13-14.

- [33] 王航宇, 杜以法, 郭霞, 等. NiCo 普鲁士蓝类似物中空纳米泡的制备及其 Cs^+ 吸附性能研究[J]. 无机盐工业, 2024, 56(10): 55-63.
- WANG H Y, DU Y F, GUO X, et al. Study on preparation of NiCo Prussian blue analogue hollow nanobubbles and their Cs^+ adsorption properties[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(10): 55-63.
- [34] 韩颜蓉, 陈彦荣, 王晨宇, 等. 分子印迹电化学传感器在兽药残留检测中的应用进展[J]. 食品与机械, 2025, 41(7): 207-218.
- HAN Y R, CHEN Y R, WANG C Y, et al. Progress in the application of molecularly imprinted electrochemical sensors in the detection of veterinary drug residues[J]. Food & Machinery, 2025, 41(7): 207-218.
- [35] GENG L J, WANG H F, LI Z T, et al. Research progress on molecularly imprinted polymers (MIPs)-based sensors for the detection of organophosphorus pesticides[J]. Food Chemistry, 2025, 490: 145137.
- [36] 成波, 李冲, 孟现录. 鼠李糖乳杆菌 CQFP202412 对抗生素损伤小鼠的大脑、肠道和运动机能的保护作用[J]. 食品与机械, 2025, 41(7): 158-167.
- CHENG B, LI C, MENG X L. Protective effects of *Lactobacillus rhamnosus* CQFP202412 on the brain, intestines, and motor functions of antibiotic-damaged mice[J]. Food & Machinery, 2025, 41(7): 158-167.
- [37] WANG Y, XU Y, GAO R X, et al. Strategic design and fabrication of lightweight sesame ball-like hollow double-layer hybrid magnetic molecularly imprinted nanomaterials for the highly specific separation and recovery of tetracycline from milk[J]. Green Chemistry, 2022, 24(20): 8 036-8 045.
- [38] 薛淑雅. 双金属 MOF 衍生碳构筑分子印迹电化学传感器用于农药残留的检测研究[D]. 南昌: 江西科技师范大学, 2024: 50-65.
- XUE S Y. Construction of bimetallic MOF-derived carbon molecular-imprinted electrochemical sensor for the detection of pesticide residues[D]. Nanchang: Jiangxi Science and Technology Normal University, 2024: 50-65.
- [39] CHENG Q, XUE C, ABDIRYIM T, et al. Molecular imprinting electrochemical sensor based on hollow spherical PProDOT-2 CH_2OH and chitosan-derived carbon materials for highly sensitive detection of chloramphenicol[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 478: 135615.
- [40] 罗飞, 贾红梅. 农药残留检测技术在食品质量检验中的应用研究[J]. 现代食品, 2025, 31(8): 205-207.
- LUO F, JIA H M. Research on the application of pesticide residue detection technology in food quality inspection[J]. Modern Food, 2025, 31(8): 205-207.
- [41] 杨俊宇. 磁性纳米粒子的化学发光免疫探针的制备及其对啉虫脒的检测[D]. 合肥: 合肥学院, 2023: 32-50.
- YANG J Y. Preparation of chemiluminescence immunoprobe for magnetic nanoparticles and its detection of acetamidiprid[D]. Hefei: Hefei University, 2023: 32-50.
- [42] CHEN M J, YANG H L, SI Y M, et al. A hollow visible-light-responsive surface molecularly imprinted polymer for the detection of chlorpyrifos in vegetables and fruits[J]. Food Chemistry, 2021, 355: 129656.
- [43] PANDEY A K, SAMOTA M K, KUMAR A, et al. Fungal mycotoxins in food commodities: present status and future concerns[J]. Frontiers in Sustainable Food Systems, 2023, 7: 1162595.
- [44] WANG H G, HE J, SONG L X, et al. Etching of halloysite nanotubes hollow imprinted materials as adsorbent for extracting of zearalenone from grain samples[J]. Microchemical Journal, 2020, 157: 104953.
- [45] YANG L, WANG J, LI C Y, et al. Hollow-structured molecularly imprinted polymers enabled specific enrichment and highly sensitive determination of aflatoxin B1 and sterigmatocystin against complex sample matrix[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 451: 131127.
- [46] YUAN J X, WANG S L, CHEN L, et al. A novel ratiometric electrochemical sensor based on bifunctional copper-coordinated polydopamine molecular imprinting for the detection of chlorpromazine[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2025, 440: 137910.
- [47] ZHOU Y Q, LIU J C, ABDUREXIT A, et al. Molecularly imprinted electrochemical sensor based on nitrogen-doped hollow mesoporous carbon spheres with PEDOT for selective and ultrasensitive detection of chlorpromazine[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2025, 287: 117708.
- [48] QIAN L T, SRIDHAR D, SHI T, et al. Sensitive electrochemical detection of methimazole based on a unique copper and exfoliated graphene oxide nanocomposite[J]. Chemosphere, 2024, 365: 143343.
- [49] ZHAO X L, HE Y, WANG Y N, et al. Hollow molecularly imprinted polymer based quartz crystal microbalance sensor for rapid detection of methimazole in food samples[J]. Food Chemistry, 2020, 309: 125787.
- [50] LIU J J, GENG Z X, FAN Z Y, et al. Point-of-care testing based on smartphone: the current state-of-the-art (2017—2018) [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2019, 132: 17-37.
- [51] ZHAO X L, CHEN Y, YU L, et al. A facile, fast and intelligent fluorescent sensing strategy for Sudan I detection based on perovskite quantum dots encoded hollow imprinting microspheres[J]. Microchemical Journal, 2025, 209: 112800.