

# 磁性固相萃取技术在食品安全检测中的应用进展

王 青<sup>1,2</sup>, 徐美蓉<sup>1,2</sup>, 黄 铮<sup>1,2</sup>, 寇向龙<sup>1,2</sup>, 李晓蓉<sup>1,2</sup>, 李 婷<sup>1,2</sup>

(1. 甘肃省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 甘肃 兰州 730070; 2. 甘肃省农业科学院畜草与绿色农业研究所, 甘肃 兰州 730070)

**摘要:** 综述了近 5 a 来磁性固相萃取技术(MSPE)在食品中添加剂、农药残留、兽药残留、重金属残留以及其他有毒有害物质检测中的应用进展, 并对其发展趋势进行了展望。

**关键词:** 磁性固相萃取; 食品安全; 检测; 应用

**中图分类号:** S132

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1001-1463(2018)08-0017-04

**doi:** 10.3969/j.issn.1001-1463.2018.08.007

近年来, 食品安全问题不断发生, 如“镉大米”、“脚臭盐”、“开心果霉菌超标”等事件, 严重危害人类健康, 使食品安全问题受到社会广泛关注。因此, 快速、准确的分析检测食品中有毒有害物质具有重要意义。

在食品分析过程中, 样品前处理的步骤往往耗时繁琐、易引起误差, 直接影响分析效率和准确性。为实现准确的定性定量分析, 需采用合适的样品前处理技术对目标待测物进行分离富集, 降低基质干扰。固相萃取技术具有良好的回收率和重现性, 是食品安全检测中最常用的样品前处

理技术。但传统的固相萃取技术需要萃取柱, 且有机试剂使用量较大, 长时间的萃取易发生萃取柱堵塞。为克服这些问题, 一些新型的固相萃取技术发展起来, 如固相微萃取技术、基质固相分散萃取技术、分子印迹固相萃取技术、免疫亲和固相萃取技术以及磁性固相萃取技术等。其中, 磁性固相萃取技术作为一种操作简便、绿色经济、高效快速的前处理技术被应用于越来越多的领域。我们综述了近 5 年来磁性固相萃取技术在食品安全检测中的应用进展, 以期为食品安全检测前处理提供一定参考。

**收稿日期:** 2018-06-20

**作者简介:** 王 青(1988—), 女, 甘肃兰州人, 研究实习员, 硕士, 主要从事农兽药残留检测研究工作。联系电话: (0)13909428129。Email: wqing8129@163.com。

**通信作者:** 徐美蓉(1978—), 女, 甘肃临夏人, 实验师, 硕士, 主要从事农产品品质及农兽药残留检测研究工作。联系电话: (0931)7616610。Email: xumeirong@gsagr.ac.cn。

(CK)、金丰宝三星、金果 1 号、金秋绿宝品种间差异达极显著水平( $P < 0.01$ )。

### 3 小结

试验结果表明, 6 个引进的无壳葫芦品种在民勤县海拔 1 378 m 的地区, 于 2017 年 5 月 5 日播种, 均能正常开花结实。秋绿宝、金丰 806、三宜无壳(CK)成熟期 105 d, 成熟相对稍早。金丰宝三星成熟期 107 d, 成熟相对较迟。大漠乌金、金丰 806、三宜无壳(CK)籽粒产量较高, 其中大漠乌金最高, 为 2 029.17 kg/hm<sup>2</sup>, 比对照品种三宜无壳增产 437.50 kg/hm<sup>2</sup>, 增产率 27.49%; 其次是金丰 806, 为 2 000.00 kg/hm<sup>2</sup>, 比对照品种三宜无壳增产 408.33 kg/hm<sup>2</sup>, 增产率 25.65%。综合分析, 这两个品种生长势强、适应性好, 具有较高的推广价值, 可作为种植无壳葫芦的首选品种在民勤

县示范种植。金秋绿宝籽粒产量最低, 建议进一步试验观察。

### 参考文献:

- [1] 曹 斌, 高国强, 王利文. 南瓜子仁与无壳瓜子营养成分对比分析[J]. 饮料工业, 2010, 13(1): 16-19.
- [2] 民勤县统计局, 国家统计局民勤调查队. 其它农作物播种面积和主要产品产量[G]. 民勤: 民勤县 2016 年国民经济和社会发展统计资料汇编, 2015: 123-124.
- [3] 王首大, 荆孝华. 用地乐胺防除籽瓜和无壳葫芦田杂草[J]. 甘肃农业科技, 1993(4): 48.
- [4] 白立华, 杜瑞霞, 韩开明, 等. 籽用葫芦主要性状及产量比较试验内[J]. 蒙古农业科技, 2012(10): 29-30.
- [5] 孟延发. 无壳葫芦籽芽丙氨酸解氨酶的纯化及其基本性质[J]. 兰州大学学报, 1991, 27(2): 134-139.

(本文责编: 杨 杰)

## 1 磁性固相萃取技术

磁性固相萃取技术(magnetic solid phase extraction, MSPE)是以磁性纳米粒子及其表面功能化的新型纳米材料作为吸附基质的一种固相萃取技术。与传统固相萃取技术不同的是 MSPE 将磁性吸附剂直接分散于样品溶液或悬浮液中与待测体系充分接触,并借助外加磁场实现目标物与样品基质的分离,然后选用合适的溶剂洗脱目标物,再进行后续的分析检测。

MSPE 的核心是具有较大比表面积、较好生物相容性、容易达到磁性分离的磁性纳米粒子(magnetic nanoparticles, MNPs),通常由铁矿物和磁性铁氧化物组成,如磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子<sup>[1]</sup>。目前,制备磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的常用方法有化学共沉淀法、水热法和溶剂热法。由于磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子具有超顺磁性,极易发生团聚,并且对目标物缺少选择性,故其吸附性能受到一定限制。对磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子进行表面功能化修饰,或采用一定的包埋技术制得磁性纳米复合材料可有效避免上述问题发生。常用的磁性纳米复合材料有无机物包覆型 MNPs、有机高分子包覆型 MNPs、有机高分子嫁接型 MNPs、有机小分子嫁接型 MNPs、碳纳米材料负载型 MNPs、氧化物包覆型 MNPs 以及离子液体嫁接型 MNPs 等。磁性纳米复合材料不仅能反复使用,而且能避免传统固相萃取小柱易堵塞等问题,使得 MSPE 具有简单快速、绿色安全、高效经济等优点。目前,MSPE 已广泛应用于食品、环境和生物样品检测的前处理中,是一种极具潜力的样品前处理技术。

## 2 磁性固相萃取技术在食品安全检测中的应用

### 2.1 食品中添加剂的检测

食品添加剂,是为改善食品品质、色、香、味以及食品保鲜、防腐和加工工艺的需要而添加到食品中的人工合成或者天然物质<sup>[2]</sup>。食品添加剂包括抗结剂、抗氧化剂、膨松剂、护色剂、酶制剂、甜味剂、防腐剂、增稠剂、着色剂、酸度调节剂、消泡剂等,在食品工业中发挥着重要作用。然而,超范围、超量的使用食品添加剂会造成一定的食品安全隐患,危害人体健康。

王露等<sup>[3]</sup>采用自制的磁性石墨烯( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -G)萃取葡萄酒中的罗丹明 B,经丙酮洗脱后用高效液相色谱进行测定,其检出限(LOD)为  $0.08 \mu\text{g/L}$ ,相对标准偏差(RSD)为  $1.6\% \sim 4.0\%$ 。李海芳等<sup>[4]</sup>

先采用水热法合成磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子,然后通过化学键合的方法制得单壁碳纳米管包覆的四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ )磁性复合纳米粒子作为 MSPE 的吸附剂,联合高效液相色谱对牛奶中的香兰素和乙基香兰素进行富集检测,两者的 LOD 达  $10 \mu\text{g/L}$ ,回收率大于  $92\%$ 。

### 2.2 食品中农药残留的检测

农药主要用于农作物种植过程中杂草、病虫害的防治。农药残留是指农业生产中施用农药后,在农产品内部或表面残留的农药及其代谢物和降解物。通常使用的农药是由几种混合物及其制剂组成,农药残留的安全问题已引起社会广泛关注。另外,浓缩、干燥、油脂提炼等食品加工过程会导致农药残留水平升高<sup>[5]</sup>。因此农药残留问题是危害食品安全、人类健康的重要因素之一。

朱建国等<sup>[6]</sup>采用溶剂热法一步合成制备出具有大比表面积和丰富官能团的石墨烯基铁氧化物磁性材料(G- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),并结合气相色谱-串联质谱建立了花生中百菌清等 9 种农药残留的检测方法,其 LOD 为  $0.07 \sim 1.85 \mu\text{g/kg}$ ,回收率为  $81.9\% \sim 119.3\%$ ,RSD 为  $2.1\% \sim 6.6\%$ ,该方法可满足花生等高油脂复杂基质中多种农药残留同步检测的需求。张咏等<sup>[7]</sup>利用共聚技术制备了甲基丙烯酸改性的磁性纳米复合粒子( $\text{Fe}_3\text{O}_4@MAED$ )并作为吸附剂,联合高效液相色谱测定果汁中的 4 种苯甲酰胺类杀虫剂,LOD 为  $0.29 \sim 0.30 \mu\text{g/kg}$ ,回收率为  $78.8\% \sim 118.0\%$ 。黄倩等<sup>[8]</sup>通过乳液聚合反应制备了苯乙烯与甲基丙烯酸共聚物改性的磁性微球 [ $\text{Fe}_3\text{O}_4@P(\text{St-co-MAA})$ ],并将其作为吸附剂建立了 MSPE-气相色谱法联用体系,分析了番茄汁、草莓汁中的 5 种有机磷农药,LOD 为  $0.013 \sim 0.305 \mu\text{g/L}$ ,回收率为  $85.4\% \sim 118.9\%$ ,RSD 为  $3.1\% \sim 8.8\%$ 。

### 2.3 食品中兽药残留的检测

兽药残留是指给动物使用药物后,蓄积或贮存在体内的药物自身及代谢产物和药物杂质。随着畜牧业和兽药科技的发展,兽药在降低食品动物发病率和死亡率、促进生长以及改善肉品品质等方面效果显著。但养殖过程中违禁、过度使用兽药,经食物链进入人体后,容易产生蓄积毒性,严重威胁着人体健康。

刘艳丽等<sup>[9]</sup>建立了一种灵敏的分析牛奶中 5 种禁用喹诺酮类药物的方法。以磁性还原氧化石

墨烯( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{RGO}$ )作为吸附剂,利用高效液相色谱测定,在最优条件下,LOD为1.0~4.0 ng/L,回收率为86.5%~104.1%,RSD小于5.0%。徐潇颖等<sup>[10]</sup>以自制的磁性多壁碳纳米管为吸附剂,联合高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中的44种兽药残留,回收率为78.0%~105.1%,LOD为0.2~2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,RSD为1.2%~8.9%。董婵婵等<sup>[11]</sup>采用磁性石墨烯纳米复合材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{G}$ )萃取禽肉中9种非甾体抗炎剂残留,经超高效液相色谱检测后,其LOD为0.2~8.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,定量限(LOQ)为0.5~25.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,回收率为83.3%~104.5%,RSD为1.2%~6.8%。

#### 2.4 食品中重金属残留的检测

重金属是指密度大于4.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ 的金属,常见的有砷、汞、铅、镉、铬、银、镍、铜、金等45种。重金属广泛存在于食品及食品加工过程中,大多数重金属对人体具有毒害作用,长期摄入重金属含量较高的食品可导致人体呼吸系统、消化系统和神经系统的疾病发生<sup>[19]</sup>。

鞠双桥<sup>[12]</sup>以 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子为磁芯,在其表面用油酸进行修饰作为MSPE的吸附剂,萃取辣木中的镉、铅和钴,在优化的条件下,镉、铅、钴的LOD分别为0.09、0.26、0.54  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,RSD均低于4.3%。

#### 2.5 食品中其他有毒有害物质的检测

MSPE对食品中苯并芘、邻苯二甲酸酯类化合物、激素等有毒有害物质的检测也有广泛的应用。胡争艳等<sup>[13]</sup>建立磁性多壁碳纳米管固相萃取结合超高效液相色谱-串联质谱检测婴幼儿配方奶粉中14种性激素残留,LOD为0.02~0.05  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,RSD为3.5%~7.2%。赵琴等<sup>[14]</sup>采用简单的混合研磨方法制备磁性腐殖酸(MHAs)复合材料,并将其作为MSPE的萃取剂用于快速分离和富集食用油脂中的苯并芘,LOD为0.04 ng/g。刘柱等<sup>[15]</sup>以磁性修饰多壁碳纳米管作为磁性固相萃取剂富集分离了牛奶中7种性激素和13种孕激素残留,结果表明净化效果良好。周阿蒙等<sup>[16]</sup>对白酒中的6种邻苯二甲酸酯类化合物残留经聚苯乙烯纳米磁性高分子材料富集分离后,用高效液相色谱法进行检测。

### 3 展望

磁性固相萃取技术(MSPE)的诸多优点使其在食品、环境和生物医药领域得到了广泛应用。但由于磁性固相萃取技术(MSPE)起步较晚、发展时

间较短,磁性纳米复合材料制备过程较为繁琐,吸附萃取的选择性、重现性还有待提高;影响磁性固相萃取技术(MSPE)效果的因素较多,应用其处理样品时往往需要经过繁琐的条件优化过程。因此,发展高选择性的新型吸附剂,实现高通量和自动化的在线萃取技术已成为磁性固相萃取技术(MSPE)研究的重要课题。

#### 参考文献:

- [1] AGUILAR-ARTEAGA K, RODRIGUEZ J A, BARRA-DO E. Magnetic solids in analytical chemistry: a review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 674: 157-165.
- [2] 王静,孙宝国. 食品添加剂与食品安全[J]. *科学通报*, 2013, 58(26): 2619-2625.
- [3] 王露,徐瑞,王芹,等. 磁性固相萃取-高效液相色谱法测定葡萄酒中罗丹明B的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2018, 54(4): 403-407.
- [4] 李海芳,杨红云,张英,等. 四氧化三铁/单壁碳纳米管磁性复合纳米粒子分散固相微萃取-高效液相色谱法测定牛奶中的香精添加剂[J]. *色谱*, 2014, 32(4): 413-418.
- [5] 李云成,孟凡冰,陈卫军,等. 加工过程对食品中农药残留的影响[J]. *食品科学*, 2012, 33(5): 315-322.
- [6] 朱建国,李培武,张文,等. 磁固相萃取/气相色谱-串联质谱法测定花生中多种农药残留[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(9): 1087-1093.
- [7] 张咏,陈蕾,黄晓佳,等. 磁分散固相微萃取-高效液相色谱联用测定水样和果汁中苯甲酰胺类杀虫剂[J]. *分析化学*, 2015, 43(9): 1335-1341.
- [8] 黄倩,何蔓,陈贝贝,等. 磁固相萃取-气相色谱-火焰光度检测联用测定果汁中的有机磷农药[J]. *色谱*, 2014, 32(10): 1131-1137.
- [9] 刘艳丽,吴昊,杜晓慧,等. 磁分散固相萃取-高效液相色谱法测定牛奶中5种禁用喹诺酮类药物[J]. *分析科学学报*, 2018, 34(2): 196-200.
- [10] 徐潇颖,罗金文,陈万勤,等. 磁性多壁碳纳米管固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中多组分兽药残留[J]. *分析测试学报*, 2017, 36(1): 61-66.
- [11] 董婵婵,胡艳云,吕亚宁,等. 磁性石墨烯分散微固相萃取-液相色谱-四极杆串联质谱法测定畜禽肉中9种非甾体抗炎剂[J]. *色谱*, 2016, 34(9): 850-859.
- [12] 鞠双桥. 磁性固相萃取在分析重金属中的应用与研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2016.
- [13] 胡争艳,王天娇,王立媛,等. 磁性多壁碳纳米管分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测婴幼儿配方奶粉中14种性激素残留[J]. *中国卫生*

# 赤霉素浸根对温室当归苗出苗及生长进程的影响

张立军<sup>1,2,3</sup>, 蔡子平<sup>1,2,3</sup>, 张廷红<sup>1,2,3</sup>, 米永伟<sup>1,2,3</sup>, 王国祥<sup>1,2,3</sup>

(1.甘肃省农业科学院中药材研究所, 甘肃 兰州 730070; 2.甘肃省中药材种质改良与质量控制工程实验室, 甘肃 兰州 730070; 3.甘肃省名贵中药材驯化与种苗繁育工程中心, 甘肃 兰州 730070)

**摘要:** 以当归苗为材料, 设计单因素试验, 研究了赤霉素浸根对温室当归苗出苗及生长进程的影响。结果表明, 赤霉素能有效打破温室当归苗的休眠, 并显著促进其出苗进程, 对其生长进程有一定影响。当用 80 mg/L 赤霉素浸根时, 纯土苗和基质苗的出苗率分别达到 58.79% 和 43.76%, 当归产量分别达到 4 267.65 kg/hm<sup>2</sup> 和 4 116.60 kg/hm<sup>2</sup>。

**关键词:** 赤霉素; 当归苗; 出苗动态; 形态指标; 产量

**中图分类号:** S567.23 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1463(2018)08-0020-05

**doi:** 10.3969/j.issn.1001-1463.2018.08.008

## Effects of Gibberellin Root-soaking on Emergence and Growth Progress of Greenhouse-cultivated *Angelica* Seedlings

ZHANG Lijun<sup>1,2,3</sup>, CAI Ziping<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Tinghong<sup>1,2,3</sup>, MI Yongwei<sup>1,2,3</sup>, WANG Guoxiang<sup>1,2,3</sup>

(1. Institute of Chinese Herbal Medicines, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou Gansu 730070, China; 2. Gansu Provincial Engineering Laboratory for Genetic Improvement and Quality Control of Chinese Herbal Medicine, Lanzhou Gansu 730070, China; 3. Gansu Provincial Engineering Center for Domestication and Seedling Propagation of Rare Chinese Herbal Medicine, Lanzhou Gansu 730070, China)

**Abstract:** With *Angelica* seedlings as materials, the effects of gibberellin root-soaking on the emergence and growth progress of *Angelica* seedlings were studied via single-factor test. The results indicated that gibberellin could break the dormancy of greenhouse-cultivated *Angelica* seedlings, promote its emergence significantly and have some influences on growth progress. When 80 mg/L gibberellin was used to soak root at transplanting time, the emergence rate of pure soil-cultivated seedling and matrix-cultivated seedling was 58.79% and 43.76%, respectively; the yield of *Angelica* was 4 267.65 kg/hm<sup>2</sup> and 4 116.60 kg/hm<sup>2</sup>, respectively.

**Key words:** Gibberellin; *Angelica* seedlings; Emergence dynamics; Morphology index; Yield

当归 [*Angelica sinensis* (oliv.) diels] 系伞形科当归属多年生草本植物, 以根入药, 有浓郁香气, 味甘、辛、微苦, 性温, 归肝、心、脾经; 含藁本内酯、 $\alpha$ -蒎烯等不饱和烃、醇、醚、醛、酮、

酚、酸、酯、磷脂、多糖和氨基酸等多种成分, 具有调血活血、调经止痛、润肠通便等功效, 用于血虚萎黄、眩晕心悸、月经不调、经闭痛经、虚寒腹痛、风湿痹痛、跌扑损伤、痈疽疮疡、肠

收稿日期: 2018-06-25

基金项目: 甘肃省农业科学院中药材重大科技创新专项 (2013GAAS03-02); 甘肃省农业科学院农业科技创新专项 (2017GAAS29)。

作者简介: 张立军(1968—), 男, 黑龙江伊春人, 助理农艺师, 主要从事经济作物栽培技术研究工作。联系电话: (0931)7671018。Email: zhanglijun@gsagr.ac.cn。

通信作者: 张廷红(1967—), 女, 甘肃靖远人, 副研究员, 主要从事药用植物栽培及科研管理工作。联系电话: (0931)7601645。Email: zhangtinghong@gsagr.ac.cn。

检验杂志, 2018, 28(6): 641-645; 649.

试验室, 2017, 36(8): 904-909.

[14] 赵 琴, 许 静, 胡艺凡, 等. 腐殖酸磁固相萃取与高效液相色谱-荧光检测联用测定食用油中的苯并芘[J]. 分析科学学报, 2017, 33(6): 747-751.

[16] 周阿蒙, 王哲君, 陈君良, 等. 基于聚苯乙烯纳米磁性材料的基质分散-固相萃取/液相色谱法测定白酒中的邻苯二甲酸酯[J]. 分析测试学报, 2014, 33(11): 1219-1223.

[15] 刘 柱, 金绍强, 王展华, 等. 磁性修饰多壁碳纳米管固相萃取快速测定牛奶中 20 种激素残留[J]. 分析

(本文责编: 陈 伟)