

基于固相萃取的粮油产品前处理技术研究进展

戚欣^{1,2}, 汪雪芳^{1,2}, 喻理^{1,2}, 马飞^{1,3,4}, 王秀嫔^{1,2}, 张良晓^{1,2,3,5*}, 李培武^{1,2,3,5}

- (1. 中国农业科学院油料作物研究所, 湖北 武汉, 430062;
2. 农业农村部油料及制品质量监督检验测试中心, 湖北 武汉, 430062;
3. 农业农村部油料产品质量安全风险评估实验室(武汉), 湖北 武汉, 430062;
4. 农业农村部油料作物生物学与遗传育种重点实验室, 湖北 武汉, 430062;
5. 湖北洪山实验室, 湖北 武汉, 430070)

摘要:粮油是人类生存的必需品, 提供了人体不可缺少的三大基本营养素。粮油质量安全是国家重视、消费者关心的热点问题, 检测是保证粮油产品消费安全的重要抓手。固相萃取是从粮油样品中提取待测物的重要手段, 萃取材料是决定提取分离效率的关键因素。本文主要综述了基于固相萃取的粮油产品前处理技术研究进展, 讨论了不同材料的优势及不足, 并对粮油产品检测中新型萃取材料发展趋势进行了展望。

关键词:固相萃取; 谷物; 油料; 样品前处理; 发展趋势

中图分类号: O652.6; TQ424

文献标识码: A

文章编号: 1007-9084(2022)04-0718-11

Solid phase extraction based on sample preparation for grain, oilseed and their products

QI Xin^{1,2}, WANG Xue-fang^{1,2}, YU Li^{1,2}, MA Fei^{1,3,4}, WANG Xiu-pin^{1,2}, ZHANG Liang-xiao^{1,2,3,5*}, LI Pei-wu^{1,2,3,5}

(1. *Oil Crops Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China*; 2. *Quality Inspection and Test Center for Oilseeds Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430062, China*; 3. *Laboratory of Risk Assessment for Oilseeds Products (Wuhan), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430062, China*; 4. *Key Laboratory of Biology and Genetic Improvement of Oil Crops, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430062, China*; 5. *Hubei Hongshan Laboratory, Wuhan 430070, China*)

Abstract: Grain, oilseed and their products are important for human beings, which provide the three most essential nutrients. Their quality and safety are hot issues, which draws more attentions from governments and consumers. Thus their detection methods are important to ensure the safety. Among them, solid phase extraction (SPE) is one of the most scientific method to extract targets from samples, and the extraction material is the key factor to influence the efficiency of both extraction and separation. This review summarized the research progress of SPE based pretreatment methods for grain, oilseed and their products, analyzed the advantages and disadvantages of different materials, and prospected development trends of new extraction materials in analytical methods for grain, oilseed and their products.

Key words: solid phase extraction; grain; oilseeds; pretreatment; development trends

粮油产品是人类日常饮食的必需品, 是人类摄入蛋白质、脂肪和碳水化合物等三大营养素的最重要来源。以食用植物油为例, 不仅富含必需脂肪酸, 还含有植物甾醇、脂溶性维生素、类胡萝卜素、酚类化合物等营养成分^[1-3]。粮油产品在生产、储

藏、运输及加工过程中受到多种危害因子污染^[4], 例如真菌毒素^[5-8]、农药残留^[9]、多环芳烃类^[10]、塑化剂^[5]等, 威胁消费者生命安全。因此, 开展粮油产品质量安全检测, 对评价品质优劣和保证消费安全具有重要意义。

收稿日期: 2021-07-06

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31871886); 农业农村部现代农业产业技术体系(CARS-12)

作者简介: 戚欣(1986-), 女, 硕士, 研究实习员, 主要研究方向为油料质量安全研究

* 通讯作者: 张良晓, 博士, 研究员, 主要从事油料质量安全研究, E-mail: zhanglx@caas.cn

在粮油质量安全检测技术中,色谱与色谱质谱联用技术因灵敏度高、选择性好、准确度高等优点得到广泛应用^[1]。但因目标物含量低、样品基质复杂,对样品进行净化、分离、富集等前处理十分必要。固相萃取(solid phase extraction, SPE)利用待测分析物与固相萃取填料之间分子作用力,先吸附在固定相上,而后通过淋洗将杂质冲洗下来,再通过合适的洗脱溶剂将待测物洗脱下来,从而达到净化和富集的效果。萃取材料是SPE技术的核心,是决定提取分离效率的关键因素。近年来,一些新型材料应用于粮油产品前处理。按照常用萃取剂的材料类型,本文对粮油质量安全检测中SPE技术研究进展进行综述,分析了萃取材料的优劣,以期为提高SPE技术的性能提供借鉴。

1 传统材料

目前,常见的用于SPE的材料,包括硅胶、中性氧化铝、石墨化炭黑复合材料、棉纤维等,主要通过分子作用力(极性、疏水性、离子交换),经优化淋洗液及洗脱液,去除干扰且选择性保留目标物(表1)。采用SPE技术,实现食用油中甾醇、白藜芦醇、酚类化合物和磷脂等营养成分的净化。Zhong等^[12]用商用固相萃取柱纯化,采用气相色谱串联质谱法,测定了植物油中4种甾醇和角鲨烯,样品加标回收率为91%~107%,检测限为0.3~5.87 mg/kg。Han等^[13]则使用传统棉纤维作为固相萃取柱填料,自制注射器针筒推拉的固相萃取装置,将花生油经6次推拉,正己烷洗涤、乙醇洗脱,低成本且环境友善地测定花生油中白藜芦醇,方法检出限为2.47 ng/g。Yu等^[14]采用混合模式固相弱阳离子柱富集了菜籽油中的14种酚类化合物,该方法检测限0.10~0.30 $\mu\text{g/kg}$ 。Antonelli等^[15]比较了弱阴离子交换柱和石墨化炭黑柱SPE对橄榄油中磷脂的富集效果,并用液相色谱-高分辨率质谱法进行分析,结果表明,与弱阴离子交换固相萃取柱相比,石墨化炭黑的萃取效果最好,共鉴定出82种磷脂,而前者只有32种,检测灵敏度范围在9~36 ng/g。丁磊等^[16]使用硅胶固相萃取柱净化,用高效液相色谱-串联质谱仪测定了植物油中的胆固醇,经过优化后的回收率为85.2%~92.0%,检测限为0.02 mg/kg。Dou等^[17]为鉴定调和油真伪使用中性氧化铝固相萃取小柱,对芝麻油、花生油、大豆油及菜籽油进行净化,建立了高效液相色谱-串联质谱仪测定植物油中芝麻素含量的方法,最优条件的回收率大于80%,检测限为20 ng/

mL。Gorassini等^[18]为鉴别初榨橄榄油真伪,经硅胶作固相萃取小柱,用气相色谱仪检测橄榄油中的甾醇和三萜二醇,该方法可以快速鉴定特级初榨橄榄油。

同时,基于该类材料的SPE技术,用于食用油中多环芳烃、生物毒素、农药残留等危害因子检测中样品预处理。Rascón等^[19]利用气相色谱串联质谱测定了植物油中的16种多环芳烃,使用 C_{18} 作为固相萃取填料,检测限为4~110 ng/kg,回收率为87%~104%。Eyring等^[20]开发了新型微固相萃取法测定葵花籽油中的多环芳烃,比较了弗罗里硅和 C_{18} 作为填料的萃取效果,后者的回收率53%~118%,该方法仅使用洗脱液乙腈360 μL ,且具有实验耗时短的优点。Deng等^[21]使用石墨炭黑与N-丙基乙二胺复合固相萃取柱用于同时测定花生油中黄曲霉毒素 B_1 、双酚A和4-壬基酚,回收率为87.7%~105.1%,黄曲霉毒素 B_1 、双酚A和4-壬基酚的相应定量限分别为0.2、1.0和2.0 $\mu\text{g/kg}$ 。Song等^[22]建立了 C_{18} - Al_2O_3 复合固相萃取柱净化,同时检测粮食及植物油中黄曲霉毒素和玉米赤霉烯酮等真菌毒素的超高效液相色谱-串联质谱方法,在最佳SPE条件下黄曲霉毒素和玉米赤霉烯酮毒素的平均回收率分别为68.3%~98.6%和84.5%~108.0%,检测限分别为0.03 $\mu\text{g/kg}$ 和0.3 $\mu\text{g/kg}$,方法重复性良好,且实验成本较低。Hakme等^[23]利用QuEChERS法对谷物中大于129种农药进行了提取净化,利用乙腈提取,然后由无水硫酸镁、N-丙基乙二胺、 C_{18} 和碳纤维作为分散固相萃取吸附剂净化,利用气相色谱轨道离子阱质谱仪,定量限达到0.005 mg/kg。

传统SPE材料已广泛应用于粮油质量安全检测中,其优点是材料稳定性良好,成本低,缺点是选择性差、抗基质干扰能力差、回收率较低。

2 纳米材料

2.1 碳纳米纤维

碳纳米纤维(carbon nanofiber, CNF)是纳米级的石墨状结构的吸附材料,因其沿着纤维轴的层叠六边形层的可变排列成多种形状而具有不同作用,受到越来越多的关注并得到了广泛的研究。Singh等^[24]首次在负载于活性炭上的纳米镍粒子的催化作用下,利用化学气相沉积法制备了镍纳米颗粒及活性炭与碳纳米纤维的复合物(Nickel nanoparticle-dispersed carbon nanofibers grown on activated carbon fibers, Ni-ACF/CNF),将其用作分散固相萃取吸附

剂净化样品,在高脂基质(花生、大豆、芝麻、亚麻籽)中,以 10 mg Ni-ACF/CNF 为最佳添加量,测定了 27 种农药残留,所有农药残留的回收率在 72%~117% 之间,检出限和定量值分别为 0.7~4.2 ng/g 和 2.3~13.9 ng/g。Shelepchikov 等^[25]采用含活性炭纤维和碳分子筛的双层微柱,通过固相萃取,利用气相色谱质谱联用仪检测葵花籽油中二噁英和类二噁英多氯联苯,在双层碳柱上进行固相萃取需较少的溶剂和吸附剂,能耐受脂肪,回收率在 79~119% 之间。

2.2 多壁碳纳米管

多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)是由多层石墨片卷曲而成的碳纳米管,因其具有比表面积大且化学稳定性好等优点,已广泛作为固相萃取吸附剂用于粮油质量安全检测^[26]。杨飞等^[27]采用石墨化多壁碳纳米管、强阴离子交换硅胶和 N-丙基乙二胺复合净化柱,对大豆、大米中的农药乙氧呋草黄进行分离和净化,检测限为 6.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,加标回收率为 74.1%~121%。Dong 等^[28]建立了以多壁碳纳米管为吸附剂的固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定玉米、小麦和小米中 4 种 A 型单端孢烯类化合物的方法,对不同基质中的 4 种样品均有较好的净化效果。方法的回收率为 73.4%~113.7%,检测限为 0.02~0.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。由于碳纳米管分散性较差、化学选择性较低的特点限制了其吸附效果,因此,需对其进行物理或化学改性,或与其他材料复合,增强整体的吸附效果^[29]。

2.3 石墨烯衍生物

石墨烯具有单层或多层 sp^2 杂化碳原子排列成蜂窝状,其衍生物氧化石墨烯则在二维平面两侧均存在含氧基团、环氧基团和羟基,层边缘存在羧基,使其具有更好的亲水性,但容易发生团聚,降低实验的重复性。不同相结合的石墨烯基纳米复合材料很好的解决了这个问题,避免了层间 $\pi-\pi$ 堆积,有较好的水分散性^[30]。Jafarian-asl 等^[31]合成了磁性氧化石墨烯(magnetic graphene oxide, MGO),将其用于菜籽油中 β -谷甾醇的提取,与 C_{18} 和石墨炭黑相比,该复合材料对油品中 β -谷甾醇的提取效果更好。Ji 等^[32]采用微波增强水热法制备了稳定的 Fe_3O_4 -氧化石墨烯,并以此为吸附剂,用磁性固相萃取(Magnetic solid phase extraction, MSPE)富集分离植物油中的 8 种多环芳烃。系统研究了萃取解吸因子,在最佳条件下,检测限为 0.06~0.15 ng/g。样品中 PAHs 的加标回收率为 85.6%~102.3%。Lu

等^[33]采用共沉淀法合成了氧化石墨烯- Fe_3O_4 纳米复合材料,并将其应用于超高效液相色谱-串联质谱对地沟油中提取的辣椒素、二氢辣椒素和壬酸香草基酰胺进行分析。在优化的预处理条件下,检出限为 0.15 $\mu\text{g}/\text{L}$,定量限为 0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$,大豆油的回收率为 81.2%~103.3%,菜籽油的回收率为 71.2%~84.3%。Wu 等^[34]将氧化石墨烯和羟基化的 Fe_3O_4 结合,并应用于磁性固相萃取,采用高效液相色谱法检测芝麻油中的木脂素。考察了解吸溶剂的种类、体积、解吸时间和吸附剂用量等因素对萃取效率的影响。在优化条件下,芝麻酚、芝麻素、芝麻林素的检出限分别为 0.05、0.02、0.02 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。芝麻酚、芝麻素、芝麻林素的平均加标回收率分别为 84.55%、85.47%、86.83%。

还原性氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)是 GO 经还原反应获得的性质更稳定的一种石墨烯材料,具有大量的含氧极性基团,这些极性基团通过配位键、阳离子- π 键^[35]相互作用对有机污染物的氧和氮官能团表现出最佳的吸附能力。Yu 等^[36]合成了磁性石墨烯纳米复合材料 Fe_3O_4 /还原氧化石墨烯。将该纳米复合材料作为 MSPE 吸附剂,通过高效液相色谱-荧光柱后光化学衍生法测定食用植物油中的黄曲霉毒素(图 1)。在最优条件下,得到了良好的线性关系。黄曲霉毒素 B_1 和 B_2 的检出限分别为 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$,黄曲霉毒素的加标回收率为 80.4%~106.0%,稳定性良好,相对标准偏差小于 8.1%。

碳基纳米材料作为固相萃取材料具备多种优异的吸附性能,但 rGO 等容易通过 $\pi-\pi$ 堆积和范德华力作用产生不可逆的聚集,重新堆叠成石墨,且粮油基质成分复杂,有机质也会导致其团聚,所以目前石墨烯的制备工艺正在改善,而未来最重要的发展方向是加强对磁性石墨烯的表面改性,从而可使其表面具有更丰富的吸附位点,同时也可使石墨烯表面的磁性纳米粒子的形态及分布更均匀,更有利于稳定发挥磁性石墨烯的功能^[37]。

2.4 阿仑膦酸钠介孔纳米颗粒

阿仑膦酸钠(alendronate sodium, ANDS)是一种用于骨质疏松和其他骨病的双膦酸药物。除了磷酸基团外,ANDS 的分子结构中还包含一个连接在丙基尾巴上的氨基,在非极性或低极性有机溶剂中可以通过氢键作用与极性化合物相互作用,基于这一特性,一些研究证明了这些磷酸化合物可以通过 Lewis 酸/碱相互作用在金属氧化物表面上强键合,

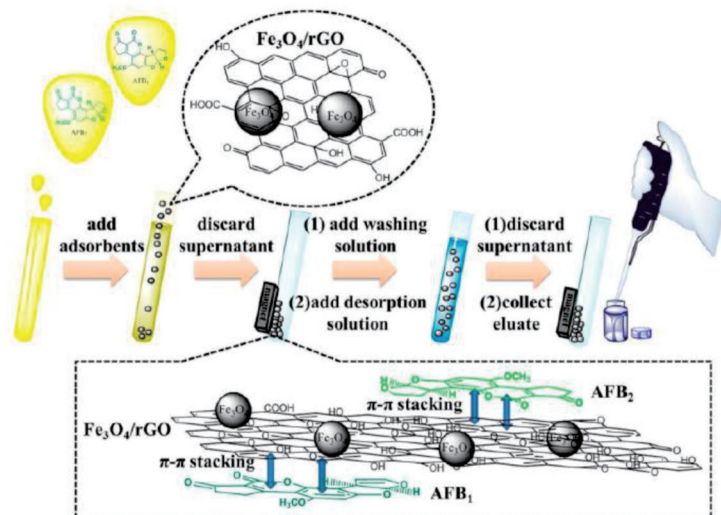
图1 磁性石墨烯纳米复合材料的MSPE原理图^[36]

Fig. 1 Schematic illustration of MSPE based on magnetic graphene nanocomposite

以此增加其稳定性和表面覆盖率。碳纳米材料的制备过程中需要消耗大量浓酸, ANDS制备过程则更温和。Zhao等^[38]制备了介孔磁性纳米颗粒 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ANDS}$ 将其作为磁性固相萃取吸附剂, 因其表面包含氨基, 通过氢键作用对花生油中的反式白藜芦醇进行纯化和富集, 前处理时间仅需要10 min, 加标回收率在78.6%~118.9%之间, 该方法的检出限为0.3 ng/g。

总之, 纳米材料的优势是比表面积大, 吸附作用力强, 缺点为选择性较差, 亲水性不足, 易于形成团聚, 尤其是碳纳米材料, 需要和其他材料结合使用。

3 高分子材料

3.1 分子印迹聚合物

分子印迹聚合物(Molecular imprinted polymer, MIP)是在结合位点及化学空间结构与某种特定化合物(模板分子)相匹配的高分子聚合物, 具有优良的特异性吸附性能^[39,40], 在粮油固相萃取前处理技术方面应用广泛^[41,42]。张冰等^[43]使用市售的PAH MIP固相萃取小柱, 建立了同时测定植物油中11种多环芳烃的高效液相色谱荧光检测方法, 11种组分加标回收率在63.5%~118.6%, 相对标准偏差1.4%~18.2%, 最低检出限为0.03~1.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为0.10~5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Liang等^[44]采用碳量子点包覆伪分子印迹聚合物毛细管整体柱结合高效液相色谱-荧光检测器测定花生样品中的黄曲霉毒素 B_1 , 该研究将内壁经硅烷化处理的玻璃毛细管中以乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂, 并加入伪模板5,7-二甲氧

基香豆素和功能单体甲基丙烯酸及碳量子点, 制备了新型分子印迹聚合物整体毛细管柱, 使用该柱不仅具有较高的回收率(79.5%~91.2%), 高灵敏度(检出限和定量限分别为0.118 ng/mL和0.393 ng/mL), 且最优条件下, 其富集系数高达71倍。Alghamdi等^[45]通过分子模拟软件SYBYL, 优化了分子能量, 建立了 α -生育酚的最小分子模型, 在此基础上利用LEAPFROG算法筛选了22个功能单体的虚拟文库, 该算法根据分子间的相互作用确定了对目标物具有天然亲合力的功能单体, 最后通过甲基丙烯酸作为功能单体, 乙二醇二甲基丙烯酸酯作为交联剂, 制备了分子印迹聚合物, 该团队^[46]继续将该聚合物运用于植物油中游离脂肪酸(棕榈酸、油酸和亚油酸)、 α -生育酚、菜油甾醇、豆甾醇和 β -谷甾醇, 在最优条件下, 加标回收率为94%~99%。

分子印迹聚合物的优点在于制备的原料易得, 且制备过程较为简单, 特异性较好, 但缺点在于分子模板难以去除, 容易产生干扰, 且亲水性较差。

3.2 金属有机框架

金属-有机框架(Metal-organic framework, MOF), 是一种新型多孔晶体材料, 其通过金属中心作为节点, 有机配体作为配位键结合而成^[47]。由于其合成简单, 比表面积大, 孔径可调等特点在固相萃取吸附剂中得到了广泛的应用^[48]。Li等^[49]构建了具有核壳结构的新型磁性微复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO}-66-\text{NH}_2@\text{MON}$ 。将 Fe_3O_4 微球的内核包覆MOFs晶体, 然后通过sonogashira偶联反应将微孔有机网格引入 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 表面, 表现出良好的磁选性能, 有效简化了前处理步骤, 结合高效液相色谱

测定了谷物中的黄曲霉毒素(B_1 、 B_2 、 G_1 和 G_2),检测限在0.15~0.87 $\mu\text{g/L}$ 。更重要的是,MON涂层显著提高了整个吸附剂的亲水性,从而提高了吸附效率,回收率为87.3%~101.8%。Mao等^[50]以UiO-66为吸附剂,采用分散固相萃取法,建立了QuEchers法测定植物油中有机磷农药残留量(图2)。UiO-66微孔可直接选择性吸附有机磷农药,排除干扰化合物。洗脱得到干净的分析物,并用气相色谱-串联质谱法进行分析。最优条件下植物油中OPP的检出限为0.16~1.56 ng/g,平均回收率为81.1%~113.5%。UiO-66可以轻易回收和重复使用至少10次,降低了分析成本。

金属有机框架的优势在于比表面积大,吸附性能良好,孔径可调节,能重复利用,缺点在于制备成本较高,选择性较差,需要和其它材料配合使用。

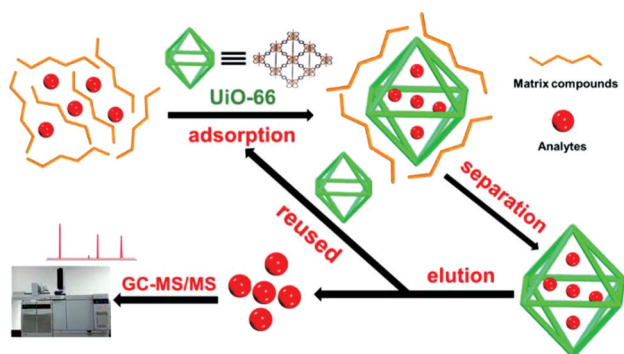


图2 MOFs-DSPE-GC-MS分析流程^[50]

Fig. 2 Analysis flow chart of MOFs-DSPE-GC-MS

4 生物材料

4.1 抗体材料

抗体是免疫亲和固相萃取技术(immuno affinity chromatography columns, IAC)的核心成分,其原理是将抗体固定在固相载体材料上,利用免疫亲和层析原理,即利用生物大分子具有对某一类生物大分子特异识别和可逆结合的特性而制成,具有较高的特异性,因此可以更好地去除基质干扰和达到满意的回收率^[51]。Ma等^[52]通过与溴化氰激活的Sephacrose 4B共价偶联高特异性辣椒素多克隆抗体获得免疫吸附剂,然后装入聚乙烯柱中,建立了免疫亲和层析-液相色谱-串联质谱联用测定植物油中辣椒素和二氢辣椒素作为废弃油脂掺假标记物的方法。最优条件下,辣椒素和二氢辣椒素的回收率在87.3%~95.2%之间,该方法具有较高的灵敏度,辣椒素的检出限和定量限分别为0.02 $\mu\text{g/kg}$ 和0.08 $\mu\text{g/kg}$,二氢辣椒素的检出限为0.03 $\mu\text{g/kg}$ 。Zhang

等^[53]使用多种毒素产生的单克隆抗体通过偶联自制了多重免疫亲和色谱柱,采用高效液相色谱-串联质谱联用方法,一次性测定黄曲霉毒素 B_1 、 B_2 、 G_1 和 G_2 、赭曲霉毒素A等7种真菌毒素,其检测限为0.04~0.4 $\mu\text{g/kg}$,花生样品、玉米样品和小麦样品的平均回收率分别为97.5%~101.7%、95.3%~98.1%和97.4%~103.3%。Yu等^[54]将 Fe_3O_4 纳米颗粒与黄曲霉毒素 B_1 抗体结合,建立了低温清除法和免疫磁性固相萃取法(Immuno magnetic solid phase extraction, IMSPE)测定植物油中的黄曲霉毒素 B_1 。先将化学共沉淀法得到的 Fe_3O_4 纳米颗粒被 NH_2 基团功能化,之后用戊二醛活化,再将抗 AFB_1 抗体接枝到颗粒表面。通过其磁性核心,抗体功能化的 Fe_3O_4 纳米颗粒可以很容易地使用永磁体从系统中分离出来,该方法有助于冻结来自油脂的基质干扰,并且IMSPE有助于预浓缩目标分析物。该方法的回收率在79.6%~117.9%之间,该方法的使用荧光检测法检出限和定量限分别为0.0048 ng/g和0.0126 ng/g。

免疫亲和柱技术基于抗体的吸附剂利用抗体-抗原相互作用对分析物的高亲和力,选择性强,可有效去除干扰。然而抗体的生产需要使用动物,昂贵且耗时,重复率低且不易储藏。计算机辅助抗原技术和纳米抗体筛选是将来发展的趋势。

4.2 适配体

适配体是单链核酸分子(DNA和RNA)形成明确的三维结构,可以与特定的靶标(从单分子到整个生物体)具有高亲和力和特异性,其主要优点是纯度高,重复性稳定,成本相对较低,靶标通用性广,化学修饰容易,稳定性高,适用性广。此外,适配体是通过数富集配体系统进化在体外选择的单链寡核苷酸,不需要使用动物^[55]。Liu等^[56]通过氨基修饰的 AFB_2 适配体通过共价键固定在溴化氰激活的琼脂糖上采用高效液相色谱-荧光法对花生中 AFB_2 进行测定。在最佳条件下,平均加标回收率为80.9%,检出限为0.025 ng/mL,并且该固相萃取小柱可以重用5次,降低了成本。

适配体(Aptamer, Apt)与其他类型的纳米材料结合作为固相萃取材料测定油脂油料中不同分析物具有广泛的应用前景。Xu等^[57]构建了金纳米粒子与核酸适配体功能化杂交亲和整体柱,并将其应用于高效液相色谱在线特异性识别玉米赤霉烯酮,该方法对玉米赤霉烯酮和黄曲霉毒素 B_1 共存物质干扰小。检测限(LOD)可达0.05 ng/mL,在玉米、小麦、水稻中回收率90.9%~95.0%,且具有可重复使

用的优点。Wang等^[58]制备了功能化适配体结合壳聚糖的磁性纳米粒子,并用其提取、净化分离,结合高效液相色谱荧光检测法,测定了玉米粉中的赭曲霉毒素A,回收率可达91.3%~99.1%。Liu等^[59]将功能化适配体修饰在磁性琼脂糖微球,用于玉米中黄曲霉毒素B₁、B₂的富集净化,回收率为94.8%~102.4%,AFB₁和AFB₂的LOD分别为0.025 ng/mL和0.010 ng/mL,该材料的优势在于磁性微球缩短了前处理时间的同时,适配体增加了特异性吸附能力。Nasirian等^[60]制备了一种适配体与荧光聚合点共轭及cDNA与银离子偶联的新型材料(Apt@polymeric dots@cDNA-AgNPs),利用分散固相萃取(Dispersed solid phase extraction, DSPE)的方法结合荧光

能量共振转移技术检测了小麦粉中的黄曲霉毒素B₁,在黄曲霉毒素B₁存在的情况下,对黄曲霉毒素B₁具有高亲和力的适体将从该新型聚合体中释放出来,导致荧光开关打开。通过不同浓度黄曲霉毒素B₁的荧光强度呈线性增长,故能保证精确定量且该方法极其灵敏,检出限可达0.3 pg/mL。

核酸适配体的优势是高亲和力和高特异性,易于编辑,且制备成本较抗体低,适用范围广;缺点在于抗干扰能力弱。设计和筛选高特异性和高亲和力的核酸适配体,与试剂盒、试纸条和微流控芯片等技术结合,实现检测技术的微型化是将来的发展趋势。

表1 基于固相萃取的粮油样品前处理技术

Table 1 Solid phase extraction based sample pretreatment methods for grain, oilseed and their products

分析物 Analyst	样品 Sample	材料 Material	提取方法 Extraction methods	检测技术 Detection methods	检测限/LOQ (ng/g or ng/mL)	回收率 Recoveries /%	Ref.
胆固醇 Cholesterol	植物油 Vegetable oil	硅胶 Silica	SPE	液质联用 LC-MS	0.02	85.2~92.0	[16]
芝麻素 Sesamin	植物油 Vegetable oil	中性氧化铝 Neutral alumina	SPE	液质联用 LC-MS	20	80.16~102.5	[17]
角鲨烯、甾醇 Squalene and phytosterols	植物油 Vegetable oil	Oasis HLB	SPE	气质联用 GC-MS	0.3~5.87	91~107	[12]
多环芳烃 Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs)	植物油 Vegetable oil	C ₁₈	SPE	气质联用 GC-MS	0.004~0.110	87~104	[19]
多环芳烃 PAHs	葵花籽油 Sunflower oil	C ₁₈	μSPE	气质联用 GC-MS	-	53~118	[20]
磷脂 Phospholipidome	橄榄油 Olive oil	石墨化炭黑 Graphitized carbon black	SPE	高分辨质谱 High resolution MS	9~36	-	[15]
黄曲霉B ₁ 、双酚A、壬基酚 Aflatoxin B ₁ (AFB ₁), Bisphenol A (BPA), 4-nonylphenol (4-NP)	花生油 Peanut oil	Carb/PSA	SPE	液质联用 LC-MS	0.2~2.0	87.7~105.1	[21]
白藜芦醇 Resveratrol	花生油 Peanut oil	棉纤维 Cotton fibers	SPE	液相色谱 HPLC	2.47	93.8~104.4	[13]
多酚化合物 phenolic compounds	菜籽油 Rapeseed oil	弱阳离子交换柱 WCX	SPE	液质联用 LC-MS	0.10~0.30	61.2~129.3	[14]
黄曲霉毒素、玉米赤霉烯酮 Aflatoxins (AFTs), Zearalenone (ZEN)	植物油 Vegetable oil	C ₁₈ -Al ₂ O ₃	SPE	液质联用 LC-MS	0.03~0.3	68.3~108.0	[22]
农药 Pesticides	谷物 cereal	VGCNFs@ACCNFs	μSPE	高分辨质谱 High resolution MS	0.005	70~120	[23]
农药 Pesticides	谷物 Grain	Ni-ACF/CNF	SPE	气相色谱 GC	0.7~4.2	72~117	[24]
二噁英类多氯联苯 Dioxin-Like Polychlorodiphenyls	葵花籽油 Sunflower oil	CNFs	SPE	气质联用 GC-MS	-	79~119	[25]

续表

分析物 Analyst	样品 Sample	材料 Material	提取方法 Extraction methods	检测技术 Detection methods	检测限/LOQ (ng/g or ng/ mL)	回收率 Recoveries /%	Ref.
农药 Pesticides	谷物 Grain	MWCNT@SAX@PSA	SPE	液质联用 LC-MS	6.0	74.1~121	[27]
A 型单端孢烯类 A trichothecenes	玉米 Maize	MWCNT	SPE	液质联用 LC-MS	0.02~0.10	73.4~113.7	[29]
甾醇 Phytosterols	植物油 Vegetable oil	MGO	MSPE	气质联用 GC-MS	—	80	[31]
多环芳烃 PAHs	植物油 Vegetable oil	GOPA@Fe ₃ O ₄	MSPE	液相色谱 HPLC	0.06~0.15	85.6 ~ 102.3	[32]
辣椒素 Capsaicin	地沟油 Gutter oil	GO@Fe ₃ O ₄	MSPE	液质联用 LC-MS	0.15	71.2~103.3	[33]
芝麻素 Sesamin	芝麻油 Sesame oil	GO@Fe ₃ O ₄	MSPE	液相色谱 HPLC	20~50	84.55~86.83	[34]
黄曲霉毒素 AFTs	植物油 Vegetable oil	rGO@Fe ₃ O ₄	MSPE	液相色谱 HPLC	0.02, 0.01	80.4 ~ 106.0	[36]
白藜芦醇 Resveratrol	花生油 Peanut oil	Fe ₃ O ₄ @ANDS	MSPE	液质联用 LC-MS	0.3	78.6 ~ 118.9	[38]
多环芳烃 PAHs	植物油 Vegetable oil	MIP	SPE	液相色谱 HPLC	0.03~1.50	63.5~118.6	[43]
黄曲霉毒素 B ₁ AFB ₁	花生油 Peanut oil	CQDs@MIPs	SPE	液相色谱 HPLC	0.118	79.5 ~ 91.2	[44]
生育酚、甾醇 Tocopherol, phytosterols	植物油 Vegetable oil	MIP	SPE	气质联用 GC-MS	—	94 ~ 99	[46]
黄曲霉毒素 AFTs	粮食 Cereal	Fe ₃ O ₄ @UiO-66-NH ₂ @MON	MSPE	液相色谱 HPLC	0.15~0.87	87.3 ~ 101.8	[49]
有机磷农药 Organophosphorus pesticides (OPPs)	植物油 Vegetable oil	UiO-66	SPE	气质联用 GC-MS	0.16~1.56	81.1 ~ 113.5	[50]
辣椒素、二氢辣椒素 Capsaicin, dihydrocapsaicin	植物油 Vegetable oil	抗体@ Fe ₃ O ₄ Antibody@Fe ₃ O ₄	IAC	液质联用 LC-MS	0.02、0.03	87.3 ~ 95.2	[52]
真菌毒素 Mycotoxins	谷物 Cereal	抗体 Antibody	IAC	液质联用 LC-MS	0.04~0.4	95.3~103.3	[53]
黄曲霉毒素 B ₁ AFB ₁	植物油 Vegetable oil	抗体@ Fe ₃ O ₄ Antibody@Fe ₃ O ₄	IMSPE	荧光光度计 Fluorescence spectro- photometer	0.0048	79.6 ~ 117.9	[54]
黄曲霉毒素 B ₂ AFB ₂	花生 Peanut	Apt	SPE	液相色谱 HPLC	0.025	80.9	[56]
玉米赤霉烯酮 ZEN	谷物 Cereal	AuNPs@Apt	SPE	液相色谱 HPLC	0.05	90.9~95.0	[57]
赭曲霉毒素 Ochratoxin (OTA)	玉米粉 Corn powder	Fe ₃ O ₄ @chitosan@Apt	MSPE	液相色谱 HPLC	—	91.3 ~ 99.1	[58]
黄曲霉毒素 AFTs	玉米 Corn	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @agarose@ap- tamer	MSPE	液相色谱 HPLC	0.025, 0.010	94.8~102.4	[59]
黄曲霉毒素 B ₁ AFB ₁	小麦粉 Wheat powder	Apt@polymeric dots and cD- NA-AgNPs	DSPE	荧光共振能量转移 Fluorescence reso- nance energy transfer	0.003	97.0~105.0	[60]

5 结论

粮油产品是人类日常饮食的必需品,粮油产品质量安全检测对提升产品品质、保证消费安全具有重要意义。SPE技术是提高检测方法的回收率、灵敏度和特异性的重要手段。萃取材料是SPE技术的核心。本文综述了基于SPE技术的粮油产品前处理技术。文献综述发现,将多种材料相互交叉结合,能取长补短,提高净化富集效果,例如适配体与磁性材料结合,既增加了材料的特异性,又减少了前处理的时间。越来越多的新型材料在粮油产品固相萃取前处理中应用,未来根据粮油产品中目标物设计特异性、稳定性、富集率高、可循环利用的新材料,对提高粮油产品营养品质和危害因子的检测能力具有重要的意义。

参考文献:

- [1] Yang R N, Zhang L X, Li P W, et al. A review of chemical composition and nutritional properties of minor vegetable oils in China[J]. Trends Food Sci Technol, 2018, 74: 26–32. DOI: 10.1016/j.tifs.2018.01.013.
- [2] Yao Y Y, Xu B J. New insights into chemical compositions and health promoting effects of edible oils from new resources [J]. Food Chem, 2021, 364: 130363. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130363.
- [3] Msanne J, Kim H, Cahoon E B. Biotechnology tools and applications for development of oilseed crops with healthy vegetable oils[J]. Biochimie, 2020, 178: 4–14. DOI: 10.1016/j.biochi.2020.09.020.
- [4] Xia Q, Du Z L, Lin D S, et al. Review on contaminants in edible oil and analytical technologies [J]. Oil Crop Sci, 2021, 6(1): 23–27. DOI: 10.1016/j.ocsci.2021.02.001.
- [5] Arroyo-Manzanares N, Campillo N, López-García I, et al. High-resolution mass spectrometry for the determination of mycotoxins in biological samples. A review [J]. Microchem J, 2021, 166: 106197. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106197.
- [6] Iqbal S Z. Mycotoxins in food, recent development in food analysis and future challenges; a review [J]. Curr Opin Food Sci, 2021, 42: 237–247. DOI: 10.1016/j.cofs.2021.07.003.
- [7] Mousavi Khaneghah A, Fakhri Y, Gahruei H H, et al. Mycotoxins in cereal-based products during 24 years (1983–2017): a global systematic review [J]. Trends Food Sci Technol, 2019, 91: 95–105. DOI: 10.1016/j.tifs.2019.06.007.
- [8] Abdolmaleki K, Khedri S, Alizadeh L, et al. The mycotoxins in edible oils: an overview of prevalence, concentration, toxicity, detection and decontamination techniques [J]. Trends Food Sci Technol, 2021, 115: 500–511. DOI: 10.1016/j.tifs.2021.06.057.
- [9] Hakme E, Lozano A, Ferrer C, et al. Analysis of pesticide residues in olive oil and other vegetable oils [J]. Trac Trends Anal Chem, 2018, 100: 167–179. DOI: 10.1016/j.trac.2017.12.016.
- [10] Sun Y Q, Wu S M, Gong G Y. Trends of research on polycyclic aromatic hydrocarbons in food: a 20-year perspective from 1997 to 2017 [J]. Trends Food Sci Technol, 2019, 83: 86–98. DOI: 10.1016/j.tifs.2018.11.015.
- [11] Casado N, Gañón J, Morante-Zarcero S, et al. New advanced materials and sorbent-based microextraction techniques as strategies in sample preparation to improve the determination of natural toxins in food samples [J]. Molecules, 2020, 25 (3): 702. DOI: 10.3390/molecules25030702.
- [12] Zhong D, Mo R, Wang R, et al. Determination of squalene and four phytosterols in vegetable oil by polymeric reversed solid phase extraction coupled with GC–MS [J]. Food Ferment Ind, 2021, 47(4): 231–236.
- [13] Han W C, Shi N, Wang X Y, et al. Application of natural cotton fibers as an extraction sorbent for the detection of trans-resveratrol in adulterated peanut oils [J]. Food Chem, 2021, 339: 127885. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127885.
- [14] Yu X, Yu L, Ma F, et al. Quantification of phenolic compounds in vegetable oils by mixed-mode solid-phase extraction isotope chemical labeling coupled with UH-PLC–MS/MS [J]. Food Chem, 2021, 334: 127572. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127572.
- [15] Antonelli M, Benedetti B, Cavaliere C, et al. Phospholipidome of extra virgin olive oil: Development of a solid phase extraction protocol followed by liquid chromatography–high resolution mass spectrometry for its software-assisted identification [J]. Food Chem, 2020, 310: 125860. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125860.
- [16] 丁磊, 胡艳云, 韩芳, 等. 固相萃取–液相色谱–串联质谱法测定动植物油脂中胆固醇 [J]. 理化检验: 化学分册, 2018, 54 (5): 596–600. DOI: 10.11973/lhjh-hx201805023.
- [17] Dou X, Zhang L, Li P, et al. Sesame oil determination by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry [J]. Oil Crop Sci, 2017, 2 (3): 181–6.
- [18] Gorassini A, Verardo G, Bortolomeazzi R. Polymeric reversed phase and small particle size silica gel solid phase extractions for rapid analysis of sterols and triterpene di-alcohols in olive oils by GC–FID [J]. Food Chem, 2019,

- 283: 177–182. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.12.120.
- [19] Rascón A J, Azzouz A, Ballesteros E. Multiresidue determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils by liquid–liquid extraction–solid–phase extraction–gas chromatography–mass spectrometry [J]. Food Control, 2018, 94: 268–275. DOI: 10.1016/j.foodcont.2018.07.015.
- [20] Eyring P, Preiswerk T, Frandsen H L, et al. Automated micro–solid–phase extraction clean–up of polycyclic aromatic hydrocarbons in food oils for analysis by gas chromatography – orbital ion trap mass spectrometry [J]. J Sep Sci, 2021, 44 (2): 600–608. DOI: 10.1002/jssc.202000720.
- [21] Deng H L, Su X G, Wang H B. Simultaneous determination of aflatoxin B₁, bisphenol A, and 4–nonylphenol in peanut oils by liquid–liquid extraction combined with solid–phase extraction and ultra–high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry [J]. Food Anal Methods, 2018, 11 (5): 1303–1311. DOI: 10.1007/s12161–017–1113–x.
- [22] Song Y, Yang L, Wu P, et al. Determination of aflatoxins and zearalenone in vegetable oil and cereal products by solid phase extraction column purification coupled with ultra–performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. CHN J Food Hyg, 2020, 32 (1): 39–44.
- [23] Hakme E, Poulsen M E. Evaluation of the automated micro–solid phase extraction clean–up system for the analysis of pesticide residues in cereals by gas chromatography–Orbitrap mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2021, 1652: 462384. DOI: 10.1016/j.chroma.2021.462384.
- [24] Singh M, Srivastava A, Sharma Y K, et al. CVD grown carbon nanofibers: an efficient DSPE sorbent for clean–up of multi–class pesticide residue in high fat and low water commodities by QuEChERS using GC–ECD [J]. Microchimica Acta, 2020, 187 (9): 1–10. DOI: 10.1007/s00604–020–04464–8.
- [25] Shelepchikov A, Turbabin K, Ovcharenko V, et al. Solid phase extraction of PCDDs/PCDFs and dioxin–like PCBs from edible oils and fats [J]. Chemosphere, 2019, 231: 20–24. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.089.
- [26] 殷萌, 胡银春, 魏延, 等. 碳纳米管复合材料在生物检测中的应用 [J]. 化工新型材料, 2019, 47(10): 38–40, 45.
- [27] 杨飞, 方智三, 刘俊, 等. 石墨化多壁碳纳米管复合净化–高效液相色谱–串联质谱法测定植物源性食品中乙氧呋草黄残留量 [J]. 理化检验: 化学分册, 2020, 56 (10): 1052–1058. DOI: 10.11973/lhjh–hx202010002.
- [28] Dong M F, Si W S, Jiang K Q, et al. Multi–walled carbon nanotubes as solid–phase extraction sorbents for simultaneous determination of type A trichothecenes in maize, wheat and rice by ultra–high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2015, 1423: 177–182. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.10.068.
- [29] 易滢佳, 王钰, 史俊, 等. 碳纳米管及其复合材料在水中有机污染物去除中的应用 [J]. 净水技术, 2021, 40(3): 23–32. DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2021.03.003.
- [30] Pena–Pereira F, Romero V, de la Calle I, et al. Graphene–based nanocomposites in analytical extraction processes [J]. Trac Trends Anal Chem, 2021, 142: 116303. DOI: 10.1016/j.trac.2021.116303.
- [31] Jafarian–Asl P, Niazmand R, Jahani M. Solid–phase extraction of phytosterols from rapeseed oil deodorizer distillates with magnetic graphene oxide nanocomposite [J]. J Exp Nanosci, 2020, 15(1): 307–21.
- [32] Ji W, Zhang M, Duan W, et al. Phytic acid–stabilized super–amphiphilic Fe₃O₄–graphene oxide for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from vegetable oils [J]. Food Chem, 2017, 235: 104–110. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.05.054.
- [33] Lu Q, Guo H, Li D, et al. Determination of capsaicinoids by magnetic solid phase extraction coupled with UPLC–MS/MS for screening of gutter oil [J]. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci, 2020, 1158: 122344. DOI: 10.1016/j.jchromb.2020.122344.
- [34] Wu L, Yu L, Ding X, et al. Magnetic solid–phase extraction based on graphene oxide for the determination of lignans in sesame oil [J]. Food Chem, 2017, 217: 320–325. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.08.109.
- [35] Zhang H X, Lyu L, Fang Q, et al. Cation– π structure inducing efficient peroxymonosulfate activation for pollutant degradation over atomically dispersed cobalt bonding graphene–like nanospheres [J]. Appl Catal B: Environ, 2021, 286: 119912. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.119912.
- [36] Yu L, Ma F, Zhang L X, et al. Determination of aflatoxin B₁ and B₂ in vegetable oils using Fe₃O₄/rGO magnetic solid phase extraction coupled with high–performance liquid chromatography fluorescence with post–column photochemical derivatization [J]. Toxins, 2019, 11 (11): 621. DOI: 10.3390/toxins11110621.
- [37] 耿佳琦, 门园丽, 刘晨, 等. 磁性石墨烯复合材料制备与应用研究进展 [J/OL]. 化工进展: 1–11. [2021–12–23]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000–6613.2021–0180>.
- [38] Zhao Q, Cheng D Q, Tao M, et al. Rapid magnetic solid–phase extraction based on alendronate sodium grafted meso–

- porous magnetic nanoparticle for the determination of trans-resveratrol in peanut oils [J]. *Food Chem*, 2019, 279: 187–193. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.12.014.
- [39] Maranata G J, Surya N O, Hasanah A N. Optimising factors affecting solid phase extraction performances of molecular imprinted polymer as recent sample preparation technique [J]. *Heliyon*, 2021, 7 (1): e05934. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e05934.
- [40] Tarannum N, Khatoon S, Dzantiev B B. Perspective and application of molecular imprinting approach for antibiotic detection in food and environmental samples: a critical review [J]. *Food Control*, 2020, 118: 107381. DOI: 10.1016/j.foodcont.2020.107381.
- [41] Speltini A, Scalabrini A, Maraschi F, et al. Newest applications of molecularly imprinted polymers for extraction of contaminants from environmental and food matrices: a review [J]. *Anal Chim Acta*, 2017, 974: 1–26. DOI: 10.1016/j.aca.2017.04.042.
- [42] Fang L, Jia M X, Zhao H P, et al. Molecularly imprinted polymer-based optical sensors for pesticides in foods: Recent advances and future trends [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2021, 116: 387–404. DOI: 10.1016/j.tifs.2021.07.039.
- [43] 张冰, 张蕊, 叶金, 等. 分子印迹固相萃取-高效液相色谱法测定植物油中 11 种多环芳烃 [J]. *中国粮油学报*, 2018, 33: 111–115, 126.
- [44] Liang G, Zhai H, Huang L, et al. Synthesis of carbon quantum dots-doped dummy molecularly imprinted polymer monolithic column for selective enrichment and analysis of aflatoxin B₁ in peanut [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2018, 149: 258–264. DOI: 10.1016/j.jpba.2017.11.012.
- [45] Alghamdi E M, Whitcombe M J, Piletsky S A, et al. Solid phase extraction of α -tocopherol and other physiologically active components from sunflower oil using rationally designed polymers [J]. *Anal Methods*, 2018, 10(3): 314–321. DOI: 10.1039/c7ay02726e.
- [46] Alghamdi E, Piletsky S, Piletska E. Application of the bespoke solid-phase extraction protocol for extraction of physiologically-active compounds from vegetable oils [J]. *Talanta*, 2018, 189: 157–165. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.06.070.
- [47] Cheng W W, Tang X Z, Zhang Y, et al. Applications of metal-organic framework (MOF)-based sensors for food safety: Enhancing mechanisms and recent advances [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2021, 112: 268–282. DOI: 10.1016/j.tifs.2021.04.004.
- [48] Wu K J, Wu C, Fang M, et al. Application of metal-organic framework for the adsorption and detection of food contamination [J]. *Trac Trends Anal Chem*, 2021, 143: 116384. DOI: 10.1016/j.trac.2021.116384.
- [49] Li C Y, Liu J M, Wang Z H, et al. Integration of Fe₃O₄@UiO-66-NH₂@MON core-shell structured adsorbents for specific preconcentration and sensitive determination of aflatoxins against complex sample matrix [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 384: 121348. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121348.
- [50] Mao X, Yan A, Wan Y, et al. Dispersive solid-phase extraction using microporous sorbent UiO-66 coupled to gas chromatography-tandem mass spectrometry: a QuEChERS-type method for the determination of organophosphorus pesticide residues in edible vegetable oils without matrix interference [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(6): 1760–1770. DOI: 10.1021/acs.jafc.8b04980.
- [51] Şenyuva H Z, Gilbert J. Immunoaffinity column clean-up techniques in food analysis: a review [J]. *J Chromatogr B*, 2010, 878(2): 115–132. DOI: 10.1016/j.jchromb.2009.05.042.
- [52] Ma F, Yang Q, Matthäus B, et al. Simultaneous determination of capsaicin and dihydrocapsaicin for vegetable oil adulteration by immunoaffinity chromatography cleanup coupled with LC-MS/MS [J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2016, 1021: 137–144. DOI: 10.1016/j.jchromb.2015.12.017.
- [53] Zhang Z, Hu X, Zhang Q, et al. Determination for multiple mycotoxins in agricultural products using HPLC-MS/MS via a multiple antibody immunoaffinity column [J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2016, 1021: 145–152. DOI: 10.1016/j.jchromb.2016.02.035.
- [54] Yu X, Li Z M, Zhao M Z, et al. Quantification of aflatoxin B₁ in vegetable oils using low temperature clean-up followed by immuno-magnetic solid phase extraction [J]. *Food Chem*, 2019, 275: 390–396. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.09.132.
- [55] Vergara-Barberón M, Lerma-García M J, Moga A, et al. Recent advances in aptamer-based miniaturized extraction approaches in food analysis [J]. *Trac Trends Anal Chem*, 2021, 138: 116230. DOI: 10.1016/j.trac.2021.116230.
- [56] Liu H, Luan Y, Lu A, et al. An oligosorbent-based aptamer affinity column for selective extraction of aflatoxin B₂ prior to HPLC with fluorometric detection [J]. *Mikrochim Acta*, 2017, 185(1): 71. DOI: 10.1007/s00604-017-2591-7.
- [57] Xu J H, Chi J X, Lin C C, et al. Towards high-efficient online specific discrimination of Zearalenone by using gold nanoparticles@aptamer-based affinity monolithic column [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1620: 461026. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461026.

- [58] Wang S, Niu R, Yang Y, et al. Aptamer-functionalized chitosan magnetic nanoparticles as a novel adsorbent for selective extraction of ochratoxin A [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 153: 583–590. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.035.
- [59] Liu H, Lu A, Fu H, et al. Affinity capture of aflatoxin B1 and B2 by aptamer-functionalized magnetic agarose microspheres prior to their determination by HPLC [J]. *Mikrochim Acta*, 2018, 185 (7) : 326. DOI: 10.1007/s00604-018-2849-8.
- [60] Nasirian V, Chabok A, Barati A, et al. Ultrasensitive aflatoxin B1 assay based on FRET from aptamer labelled fluorescent polymer dots to silver nanoparticles labeled with complementary DNA [J]. *Microchimica Acta*, 2017, 184 (12) : 4655–4662. DOI: 10.1007/s00604-017-2508-5.

(责任编辑:郭学兰)