

基于硝基修饰的铅基金属有机框架材料的分散固相萃取- 高效液相色谱-串联质谱法测定食品中的米酵菌酸

方兰云¹ 江艳华² 李继革¹ 邱巧丽¹ 金米聪¹ 张丹丹¹ 张玉梅^{*3}

¹(宁波市疾病预防控制中心, 浙江省微量有毒化学物健康风险评估技术研究重点实验室, 宁波 315010)

²(中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201) ³(宁夏医科大学基础医学院, 银川 750004)

摘 要 建立了基于硝基修饰的铅基金属有机框架材料(NO₂-MOF)的分散固相萃取(DSPE)测定食品中米酵菌酸的方法。采用扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、热重分析(TGA)、X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)和氮气吸附实验等对合成的 MOF 材料进行了表征,结果表明制得了一种比表面积大、结构稳定的 MOF 材料。此材料与米酵菌酸分子之间存在静电作用、 π - π 堆积效应和氢键等分子间弱相互作用,基于此实现了对目标物米酵菌酸的选择性吸附。考察了此材料作为 DSPE 吸附剂吸附米酵菌酸的实验条件,包括溶液 pH 值、吸附剂分散方式、吸附剂用量、萃取时间以及解吸附溶剂类型等,结合高效液相色谱-串联质谱技术,建立了米酵菌酸的检测方法,方法的定量限为 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 检出限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。此方法前处理时间短、灵敏度高、对环境友好,木耳和米粉中米酵菌酸的加标回收率为 75%~96%,准确度高,为相关食品中痕量米酵菌酸的测定提供了技术参考。

关键词 硝基修饰; 铅基金属有机框架材料; 分散固相萃取; 高效液相色谱-质谱; 米酵菌酸; 食品

椰毒假单胞菌是环境中常见的食源性致病菌,极易感染谷物、发酵的米面制品、银耳和黑木耳等食品。米酵菌酸是由椰毒假单胞菌产生的长链脂肪酸类生物毒素,可抑制细胞内线粒体中的腺嘌呤核苷酸位移酶的活性,导致脑、心、肝和肾等器官的损伤,人摄入 1~1.5 mg 米酵菌酸可导致死亡,致死率达 40%以上^[1-3]。近年来,我国云南、广东和浙江等地发生多起椰毒假单胞菌引起的中毒事件。因此,检测食品中的米酵菌酸非常必要。

目前,米酵菌酸的检测方法主要为高效液相色谱法。国家标准方法^[4]采用的是高效液相色谱-二极管阵列检测器法,但该方法的选择性和灵敏度不佳,样品取样量大且前处理过程较复杂,尤其对低浓度样品的定性和定量分析能力不足。高效液相色谱-质谱联用法具有高灵敏度和高特异性的优点,可用于食品(如银耳、黑木耳和河粉)、中药(如建曲何六神曲)、尿液和血液中米酵菌酸的检测^[5-9],样品前处理方法采用溶剂提取或固相萃取小柱净化。分散固相萃取(DSPE)是一种简单易行的样品前处理方法,待测物先与分散到样品溶液中的吸附剂作用,在离心力(或者磁场)作用下,待测物随吸附剂一起迁移,最终通过合适的溶剂洗脱待测物,从而与样品基质分离。此过程减少了有害有机溶剂的使用,简化了样品洗脱步骤,可以对样品中的痕量待测物进行高倍富集^[10-11]。DSPE 中使用的吸附剂至关重要,有效的净化和富集效果取决于吸附剂对目标分析物的亲和力,同时吸附剂还需满足吸附与解析是可逆过程,以实现定量检测的目的。微米材料、金属纳米材料、磁纳米材料、碳纳米材料、层状双氢氧化物二维纳米材料(LDHs)以及金属有机框架材料(MOFs)等具有大比表面积和多孔结构或离子交换特性的材料都可作为 DSPE 的吸附剂^[12-18]。

MOFs 是由有机配体和金属离子或团簇通过配位键自组装形成的具有分子内孔隙的有机-无机杂化材料,具有规律的周期性排列结构、丰富的活性中心、高比表面积、高孔隙率及结构多样性。其中,以

2023-02-10 收稿; 2023-04-07 接受

浙江省基础公益研究计划项目(No. LGC22H260002)、宁波市公益重点项目(No. 2022S091)和宁夏自然科学基金项目(No. 2022AAC03208)资助。

* E-mail: 23858956@qq.com

锆作为配体中心的 MOFs(Zr-MOFs)具有比表面积大、结构可设计性强、孔隙发达且酸碱稳定性良好等优点,在化学生物传感、样品前处理、化学分离和色谱固定相等方面展现出优异的性能^[19]。对 Zr-MOFs 进行功能化修饰,如在配体上引入不同官能团,如氨基、羧基和硝基等,可调节 MOFs 的孔隙特征和带电性能,从而提高对目标化合物的选择性和亲和力^[20]。目前,有关硝基功能化 Zr-MOFs 的研究报道较少。针对米酵菌酸分子呈电负性的特点,本研究设计合成了硝基修饰的 Zr-MOF 材料(NO_2 -MOF),利用其与米酵菌酸分子之间的静电作用、 π - π 堆积效应和氢键等弱相互作用实现对目标物米酵菌酸的选择性吸附和脱附。考察了影响 DSPE 的主要因素,包括溶液 pH 值、吸附剂分散方式、吸附剂用量、萃取时间以及解吸附溶剂类型、时间、方式等,实现了米酵菌酸的选择性富集和净化。结合高效液相色谱-质谱技术,建立了食品中米酵菌酸的测定方法。本方法耗时少、有机试剂用量少、检测灵敏度高、准确性高,为食品中米酵菌酸的测定提供了更可靠的技术保障。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

S-4800 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司); D8 Advance DaVinci 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司); Axis Ultra DLD 型 X-射线光电子能谱仪(英国 Kratos 公司); Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司); 热重分析仪(Mettler Toledo 公司); ASAP2020HD88 型全自动比表面积及孔隙度分析仪(美国麦克仪器公司); Multi Reax 全能型振荡器(德国 Heidolph 公司); 1-14K 和 3-30K 型离心机(德国 Sigma 公司); UPLC XR 高效液相色谱(日本岛津公司)串联 API 5500 质谱仪(美国 AB 公司)。

ZrCl_4 、2-硝基-对苯二甲酸、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 NaH_2PO_4 和 NaCl (分析纯,国药集团化学试剂有限公司); 甲醇、乙醇和乙腈(色谱纯,德国 Merck 公司); 其它试剂均为国产分析纯。实验用水为超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$); 米酵菌酸标准物质(坛墨质检,纯度 98.5%,不确定度 0.5%,有效期至 2024 年 5 月)。

1.2 NO_2 -MOF 材料的合成

称取 0.46 g ZrCl_4 、0.43 g 2-硝基-对苯二甲酸,超声溶解于 30 mL 二甲基甲酰胺(DMF)中,制成均相溶液。溶液转入 100 mL 不锈钢高压反应釜中,125 °C 反应 24 h。取出,自然冷却至室温。用乙醇洗涤 3 次,75 °C 鼓风干燥箱烘干,得白色粉末,即为 NO_2 -MOF。

1.3 分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法(DSPE-HPLC-MS/MS)测定米酵菌酸

1.3.1 样品前处理和 DSPE

黑木耳或米粉样品均购于本地超市。称取 2.5 g 经粉碎均匀的黑木耳或米粉,加入 20 mL 80%(V/V) 甲醇溶液,浸泡 1 h,8000 r/min 离心 3 min,上清液即为样品提取液。称取 30 mg NO_2 -MOF 材料置于 2 mL 样品提取液中,涡旋分散 1 min,15000 r/min 离心 2 min,弃去上层溶液,向沉淀中加入 0.2 mL 0.2 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(pH 12),涡旋 1 min,15000 r/min 离心 2 min,上层滤液过 0.22 μm 滤膜,采用液相色谱-串联质谱仪测定。

1.3.2 HPLC-MS/MS 检测

色谱条件 色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C_{18} (1.7 $\mu\text{m} \times 100 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$); 流动相 A 为水,流动相 B 为乙腈(含 0.1% 甲酸); 进样量: 2.0 μL ; 柱温: 40 °C。梯度洗脱: 0~1.0 min, 30%~60% B; 1.0~5.0 min, 60~95% B; 5.0~7.1 min, 95%~30% B; 7.1~9.1 min, 30% B。

质谱条件 离子源: 电喷雾离子源; 扫描方式: 负离子扫描; 定量检测方式: 多反应监测模式(MRM); 电喷雾电压: -4500 V; 雾化气压力: 50.0 psi (1 psi=6.894 kPa); 辅助气流速: 50.0 psi; 气帘气压力: 40.0 psi; 碰撞气: 6.0 psi; 离子源温度: 550 °C; 扫描时间: 50 ms; 碰撞室出口电压: 11.0 V; 碰撞室入口电压: 10.0 V; 定性离子对: m/z 485 > 441 及 m/z 485 > 397,其中 m/z 485 > 441 为定量离子对,对应的碰撞能量分别为 -20 和 -30 eV; 去簇电压: 80 V。图 1 为米酵菌酸在不同的碰撞能量下得到的子离子扫描叠加图。

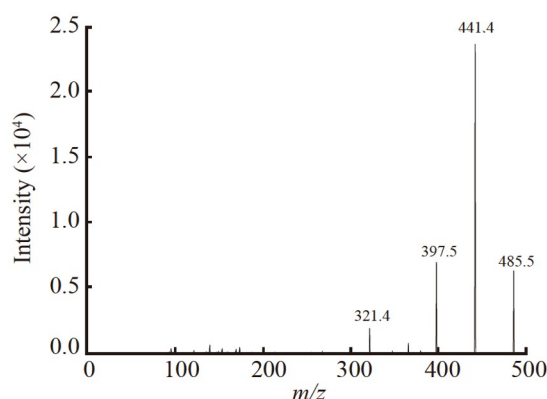


图1 米酵菌酸的子离子扫描质谱图

Fig.1 Mass spectrum by product ion scan of bongkrekie acid

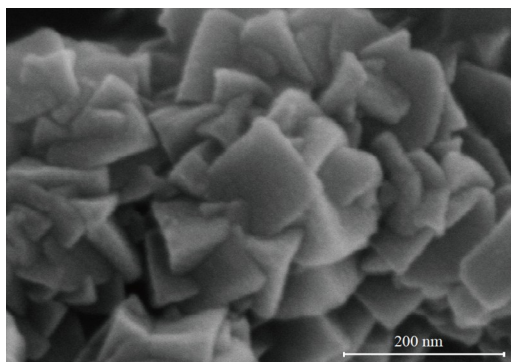
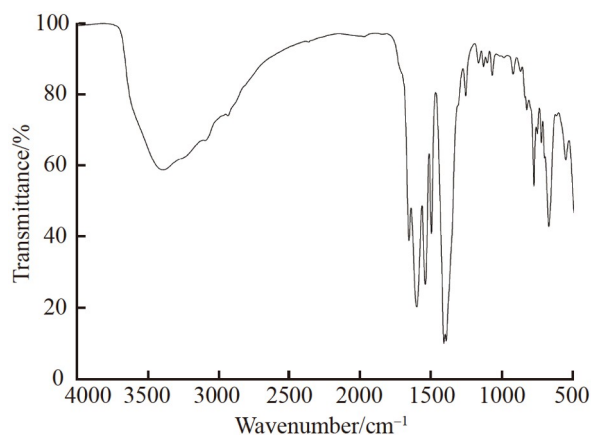
2 结果与讨论

2.1 NO₂-MOF材料的表征

制备的 NO₂-MOF 材料的扫描电镜图如图 2 所示, NO₂-MOF 材料具有多面体结构,分散较均匀,存在团聚现象。图 3 是 NO₂-MOF 的傅里叶变换红外光谱图,其中, 3390 和 1600 cm⁻¹ 处的吸收峰为羧基的伸缩振动峰, 1540 cm⁻¹ 处的峰对应 N—O 的反对称伸缩振动峰, 1255 cm⁻¹ 处的峰对应 C—N 的伸缩振动峰^[21-22],表明此 MOF 材料含有羧基和硝基。图 4 是 NO₂-MOF 的 X 射线光电子能谱(XPS)图,在 282、528、402、180 和 182 eV 处均有较强的信号,分别对应 C、O、N 和 Zr 元素^[23],说明此材料含有 C、O、N 和 Zr 这 4 种元素。图 5A 为 NO₂-MOF 的热重图。由图可知,在 300 °C 左右有 10% 的重量损失,包含最初附着在材料表面的水分和其它小分子;在 420 °C 左右材料开始分解,约失去 30% 的重量,这与其它 Zr-MOFs 材料的结果一致^[22]。即使温度升高至 800 °C, 仍然保留有 40% 的材料,说明制得的 NO₂-MOF 材料热稳定性良好。图 5B 是 NO₂-MOF 材料的 X 射线衍射(XRD)图,可见此 NO₂-MOF 材料结晶度良好, 2 θ = 7.3° 和 8.5° 处的衍射峰对应 (111) 和 (200) 晶面,此材料的 XRD 图与其它锆基 MOF 材料的 XRD 图基本一致^[21-24]。图 6A 为 NO₂-MOF 材料的氮气吸附等温曲线,图 6B 为孔径分布图,测得 NO₂-MOF 材料的 BET 比表面积为 315 m²/g,平均孔径为 8.8 nm,最大吸附点孔容为 0.19 cm³/g。

2.2 DSPE条件的优化

考察了 DSPE 参数包括溶液组成及 pH 值、NO₂-MOF 的使用量、吸附时间和洗脱剂的组成对萃取效果的影响。食品中米酵菌酸的测定需要先加入适量有机溶剂提取,但是食品中通常都含有水,因此,考察了 NO₂-MOF 对不同体积浓度(50%、66%、75%、80%)的甲醇溶液中的米酵菌酸的吸附效率。比较吸

图2 硝基修饰的锆基金属有机框架(NO₂-MOF)材料的扫描电镜图Fig.2 Scanning electron microscope image of nitro modified zirconium metal organic framework (NO₂-MOF)图3 NO₂-MOF 的傅里叶变换红外光谱图Fig.3 Fourier transform infrared spectrum of NO₂-MOF

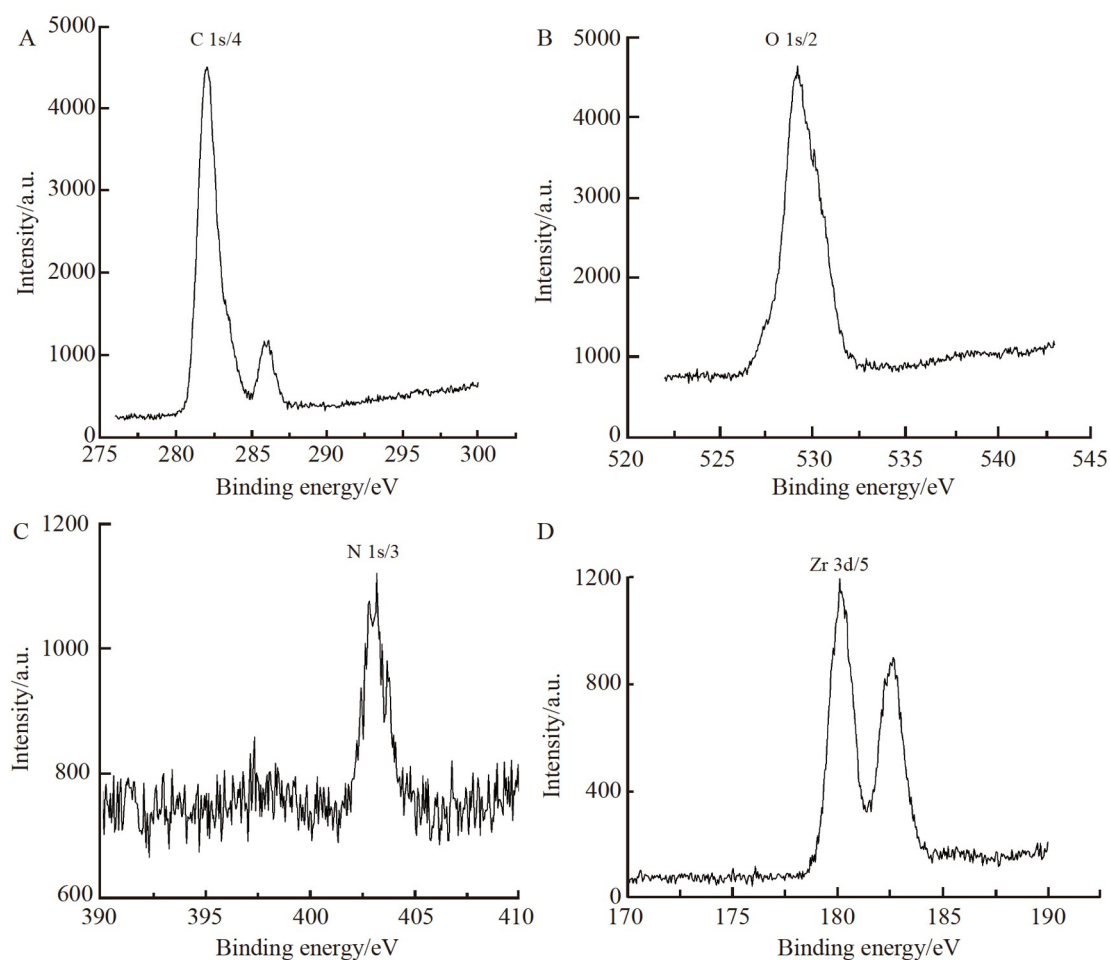


图4 $\text{NO}_2\text{-MOF}$ 的光电子能谱图: (A) C 1s; (B) O 1s; (C) N 1s; (D) Zr 3d

Fig.4 X-ray photoelectron spectroscopy patterns of $\text{NO}_2\text{-MOF}$: (A) C 1s; (B) O 1s; (C) N 1s; (D) Zr 3d

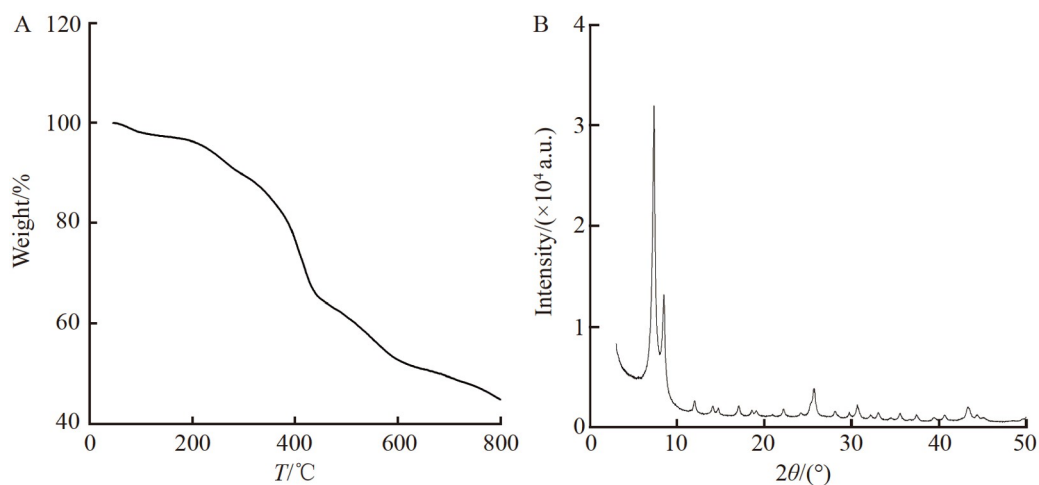


图5 $\text{NO}_2\text{-MOF}$ 的(A)热重分析图和(B)X射线衍射图

Fig.5 Thermogravimetric analysis curve (A) and X-ray diffraction pattern (B) of $\text{NO}_2\text{-MOF}$

附前后米酵菌酸的质谱峰信号可知,提取剂中甲醇含量对 $\text{NO}_2\text{-MOF}$ 吸附米酵菌酸的行为影响不大,米酵菌酸的吸附效率均大于 90%(图 7A),综合考虑提取和测定的需要,最终选择 80%(V/V)甲醇溶液作为提取液。

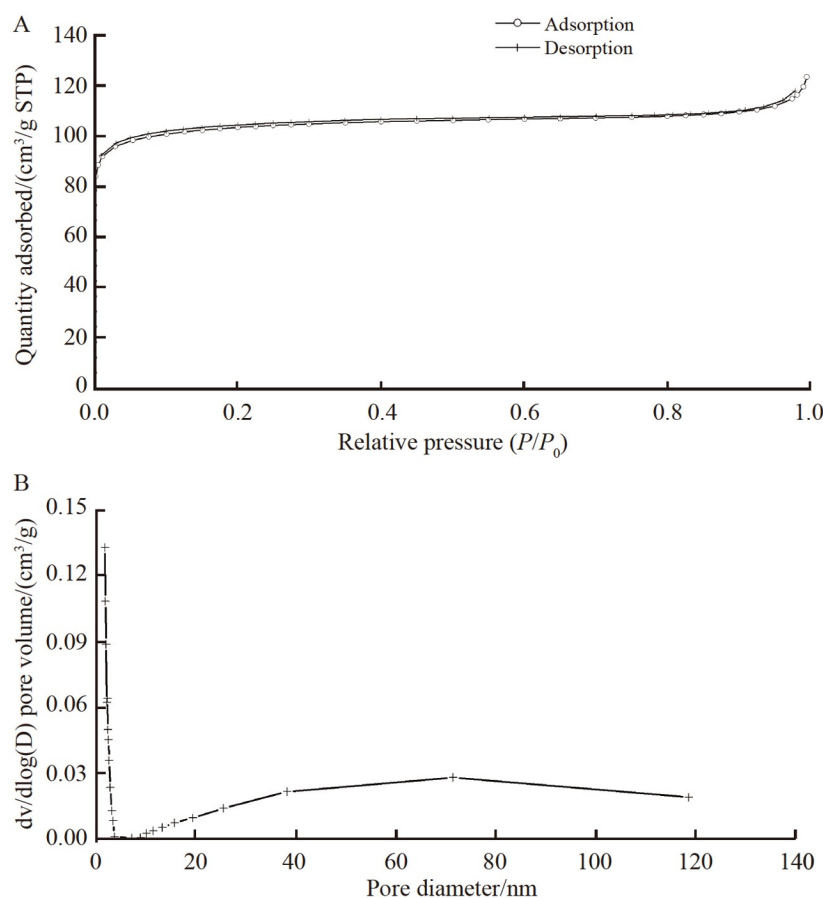


图6 NO₂-MOF 的(A)氮气吸附等温曲线和(B)孔径分布图

Fig.6 Nitrogen adsorption-desorption isotherm (A) and pore size distribution curve (B) of NO₂-MOF

采用 80% 甲醇为提取剂, 考察加入不同体积浓度 (0、1%、5%、10%、20%, V/V) 氨水时 NO₂-MOF 对米酵菌酸的吸附效率 (图 7B)。随着氨水浓度增加, 溶液碱性增大, NO₂-MOF 对米酵菌酸的吸附效率降低, 当氨水浓度为 20% 时, 约有 15% 米酵菌酸未被吸附; 当氨水浓度小于 10% 时, 米酵菌酸几乎被完全吸附。因此, 后续实验采用的 80% (V/V) 甲醇提取剂中不加氨水。

考察了在 2 mL 黑木耳样品提取液 (提取方法加见 1.3.1 节) 中加入不同量 (5、10、20、30 和 40 mg) NO₂-MOF 时对米酵菌酸的吸附效率。由图 7C 可见, 随着 NO₂-MOF 用量增加, 米酵菌酸的吸附效率逐渐增加, 当 NO₂-MOF 用量达到 30 mg 时, 吸附效率大于 90%, 继续增加 NO₂-MOF 的用量, 吸附效率增加不明显。因此选择 NO₂-MOF 的用量为 30 mg。

在样品中加入吸附剂, 摇匀后立即离心, 并考察涡旋 2、5、10 和 30 min 后再离心米酵菌酸的吸附情况 (图 7D), 发现不同的吸附时间对米酵菌酸在 NO₂-MOF 上的吸附影响不大, 加入吸附剂摇匀后立即离心, 吸附效率也达到了 90%。延长吸附作用时间, 米酵菌酸在 NO₂-MOF 材料上的吸附效率变化很小。为了保证效率并兼顾吸附效果, 最终选择吸附作用时间为 2 min。

对于洗脱剂的选择, 本研究考察了一系列有机溶剂 (甲醇、乙腈、异丙醇、丙酮和二氯甲烷)、不同酸碱性的混合溶液 (含 10% 乙酸及 20% 氨水的乙腈溶液) 以及碱性磷酸盐缓冲溶液 (pH 12) 对吸附在 NO₂-MOF 上的米酵菌酸的洗脱效率。结果表明, 以上纯有机溶剂及酸、碱性乙腈均不能使米酵菌酸完全洗脱; 当使用 0.2 mol/L 碱性 PBS 缓冲溶液作为洗脱剂时, 洗脱效率可达到 90% 以上。

2.3 方法的线性范围、检出限和定量限

配制系列浓度的米酵菌酸, 采用本方法进行检测, 以质谱响应信号为纵坐标, 米酵菌酸浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 本方法检测米酵菌酸的线性范围为 0.01~50 ng/mL, 线性方程为 $y = 14020x + 4020$, 线

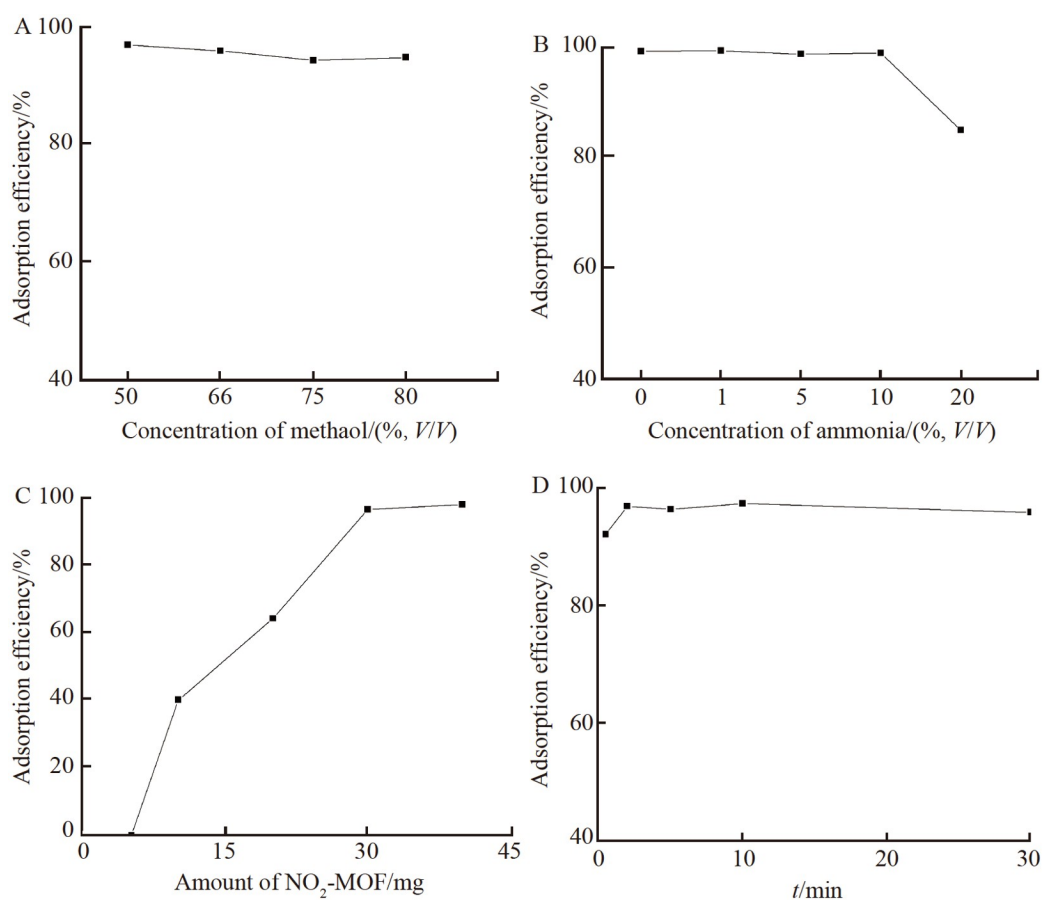


图7 不同条件对 NO₂-MOF 吸附米酵菌酸的影响: (A) 提取液中甲醇的浓度(体积浓度, V/V); (B) 80% 甲醇提取液中氨水的浓度(体积浓度, V/V); (C) NO₂-MOF 的用量; (D) 涡旋时间

Fig.7 Effects of different conditions on adsorption efficiency of NO₂-MOF: (A) Volume concentration (% V/V) of methanol in extractant; (B) Volume concentration (% V/V) of ammonia in selected extractant; (C) Amount of NO₂-MOF; (D) Vortex time of extraction

性相关系数(R^2)为 0.9999。米粉和黑木耳样品按照 1.3.1 节方法进行前处理后,采用本方法进行测定,米粉和黑木耳中均未检出米酵菌酸。向以上未检出米酵菌酸的样品提取液中加入不同浓度米酵菌酸标准溶液,采用本方法进行测定,以 $S/N = 10$ 时对应的浓度为定量限,以 $S/N = 3$ 对应的浓度为检出限,得到本方法的定量限为 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 检出限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.4 方法加标回收率及精密度

取空白米粉和木耳样品各 1 份,每种样品经粉碎均匀后平均分成 4 份(每份质量为 2.5 g),1 份作为空白对照,另外 3 份样品中分别加入低、中、高不同含量的米酵菌酸标准溶液,采用本方法进行前处理和检测,结果见表 1。米酵菌酸的回收率为 75%~96%,相对标准偏差($n = 6$)为 4.6%~8.9%,表明本方法的准确度高、精密度良好。

2.5 干扰实验及机理分析

米酵菌酸和毒黄毒素均由椰毒假单胞菌产生,河豚毒素是一种毒性极强的小分子非蛋白神经毒素,广泛存在于甲藻孢囊、钙性藻类、织纹螺和双壳贝类中。这 3 种毒素都是自然界产生的天然毒素,均为小分子化合物,故选取毒黄毒素和河豚毒素作为米酵菌酸的干扰物质,考察本方法的抗干扰性能。取木耳样品 1 份,样品经粉碎均匀后平均分成 3 份(每份质量为 5 g),1 份作为空白对照,另外 2 份都加入适量的米酵菌酸、毒黄毒素和河豚毒素混合标准溶液,按照 1.3 节的方法进行处理,采用本方法检测。结果表明,米酵菌酸和毒黄毒素均被 NO₂-MOF 材料吸附,河豚毒素几乎不被吸附。在脱附实验中,毒黄毒素未被洗脱下来,最终只检测到米酵菌酸。上述实验结果表明,制备的 NO₂-MOF 材料可选择性吸附目标物米酵菌酸。

表1 米粉和黑木耳样品中米酵菌酸的测定结果
Table 1 Detection results of bongkreki acid in rice flour and auricularia auricula

序号 No	样品 Sample	加入值 Spiked/ (ng/mL)	测得值 Found/ (ng/mL)	回收率 Recovery/ %	相对标准偏差 Relative standard deviation/ (%, n=6)
1	米粉	0.20	0.15	75	8.9
2	Rice flour	1.00	0.85	85	7.3
3		5.00	4.80	96	6.1
4	黑木耳	0.20	0.16	80	7.6
5	Auricularia auricula	1.00	0.87	87	5.9
6		5.00	4.70	94	4.6

对此选择性吸附机理进行了分析。由于 NO₂-MOF 材料独特的孔径分布以及硝基功能化,使 NO₂-MOF 材料呈正电性^[25],毒黄素以及略带负电性的米酵菌酸以静电作用、 π - π 堆积效应、氢键等弱作用力与 NO₂-MOF 材料相互作用而被吸附。在本研究采用的碱性磷酸盐缓冲液中,米酵菌酸与 NO₂-MOF 材料的静电作用被破坏,使米酵菌酸从 NO₂-MOF 材料中被洗脱。但是,在相同的洗脱条件下,因为毒黄素分子更小,被 NO₂-MOF 材料相对较小的微孔(<2 nm)捕获而使得毒黄素难以释放。河豚毒素为生物碱,其分子一般带弱正电,且其分子结构中有两个饱和六元环,分子刚性较大,与同为正电性的 NO₂-MOF 材料互斥,并且两者也难以形成 π - π 堆积效应,故河豚毒素未被 NO₂-MOF 材料吸附。

2.6 实际样品测定

干黑木耳和米粉样品来自本地超市、农贸市场和餐饮店,共 40 份。米粉匀浆,−20 ℃ 冷冻保存,干木耳用食品处理器粉碎均匀,室温密封保存。采用 1.3 节的方法进行前处理和分析检测,结果表明,39 份样品未检出米酵菌酸,其中 1 份黑木耳中检出米酵菌酸,含量为 3.9 μg/kg。图 8 为此黑木耳提取液检测的的 MRM 色谱图。

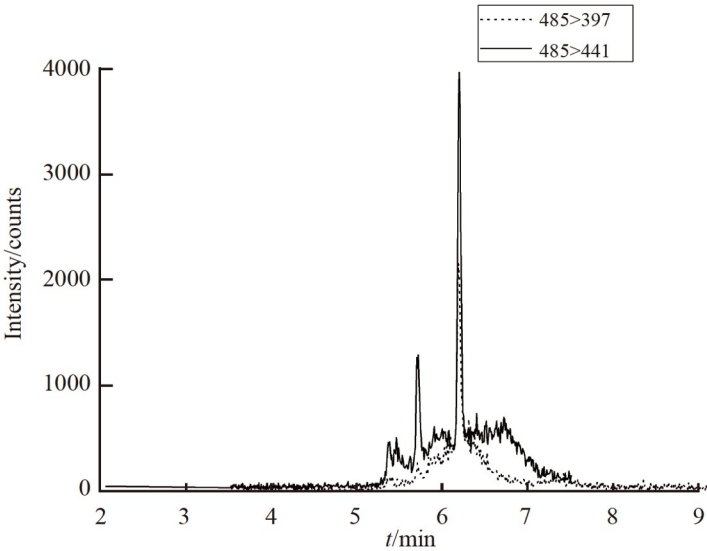


图8 阳性黑木耳样品的多反应监测(MRM)色谱图
Fig.8 Multi-reaction monitoring (MRM) chromatogram of bongkreki acid in positive auricularia auricula sample

3 结论

合成了一种比表面积大、结构稳定的 NO_2 -MOF 材料, 此材料对米酵菌酸具有很好的吸附作用。以此 MOF 材料为 DSPE 的吸附材料, 结合高效液相色谱-串联质谱技术, 建立了食品中米酵菌酸的检测方法, 方法的定量限为 $1.6 \mu\text{g/kg}$, 检出限为 $0.5 \mu\text{g/kg}$, 米粉和黑木耳中的加标回收率为 75%~96%。本方法的前处理时间短、灵敏度高、环境友好、准确度高, 为食品中痕量米酵菌酸的检测提供了技术参考。

References

- [1] MOEBIUS N, ROSS C, SCHERLACH K, ROHM B, ROTH M, HERTWECK C. *Chem. Biol.*, 2012, 19(9): 1164-1174.
- [2] MATSUMOTO K, SUYAMA M, FUJITA S, MORIWAKI T, SATO Y, ASO Y, MUROSHITA S, MATSUO H, MONDA K, OKUDA K, ABE M, FUKUNAGA H, KANO A, SHINDO M. *Chem. Eur. J.*, 2015, 21(32): 11590-11602.
- [3] ZHOU Peng. *Food Res. Develop.*, 2015, 36(22): 123-126.
周鹏. *食品研究与开发*, 2015, 36(22): 123-126.
- [4] GB 5009.189-2016. Determination of Bongkrekic Acid in Foods. National Standards of the People's Republic of China. 食品中米酵菌酸的测定. 中华人民共和国食品安全国家标准. GB 5009.189-2016.
- [5] ZENG Xue-Fang, LIU Jia-Fei, WANG Li-Ya, QI Chun-Yan, YE Jing-Yi, LIANG Xu-Xia, LEI Yi. *J. Food Safety Quality*, 2019, 10(13): 4074-4079.
曾雪芳, 刘嘉飞, 王立亚, 齐春艳, 叶靖怡, 梁旭霞, 雷毅. *食品安全检测学报*, 2019, 10(13): 4074-4079.
- [6] WEN Hai-Bin. *Modern Food*, 2020, (12): 166-169.
温海滨. *现代食品*, 2020, (12): 166-169.
- [7] WANG Jun-Hu, CHEN Xiao-Peng, QIU Ya-Jing, ZHU Yuan. *Chin. J. Pharm. Anal.*, 2020, 40(6): 1025-1031.
王俊虎, 陈骁鹏, 仇雅静, 朱渊, *药物分析杂志*, 2020, 40(6): 1025-1031.
- [8] WANG Jun-Hu, QIAO Yong-Sheng, WANG Jian, ZHU Yuan. *Chin. J. Chromatogr.*, 2019, 37(9): 963-968.
王俊虎, 乔勇升, 王建, 朱渊, *色谱*, 2019, 37(9): 963-968.
- [9] FANG Li, QIU Feng-Mei. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2022, 50(4): 634-642.
方力, 邱凤梅, *分析化学*, 2022, 50(4): 634-642.
- [10] MAYA F, CABELLO C P, FRIZZARIN R M, ESTELA J M, PALOMINO G T, CERDA V. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2017, 90: 142-152.
- [11] LIAN L, ZHANG X, HAO J, LV J, WANG X, ZHU B, LOU D J. *J. Chromatogr. A*, 2018, 1579: 1-8.
- [12] RAHMAN M M, ABD EL-ATY A M, KIM S W, SHIN S C, SHIN H C, SHIM J H. *J. Sep. Sci.*, 2017, 40(1): 203-212.
- [13] CASTILLO-GARCÍA M L, AGUILAR-CABALLOS M P, GOMEZ-HENS A. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2016, 82: 385-393.
- [14] KHEZELI T, DANESHFAR A. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2017, 89: 99-118.
- [15] RÍOS A, ZOUGAGH M. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2016, 84: 72-83.
- [16] SOCAS-RODRÍGUEZ B, HERRERA-HERRERA A V, ASENSIO-RAMOS M, HERNÁNDEZ-BORGES J. *J. Chromatogr. A*, 2014, 1357: 110-146.
- [17] DE TOFFOLI A L, MACIEL E V S, FUMES B H, LANÇAS F M. *J. Sep. Sci.*, 2018, 41(1): 288-302.
- [18] RUIZ F J, RIPOLL L, HIDALGO M, CANALS A. *Talanta*, 2019, 191: 162-170.
- [19] ZHANG H, XIONG P, LI G. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2020, 131: 116015.
- [20] ZENG Jin-Yue, WANG Xiao-Shuang, ZHANG Xian-Zheng, ZHUO Ren-Xi. *Acta Chim. Sin.*, 2019, 77(11): 1156-1163.
曾锦跃, 王小双, 张先正, 卓仁禧, *化学学报*, 2019, 77(11): 1156-1163.
- [21] DOU Y, GUO L, LI G, LV X, XIA L, YOU J. *Microchem. J.*, 2019, 146: 366-373.
- [22] RADA Z H, ABID H R, SUN H, SHANG J, LI J, HE Y, LIU S, WANG S. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, 2018, 28(2): 160-167.
- [23] HIRA S A, NAGAPPAN S, ANNAS D, KUMAR Y A, PARK K H. *Electrochem. Commun.*, 2021, 125: 107012.
- [24] GARIBAY S J, COHEN S M. *Chem. Commun.*, 2010, 46(41): 7700-7702.
- [25] LU D, LIU C, QIN M, DENG J, SHI G, ZHOU T. *Anal. Chim. Acta*, 2020, 1133: 88-98.

Determination of Bongkreikic Acid in Food by Dispersive Solid Phase Extraction-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Using Nitro Modified Zirconium Metal Organic Framework

FANG Lan-Yun¹, JIANG Yan-Hua², LI Ji-Ge¹, QIU Qiao-Li¹, JIN Mi-Cong¹,
ZHANG Dan-Dan¹, ZHANG Yu-Mei^{*3}

¹(Key Laboratory of Health Risk Appraisal for Trace Toxic Chemicals of Zhejiang Province, Ningbo Municipal Center for Disease Control and Prevention, Ningbo 315010, China)

²(Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

³(School of Basic Medical Sciences, Ningxia Medical University, Yinchuan 750004, China)

Abstract Dispersive solid phase extraction (DSPE) using nitro modified zirconium-based metal organic framework (NO₂-MOF) as adsorbent for determination of bongkreikic acid in food was developed. The synthesized NO₂-MOF were characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and nitrogen adsorption experiment, etc, indicating that a structural stable MOF material with large BET surface area was obtained. There existed electrostatic interaction, π - π stacking, hydrogen bond and other weak intermolecular interactions between MOF and bongkreikic acid molecules to achieve selective adsorption of target molecules. Main experimental factors affecting DSPE were optimized, including pH value, amount of the adsorbent, extraction time, and type of desorption solvent. The established method was applied to detection of bongkreikic acid in auricularia auricula and rice flour, with limit of quantification of 1.6 $\mu\text{g/kg}$, and limit of detection of 0.5 $\mu\text{g/kg}$. In conclusion, the established method for determination of bongkreikic acid in food by DSPE had the advantages such as short pretreatment time, high sensitivity and precision with satisfactory recoveries of 75%–96%, and was environmentally friendly. This work provided a more reliable technique for determination of extremely trace amount of bongkreikic acid in related food such as auricularia auricula, tremella and rice flour.

Keywords Nitro modified; Zirconium metal organic framework; Dispersive solid phase extraction; High performance liquid chromatography-mass spectrometry; Bongkreikic acid; Food

(Received 2023-02-10; accepted 2023-04-07)

Supported by the Basic Public Welfare Research Project of Zhejiang Province (No. LGC22H260002), the Ningbo Public Welfare Key Project (No. 2022S091) and the Ningxia Natural Science Foundation (No. 2022AAC03208).