

基于磁性纳米材料的样品前处理技术在食品检测中的应用

刘琛琛, 张涛

青岛市华测检测技术有限公司, 山东 青岛 266000

DOI:10.61369/ETQM.2025110012

摘要 : 食品安全非常重要, 精准、高效地检测食品中的有害物意义极其重大, 但检测受到食品样品复杂基质的影响而产生干扰, 实施有效的样品前处理非常有必要。磁性纳米材料凭借高比表面积等长处, 在样品前处理领域的潜力巨大。本文对其制备与功能化的相关策略进行阐述, 介绍了磁性固相萃取等4种典型前处理的方式, 分析其优势劣势及相关应用实例, 为相关研究与应用提供借鉴, 推进食品安全现场快速检查。

关键词 : 磁性纳米材料; 样品前处理技术; 食品检测; 便携式装置

Application of Magnetic Nanomaterials Based Sample Pretreatment Technology in Food Testing

Liu Chenchen, Zhang Tao

Qingdao Centech Testing Technology Co., Ltd., Qingdao, Shandong 266000

Abstract : Food safety is of paramount importance, and the precise detection of harmful substances in food holds immense significance. However, sample preparation poses challenges due to complex matrices in food samples, making effective pretreatment essential. Magnetic nanomaterials, with their high specific surface area, demonstrate significant potential in sample pretreatment. This paper outlines strategies for their preparation and functionalization, introduces four typical pretreatment methods including magnetic solid-phase extraction (SPE), analyzes their advantages, limitations, and practical applications, and provides insights for related research and implementation to advance rapid on-site food safety inspections.

Keywords : magnetic nanomaterials; sample pretreatment technology; food testing; portable devices

随着人们的生活质量提高, 社会对食品安全性的关切程度日益加大, 而食品所含的农药、兽药残留等有害物质损害健康, 精准高效地检测这类物质, 对保障食品的安全起着关键作用^[1]。然而, 传统前处理方法有着操作繁琐等缺陷, 近年内纳米技术的发展, 磁性纳米材料凭借如高比表面积般的特性, 被引进到样品前处理, 可迅速高效富集、针对性识别目标物。所以, 深入探索其在食品检测方面的应用意义非凡。

一、磁性纳米材料的种类

磁性纳米材料的种类繁多, 在多个范畴当中展现出关键的应用意义。代表金属基磁性纳米材料的有铁、钴、镍及其合金, 而铁基材料在实际应用方面较为广泛, 如四氧化三铁 (Fe_3O_4) 展现超顺磁性, 外加磁场时能迅速分离, 去磁后再次分散, 既制备简便, 又成本低廉; γ -三氧化二铁 ($\gamma-Fe_2O_3$) 兼具优异磁性能与化学稳定性, 由于成本高昂且毒性大, 钴基和镍基材料, 在食品检测范畴应用受限^[2]。

铁氧体磁性纳米材料呈现出尖晶石结构形态, 通式写成 MFe_2O_4 , M 为二价的金属离子, 可凭借调整金属离子的种类及其比例, 对磁性能与表面性质加以调控, 展现出较高的磁饱和强度

以及化学稳定性较佳, 对样品前处理有潜在的应用意义^[3]。

复合磁性纳米材料由磁性纳米颗粒和碳材料、聚合物这类功能材料复合制成, 融合了磁分离性能与其他材料的优势, 如 Fe_3O_4 /石墨烯复合材料, 既具备磁性, 还有高比表面积以及优异的导电表现, 能提升目标分析物的吸附水平与检测灵敏度^[4]。

二、磁性纳米材料的制备方法

(一) 自上而下合成法

该方法利用物理或化学手段把块状磁性材料缩小至纳米规模。在物理方法当中, 球磨法凭借磨球撞击研磨磁性材料, 成功制得纳米颗粒, 然而有尺寸分布过宽、易混入杂质的难题; 激光

烧蚀法凭借高能激光束让靶材汽化然后凝聚成纳米颗粒，所获产物纯度佳，但存在设备成本高昂、产出量低的弊端^[5]。从化学方法这个维度来看，溶胶-凝胶法可实现对材料组成与结构的精准控制，然而工序繁杂，时间耗费大；采用化学蚀刻法能制备出呈现特定形貌的磁性纳米材料，但蚀刻条件的要求十分严苛。

（二）自下而上合成法

此方法借助原子或分子层面的化学反应，渐进式地构建磁性纳米材料。共沉淀法、水热合成法、溶剂热合成法等均为常见化学合成手段，采用共沉淀法，在碱性条件下把金属盐溶液混合，把控反应条件让金属离子同时发生沉淀进而形成纳米颗粒，做法便捷、费用不高；水热和溶剂热合成反应是在高温高压溶液内展开，借由调控参数掌控颗粒的大小与外形，所制颗粒结晶佳、尺寸齐整，但完成该反应需借助高压反应釜，操作呈现出一定的复杂特性^[6]。

三、磁性纳米材料的功能化策略

（一）表面修饰

表面修饰是在磁性纳米材料表面引入氨基、羧基、巯基等官能团，赋予其特定的化学特性与吸附本领。就像运用硅烷偶联剂修饰 Fe_3O_4 纳米颗粒以引入氨基，凭借氨基与目标分析物之间静电、氢键等作用达成选择性吸附。借助表面修饰，磁性纳米材料分散性及稳定性可增强，避免团聚^[7]。

（二）核壳结构

核壳结构采用磁性纳米颗粒作为核，其表面被覆二氧化硅、聚合物、金属之类壳层，此结构能庇护磁性核不遭受外界环境的干扰，增强化学稳定性及生物相容性。要实现目标分析物选择性识别与分离，可调节壳层材料的性质，像在 Fe_3O_4 表面包覆二氧化硅且做进一步修饰处理，可制得分散、选择性能皆优的磁性吸附材料。

（三）多功能复合

所谓多功能复合，即让磁性纳米材料与荧光、催化、生物分子等功能材料复合，造就兼具富集、分离、检测等若干功能的复合材料，如具备磁性荧光功能的纳米复合物，可凭借磁性达成快速分离、运用荧光进行定量测定，增强检测灵敏层面与准确层面的表现。

四、磁性纳米材料的样品前处理技术在食品检测中的应用分析

（一）磁性固相萃取（MSPE）的应用

在食品检测领域，磁性固相萃取（MSPE）的应用极为普遍，在实际操作时，先选取适宜的磁性纳米材料充作吸附剂，鉴于 Fe_3O_4 纳米颗粒拥有良好的磁性与化学稳定性，故常被采用。以检测水果农药残留为例，把 Fe_3O_4 纳米颗粒投加到水果汁液样本，吸附剂跟目标分析物凭借疏水、静电或氢键等作用进行特异性吸附，使农药分子黏附到纳米颗粒表面之上^[8]。

待吸附结束后，借助像永磁体这类的外加磁场，可迅速把吸附了目标分析物的磁性纳米材料从样品溶液里分离出来，省略传统离心、过滤这类复杂的分离操作，显著压缩分离所需时长。利

用有机溶剂、缓冲溶液等恰当的洗脱剂，把目标分析物从磁性纳米材料那里洗脱下来，洗脱液可直接拿去进行色谱、质谱等后续检测，进而明确目标分析物的类别与数量，MSPE 操作简单易行、高效迅速、溶剂用量较少，可降低成本，进而减少对环境的污染影响。

（二）磁性固相微萃取（MSPME）的应用

磁性固相微萃取（MSPME）是从 MSPE 基础上衍生出的新型技术，该技术将磁性纳米材料涂抹至纤维、搅拌棒等微萃取装置的表面部位。如在蔬菜农药残留检测操作中，把覆有磁性纳米材料的搅拌棒放进蔬菜提取液当中。依靠搅拌棒的搅拌效果，让其与样品溶液充分交融，目标分析物在搅拌棒表面磁性纳米材料跟样品溶液当中达到了分配平衡，以此实现目标分析物的吸附和富集^[9]。源于微萃取装置其表面积是偏大的，且磁性纳米材料具备大比表面积与优良吸附性能，MSPME 呈现较高的萃取效率以及富集倍数表现。

待吸附操作结束后，借助外加磁场把搅拌棒从样品溶液里取出，摒弃了传统微萃取技术里的解吸与转移环节，降低了目标分析物损耗。然后可直接把搅拌棒放进检测仪器里进行在线的检测分析，也可利用洗脱剂对目标分析物进行洗脱后再检测，MSPME 可实现操作的自动运行，增强了检测精准度与可重复性，能应用于大规模食品样品的快速检测。

（三）磁性分散固相萃取（MDSPE）的应用

磁性分散固相萃取（MDSPE）融合了分散固相萃取和磁性分离两者长处。在实际应用的相关操作里，先把磁性纳米材料跟分散剂混合，促成均匀分散体系的形成，如将 Fe_3O_4 纳米颗粒与有机溶剂、水共同混合，通过超声处理实现均匀分散。把此分散体系添加到食品样品溶液内，若涉及检测肉类里的兽药残留情况，把分散体系掺入肉类匀浆液内，以搅拌等方式达成磁性纳米材料与样品充分接触，磁性纳米材料把目标分析物吸附到其表面^[10]。鉴于分散体系实际存在，样品溶液中磁性纳米材料可达成均匀分散，增加了跟目标分析物的接触面积大小，加速了萃取速度，扩充了吸附容量。

待吸附操作结束后，依靠外加磁场使磁性纳米材料跟样品溶液快速分离开来，接着进行洗脱与检测环节。MDSPE 的操作简洁便捷，短时间内即可完成对目标分析物的富集、分离，可对复杂食品基质中痕量有害物质实施检测。

（四）基于磁性分子印迹聚合物的固相萃取（MMIP-SPE）的应用

采用磁性分子印迹聚合物的固相萃取（MMIP-SPE）具备高度的选择特性。该技术采用目标分析物作为模板分子，借助聚合反应，在磁性纳米材料表面构建和目标分析物在空间结构、功能基团上相契合的印迹空腔。如进行水产品里重金属离子检测的时候，采用重金属离子作为模板分子来开展磁性分子印迹聚合物的制备^[11]。将制备好的磁性分子印迹聚合物作为吸附剂掺入水产品样品溶液中，印迹空腔可对目标重金属离子进行特异性识别与吸附。然而对其余共存物质，几乎不发生吸附或吸附量甚微，通过外加磁场将吸附目标分析物的磁性分子印迹聚合物从样品溶液中

分离出来，跟着用洗脱剂对目标分析物洗脱后检测。

MMIP-SPE展现出高选择性能力，可高效消除食品基质里其他成分的干扰，增强检测精准度与灵敏度，该吸附材料可达成重复使用效果，使检测成本实现降低，适合开展针对特定目标分析物的高选择性检测操作。

（五）应用实例分析

在食品检测范畴，采用磁性纳米材料的前处理技术应用广泛，如水产养殖活动中抗生素使用未达规范要求，引发水产品抗生素残留问题棘手，恩诺沙星残留若超标，将危及人体健康，亟待构建精准灵敏的水产品恩诺沙星残留检测方法。

本研究依托溶胶-凝胶法，制备了以 Fe_3O_4 为磁性核心、恩诺沙星为模板的磁性分子印迹聚合物 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIP}$)，赋予该物质高选择性识别的本领，选取 10 份约 500g 的草鱼制成匀浆，借助基于该聚合物的固相萃取 (MMIP-SPE) 技术做前处理，经活化以及吸附等步骤完毕后，采用高效液相色谱-串联质谱 (HPLC-MS/MS) 开展分析^[12]。

往草鱼匀浆样品中添加低、中、高三个浓度量级的恩诺沙星标准溶液，各浓度分别进行 6 次平行实验，核算得出回收率结果，检测结果情况见表 1，用这一方式验证所建立检测方法的可行性和准确情况。

表 1 基于 MMIP-SPE 技术草鱼匀浆恩诺沙星检测数据分析

检测指标	低浓度水平 (0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	中浓度水平 (2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	高浓度水平 (5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)
回收率范围	82.5% - 87.2%	85.6% - 89.8%	88.2% - 92.5%
平均回收率	85.1% (6 次实验综合计 算得出)	87.7% (6 次实验综合计 算得出)	87.1%
相对标准偏差 (RSD)	2.1% - 3.5% (6 次实验综合计 算得出)	2.8% - 3.2% (6 次实验综合计 算得出)	3.0% - 3.5% (6 次实验综合计 算得出)
最低检测限 (LODs, $\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.02 (依据信噪比 S/ N = 3 测定)	-	-

从表 1 得知，低、中、高浓度状况下回收率数据效果好，证实方法精准度佳。呈现出低 RSD 值，说明精密度呈现良好态势，检测的最低额度 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 符合法规的相关要求，本案例制作恩诺沙星模板化的磁性分子印迹聚合物，引入 MMIP-SPE 技术实施前期处理，构建高效灵敏的检测体系，具备高选择性等独特长处，为水产品抗生素残留检测给予可靠途径。

五、结束语

综上所述，食品检测中采用基于磁性纳米材料的样品前处理技术，应用前景远大。经由持续钻研和开拓新型磁性纳米材料制备办法、功能化策略和样品前处理模式，可进一步增进该技术对食品中有害物检测的灵敏程度与选择特性。未来，应着重开展新型高效功能化策略的创制，搭建新式轻便型样品前处理器械，对材料功能化及制备的工艺加以优化，助力基于磁性纳米材料的样品前处理技术在食品安全现场快速检测里实现广泛应用，为维护食品安全增添更坚实技术后盾。

参考文献

- [1] 王青雯. 磁性纳米酶显色技术在食品安全检测中的应用研究 [J]. 中外食品工业, 2025, (12): 22-24.
- [2] 马艺宁, 赵灵瑜, 何立, 等. 基于磁性 Fe_3O_4 纳米材料的磁固相萃取技术在食品检测中的研究进展 [J]. 食品科学, 2025, 46(09): 364-390.
- [3] 樊文芳. 基于多孔纳米材料的比色/荧光传感器的构建及其在食品安全检测中的应用 [D]. 南昌大学, 2024.
- [4] 余鸿涛, 雷红涛, 郭家辉, 等. 基于磁性纳米材料的样品前处理技术在食品检测中的应用研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(19): 1-12.
- [5] 邹冰雁, 王霞, 陈岱威, 等. 磁性纳米材料在食品安全检测中的应用 [J]. 食品工业, 2023, 44(03): 330-333.
- [6] 刘宇尘, 周剑, 王敏. 磁性纳米颗粒在环境中类固醇激素检测的应用与研究进展 [J]. 食品工业, 2022, 43(05): 216-223.
- [7] 折欢欢, 冯贝贝, 张毅, 等. 磁性甲壳素/壳聚糖复合材料在食品安全检测中的应用研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(03): 838-844.
- [8] 王枫雅, 冯亮. 硼酸官能化金属-有机骨架磁性纳米复合材料的制备及其在茶叶农药残留检测中的应用 [J]. 色谱, 2021, 39(10): 1111-1117.
- [9] 李银龙, 聂雪梅, 杨敏莉, 等. 新型磁性固相萃取材料在食品样品前处理中的应用进展 [J]. 食品科学, 2022, 43(05): 295-305.
- [10] 张萌. 磁性纳米复合材料的制备及其在食品检测中的应用 [D]. 武汉大学, 2021.
- [11] 何雅雯. 磁性纳米材料电化学转化方法在家禽产品抗生素残留检测的应用 [D]. 浙江大学, 2020.
- [12] 王娟强. 基于磁固相萃取的样品前处理技术及对黄酮类物质和聚合物添加剂分离分析应用 [D]. 北京化工大学, 2018.