

黄 静, 王文婷, 张初署, 等. 磁性介孔沸石复合材料对花生样品中黄曲霉毒素 $B_1$ 的快速富集[J]. 江苏农业学报, 2024, 40(11): 2177-2186.

doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2024.11.021

## 磁性介孔沸石复合材料对花生样品中黄曲霉毒素 $B_1$ 的快速富集

黄 静<sup>1</sup>, 王文婷<sup>1</sup>, 张初署<sup>2</sup>, 周海翔<sup>2</sup>, 王 冕<sup>2</sup>, 唐月异<sup>2</sup>, 朱立飞<sup>2</sup>, 张建成<sup>2</sup>

(1. 辽宁工程技术大学, 辽宁 阜新 123000; 2. 山东省花生研究所, 山东 青岛 266000)

**摘要:** 本研究通过改性沸石介孔性能的方法制备新型吸附材料磁性介孔沸石, 利用磁性分散固相萃取结合高效液相色谱法, 建立了花生中黄曲霉毒素 $B_1$  (AFB<sub>1</sub>) 的提取方法。通过场发射扫描电子显微镜、傅立叶变换红外光谱、比表面积和磁性分析技术分析材料理化性质。结果显示, 磁性介孔沸石复合材料 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-b 杂质更少、孔洞更多、内径更大且孔道结构更加明显, 并且孔径大小集中、平均孔径较大, 具有超强磁性; 将磁性介孔沸石材料作为吸附剂, 通过优化萃取条件, 结合高效液相色谱-荧光检测器检测花生样品中的 AFB<sub>1</sub>。结果表明, 当磁性介孔沸石的添加量为 25 mg, pH 为 7, 样品体积为 1.0 mL, 吸附时间为 1 min, 洗脱剂为乙腈, 洗脱剂体积为 3 mL, 洗脱时间为 3 min 时, AFB<sub>1</sub> 质量浓度为 2.00~20.00  $\mu\text{g/L}$ , 目标物色谱峰面积与质量浓度有良好的线性关系, 决定系数 ( $R^2$ ) 为 0.976 8, 方法检测限 0.05  $\mu\text{g/L}$ , 定量限 0.16  $\mu\text{g/L}$ 。3 种不同加标质量浓度 (2.00  $\mu\text{g/L}$ 、10.00  $\mu\text{g/L}$ 、20.00  $\mu\text{g/L}$ ) 下, AFB<sub>1</sub> 加标回收率范围为 81.3%~92.6%, 相对标准偏差为 2.2%~3.4%。

**关键词:** 磁性固相萃取; 介孔沸石; 黄曲霉毒素; 花生

**中图分类号:** TQ424 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2024)11-2177-10

## Rapid enrichment of magnetic mesoporous zeolite composites on aflatoxin $B_1$ in peanut samples

HUANG Jing<sup>1</sup>, WANG Wenting<sup>1</sup>, ZHANG Chushu<sup>2</sup>, ZHOU Haixiang<sup>2</sup>, WANG Mian<sup>2</sup>, TANG Yueyi<sup>2</sup>, ZHU Lifei<sup>2</sup>, ZHANG Jiancheng<sup>2</sup>

(1. Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. Shandong Peanut Research Institute, Qingdao 266000, China)

**Abstract:** In this study, a new adsorption material magnetic mesoporous zeolite was prepared by modifying the mesoporous properties of zeolite. The extraction method of aflatoxin  $B_1$  (AFB<sub>1</sub>) from peanut was established by magnetic dispersion solid phase extraction combined with high performance liquid chromatography. The physical and chemical properties of the materials were analyzed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Fourier transform infrared spec-

troscopy (FT-IR), Brunauer-Emmett-Teller (BET) and hysteresis loop (VSM). The results showed that Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-b composite materials had less impurities, more holes, larger inner diameter and more obvious pore structure, and the pore size was concentrated, the average pore size was larger, which had super magnetic properties. The magnetic mesoporous zeolite material was used as adsorbent to detect AFB<sub>1</sub> in peanut samples by optimizing extraction conditions and combining with high performance

收稿日期: 2024-10-24

基金项目: 山东省农业科学院农业科技创新工程项目 (CXGC2023A39); 山东省重点研发计划 (乡村振兴科技创新) 项目 (2022TZXD0031); 山东省自然科学基金面上项目 (ZR2020MC103, ZR2021MC040)

作者简介: 黄 静 (1978-), 女, 辽宁沈阳人, 博士, 副教授, 主要从事生物化学及复合材料的研究。(Tel) 15841835211; (E-mail) 15918893@qq.com

通讯作者: 张建成, (Tel) 13863920622; (E-mail) jianch-zh@hotmail.com

liquid chromatography-fluorescence detector (FD). The results showed that the mass concentration of AFB<sub>1</sub> was 2.00–20.00 µg/L when the addition amount of magnetic mesoporous zeolite was 25 mg, the pH was seven, the sample volume was 1.0 mL, the extraction time was 1 min, the elution agent was acetonitrile, the elution volume was 3 mL, the adsorption time was 3 min, and the chromatographic peak area of the target object had a good linear relationship with the mass concentration. The coefficient of determination ( $R^2$ ) was 0.976 8, the detection limit was 0.05 µg/L, and the quantitation limit was 0.16 µg/L. Under three different mass concentrations (2.00 µg/L, 10.00 µg/L, 20.00 µg/L), the recoveries of AFB<sub>1</sub> were 81.3%–92.6%, and the relative standard deviations were 2.2%–3.4%.

**Key words:** magnetic solid phase extraction; mesoporous zeolite; aflatoxin; peanut

黄曲霉毒素 (AFs) 主要是由黄曲霉和寄生曲霉等曲霉菌产生的真菌毒素, 是一类具有较强毒性和致癌性的双呋喃环类毒素<sup>[1-3]</sup>。通常情况下, AFs 会污染储存中的饲料和粮食, 对人和动物的健康以及食品安全构成威胁<sup>[4-5]</sup>。目前已发现约有 20 种不同种类的黄曲霉毒素, 其中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> (AFB<sub>1</sub>) 分布最广、含量最高、毒性最强<sup>[6]</sup>。至今超过 75 个国家立法规定了 AFB<sub>1</sub> 的限量标准, 中国食品中 AFB<sub>1</sub> 的限量标准为 0.5~20.0 µg/kg, 婴儿配方食品中为 0.5 µg/kg, 花生中为 20.0 µg/kg。由于 AFB<sub>1</sub> 会对人类健康产生极大的危害, 因此检测花生、大米等食品中的黄曲霉毒素含量非常重要<sup>[6]</sup>。

花生因含有丰富的营养物质而极易受黄曲霉的侵染, 造成黄曲霉毒素的污染, 因此, 快速灵敏地检测花生及其制品中的 AFB<sub>1</sub> 对保障消费者健康、促进花生产业绿色健康发展至关重要。

许多分析技术可以测定食品样品中的 AFB<sub>1</sub>, 如液相色谱-串联质谱 (LC-MS/MS)、高效液相色谱-荧光检测 (HPLC-FLD)、酶联免疫吸附试验 (ELISA)<sup>[6-8]</sup>。HPLC-FLD 法灵敏度高, 选择性好, 分析结果可靠, 是最常用的方法之一。

然而为了灵敏地检测复杂食物基质中痕量的 AFB<sub>1</sub>, 在仪器分析前需要进行样品预处理, 即将 AFB<sub>1</sub> 从样品基质中分离和富集。目前, 已报道的分析 AFB<sub>1</sub> 样品的前处理技术有分散液体微萃取 (DLLME)、磁性固相分散萃取 (MSPDE)、固相萃取 (SPE)<sup>[6-7]</sup> 等技术。磁性固相分散萃取技术是一种基于磁性吸附剂的萃取技术, 其中磁性固体吸附剂均匀地分散在样品溶液中, 经萃取、固相分离、洗脱后, 目标分析物在样品溶液中被富集、分离, 然后被送入仪器中进行分析。磁性固相分散萃取借助磁铁从样品溶液中磁性分离吸附剂, 其操作简单、萃取时间短、有机溶剂用量少, 特别适用于大体积的样品萃取, 已经成为一种极具吸引力的样品前处理技术, 被

广泛应用于食品安全检测领域<sup>[9]</sup>。其中磁性吸附剂是磁性固相萃取技术中的关键, 直接影响萃取效率和萃取时间。

功能化多孔材料 [如多孔碳、金属有机框架 (MOFs)、多孔聚合物、沸石等] 因其较大的比表面积/孔径和大量的吸附位点<sup>[10]</sup>, 具有良好的吸附性能。选择合适的功能化多孔材料是固相萃取研究的重点<sup>[11]</sup>。在这些材料中, 沸石 (Zeolite) 由于其相对较低的成本和较高的水热稳定性、易再生优势而成为一种很有吸引力的吸附剂, 被广泛用于水污染处理和食品中有机污染物处理<sup>[12]</sup>; 沸石是天然的矿物, 也可以通过工业生产合成, 价格非常便宜; 沸石是晶态硅酸铝的多孔材料, 它们中的 AlO<sub>4</sub> 和 SiO<sub>4</sub> 按四面体的三维网络结构排列, 这些四面体通过氧原子连接在一起, 形成有序的相互连接的笼子和隧道。天然沸石吸附容量不大, 由于其表面带负电荷及硅氧结构具有极强的亲水性, 但是其对阴离子和有机物的吸附性能较差; 天然沸石的孔径小, 去除黄曲霉毒素的效果不理想。

通过使用酸或碱从沸石框架中去除铝 (脱铝) 或硅 (脱硅) 可进一步细化沸石的拓扑结构、孔隙度和组成, 改变材料的多孔骨架和和改善材料的性能 (如扩散)<sup>[13]</sup>。

本研究拟通过对一种市场上相对便宜的天然沸石进行改性, 制备新型固相萃取吸附剂, 然后用溶剂热法对其进行磁改性, 首次获得磁性介孔沸石复合材料; 以磁性介孔沸石为吸附剂萃取花生中的 AFB<sub>1</sub>, 优化磁性固相萃取条件, 建立磁性固相萃取-高效液相色谱-荧光法, 测定花生样品中的 AFB<sub>1</sub><sup>[14-16]</sup>。本研究首次将磁性介孔沸石复合材料作为吸附剂应用于 AFB<sub>1</sub> 测定的样品前处理, 操作简单、吸附效率高, 且价格低廉, 为食品中 AFB<sub>1</sub> 的富集和检测开辟了新的途径。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料及试剂

沸石购自青岛华泰润滑密封科技有限责任公司,黄曲霉毒素 B<sub>1</sub>标准品购自北京华安迈科生物科技有限公司,六水氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、七水硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)、氨水(NH<sub>4</sub>OH)、氢氧化钠(NaOH)、丙酮(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)、三氯甲烷(CHCl<sub>3</sub>)、乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)均为分析纯;甲醇(CH<sub>3</sub>OH)和乙腈(CH<sub>3</sub>CN)均为色谱纯。

### 1.2 试验仪器

HR30-IIA2型生物安全柜(青岛海尔特种电器有限公司产品)、MQL-61R型全温振荡摇床(美国精骐公司产品)、KQ-2200E型超声波清洗机(青岛海尔特种电器有限公司产品)。

### 1.3 介孔沸石的制备

将40 g天然沸石缓慢加入200 mL 2 mol/L的NaOH溶液中,将混合物在115℃下封口搅拌5 h,冷却至室温、离心(12 000 r/min, 10 min),用去离子水反复洗涤,洗掉多余的碱至中性,120℃下干燥12 h,得到介孔沸石材料,记作zeolite-b。同时以不加NaOH溶液的天然沸石进行相同操作,记作zeolite-a。

### 1.4 磁性沸石复合材料的合成

分别将1 g不同沸石材料(zeolite-a和zeolite-b)在10 mL超纯水中超声分散10 min,制备沸石溶液;将3 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和2 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O溶于100 mL超纯水中,温度为80℃,然后缓慢加入25% NH<sub>4</sub>OH溶液。当反应物颜色由黄色变为黑色(pH=11左右),形成磁性颗粒时,分别在混合物中加入上述2种沸石溶液,搅拌20 min后反应完成。用磁铁进行固液分离,沉淀用超纯去离子水洗涤,直到呈中性,在75℃下干燥3 h,制得磁性介孔沸石复合材料,分别记作Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-a(未用NaOH溶液改性的)、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-b(用NaOH溶液改性的)。

### 1.5 样品制备

取4 g花生颗粒进行粉碎,在花生粉末中添加80 ng黄曲霉毒素 B<sub>1</sub>标准品,待样品稳定后添加10 mL提取液(甲醇:水=7:3,体积比),在室温下超声20 min,将混合物于12 000 r/min离心10 min,吸取上清液用纯净水定容至50 mL,备用。

### 1.6 磁性固相萃取过程

将25 mg磁性介孔沸石复合材料加入到1 mL的花生提取液中,加入盐酸调节pH为7,涡旋振荡1 min,12 000 r/min离心10 min,倒出上清液,然后加入5 min乙腈溶液进行洗脱,涡旋振荡5 min,12 000 r/min离心10 min,吸取0.2 mL上清液,加0.8 mL蒸馏水,进行高效液相色谱(HPLC)测定,分析AFB<sub>1</sub>的含量。

### 1.7 黄曲霉毒素 B<sub>1</sub>的测定

色谱柱型号为Venusil MPC18(直径为5 μm,宽度×长度为4.6 mm×150.0 mm),柱温为40℃,流动相为甲醇-水(45:55,体积比),流速为1.3 mL/min。采用柱后光化学衍生法检测黄曲霉毒素 B<sub>1</sub>,该检测方法的基本原理是在紫外线辐射下,荧光染料和有机化合物发生光化学反应,形成新的化合物;通过进样和色谱技术,可将反应物从产品中分离出来,经过检测器检测后可以得到化合物的结构和含量信息。为了更好地检测黄曲霉毒素 B<sub>1</sub>,将光化学衍生器的直径设置为254 nm;用荧光检测器检测,激发波长为360 nm,发射波长为450 nm,进样量为20 μL。

### 1.8 免疫亲和柱(IAC)清理

将5 mL甲醇与水(体积比为7:3)加入35 mL磷酸盐缓冲溶液中,并将混合物以1 s 1滴的流速通过免疫亲和柱。之后,用15 mL磷酸盐缓冲盐水洗涤柱,风干。将AFB<sub>1</sub>用1.5 mL乙腈洗脱到干净的小瓶中。用1 mL液相色谱级超纯水进一步稀释乙腈洗脱液,最后进样50 μL,测定液相中AFB<sub>1</sub>的残留量<sup>[1]</sup>。

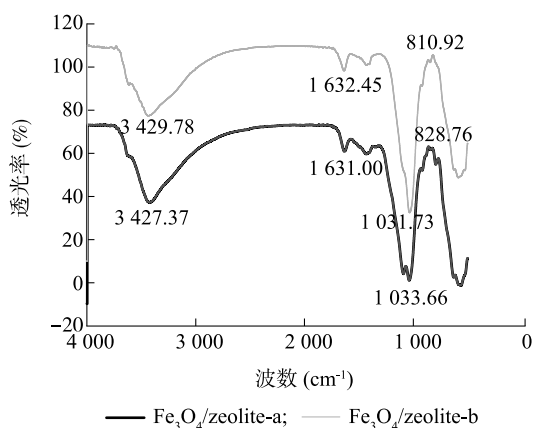
## 2 结果与分析

### 2.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-a和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-b的表征

**2.1.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-a和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-b的傅里叶红外光谱表征** 采用傅立叶红外光谱(FTIR)表征Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-a和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-b沸石的官能团。图1为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-a和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-b的傅立叶红外图谱。由图1可以看出,在3 427.37 cm<sup>-1</sup>处有明显的特征峰,这是羟基的伸缩振动引起的,此处的峰形是大而宽的,这说明沸石表面存在大量羟基,在1 631.00 cm<sup>-1</sup>处的特征峰是由于羟基的弯曲振动引起的,同时3 427.37 cm<sup>-1</sup>处和1 631.00 cm<sup>-1</sup>处的特征峰属于沸石结合水的特征峰,在1 033.66 cm<sup>-1</sup>处的特征峰是由于Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-a内部不对称的伸缩振动引起的,在828.76 cm<sup>-1</sup>处的特征峰是由于沸石



四面体结构中的 Si-O 的弯曲振动引起的。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  的光谱图趋势基本保持一致,说明其表面官能团并没有发生实质性的变化,根据图谱可以看出,NaOH 溶液改性后的沸石吸收峰由  $3\,427.37\text{ cm}^{-1}$  处和  $1\,631.00\text{ cm}^{-1}$  处分别移至  $3\,429.78\text{ cm}^{-1}$  处和  $1\,632.45\text{ cm}^{-1}$  处,并且吸收峰峰值变弱,这是因为 NaOH 溶液改性后的磁性沸石内原本附着的水被破坏,在  $828.76\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰移至  $810.92\text{ cm}^{-1}$  处,NaOH 溶液改性后沸石的特征峰相比于改性前峰形由尖锐变得平滑且杂峰消失,这说明经过改性后去除了杂质。



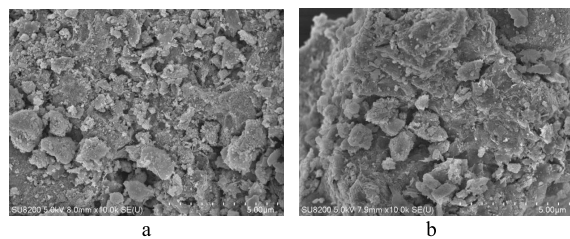
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ : 磁性介孔沸石材料;  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$ : 用 NaOH 溶液改性的磁性介孔沸石材料。

图 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  的傅立叶红外光谱图

Fig.1 Fourier infrared spectroscopy diagram of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$

**2.1.2  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  的扫描电镜表征** 由图 2 可知,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  表面粗糙,有许多小团聚体附着,没有十分明显的孔隙,杂质较多而且形状不规则。经过 NaOH 改性后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  出现很多凹陷,具有更多的孔洞,样品表面变得光滑,杂质被清除,表面的团聚体明显减少,这可能是因为表面的团聚体最先受到 NaOH 溶液的溶解,随着温度和反应时间的增加,NaOH 溶液逐渐溶解掉天然沸石的骨架成分,其中的  $\text{OH}^-$  逐渐进入孔道中,向沸石内部扩散,清除了沸石孔道结构中的杂质,使其内径增大并加深,孔道结构更加明显。

**2.1.3  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  的比表面积测试表征**  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  的比表面积、总孔体积和平均孔径见表 1。图 3 是  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  的氮气吸附解吸等温



a:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ ; b:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$ 。  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  见图 1 注。

图 2  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  的扫描电镜结果

Fig.2 Scanning electron microscope images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$

曲线和孔径分布图。由氮气吸附解吸等温曲线(图 3a、图 3c)可以看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  均属于 IV 型等温线,有明显的 H3 型滞后环,在相对压力达到 0.43 之后,出现毛细冷凝,氮气吸附解吸曲线不重合,出现滞后环,说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  存在介孔结构。根据孔径分布图(图 3d)可以看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  的孔隙分布均匀且孔径大小集中,平均孔径为  $9.783\,1\text{ nm}$ ;由表 1 可以看出,与  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  沸石相比,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  的比表面积和总孔体积略有升高,但平均孔径增加,由  $9.385\,5\text{ nm}$  增加到  $9.783\,1\text{ nm}$ ,其原因是在改性过程中经过在  $115\text{ }^\circ\text{C}$  NaOH 溶液中磁力搅拌 5.5 h 后孔隙增加且增大,同时原有的杂质和附着的水被清除,从而使孔径变大。

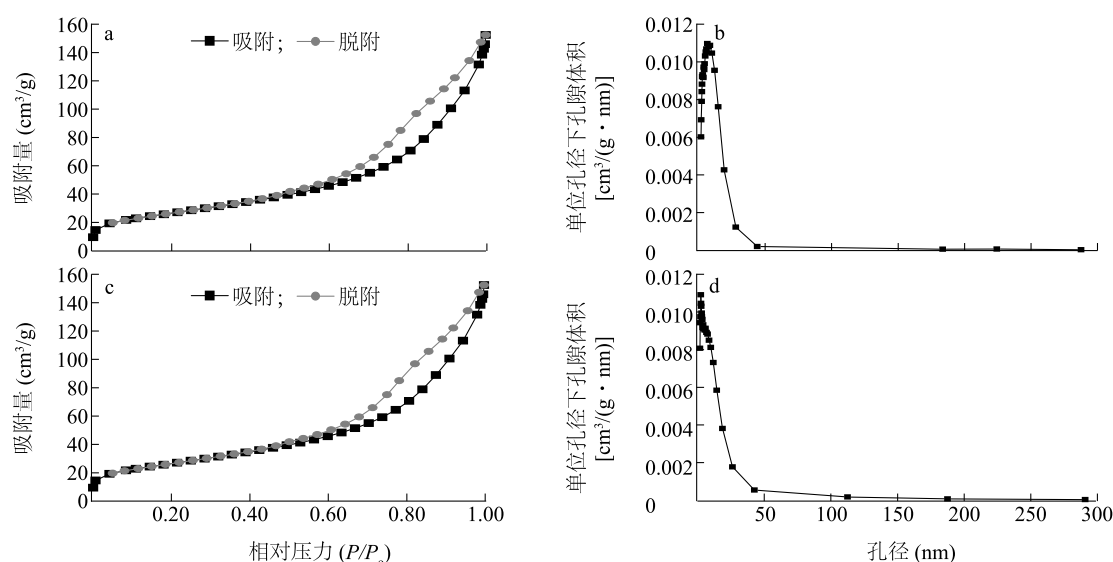
表 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  的比表面积、总孔体积和平均孔径

Table 1 Specific surface area, total pore volume and average pore diameter of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$

复合材料	比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	总孔体积 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	平均孔径 ( $\text{nm}$ )
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$	91.794 1	0.226 744	9.385 5
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$	92.217 9	0.228 049	9.783 1

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  见图 1 注。

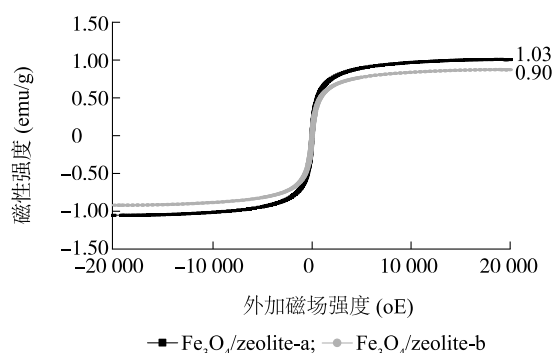
**2.1.4  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  磁强计分析的表征** 图 4 显示,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  沸石和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  沸石材料都具有超强磁性,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  的饱和磁化强度为  $1.03\text{ emu/g}$ ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  的饱和磁化强度为  $0.90\text{ emu/g}$ 。结果表明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  均具有磁性。因此,吸附剂可以很容易地通过外加磁场从反应混合物中分离出来。



a:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$   $\text{N}_2$  吸附/解吸等温线; b:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  BJH 孔径分布; c:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$   $\text{N}_2$  吸附/解吸等温线; d:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  BJH 孔径分布。  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  见图 1 注。

图 3  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  的比表面积分析

Fig.3 Specific surface area analysis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$



$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  见图 1 注。

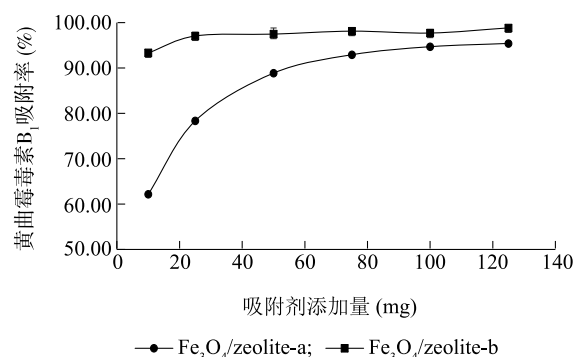
图 4  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  的振动样品磁计 (VSM) 曲线

Fig.4 Vibrating sample magnetometer (VSM) curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$

## 2.2 磁性固相萃取条件的优化

2.2.1 磁性介孔沸石复合材料用量对花生中黄曲霉素 B<sub>1</sub> 的吸附效果的影响 为了确定吸附剂的最佳用量,将进行改性的磁性介孔沸石复合材料 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$ ) 添加到 1 mL 花生样品提取液中,磁性介孔沸石复合材料的用量分别为 10 mg、25 mg、50 mg、75 mg、100 mg、125 mg,未进行 pH 的调节,涡旋振荡 1 min,12 000 r/min 离心 10 min,取上清液,测定不同用量吸附剂的吸附效果,同时以未进行改性的磁性沸石 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ ) 作对照,结果见

图 5。由图 5 可以看出,进行改性的磁性介孔沸石复合材料 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$ ) 对 AFB<sub>1</sub> 的吸附率明显高于未进行改性的磁性沸石 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ ),改性能提高磁性沸石对 AFB<sub>1</sub> 的吸附能力,其原因为改性增加了沸石的孔径大小(表 1),使 AFB<sub>1</sub> 更容易进入沸石孔径,从而增加了沸石对 AFB<sub>1</sub> 的吸附位点。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  对 AFB<sub>1</sub> 的吸附率随着磁性介孔沸石复合材料用量的增加而升高,在 25 mg 处吸附率达到 97.07%,之后随着吸附剂用量增加,吸附率变化不大,故  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  的适宜用量为 25 mg。

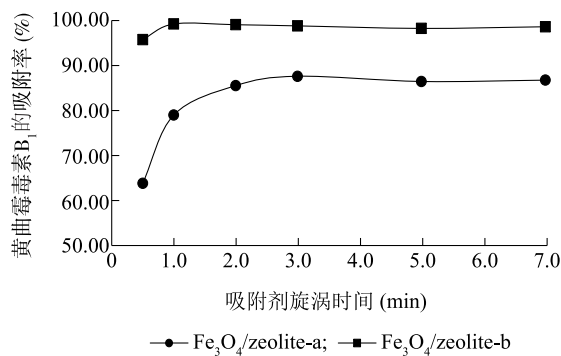


$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  见图 1 注。

图 5 不同磁性沸石吸附剂用量对改性磁性介孔沸石吸附效果的影响

Fig.5 Effect of different amounts of magnetic zeolite adsorbents on adsorption effect of modified magnetic mesoporous zeolite

**2.2.2 涡旋时间对吸附剂吸附黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 效果的影响** 为了确定吸附试验最佳的涡旋时间,将 25 mg 进行改性的磁性介孔沸石复合材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$ )添加到 1 mL 花生样品提取液中,涡旋时间分别为 0.5 min、1.0 min、2.0 min、3.0 min、5.0 min、7.0 min,未进行 pH 的调节,涡旋振荡 1 min,12 000 r/min 离心 10 min,取上清液,测定不同涡旋时间磁性介孔沸石的吸附效果,同时以未进行改性的磁性沸石( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ )作对照,结果见图 6。由图 6 可以看出,涡旋时间为 0.5~7.0 min 时,进行改性的磁性介孔沸石复合材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$ )对 AFB<sub>1</sub> 的吸附率都明显高于未进行改性的磁性沸石( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ )。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  复合材料对 AFB<sub>1</sub> 的吸附率随着涡旋时间的提高而提高,在 1.0 min 处吸附率达到 99.25%,之后随着涡旋时间的延长,吸附率变化不大,故适宜的涡旋时间为 1.0 min,而未进行改性的磁性沸石( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ )在 3.0 min 处吸附率达到最高值,且吸附率明显低于改性磁性介孔沸石材料,说明改性能显著提高磁性沸石的吸附性。



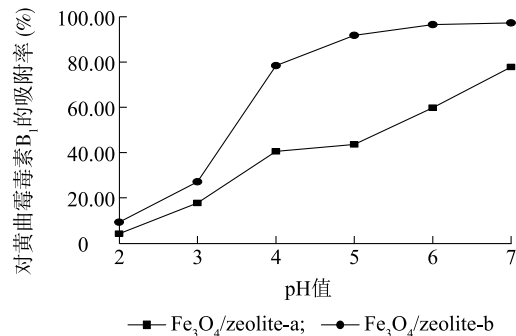
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  见图 1 注。

图 6 不同涡旋时间对改性磁性介孔沸石吸附效果的影响

Fig.6 Effect of different vortex times on adsorption effect of modified magnetic mesoporous zeolite

### 2.2.3 pH 对吸附剂吸附黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 效果的影响

为了确定吸附试验最佳 pH,将 25 mg 进行改性的磁性介孔沸石复合材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$ )添加到 1 mL 花生样品提取液中,加盐酸调节 pH 为 2、3、4、5、6、7,涡旋振荡 1 min,12 000 r/min 离心 10 min,取上清液,测定不同 pH 对吸附剂吸附黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 的效果,同时以未进行改性的磁性沸石( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ )作对照,结果见图 7。由图 7 可以看出,调节 pH 后的进行改性的磁性介孔沸石复合材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$ )对 AFB<sub>1</sub> 的吸附率明显高于未进行改性的磁性沸石( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ ),改性能提高磁性沸石对 AFB<sub>1</sub> 的吸附能力,其原因为改性增加了沸石的孔径大小和比表面积(表 1),从而增加了对 AFB<sub>1</sub> 的吸附位点。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  对 AFB<sub>1</sub> 的吸附能力随着 pH 的增大而增大,在 pH 为 7 时,吸附率最大,达到 97.27%,故吸附效果最佳 pH 值为 7。



$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  见图 1 注。

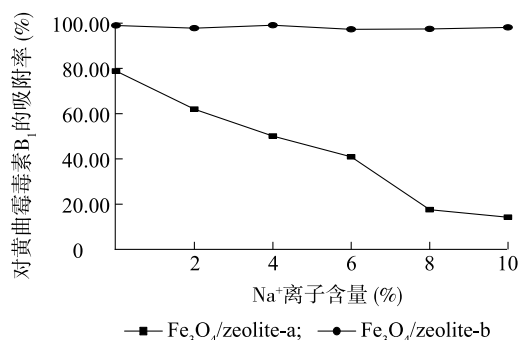
图 7 不同 pH 值对改性磁性介孔沸石吸附效果的影响

Fig.7 Effect of different pH values on adsorption effect of modified magnetic mesoporous zeolite

**2.2.4 离子含量和样品体积对吸附剂吸附黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 效果的影响** 为了确定吸附试验最佳离子浓度和样品体积,将 25 mg 进行改性的磁性介孔沸石复合材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$ )添加到 1 mL 花生样品提取液中,调节溶液 pH 为 7,并用不同含量(0、2%、4%、6%、8%、10%)的 NaOH 溶液进行 Na<sup>+</sup> 离子浓度的调控,涡旋振荡 1 min,12 000 r/min 离心 10 min,取上清液,测定不同离子含量和样品体积 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  的吸附效果,同时以未进行改性的磁性沸石( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ )作对照,结果见图 8、图 9。由图 8、图 9 可以看出,进行改性的磁性介孔沸石复合材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$ )对 AFB<sub>1</sub> 的吸附率明显高于未进行改性的磁性沸石( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ ),改性能提高磁性沸石对 AFB<sub>1</sub> 的吸附能力。由图 8 可以看出,随着离子含量的增加,改性磁性介孔沸石( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$ )对 AFB<sub>1</sub> 的吸附率变化不大,而未进行改性的磁性沸石( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-a}$ )对 AFB<sub>1</sub> 的吸附率随离子含量的增加急剧下降,说明改性能减少材料受离子溶液的影响,提高其稳定性。由于离子含量对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  吸附性能影响小,故选择不添加离子溶液。

如图 9 所示,随着样品体积的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{zeolite-b}$  对 AFB<sub>1</sub> 的吸附效果呈现下降趋势,样品体积在

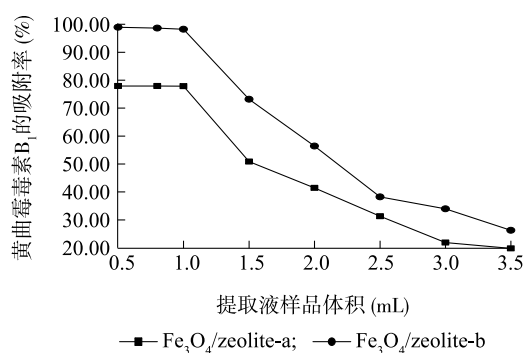
1.0 mL 时,萃取性能最高。为了减少分析物的消耗,后续所有试验溶液样品体积均使用 1.0 mL。



Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-a、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-b 见图 1 注。

图 8 不同离子浓度对改性磁性介孔沸石吸附的影响

Fig.8 Effect of different ion concentrations on adsorption of modified magnetic mesoporous zeolite



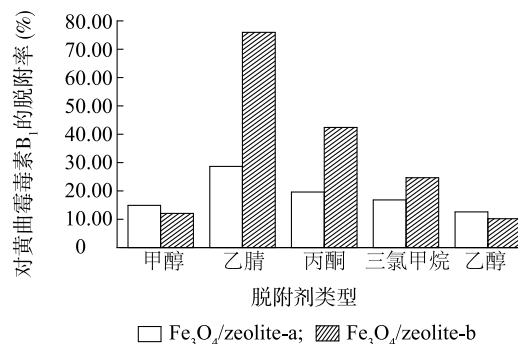
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-a、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-b 见图 1 注。

图 9 不同样品体积对改性磁性介孔沸石吸附的影响

Fig.9 Effect of different sample volumes on adsorption of modified magnetic mesoporous zeolite

2.2.5 脱附条件对吸附剂吸附黄曲霉毒素  $B_1$  效果的影响 固相萃取过程中将吸附有 AFB<sub>1</sub> 的沸石中的 AFB<sub>1</sub> 脱附下来是整个试验至关重要的一部分。选择合适的脱附剂也是很关键的一步。合适的脱附剂既要能溶解黄曲霉毒素,又不能破坏吸附剂的性质。因此基于要求,选择了甲醇、乙腈、丙酮、三氯甲烷和乙醇作为脱附剂。由图 10 可以看出乙腈的脱附效果最佳;为了优化洗脱液的体积,在保持其他参数不变的条件下,采用体积为 2 mL、3 mL、4 mL、5 mL、6 mL、7 mL 的乙腈进行一系列的试验。结果(图 11)表明,洗脱液体积为 3 mL 时,洗脱效果最好。为了进一步优化脱附性能,试验又采用涡旋时间为 1 min、2 min、3 min、4 min、5 min、6 min 的 3 mL 乙腈溶液进行验证,结果(图 12)表明,在涡旋时间 3 min 时,脱附效果最

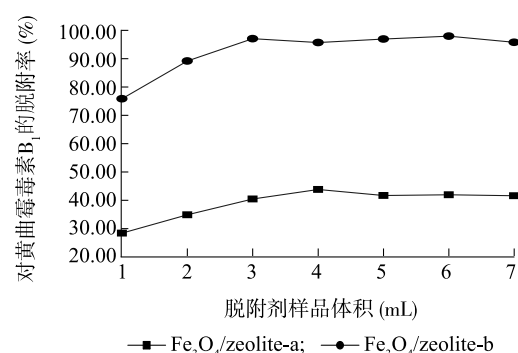
好。以上结果说明,涡旋时间 3 min、乙腈溶液体积 3 mL 为最佳脱附条件。



Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-a、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-b 见图 1 注。

图 10 不同脱附剂类型对改性磁性介孔沸石脱附的影响

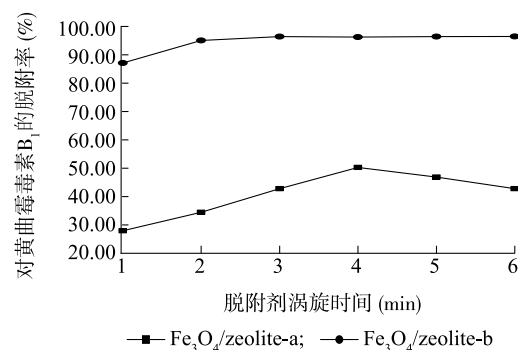
Fig.10 Effect of different desorption agent types on desorption of modified magnetic mesoporous zeolite



Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-a、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-b 见图 1 注。

图 11 不同脱附剂体积对改性磁性介孔沸石脱附的影响

Fig.11 Effect of different desorption agent volumes on desorption of modified magnetic mesoporous zeolite



Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-a、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/zeolite-b 见图 1 注。

图 12 不同涡旋时间对改性磁性介孔沸石脱附的影响

Fig.12 Effect of different vortex times on desorption of modified magnetic mesoporous zeolite

## 2.3 方法验证

配制梯度质量浓度 (2.00  $\mu\text{g/L}$ 、10.00  $\mu\text{g/L}$ 、



20.00 μg/L) 的黄曲霉毒素 B<sub>1</sub>, 进行磁性固相萃取-HPLC-FID 分析, 以加标质量浓度为横坐标 ( $x$ ), 峰面积为纵坐标 ( $Y$ ), 绘制标准曲线。如表 2 所示, AFB<sub>1</sub> 质量浓度为 2.00~20.00 μg/L, 均有良好的线性关系<sup>[17-20]</sup>。AFB<sub>1</sub> 的线性回归方程决定系数

( $R^2$ ) = 0.976 8, 方法检出限为 0.05 μg/L, 定量限为 0.16 μg/L。为评估本方法的精密度, 对添加一定质量浓度 AFB<sub>1</sub> 的花生样品在 1 d 内连续测定 6 次, 测定日内的相对标准偏差 (RSDs) 为 3.4%。

表 2 黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 浓度检测的线性回归方程、检出限、定量限和标准偏差

线性方程	质量浓度线性范围 (μg/L)	$R^2$	检出限 (μg/L)	定量限 (μg/L)	测定日内相对标准偏差 (%)
$Y=0.429x+0.4212$	2.00~20.00	0.976 8	0.05	0.16	3.4

$R^2$ : 决定系数。

2.4 实际样品的测定

在花生试验基地采摘了 3 种不同品种的花生, 通过本试验所建立的方法进行测定。图 13 是空白和添加 AFB<sub>1</sub> 花生样品的液相色谱图。花生样品中均未检出 AFB<sub>1</sub>, 通过添加 3 种不同质量浓度 (2.00 μg/L、10.00 μg/L 和 20.00 μg/L) 的 AFB<sub>1</sub>, 进行加标回收试验。结果 (表 3) 显示, AFB<sub>1</sub> 加标回收率为 81.3%~92.6%,  $RSD_s$  ( $n=3$ ) 为 2.2%~3.4%。

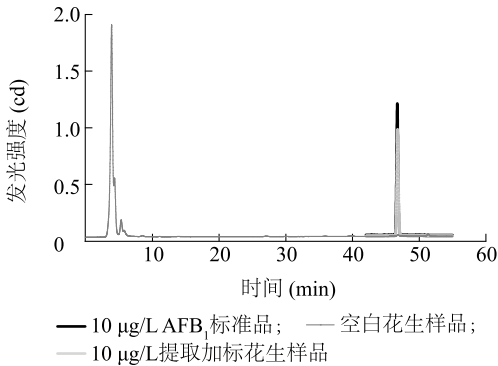


图 13 10.00 μg/L 黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 标准品、10.00 μg/L 提取加标花生样品、空白花生样品的色谱图

Fig.13 Chromatogram of 10.00 μg/L aflatoxin B<sub>1</sub> standard, 10.00 μg/L extraction of labeled peanut sample, blank peanut sample

表 3 加标回归试验黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 的回收率

加标质量浓度 (μg/L)	回收率 (%)			相对标准偏差 (%)
	花生样品 1	花生样品 2	花生样品 3	
2.00	81.3	82.4	83.3	2.2
10.00	85.3	86.4	87.4	2.7
20.00	90.3	91.1	92.6	3.4

为了验证所提出的方法的适用性, 在 3 个空白花生样品中添加了 2.00~20.00 μg/L 的 AFB<sub>1</sub> 标准物。考虑稀释因子, 所有加标样品均在校准曲线范围内。在优化条件下, 采用磁性固相萃取法和标准免疫亲和柱 (IAC) 方法提取样品。对结果进行统计分析, 调查 2 种方法获得的数据在统计学上的差异显著性。结果 (表 4) 表明, 磁性固相萃取方法与标准的 IAC 方法的测定结果无显著差异。这表明花生基质不影响所建立的方法的效率。此外, 为了进一步证实, 从市场上收集了 3 个花生样品, 并采用 2 种方法提取。结果表明, 其中 1 个花生样品中, 磁性固相萃取和 IAC 的 AFB<sub>1</sub> 质量浓度分别为 0.49 μg/L 和 0.63 μg/L。结果之间的一致性良好, 证明所开发的磁性固相萃取方法性能好。由图 13 可以看出, 加入磁性沸石复合材料的花生样品发光强度在减弱, 证明磁性沸石复合材料对 AFB<sub>1</sub> 有吸附作用。

表 4 不同质量浓度花生样品的磁性固相萃取和免疫亲和柱 (IAC) 方法定量分析结果

Table 4 Results of magnetic solid phase extraction and immunoaffinity column (IAC) quantitative analysis of peanut samples with different mass concentrations

黄曲霉毒素 B <sub>1</sub> 加标质量浓度 (μg/L)	回收率 (%) ± RSDs (%)	
	磁性固相萃取	IAC 方法
2.00	82.3±2.2	94.0±2.5
10.00	86.4±2.7	82.0±1.8
20.00	91.3±3.4	78.0±1.3

$RSD_s$ : 测定日内的相对标准偏差。

3 讨论

3.1 磁性沸石用于固相分散萃取

磁性固相分散萃取方法 (MSPDE) 不同于固相



萃取方法(SPE),因为 SPE 将固相(沸石基分子筛)装在筒、柱和板中,而 MSPDE 将固相直接应用于液体样品,可以将含有目标分析物的液体样品引入磁性固相分散萃取装置中,目标分析物被固相吸附,然后使用合适的溶剂对分析物进行洗脱,这样有几个优点,例如:(1) 减少了目标分析物在转移过程中的损失,从而获得高回收率;(2) 减少了离子交换过程中基质的影响,以及溶剂的消耗<sup>[21]</sup>。值得注意的是,沸石作为 MSPDE 分子筛的研究很少。因此,需要在这—领域进行更多的研究<sup>[22-23]</sup>。尽管如此,最近有研究者使用催化剂从传统药用茶<sup>[24]</sup>中分离出马兜风酸 I(有毒化合物),并通过高效液相色谱(HPLC)进行定量,标准质量浓度为5~350 mg/L时,

检出限和定量限值分别为 24.1  $\mu\text{g/L}$ 和 90.1  $\mu\text{g/L}$ ,回收率为97.67%~106.98%,精密度(相对标准偏差<6.3%)好,吸附量(34.25 mg/g)高。本研究首次建立了基于介孔沸石的磁性固相分散萃取花生中 AFB<sub>1</sub>的方法,该方法检出限是 0.05  $\mu\text{g/L}$ ,能够用于复杂基质如花生中 AFB<sub>1</sub>的 HPLC 测定的前处理。

### 3.2 本研究提出的方法与其他方法的比较

将本研究所提出的高效液相色谱方法与文献中其他方法进行比较,结果表明,本研究所建立的方法可以获得更好的定量限和检出限(表 5)。此外,易于从样品基质中分离富集的吸附剂是所提出方法的重要优点之一。说明,该方法可用于花生样品的常规 AFB<sub>1</sub>分析。

表 5 本研究所提出的方法与其他已报道的谷类产品中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub>的提取方法的比较

Table 5 Comparison of the proposed method in this study with other reported methods for the analysis of aflatoxin B<sub>1</sub> in cereal products

序号	提取方法	提取技术	样品	定量限( $\mu\text{g/L}$ )	检出限( $\mu\text{g/L}$ )	参考文献
1	PDA 提取法	高效液相色谱-荧光检测法	大豆	0.11	0.37	[24]
2	固相萃取(SPE)提取法	二极性阵列检测器法	开心果	2.12		[25]
3	样品前处理技术	超高液相色谱串联质谱法	坚果	0.21	0.71	[26]
4	SPD 提取法	高效液相色谱-荧光检测法	大米	0.11	0.31	[27]
5	磁性固相萃取法	高效液相色谱-荧光检测法	花生	0.16	0.05	本研究

PDA:光二极管阵列检测器;SPD:紫外检测器。

### 3.3 吸附机制

AFB<sub>1</sub>是含氧的芳香杂环化合物。由于亚胺、胺、儿茶酚和芳香基团等多官能团的存在,可以引起不同的相互作用(例如,范德华力、螯合、静电、 $\pi$ - $\pi$ 堆积和氢键),在本研究中,制备的磁性介孔沸石材料吸附剂有望通过氢键、疏水和  $\pi$ - $\pi$ 键相互作用的组合有效吸附 AFB<sub>1</sub>。

## 4 结 论

本研究采用简单高效的方法合成了一种新型吸附材料——磁性介孔沸石复合材料,傅立叶变换红外光谱、场发射电子扫描显微镜、振动样品磁力计和比表面积表征分析结果表明,磁性介孔沸石材料具有强磁性和较大的比表面积。本研究建立了一种磁性固相萃取与高效液相色谱相结合测定花生样品中 AFB<sub>1</sub>的方法。该方法具有较好的线性范围和较低的检出限,具有吸附剂的合成环保、AFB<sub>1</sub>的快速提取高效、吸附剂的磁性易于分离,并且不需要使用昂贵的设备等优点。综上所述,本研究所提出的方法

在花生样品 AFB<sub>1</sub>的分析中具有很大的应用潜力。

### 参考文献:

- [1] KARAMI-OSBOO R, MAHAM M, MIRI R, et al. Pre-concentration and extraction of aflatoxins from rice using air-assisted dispersive liquid-liquid microextraction[J]. Food Analytical Methods, 2018,11:2816-2821.
- [2] ÁGNES M, ZSUZSANNA F, KLARA H, et al. Overpressured layer chromatographic determination of aflatoxin B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub> and G<sub>2</sub> in red paprika[J]. Microchemical Journal, 2007, 85:140-144.
- [3] KARAMI-OSBOO R, MIRABOLFATHY M, KAMRAN R, et al. Aflatoxin B<sub>1</sub> in maize harvested over 3 years in Iran[J]. Food Control, 2012, 23:271-274.
- [4] HE J, ZHANG B, ZHANG H, et al. Monitoring of 49 pesticides and 17 mycotoxins in wine by QuEChERS and UHPLC-MS/MS analysis[J]. Journal of Food Science, 2019, 84:2688-2697.
- [5] ESHAGHI Z H, SORAYAEI F, SAMAD, et al. Fabrication of a novel nanocomposite based on sol-gel process for hollow fiber-solid phase micro-extraction of aflatoxins: B<sub>1</sub> and B<sub>2</sub>, in cereals combined with high performance liquid chromatography-diode array detection[J]. Journal of Chromatographic Science, 2011, 879:3034-3040.

- [6] YUAN J, CHEN Z, GUO Z Q, et al. PbsB regulates morphogenesis, aflatoxin B1 biosynthesis, and pathogenicity of *Aspergillus flavus*[J]. *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, 2018, 8:203-213.
- [7] 黄静, 刘霄悦, 张建成, 等. 不同碳素纳米材料对黄曲霉毒素B<sub>1</sub>的吸附[J]. *江苏农业学报*, 2022, 38(2):539-548.
- [8] DENG H L, SU X G, WANG H B. Simultaneous determination of aflatoxin B1, bi-sphenol A, and 4-nonylphenol in peanut oils by liquid-liquid extraction combined with solid-phase and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Analytical Methods*, 2018, 11:1303-1311.
- [9] JI C, FAN Y, ZHAO L H. Review on biological degradation of mycotoxins[J]. *Animal Nutrition*, 2016, 2:127-133.
- [10] PIROUZA A, KARJBANR A, BANKAR F, et al. A novel adsorbent magnetic graphene oxide modified with chitosan for the simultaneous reduction of mycotoxins[J]. *Toxins*, 2018, 10:361.
- [11] BAILE P, VIDAL L, AGUIRRE M Á, et al. A modified ZSM-5 zeolite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite as a sorbent for magnetic dispersive solid-phase microextraction of cadmium, mercury and lead from urine samples prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33:856-866.
- [12] FERNÁNDEZ E, VIDAL L, CANALS A. Zeolite/iron oxide composite as sorbent for magnetic solid-phase extraction of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes from water samples prior to gas chromatography mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography*, 2016, 1458:18-24.
- [13] BAILE P, VIDAL L, CANALS A. A modified zeolite/iron oxide composite as a sorbent for magnetic dispersive solid-phase extraction for the preconcentration of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water and urine samples[J]. *Journal of Chromatography*, 2019, 1603:33-43.
- [14] GUGUSHE A S, MPUPA A, NOMNGONGO P N. Ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction of lead and thallium in complex environmental samples using magnetic multi-walled carbon nanotubes/zeolite nanocomposite[J]. *Microchemical Journal*, 2019, 149:103960.
- [15] FERNÁNDEZ E, VIDAL L, SILVESTRE-ALBERO J, et al. Magnetic dispersive solid-phase extraction using a zeolite-based composite for direct electrochemical determination of lead(II) in urine using screen-printed electrodes[J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187:87.
- [16] BAILE P, FERNÁNDEZ E, VIDAL L, et al. Zeolites and zeolite-based materials in extraction and microextraction techniques[J]. *Analyst*, 2019, 144:366-387.
- [17] TAO Y, JIANG Y H, LI W D, et al. Zeolite based solid-phase extraction coupled with UPLC-Q-TOF-MS for rapid analysis of acetylcholinesterase binders from crude extract of *Corydalis yanhusuo*[J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2016, 6:98476-98486.
- [18] NASROLLAHZADEH M, SAJADI S M, MAHAM M, et al. In situ green synthesis of Cu nanoparticles supported on natural Natrolite zeolite for the reduction of 4-nitrophenol, congo red and methylene blue[J]. *IET Nanobiotechnol*, 2016, 11:538-545.
- [19] EROGLU N, EMEKCI M, ATHANASSIOU C G. Applications of natural zeolites on agri-culture and food production[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2017, 97:3487-3499.
- [20] SUBRAMANIAM M D, KIM I H. Clays as dietary supplements for swine: a review[J]. *Journal of Animal Science and Biotechnology*, 2015, 6:38.
- [21] NASROLLAHZADEH M, SAJADI S M, MAHAM M, et al. In situ green synthesis of Cu nanoparticles supported on natural Natrolite zeolite for the reduction of 4-nitrophenol, congo red and methylene blue[J]. *IET Nanobiotechnol*, 2016, 11:538-545.
- [22] EROGLU N, EMEKCI M, ATHANASSIOU C G. Applications of natural zeolites on agri-culture and food production[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2017, 97:3487-3499.
- [23] SUBRAMANIAM M D, KIM I H. Clays as dietary supplements for swine: a review[J]. *Journal of Animal Science and Biotechnology*, 2015, 6:38.
- [24] NOURI N, SERESHTI H. Electrospun polymer composite nanofiber-based in syringes solid phase extraction in tandem with dispersive liquid-liquid microextraction coupled with HPLC-FD for determination of aflatoxins in soybean[J]. *Food Chemistry*, 2019, 289:33-39.
- [25] YU L, MA F, DING X X, et al. Silica/graphene oxide nanocomposites: potential adsorbents for solid phase extraction of trace aflatoxins in cereal crops coupled with high performance liquid chromatography[J]. *Food Chemistry*, 2019, 245:1018-1024.
- [26] ARROYO-MANZANARES N, HUERTAS-PEREZ J F, et al. A new approach in sample treatment combined with UHPLC-MS/MS for the determination of multiclass mycotoxins in edible nuts and seeds[J]. *Talanta*, 2020, 115:61-67.
- [27] MALEKPOUR A, BAYATI S. Simultaneous determination of aflatoxins in pistachio using ultrasonically stabilized chloroform/water emulsion and HPLC[J]. *Food Analytical Methods*, 2021, 9(3):805-811.

(责任编辑:陈海霞)