

固相萃取技术在磺胺类药物残留分析中的研究进展

孙琴

(正大天晴药业集团股份有限公司 江苏 连云港 222000)

[摘要]磺胺类药物残留与食品安全水平息息相关。存在SAs残留的基质复杂多样,开发快速、高效、高选择性的前处理方法是检测的关键。固相萃取(SPE)具有较少的溶剂使用量、绿色环保、高选择性、高灵敏度、节省时间、成本低、能与不同检测手段兼容等特点,已被广泛应用于SAs残留的前处理过程。该文简要介绍了移液枪头式SPE、磁性SPE、分子印迹SPE、管内SPE和其他SPE模式,并总结了它们在SAs残留检测分析中的研究进展。

[关键词]固相萃取;磺胺类药物;残留分析;综述

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-6261.2020.02.1375

磺胺类药物(Sulfonamides,简称SAs)是具有对氨基苯磺酰胺结构的一类药物的总称。SAs于1908年被首次合成,后来被广泛用作染料生产的中间体,德国化学家G.Domagk于1932年首次发现其抗感染作用,随后10年又发展出一系列SAs,如磺胺吡啶、磺胺嘧啶等。目前人工合成的SAs衍生物已达到10 000多种,常用的SAs的化学结构式如图1所示。SAs效价高、抗菌谱广、毒性小且使用方便,在大型畜禽养殖业中常被作为饲料添加剂用于预防、治疗动物疾病以及促进动物生长。但SAs的不合理使用会导致其通过肉类食品在人体内蓄积,给人体造成各种潜在危害。且SAs存在严重副作用和潜在的致癌性,其耐药性问题也日益严重。因此,各国对食品中SAs的最高残留量均有明确规定,国际食品法典委员会(CAC)规定食品和饲料中SAs的总量不得超过0.1 mg/kg;欧盟规定动物源食品中SAs总的最大残留量为100 μ g/kg;我国除了规定总残留量不超过100 μ g/kg外,还规定牛乳中磺胺二甲嘧啶的残留量不超过25 μ g/kg。

1 固相萃取技术检测应用优势

对于成分复杂多变的食品样品来说,检验前处理已经变成必不可少的检验过程,SPE法的主要目的在于以下两点:去除基质干扰作用和富集作用。相对于早期的液液萃取的优势明显,体现在:操作简单,易于自动化。速度较快,缩短了预处理时间,可同时实现净化样品和富集目标物。选择性好,能有效地分离或提取目标化合物。可实现多个样品平行处理,有较高的重现性和回收率。减少溶剂的消耗和废弃物的产生,降低污染。一次性使用,避免交叉污染。

2 固相萃取技术分类

2.1 移液枪头式固相萃取

PT-SPE是将吸附剂填入移液枪头中,从而使得固相萃取更加小型化并让分析变得更加环境友好。PT-SPE是目前最受关注的固相萃取方法,主要是因为其需要的吸附材料较少,明显减少了有机溶剂的用量,节约了成本。该方法简单易行,不需要额外的特殊仪器,待富集物质的转移分配机理与传统的SPE大致相同。该方法洗脱后的溶液无需真空浓缩,可直接用于LC或MS分析。移液枪头可以同时实现采样、定量、净化和富集,弥补了传统前处理方法操作复杂、有机溶剂用量大、目标物易损失等技术缺陷。以HLB材料作为固相基质分散填料,将目标样品与MSPD填料研磨混匀后装入200 μ L移液枪头,组装成PT-MSPD装置,再结合LC-MS/MS对水产品中的14种SAs进行了定量检测。再通过两步法合成了SNW-1@PAN纳米纤维,将12.5 mg SNW-1@PAN装在1.0 mL移液枪头尖端,组装成PT-SPE小柱,用于猪肉和鸡肉中5种SAs的检测分析。由于SNW-1的芳香环和二噁环与SAs中的芳香环具有较强的 $\pi-\pi$ 相互作用,使得SNW-1@PAN对SAs具有较

强的萃取效果,回收率为86.0%~111%。

2.2 磁性固相萃取

将磁性纳米粒子作为吸附剂选择性地吸附样品溶液中的目标物发展而来的M-SPE,被广泛地应用于食品安全检测中。MNPs是一种超顺磁性的纳米物质,可以被磁场吸引,且在去除磁场后不保留残余磁性。因此,可以利用磁场将附着在目标分析物上的MNPs从原基质中移除,且在磁场移除后不会凝聚。MNPs用于固相萃取,不需要填充在柱子中,显著节省了时间,相比于传统的SPE,极大地简化了样品处理过程。该方法在样品前处理过程中具有明显优势:MNPs通过吸附解吸对目标物进行处理,可重复使用;表面积大,能够提高样品的吸附量;表面可以进行官能团修饰,增加目标物的选择性;操作简单,快速省时,可避免离心过滤等实验操作。

2.3 分子印迹固相萃取

梁雨涛等采用原子转移自由基聚合与片段印迹技术相结合的方法合成的印迹聚合物对SAs的吸附量为1.48 mg/g。Qin等以SMR、SMZ和SMX3种模板分子和2-乙烯基吡啶(2-VP)、MAA和AM3种功能单体,制成了9种MIPs材料和3种NIPs,结果显示SMR和2-VP制成的MIPs对分析的5种SAs具有较强选择性,富集因子(EF)为411~506。该课题组进一步选取SMR和SMZ作为复合模板分子,并以2-VP为功能单体,结果显示双模板-功能单体分子间的多位点协同作用优化了聚合物的印迹孔穴,并以该聚合物作为吸附剂建立了一种基质固相萃取方法,实现了猪肉中20种药物的提取、检测和分析,回收率为74.5%~103%。近年来,智能型的高分子聚合物作为分子印迹材料被广泛报道,笔者所在团队前期对此部分内容已进行了详细总结。

结束语

传统溶液萃取或固相萃取分析前处理方法,常需要消耗大量有机溶剂或萃取柱容易堵塞,固相萃取剂不可循环使用,严重影响提取分离的效率和成本。MSPE技术实现了准确、快速、灵敏检测的要求,作为一种新型的样品前处理技术,必将在食品和中药材分离分析领域得到广泛应用。但是影响MSPE效果的因素较多,如pH值、洗脱剂种类等,在处理样品时往往要经过一定的条件优化过程。因此,发展选择性高、萃取效率高的吸附剂,高效优化萃取条件,实现高通量和自动化的在线萃取技术、拓宽样品处理范围等是MSPE技术的研究方向。

参考文献:

- [1]周萌.固相萃取技术在环境水质监测方法开发中的应用探讨[J].科学家.2017(17)
- [2]高冬,张焯,侯婷婷,刘芳岑.固相萃取技术在食品检测中的应用[J].品牌与标准化.2015(02)