

Preparation of magnetic polymer nanocomposites and their use in food testing

Przygotowanie magnetycznych nanokompozytów polimerowych i ich zastosowanie w badaniach żywności



DOI: 10.15199/62.2025.8.1

Nanocząstki magnetyczne modyfikowane kwasem oleinowym (OA-Fe₃O₄) zostały przygotowane metodą chemicznego wytrącania i wykorzystane jako adsorbent do wzbogacania i oczyszczania 5 syntetycznych barwników spożywczych. W badaniu zastosowano metodę analizy MSPE-HPLC. Zoptymalizowano warunki reakcji (jakość materiału, temperatura ekstrakcji, pH). W optymalnych warunkach zakresy liniowe barwników: czerwień allura (Allura Red), cytrynowy żółty (Lemon Yellow) i żółcień pomarańczowa (Sunset Yellow) mieściły się w przedziale 0,25–1000 µg/mL, a zakresy liniowe barwników czerwień amarantowa (Amaranth Red) i czerwień karminowa (Carmine Red) w przedziale 0,25–500 µg/mL. Uzyskany materiał kompozytowy był stabilny i nadawał się do ponownego użycia. Metoda została z powodzeniem zastosowana do badania próbek żywności.

Słowa kluczowe: nanokompozyty polimerowo-magnetyczne, barwniki, badania żywności

Oleic acid-modified magnetic nanoparticles (OA-Fe₃O₄) were prepd. by chem. pptn. and used as a solid-phase extn. adsorbent to enrich and purify 5 food synthetic pigments. The MSPE-HPLC anal. method was used in the study. Reaction conditions (material qual., extn. temp., pH) were optimized. Under optimal conditions, the linear ranges of Allura Red, Lemon Yellow, Sunset Yellow were 0.25–1000 µg/mL, while the linear ranges of Amaranth Red and Carmine Red were 0.25–500 µg/mL. The composite material was stable and could be reused. This method was successfully applied for studying the food samples.

Keywords: magnetic polymer nanocomposites, pigments, food testing

Nanomateriały magnetyczne wykazują wyjątkowe właściwości magnetyczne i fizyczne, dzięki czemu mają szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach^{1–3}). Zewnętrzne pole magnetyczne lub sygnał magnetyczny pochodzący z otoczenia może powodować szybką reakcję materiałów funkcjonalnych posiadających właściwości magnetyczne. Oznacza to, że poprzez kontrolowanie zewnętrznego pola magnetycznego lub sygnału można uzyskać określone reakcje materiałów magnetycznych. Ta cecha materiałów magnetycznych jest szeroko wykorzystywana w oczyszczaniu białek, obrazowaniu za pomocą rezonansu magnetycznego, w docelowym podawaniu leków, immobilizacji enzymów, separacji bakterii/komórek, separacji magnetycznej i oczyszczaniu oraz w testach immunologicznych i katalizie. W większości przypadków nanokompozyty polimerowe zawierają nanocząstki metali, gliny, ceramiki i innych dodatków. Różnica w efektywności między materiałami polimerowymi a materiałami z dodatkiem nano-

Magnetic nanomaterials are a special type of nanomaterial with unique magnetic and physical properties, making them widely applicable in various fields^{1–3}). The external magnetic field or magnetic signal emitted by the external environment can cause special functional materials with magnetism to respond quickly. This means that by controlling the external magnetic field or signal, specific response behaviors of magnetic materials can be achieved. This characteristic of magnetic materials is widely used in protein purification, magnetic resonance imaging, drug targeted delivery, enzyme immobilization, bacterial/cell separation, magnetic separation and purification, immunoassay, and catalysis. In most cases, polymer nanocomposites are composed of metal, clay, ceramics, and other additive nanomaterials. The performance difference between polymer based materials and nanoadditive materials is significant, resulting in composite materials with good complementarity and easy access to properties that neither of the original materials possess. This is conducive to the development of material nanoeffects. In addition, due to the excellent properties of polymer matrix materials such as corrosion resistance and easy processing, the industrialization cost

* Address for correspondence/Adres do korespondencji:

Henan Province Bioengineering Technology Research Center, Zhengzhou 450008, China; e-mail: liyulin2005@hotmail.com

częstek jest znaczna. Materiały kompozytowe wykazują dobrą komplementarność i właściwości, których nie posiada żaden z materiałów pierwotnych. Sprzyja temu rozwój nanoeftów materiałowych. Ponadto, dzięki doskonałym właściwościom osnów polimerowych, takim jak odporność na korozję i łatwość przetwarzania, koszt komercjalizacji jest względnie niski, co ułatwia przemysłowe wykorzystanie materiałów kompozytowych⁴⁻⁶⁾. Ponadto, właściwości materiałów z osnową polimerową sprawiają, że mogą one również hamować procesy utleniania i agregacji cząstek nanomateriałów, utrzymywać wysoką i długotrwałą stabilność systemu oraz w pełni wykorzystywać specyficzne właściwości nanocząstek. Dodanie nanocząstek do osnowy polimerowej pozwala uzyskać nowatorskie materiały o wysokiej jakości, co stwarza szerokie możliwości zastosowania ich w wielu gałęziach przemysłu.

Nanokompozyty magnetyczne to materiały wytwarzane metodami nanotechnologii przez połączenie różnych materiałów, takich jak metale, tlenki metali, jony niemetaliczne, cząsteczki organiczne i polimery przewodzące. Charakteryzują się one dużą wytrzymałością, elastycznością i odpornością na zużycie, a także właściwościami magnetycznymi, antykorozyjnymi i ekranującymi. Są to obecnie najbardziej aktywne i obiecujące materiały, cieszące się dużym zainteresowaniem naukowców. Nanokompozyty magnetyczne są szeroko stosowane w różnych dziedzinach, w tym w maszynach elektrycznych, energetyce jądrowej, motoryzacji, sprzęcie AGD i energoelektronice. Ze względu na różnorodność strukturalną, stabilność i niezawodność mogą być one wykorzystywane w przemyśle motoryzacyjnym do produkcji m.in. precyzyjnych części o złożonej geometrii, czujników oraz kluczowych elementów rdzeniowych. W branży energoelektronicznej mogą być stosowane w falownikach, czujnikach, szynach zbiorczych i elementach urządzeń. W branży AGD mogą mieć zastosowanie w lodówkach, klimatyzatorach, pralkach i kuchenkach mikrofalowych w celu poprawy ich właściwości magnetycznych. Ponadto nanokompozyty magnetyczne mogą być stosowane w wielu technologiach ochrony środowiska, takich jak technologia silnych pól magnetycznych, technologia separacji i oczyszczania (np. technologia oczyszczania gazu ziemnego lub metali ciężkich). Mogą one być wykorzystane do skutecznego usuwania szkodliwych substancji, poprawy jakości środowiska, ochrony jakości wód gruntowych i atmosfery⁷⁻¹¹⁾.

Nanokompozyty magnetyczne o osnowie polimerowej mają także szerokie zastosowanie w badaniach żywności, głównie w kilku obszarach. W wykrywaniu pozostałości pestycydów polimerowe nanokompozyty magnetyczne mogą być stosowane jako adsorbenty do wstępnej obróbki próbek. Na przykład, Ch. Zonglong i współpr.¹²⁾ zsyntetyzowali nanokompozyty magnetyczne poprzez modyfikację powierzchni nanorurek węglowych za pomocą Fe_3O_4 . Otrzymane nanokompozyty wykazywały silne właściwości adsorpcyjne i stabilne wskaźniki odzysku

is relatively low, which is conducive to the industrialization process of composite materials⁴⁻⁶⁾. In addition, the inherent characteristics of polymer matrix materials determine that they can also inhibit the oxidation and agglomeration processes of nanomaterial particles, maintain high long-term stability of the system, and fully utilize the specific properties of nanounits. The addition of nanoparticles to polymer matrices can provide high-performance novel materials, which has led to potential applications in many industrial fields.

Magnetic nanocomposites refer to composite materials made by combining various materials such as metals, metal oxides, non-metallic ions, organic molecules, and conductive polymers using nanotechnology. They have the characteristics of high strength, elasticity, and wear resistance, as well as magnetic, corrosion-resistant, and electromagnetic shielding functions. They are currently the most active and promising materials in research and are highly favored by domestic and foreign researchers. Magnetic nanocomposites have been widely used in various fields including electrical machinery, nuclear power, automobiles, home appliances, and power electronics. Due to the structural diversity, stability, and reliability of magnetic nanocomposites, they can be used in the automotive industry to manufacture fine parts with high shape complexity, sensors, critical core components, and more. In the power electronics industry, they can be used for inverters, sensors, busbars, and unit components. In addition, in the home appliance industry, they can be used in refrigerators, air conditioners, washing machines, or microwave ovens to enhance their magnetic performance. In addition, magnetic nanocomposites can also be applied to many environmental protection technologies, such as heavy magnetic field technology, separation and purification technology, natural gas purification technology, or heavy metal purification technology. They can effectively remove harmful substances, improve environmental quality, protect groundwater quality and atmospheric quality⁷⁻¹¹⁾.

Magnetic polymer nanocomposites have a wide range of applications in food testing, mainly including the following aspects: pesticide residue detection: Magnetic polymer nanocomposites can be used as adsorbents for sample pretreatment. For example, Chai Zonglong et al.¹²⁾ synthesized magnetic nanocomposites by surface modifying carbon nanotubes with Fe_3O_4 , which exhibited strong adsorption properties and stable recovery rates for various organophosphorus pesticides in spinach. After hydrophobic modification of the surface of synthesized $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanomaterials by Shang Feng et al.¹³⁾, the resulting magnetic nanocomposite material can rapidly enrich tetracycline veterinary drugs in honey, improving detection speed. Heavy metal detection: Adding functional groups with strong affinity for specific metal ions on the surface of magnetic nanoparticles can improve the extraction efficiency of magnetic nanomaterials for metal ions.

dla różnych pestycydów fosforoorganicznych w szpinaku. Po modyfikacji hydrofobowej powierzchni syntetycznych nanomateriałów ZrO_2/Fe_3O_4 , przeprowadzonej przez Sh. Feng i współpr.¹³⁾, powstały magnetyczny nanokompozytowy materiał mógł szybko zwiększać stężenie tetracyklinowych leków weterynaryjnych w miodzie, poprawiając szybkość ich wykrywania. Nanokompozyty magnetyczne mogą służyć do wykrywania metali ciężkich w żywności. Dodanie grup funkcyjnych o silnym powinowactwie do określonych jonów metali na powierzchni nanocząstek magnetycznych może poprawić wydajność ekstrakcji tych metali. X. Xiaomei i współpr.¹⁴⁾ zsyntetyzowali magnetyczne nanomateriały $Fe_3O_4/SiO_2/M-SiO_2-NH_2$, które mogą być wykorzystywane do selektywnej separacji i wzbogacania jonów Pb^{2+} w próbkach wina o różnej matrycy, a metody z ich zastosowaniem charakteryzują się niskimi kosztami wykrywania i łatwą obsługą. Funkcjonalny nanokompozyt magnetyczny Fe_3O_4/SiO_2-L ¹⁵⁾ może selektywnie wzbogacać śladowe ilości Pb^{2+} i Cd^{2+} w tuńczyku, krewetkach i innych próbkach. Opracowano szybką i czułą metodę detekcji w połączeniu z atomową spektroskopią absorpcyjną z atomizacją w płomieniu. Magnetyczne nanokompozyty polimerowe mogą być wykorzystywane do wykrywania rozmaitych dodatków (także nielegalnych). Mogą one służyć do wykrywania barwników przemysłowych i syntetycznych barwników spożywczych. Na przykład, prowadzono badania wykorzystujące nanokompozyty magnetyczne $Fe_3O_4/PDA/NPs$ do wzbogacania syntetycznych barwników, takich jak amarant, wiosenna czerwień, żółcień pomarańczowa i czerwień allura w napojach, skracając czas analizy.

Perspektywy zastosowania nanokompozytów magnetycznych o osnowie polimerowej w badaniu żywności są bardzo szerokie. Wraz z ciągłym rozwojem materiałoznawstwa oczekuje się opracowania nanokompozytów polimerowo-magnetycznych o jeszcze lepszych właściwościach, które poprawią czułość i selektywność wykrywania różnych szkodliwych substancji w żywności oraz umożliwią dokładną detekcję zanieczyszczeń śladowych. Łącząc separację magnetyczną, wzbogacanie, wykrywanie i inne funkcje w jednym urządzeniu, Autorzy stworzyli wygodniejszą i szybszą platformę do kompleksowego wykrywania. Na przykład wprowadzenie technologii mikroprzepływowej w celu uzyskania automatycznego przetwarzania poprawia przepływ i wydajność wykrywania. Opracowanie metod i materiałów umożliwiających jednoczesne wykrywanie w żywności wielu rodzajów szkodliwych substancji, takich jak np. pozostałości pestycydów, metale ciężkie czy patogeny, poprawia skuteczność wykrywania i obniża koszty analizy¹⁶⁾.

Nanokompozyty magnetyczne o osnowie polimerowej, które łączą zalety polimerów i nieorganicznych nanomateriałów magnetycznych, cieszą się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem naukowców na całym świecie i stały się jednym z najgorętszych tematów badań w dziedzinie materiałów. Metody wytwarzania tych nanokompozytów, a złasz-

Xu Xiaomei et al.¹⁴⁾ synthesized $Fe_3O_4/SiO_2/M-SiO_2-NH_2$ magnetic nanomaterials, which can be used for selective separation and enrichment of Pb^{2+} in different matrix wine samples, with low detection cost and easy operation. The Schiff base functional magnetic nanocomposite material (Fe_3O_4/SiO_2-L) prepared by Bagheri et al.¹⁵⁾, which can selectively enrich trace amounts of Pb^{2+} and Cd^{2+} in tuna, shrimp and other samples. Combined with flame atomic absorption spectroscopy, a rapid and sensitive detection method was established to additive and illegal additive detection. Magnetic polymer nanocomposites also have good detection effects on industrial dyes and synthetic pigments in food. For example, there are studies utilizing magnetic nanocomposites $Fe_3O_4/PDA/NPs$ were used to enrich synthetic pigments such as amaranth, spring red, sunset yellow, and seduction red in beverages, shortening the analysis time.

The prospect of magnetic polymer nanocomposites in food detection is very broad. With the continuous development of materials science, it is expected to develop magnetic polymer nanocomposites with better performance, further improving the detection sensitivity and selectivity of various harmful substances in food, and achieving accurate detection of trace pollutants. Integrating magnetic separation, enrichment, detection and other functions into one, we have developed a more convenient and fast one-stop detection platform. For example, combining microfluidic technology to achieve automated processing and detection of samples, improving detection efficiency and flux. Develop methods and materials that can simultaneously detect multiple types of harmful substances, such as detecting pesticide residues, heavy metals, pathogens, etc. in food, to improve detection efficiency and reduce detection costs¹⁶⁾.

Magnetic polymer nanocomposites, which combine the advantages of polymers and inorganic magnetic nanomaterials, have received high attention from scholars around the world in recent years and have become one of the research hotspots in the field of materials. The preparation methods of polymer magnetic nanocomposites, especially the surface treatment technology of nanoparticles and the interface interaction between dispersed phase and polymer matrix, are the main research directions in the field of polymer magnetic nanocomposites¹⁷⁻²²⁾. Various chemical preparation methods of magnetic ferric oxide nanoparticles, including the commonly used coprecipitation method, sol gel method, microemulsion method, and hydrothermal method, have excellent magnetism, dispersion and stability. Magnetic resonance imaging has good contrast enhancement effect and can be used for the construction of nanoprobe, magnetic resonance imaging and molecular imaging, magnetic hyperthermia, drug carrier and targeted diagnosis and treatment integration research²³⁻²⁵⁾.

The magnetic polymer nanomaterials prepared based on Fe_3O_4 have good biocompatibility, low toxicity, high specific

cza technologia obróbki powierzchni nanocząstek oraz poprawa oddziaływania między fazą rozproszoną a matrycą polimerową, stanowią główne kierunki badań w dziedzinie magnetycznych nanokompozytów polimerowych^{17–22}. Różne metody chemicznego przygotowania magnetycznych nanocząstek tlenku żelaza, w tym powszechnie stosowana metoda współstrącania, metoda zol-żel, metoda mikroemulsji i metoda hydrotermalna, pozwalają na uzyskanie materiałów odznaczających się doskonałymi właściwościami magnetycznymi, dyspersją i stabilnością. Metoda rezonansu magnetycznego charakteryzuje się dobrym wzmocnieniem kontrastu i może być wykorzystywana w nanosondach, do obrazowania metodą rezonansu magnetycznego i obrazowania molekularnego, w hipertermii magnetycznej, nośnikach leków oraz badaniach nad integracją diagnostyki i leczenia ukierunkowanego^{23–25}.

Nanomateriały magnetyczne na bazie Fe_3O_4 charakteryzują się dobrą biokompatybilnością, małą toksycznością, wydajną adsorpcją różnych substancji, dobrą stabilnością, dużą wytrzymałością mechaniczną i odpornością na wysoką temperaturę. Pod wpływem czynników zewnętrznych i zmian temperatury struktura i właściwości materiału nie ulegają znaczącym zmianom, co sprzyja jego przechowywaniu i wykorzystaniu w różnych praktycznych zastosowaniach. W zależności od wymagań zastosowania, do syntezy można dobierać różne proporcje monomerów i nanocząstek Fe_3O_4 , aby regulować właściwości materiału.

W ramach przeprowadzonych badań przygotowano nanokompozyty magnetyczne z nanocząstkami magnetycznymi modyfikowanymi kwasem oleinowym ($\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$) oraz opracowano skuteczną i kontrolowaną metodę przygotowania nanokompozytów magnetycznych o jednolitej wielkości cząstek, silnych właściwościach magnetycznych, dobrej stabilności i biokompatybilności. Wykorzystując właściwości magnetyczne tych nanomateriałów, można uzyskać szybką separację i wzbogacenie substancji docelowych pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego, co znacznie skraca czas wykrywania i pozwala na skuteczne wzbogacenie i separację śladowych ilości analitów docelowych w żywności, poprawiając tym samym czułość metod wykrywania substancji szkodliwych lub składników odżywczych o niskim stężeniu w żywności. Przedstawiono rozwiązania techniczne i wytyczne dla naukowców zajmujących się badaniem żywności.

Część doświadczalna

Materiały

Jako hydraty FeCl_3 i FeCl_2 wykorzystano analitycznie czyste odczynniki firmy Nanjing Chemical Reagent Co., Ltd. Kwas oleinowy (czystość 98%) został również dostarczony przez firmę Nanjing Chemical Reagent Co., Ltd. Barwniki czerwień allura, cytrynowy żółty, żółcień pomarańczowa, czerwień amarantowa i czerwień karminowa zostały dostarczone przez firmę Guangdong Preet Biotechnology Co., Ltd.

surface area adsorption capacity, efficient adsorption of various substances, good stability, good mechanical strength and heat resistance. Under certain external forces and temperature changes, the structure and properties of the material will not change significantly, which is conducive to its storage and use in various practical applications. Different ratios of polymer monomers and Fe_3O_4 nanoparticles can be selected for synthesis according to different application requirements to regulate the properties of the material.

In the study, magnetic polymer nanocomposites with oleic acid-modified magnetic nanoparticles ($\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$) were prepared and an efficient and controllable preparation method was developed to obtain magnetic polymer nanocomposites with uniform particle size, strong magnetic properties, good stability, and good biocompatibility. By utilizing the magnetic response characteristics of magnetic nanomaterials, rapid separation and enrichment of target substances can be achieved under the action of an external magnetic field, greatly reducing detection time and efficiently enriching and separating trace target analytes in food, thereby improving the sensitivity of detection methods and achieving accurate detection of low concentration harmful substances or nutrients in food. Technical solutions and guidance for food testing researchers were given.

Experimental

Materials

As FeCl_3 and FeCl_2 hydrates, analytically pure reagents of Nanjing Chemical Reagent Co., Ltd. were used. Oleic acid (purity 98%) was also delivered by Nanjing Chemical Reagent Co., Ltd. Allura Red, Lemon Yellow, Sunset Yellow, Amaranth Red and Carmine Red pigments were delivered by Guangdong Preet Biotechnology Co., Ltd. All 3 food samples (jelly, candy, preserved plum) were purchased from supermarkets.

Methods

Preparation of oleic acid-modified magnetic nanoparticles ($\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$)

The $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles were prepared by chemical precipitation. Samples of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in 100 mL of distilled water; transferred to a three-necked bottle, protected with N_2 and stirred mechanically at 90°C. Then 10 mL of ammonia solution and a mixture of oleic acid (1 mL) with distilled water (15 mL) were dropwise added, stirred and crystallized for 30 min. The product formed was introduced into a beaker with a magnet at the bottom. Black precipitate was settled at the bottom, the liquid was removed, the precipitate was washed with distilled water and precipitated again with a magnet. After repeated washing, the precipitate was rinsed with ethanol and dried under vacuum to obtain magnetic polymer nanoparticles.

Trzy próbki żywności (galaretka, cukierki, suszone śliwki) zostały zakupione w supermarketach.

Metodyka badań

Przygotowanie nanocząstek magnetycznych modyfikowanych kwasem oleinowym (OA-Fe₃O₄)

Nanocząstki OA-Fe₃O₄ zostały przygotowane poprzez chemiczne wytrącanie. Próbkę FeCl₃·6H₂O i FeCl₂·4H₂O rozpuszczono w 100 mL wody destylowanej, przeniesiono do kolby trójszyjnej, zabezpieczono azotem i mieszano mechanicznie w temp. 90°C. Następnie dodawano kroplami 10 mL wody amoniakalnej i mieszaniny kwasu oleinowego (1 mL) z wodą destylowaną (15 mL), mieszano i krystalizowano przez 30 min. Powstały produkt wprowadzono do zlewki z magnesem na dnie. Na dnie osadził się czarny osad. Ciecz usunięto, osad przemyto wodą destylowaną i ponownie wytrącono osad, wykorzystując działanie magnezu. Po wielokrotnym przemyciu osad przepłukano etanolem i wysuszono w próżni, uzyskując magnetyczne nanocząstki modyfikowane polimerem.

Próbki żywności

Próbki stałe (galaretka i cukierki) o masie 1 g rozdrobniono i ekstrahowano za pomocą 40 mL ultraczystej wody w temp. 40°C przez 30 min, aż do całkowitego rozpuszczenia próbek. Następnie roztwory odwirowano w wirówce wysokoobrotowej i przefiltrowano w celu uzyskania końcowych ekstraktów. W przypadku śliwek suszonych pobrano 1 g próbki, pokrojono na małe kawałki i poddano dwukrotnej ekstrakcji przez 15 min przy użyciu 20 mL ultraczystej wody, pod działaniem ultradźwięków. Oba ekstrakty zostały następnie odwirowane i przefiltrowane w celu uzyskania ekstraktu końcowego. Po doprowadzeniu pH ekstraktów do 6 dodano 10 mg OA-Fe₃O₄. Po obróbce ultradźwiękowej zawiesin w temp. 55°C przez 3 min, cząstki stałe oddzielono za pomocą magnezu, odrzucono supernatant i dwukrotnie desorbowano w temp. 45°C, każdorazowo za pomocą 1 mL roztworu acetonu/buforu Brittona i Robinsona (60/40 obj.). Na koniec oba roztwory desorpcyjne połączono, wysuszono w atmosferze azotu w temp. 60°C, rozpuszczono w 1 mL ultraczystej wody i poddano analizie metodą MSPE-HPLC

Food testing experiments

During the sample pre-treatment process, solid 1 g samples (jelly and candy) were crushed and extracted with 40 mL of ultrapure water at 40°C for 30 min until the samples were completely dissolved. Then the solutions were centrifuged with a high-speed centrifuge and filtered to obtain the final extracts. In the case of preserved plum, sample 1 g of was cut into small pieces, and extracted twice for 15 min with 20 mL of ultrapure water under ultrasonic treatment. Both extracts were then centrifuged and filtered to obtain the final extract. After changing pH of the extracts to 6, 10 mg of OA-Fe₃O₄ were added. After ultrasonic treatment of the suspensions at 55°C for 3 min, the solid particles were separated with a magnet, discarded the supernatant, and desorbed twice at 45°C with 1 mL of acetone/Britton-Robinson buffer solution (60/40 by volume) (1 mL each time). Finally, both desorption solutions were combined, dried under nitrogen at 60°C, dissolved in 1 mL of ultrapure water, and analyzed by MSPE-HPLC (a combined method of magnetic solid phase extraction followed by high-performance liquid chromatography).

MSPE-HPLC analysis conditions

Chromatography column: Eclipse Plus C18 column (4.6 × 100 mm, 3.5 μm); column temperature 25°C; mobile phase: methanol (B), 0.02 M ammonium acetate solution (A); gradient elution: 15% B at 0–3.5 min, 30% B at 3.5–4 min, 40% B at 4–6 min, and 40% B at 6–11 min; flow rate: 0.5 mL/min; injection volume: 5 μL.

Sample testing

The pretreated extraction solution was subjected to the same treatment on all 3 samples (candy, jelly, and preserved plum) according to the established experimental method. Lemon yellow, Sunset yellow, and Allura red had good linear relationships within the range of 0.2–1000 μg/mL, while Amaranth and Carmine red had good linear relationships within the range of 0.2–500 μg/mL. The chromatograms of the extraction solution before and after the magnetic solid-phase extraction process were compared with 5 standard samples of edible synthetic pigments. The results are listed in Table 1.

Table 1. Content of synthetic food colorants in food samples, μg/g

Tabela 1. Zawartość syntetycznych barwników spożywczych w próbkach żywności, μg/g

Food sample/ Próbka żywności	Lemon Yellow/ Cytrynowy żółty	Amaranth Red/ Czerwień amarantowa	Carmine Red/ Czerwień karminowa	Sunset Yellow/ Żółcień pomarańczowa	Allura Red/ Czerwień allura
Jelly/Galaretka	3.35	-	-	3.69	-
Candy/Cukierki	-	-	-	-	2.52
Preserved plum/ Suszone śliwki	-	0.19	2.55	-	-

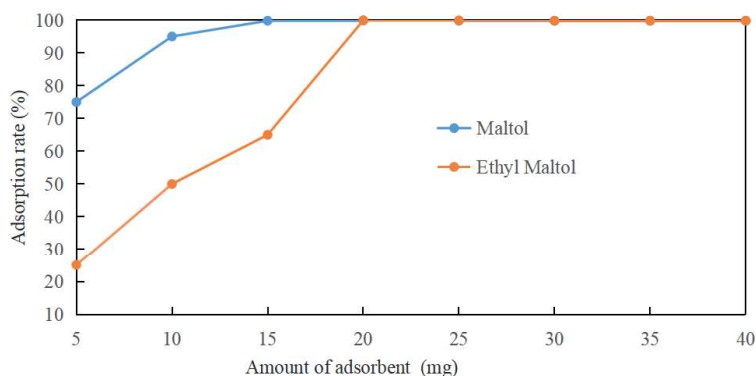


Fig. 1. Effect of the adsorbent amount on extraction efficiency

Rys. 1. Wpływ ilości adsorbentu na wydajność ekstrakcji

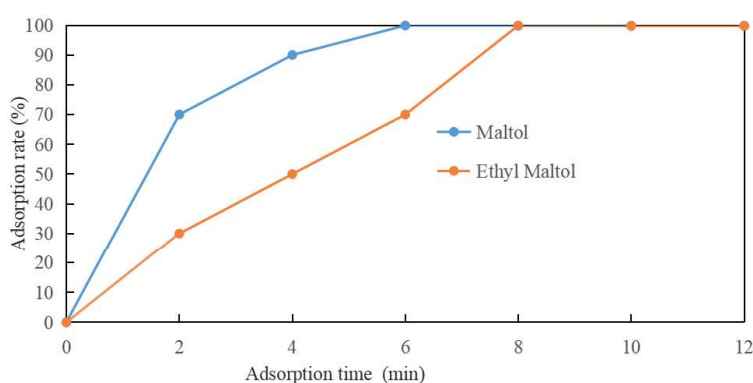


Fig. 2. Effect of adsorption time on extraction efficiency

Rys. 2. Wpływ czasu adsorpcji na wydajność ekstrakcji

(metodą magnetycznej ekstrakcji w fazie stałej, a następnie wysokosprawnej chromatografii cieczowej).

Warunki analizy MSPE-HPLC

Kolumna chromatograficzna: kolumna Eclipse Plus C18 ($4,6 \times 100$ mm, $3,5 \mu\text{m}$); temperatura kolumny 25°C ; faza ruchoma: metanol (B), 0,02 M roztwór octanu amonu (A); elucja gradientowa: 15% B w czasie 0–3,5 min, 30% B w czasie 3,5–4 min, 40% B w czasie 4–6 min i 40% B w czasie 6–11 min; natężenie przepływu: 0.5 mL/min; objętość wtrysku: 5 μL .

Badanie próbek

Wstępnie przygotowany roztwór ekstrakcyjny poddano tej samej obróbce w przypadku wszystkich 3 próbek (cukierki, galaretka i suszone śliwki), zgodnie z ustaloną metodą eksperymentalną. Barwniki: cytrynowy żółty, żółcień pomarańczowa i czerwień allura wykazywały dobre zależności liniowe w zakresie 0,2–1000 $\mu\text{g/mL}$, a czerwień amarantowa i czerwień karminowa w zakresie stężeń 0,2–500 $\mu\text{g/mL}$. Chromatogramy roztworu ekstrakcyjnego przed i po procesie ekstrakcji magnetycznej w fazie stałej porównano z 5 standardowymi próbkami jadalnych barwników syntetycznych. Wyniki zestawiono w tabeli 1.

Wyniki badań i ich omówienie

Ilość adsorbentu

Ilość użytego adsorbentu była głównym czynnikiem decydującym o maksymalnej adsorpcji badanego analitu. Szybkość adsorpcji obu analitów (maltol i etylomaltol) znacznie rosła, gdy masa materiału magnetycznego zwiększała się do 20 mg. Jednak wraz z dalszym wzrostem masy materiału wydajność ekstrakcji nie uległa znaczącej zmianie (rys. 1). W związku z tym ustalono, że masa Fe_3O_4 wynosi 20 mg.

Czas adsorpcji

Czas adsorpcji był kolejnym ważnym czynnikiem wpływającym na wydajność procesu. Wpływ czasu adsorpcji

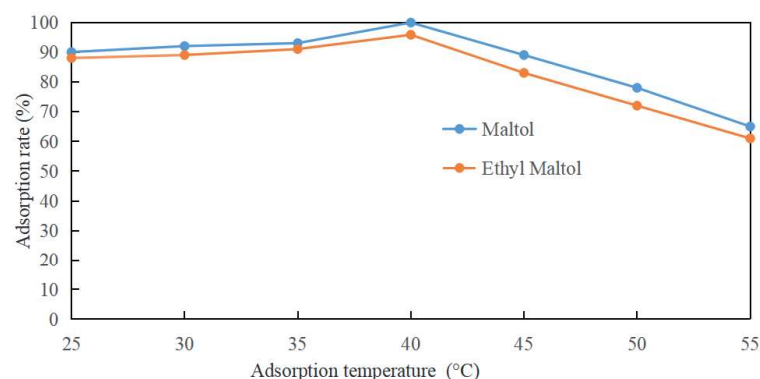


Fig. 3. Effect of adsorption temperature on extraction efficiency

Rys. 3. Wpływ temperatury adsorpcji na wydajność ekstrakcji

Results and discussion

Quantity of adsorbent

The amount of adsorbent used was the primary factor in ensuring maximum adsorption of the target analyte. The adsorption rates of both target analytes increased significantly when the mass of the magnetic material ranged from 0 to 20 mg. However, as the mass of the material increased, the extraction efficiency did not change significantly (Fig. 1). Therefore, the mass of Fe_3O_4 was 20 mg.

Adsorption time

Adsorption time was another important factor affecting extraction efficiency. The effect of adsorption times (0–12 min) on the extraction efficiency of the target analyte was shown on Fig. 2. As the adsorption time increased from 2 min to 8 min, the extraction efficiency significantly increased. At 8 min, the adsorption efficiency reached its maximum and no longer changed. Therefore, in order to achieve maximum adsorption efficiency, the optimal adsorption time was chosen to be 8 min.

(0–12 min) na wydajność ekstrakcji przedstawiono na rys. 2. Wraz ze wzrostem czasu adsorpcji z 2 min do 8 min znacznie wzrosła wydajność ekstrakcji. Po 8 min skuteczność adsorpcji osiągnęła wartość maksymalną i nie ulegała dalszym zmianom. W związku z tym, aby uzyskać maksymalną wydajność adsorpcji, jako optymalny czas adsorpcji wybrano 8 min.

Temperatura adsorpcji

Temperatura była bardzo ważnym czynnikiem w procesie magnetycznej ekstrakcji w fazie stałej. Zbadano wydajność adsorpcji w pięciu różnych temperaturach w zakresie 25–55°C. Wpływ temperatury na wydajność ekstrakcji przedstawiono na rys. 3. Wydajność adsorpcji osiągnęła maksymalne wartości (99,9% dla maltolu i 95,8% dla etylomaltolu) w temp. 40°C. Zatem optymalna temperatura ekstrakcji wynosiła 40°C.

Odczyn roztworu adsorbentu

Wartość pH roztworu mogła zmienić postać docelowego analitu w roztworze, postać ładunku i gęstość powierzchni adsorbentu. Zbadano wpływ pH na wydajność ekstrakcji. Zakres pH roztworu dostosowywano do wartości 2–10 za pomocą 0,01 M NaOH i 0,01 M HCl. Wydajność ekstrakcji osiągnęła maksimum przy pH 6. Ze względu na to, że punkt izoelektryczny Fe_3O_4 wynosi pH 6,5, gdy $\text{pH} < 6,5$ powierzchnia Fe_3O_4 była naładowana dodatnio. W tych warunkach ($\text{pH} < 6,5$) korzystna byłaby elektrostatyczna adsorpcja, jednak wówczas nanocząstki Fe_3O_4 mogą utracić właściwości reaktywne. W związku z tym jako optymalną wartość wybrano pH 6.

Współczynnik odzysku barwników ze wzbogaconej próbki galaretki

Zbadano współczynnik odzysku ze wzbogaconych próbek uzyskanych z galaretki. Do rzeczywistych próbek galaretki dodawano roztwory barwnika o znanych stężeniach (5, 50 i 200 $\mu\text{g/mL}$) w celu uzyskania próbek wzbogaconych, każde stężenie zmierzono równolegle pięć razy. Wyniki zestawiono w tabeli 2. Współczynnik odzysku mieścił się w granicach 73,2–107,7%, a względne odchylenia standardowe (RSD) wynosiły 0,19–1,34%. Uzyskano dobrą

Adsorption temperature

The adsorption temperature was a very important factor in the magnetic solid-phase extraction process. Effect of the adsorption temperature, the experiment investigated the effects of five different temperatures in the range 25–55°C on the extraction efficiency was shown on Fig. 3. The adsorption efficiency reached its maximum values (99.9% for maltol and 95.8% for ethyl maltol) at 40°C. Therefore, the optimal temperature for the extraction was 40°C.

Adsorption pH

The pH of the solution could change the form of the target analyte in the solution, the charge form and density of the adsorbent surface. The effect of pH on the extraction efficiency was studied. The pH range of the solution was adjusted between 2–10 with 0.01 M NaOH and 0.01 M HCl. The extraction efficiency reached its maximum at pH 6. Due to the isoelectric point of Fe_3O_4 being at pH 6.5, when $\text{pH} < 6.5$, the surface of Fe_3O_4 was positively charged. Therefore, under acidic conditions, it would be beneficial for the electrostatic adsorption of Fe_3O_4 . However, under acidic conditions, Fe_3O_4 nanoparticles may lose reactive materials. Therefore, pH 6 was chosen as the optimal pH for subsequent experiments.

Pigment recovery rate from spiked jelly sample

The recovery rate of samples, represented by jelly was also examined. Three levels of spiked concentrations (5, 50, 200 $\mu\text{g/mL}$) were added to the actual jelly samples, and each concentration was measured in parallel five times. The results are shown in Table 2. The experimental results showed that the recovery rate was between 73.2–107.7%, and the relative standard deviations (RSDs) were between 0.19% and 1.34%. The recovery rate of this experiment was good and the precision was good, which was suitable for quantitative analysis and detection of edible synthetic pigments in food samples such as candy, jelly, and preserved plum.

Table 2. Pigment recovery rate from spiked jelly sample

Tabela 2. Odzysk barwników ze wzbogaconej próbki galaretki

Concentration/Stężenie, $\mu\text{g/mL}$	5		50		200	
Pigment/Barwnik	Recovery/Odzysk, %	RSD ^a , %	Recovery/Odzysk, %	RSD ^a , %	Recovery/Odzysk, %	RSD ^a , %
Lemon Yellow/Cytrynowy żółty	103.2	0.40	92.4	0.35	88.2	0.50
Amaranth Red/Czerwień amarantowa	73.2	1.10	96.8	0.25	98.5	0.27
Carmine Red/Czerwień karminowa	81.0	0.81	101.3	0.93	105.7	0.28
Sunset Yellow/Żółcień pomarańczowa	105.8	0.30	103.2	0.89	97.1	0.19
Allura Red/Czerwień allura	102.8	1.34	97.1	1.03	107.7	1.05

^a(n = 5)

skuteczność odzysku barwnika i wysoką precyzję, zatem metoda ta nadaje się do analizy ilościowej i wykrywania syntetycznych barwników spożywczych w próbkach żywności, takich jak cukierki, galaretki i suszone śliwki.

Wnioski

Nanocząstki magnetyczne modyfikowane kwasem oleinowym (OA-Fe₃O₄) zostały przygotowane metodą chemicznego wytrącania i wykorzystane jako adsorbent do wzbogacania i oczyszczania 5 syntetycznych barwników spożywczych w próbkach żywności. W badaniu stosowano metodę analizy MSPE-HPLC. Zoptymalizowano warunki prowadzenia adsorpcji, takie jak jakość materiału, temperatura ekstrakcji i pH. W optymalnych warunkach zakresy liniowe barwników: czerwień allura, cytrynowy żółty i żółcień pomarańczowa mieściły się w granicach stężeń 0,25–1000 µg/mL, a zakresy liniowe barwników czerwień amarantowa i czerwień karminowa wynosiły 0,25–500 µg/mL.

Podziękowania

Pracę wykonano w ramach kluczowego projektu badawczo-rozwojowego prowincji Henan na 2024 r.: *Badania nad rozwojem i wartością użytkową specjalistycznej pszenicy o wysokiej zawartości skrobi odpornej, stabilizującej poziom cukru we krwi u pacjentów z cukrzycą (numer projektu 24111112500)*; Kluczowy projekt naukowo-technologiczny prowincji Henan na rok 2023 r.: *Badania nad metodą szybkiego wykrywania nowego koronawirusa opartą na wzbogacaniu cząstek magnetycznych i technologii katalizacyjnej z wykorzystaniem nanocząstek platyny (numer projektu 232102310100)*.

Conclusion

Oleic acid-modified magnetic nanoparticles (OA-Fe₃O₄) were prepared by chemical precipitation and used as a solid-phase extraction adsorbents to enrich and purify 5 food synthetic pigments. The MSPE-HPLC analysis method was also established. Reaction conditions such as material quality, extraction temperature and pH were optimized. Under optimal conditions, the linear range of Allura Red, Lemon Yellow, Sunset Yellow was 0.25–1000 µg/mL, while the linear range of Amaranth Red and Carmine Red was 0.25–500 µg/mL.

Acknowledgements

This paper is supported by The 2024 Henan Province Key Research and Development Project: Research on the Development and Utilization Value of Specialized Wheat with High Resistant Starch for Stabilizing Blood Sugar in Diabetic Patients (project number 24111112500); The 2023 Henan Province Science and Technology Key Project: Research on a Visual Rapid Detection Method for the Novel Coronavirus Based on Magnetic Particle Enrichment and Nano-Platinum Catalytic Technology (project number 232102310100).

Received/Otrzymano: 26-05-2025

Reviewed/Zrecenzowano: 18-06-2025

Accepted/Zaaceptowano: 21-07-2025

Published/Opublikowano: 11-08-2025

REFERENCES/LITERATURA

- [1] V.V. Mody, A. Cox, S. Shah, A. Singh, W. Bevins, H. Parihar, *Appl. Nanosci.* 2014, **4**, 385.
- [2] Z. Luo, *Adv Mater.* 2012, **24**, 431.
- [3] S. Jafari, M. Soleimani, R. Salehi, *Int. J. Polymer Mater. Polymer Biomater.* 2019, **68**, 859.
- [4] S. Ganguly, S. Margel, *Biotechnol. Adv.* 2020, **44**, 107611.
- [5] F. Xiong, S. Huang, N. Gu, *Drug Dev. Ind. Pharm.* 2018, **44**, 697.
- [6] L. Chu, *Carbohydr. Polymer* 2019, **223**, 114966.
- [7] S. Munir, A. Rasheed, S. Zulfiqar, M. Aadil, P.O. Agboola, I. Shakir, M.F. Warsi, *Ceram. Int.* 2020, **46**, 29182.
- [8] L. Zou, Q. Wang, X.Q. Shen, Z. Wang, M.X. Jing, Z. Luo, *Appl. Surf. Sci.* 2015, **332**, 674.
- [9] F.Z. Dahou, M.S. Belardja, I. Moulefera, L. Sabantina, A. Benyoucef, *Polymer Int.* 2023, **72**, No. 11, 1025.
- [10] M.R. Manafi, P. Manafi, S. Agarwal, A.K. Bharti, M. Asif, V.K. Gupta, *J. Colloid Interface Sci.* 2017, **490**, 505.
- [11] K. Ulbrich, K. Holá, V. Šubr, A. Bakandritsos, J. Tuček, R. Zbořil, *Chem. Rev.* 2016, **116**, No. 9, 5338.
- [12] Ch. Zonglong, Y. Caixia, Q. Yingwen, *Food Ferment. Technol.* 2018, No. 3, 60.
- [13] Sh. Feng, Z. Kailou, *Guangzhou Chem. Ind.* 2016, **44**, No. 12, 73.
- [14] X. Xiaomei, L. Fan, W. Yiqun, *J. Anal. Sci.* 2018, **34**, No. 6, 735.
- [15] H. Bagheri, A. Afkhami, M. Saber-Tehrani, *Talanta* 2012, **97**, 87.
- [16] S. Ansari, S. Masoum, *Analyst* 2018, **143**, 2862.
- [17] J. Marfà, R.R. Pupin, M. Sotomayor, M.I. Pividori, *Anal. Bioanal. Chem.* 2021, **413**, No. 24, 6141.
- [18] B. Jiangm, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018, **25**, No. 31, 30863.
- [19] A. García Díez, N. Pereira, C.R. Tubio, J.L. Vilas-Vilela, C.M. Costa, S. Lanceros-Mendez, *ACS Appl. Electron Mater.* 2023, **5**, No. 6, 3426.
- [20] T. Govindasamy, N.K. Mathew, V.K. Asapu, V. Subramanian, B. Subramanian, *J. Energy Storage* 2024, **79**, 110243.
- [21] P.C.M. Rikken, R.S.M. Kleuskens, S. Abdelmohsen, L.K.E.A. Engelkamp, H. Nolte, R.J.M. Maan, *Soft Matter* 2023, **20**, No. 4, 730.
- [22] D. Shahdan, M.H. Flaifel, R.S. Chen, S. Ahmad, A. Hassan, *Bull. Mater. Sci.* 2019, **42**, No. 2, 1.
- [23] M.H. Flaifel, *Polymers (Basel)* 2020, **12**, No. 9, 2030.
- [24] D. Shahdan, M.H. Flaifel, S.H. Ahmad, R.S. Chen, J.A. Razak, *J. Mater. Res. Technol.* 2021, **15**, 5988.
- [25] S.D. Seddon, *Appl. Phys. Lett.* 2023, **124**, No. 5, 10.