

Pemanfaatan MOF (*Metal Organic Framework*) Untuk Analisis Makanan Dengan Metode MSPE (*Magnetic Solid Phase Extraction*): Sebuah Telaah Pustaka

Aditya Ramadhani, Esra Noviyanti Br. Karo, Ester Damayanti Manik, Mauliyani, dan Marvin Horale Pasaribu*

Didaftarkan: [15 Januari 2024] *Direvisi:* [28 Mei 2024] *Terbit:* [30 Juni 2024]

ABSTRAK: Di era sekarang, pola hidup sehat makin digemari dibarengi dengan makin tercemarnya lingkungan. Kesadaran akan makanan yang aman untuk dikonsumsi semakin meningkat. Pencemaran pada lingkungan berdampak pada tercemarnya bahan makanan. Metal-organic frameworks (MOFs) adalah material baru yang memiliki banyak potensi aplikasi, salah satunya adalah untuk analisis makanan. MOF memiliki karakteristik yang unik, seperti pori-pori yang besar dan luas permukaan yang tinggi, yang membuatnya cocok untuk digunakan dalam proses ekstraksi. Metode magnetic solid phase extraction (MSPE) adalah metode ekstraksi yang menggunakan material magnetik untuk menyerap dan mengumpulkan analit dari larutan. Metode ini memiliki beberapa keunggulan, seperti efisiensi ekstraksi yang tinggi, kemudahan pemisahan analit dari material magnetik, dan biaya yang relatif rendah. Pada review kali ini, akan dibahas mengenai cara kerja metode MSPE, perbandingan MOFs yang digunakan pada bermacam sampel berdasarkan penelitian; dan MOFs yang terbaik yang dapat digunakan untuk mendeteksi dan menghilangkan kontaminan yang ada pada makanan.

PENDAHULUAN

Analisis makanan adalah proses penting untuk memastikan keamanan dan kualitas makanan. Analisis makanan dilakukan untuk mendeteksi dan mengukur kandungan bahan-bahan dalam makanan, seperti zat gizi, logam berat, dan residu pestisida [1]. Analisis makanan juga dapat digunakan untuk menentukan karakteristik fisik dan kimia makanan, seperti tekstur, warna, dan rasa. Analisis makanan penting untuk melindungi kesehatan konsumen dan untuk memastikan bahwa makanan yang dikonsumsi aman dan layak untuk dikonsumsi. Metode analisis makanan yang umum digunakan adalah metode spektroskopi, kromatografi, dan elektrokimia [2].

Metal-organic frameworks (MOF) adalah material kristal yang sangat teratur yang dibuat dengan merakit sendiri ion-ion logam dengan penghubung organik untuk menghasilkan struktur jaringan dengan kerapatan rendah dan dengan topologi yang beragam [3,4]. MOF telah menarik banyak perhatian selama dekade terakhir. Karakteristiknya yang unik juga membuat MOF menjanjikan untuk beragam aplikasi dalam kimia, misalnya, sebagai bahan penyerap untuk pengambilan sampel, ekstraksi fase padat dan ekstraksi mikro fase padat dan sebagai fase stasioner untuk kromatografi [5]

MSPE (*Magnetic Solid Phase Extraction*) adalah metode ekstraksi fase padat (SPE) yang dimodifikasi secara magnetik. Dibandingkan dengan SPE, nanopartikel magnetik dari MSPE memiliki luas ke seluruh permukaan secara spesifik yang lebih besar dan jarak difusi yang lebih pendek untuk analit, yang memungkinkan pemisahan bahan magnetik dan larutan lebih cepat melalui penerapan medan magnet, sehingga pemrosesan sampel lebih cepat [6]. Partikel magnetik yang diterapkan dalam MSPE biasanya terdiri dari oksida besi magnetik dan mineral besi seperti Fe_3O_4 [7]. Fe_3O_4 merupakan bahan magnetik yang paling umum digunakan dalam MSPE karena memiliki magnetisasi yang tinggi. Nanopartikel Fe_3O_4 juga dapat dimodifikasi dengan sorben yang berbeda untuk meningkatkan afinitasnya terhadap analit tertentu, seperti oksida grafen yang distabilkan dengan asam fitat. Namun, sebagian besar sorben adalah molekul-molekul kecil yang biasanya terikat pada partikel Fe_3O_4 melalui interaksi non-kovalen yang tidak stabil. Kerangka logam-organik (MOF) adalah material baru yang memiliki potensi untuk digunakan sebagai sorben dalam MSPE. MOF terdiri dari ion-ion logam dan ligan organik yang terikat satu sama lain melalui perakitan sendiri untuk membentuk bahan berpori kristalin dengan struktur jaringan periodik [3]. MOF-5 adalah jenis MOF yang telah banyak diteliti untuk aplikasi MSPE. MOF-5 memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi, volume pori yang besar, dan afinitas yang tinggi terhadap berbagai analit. MOF-5 telah digunakan untuk ekstraksi berbagai analit dari makanan, air, dan lingkungan [8].

Era modern ditandai dengan meningkatnya kesadaran akan pentingnya pola hidup sehat. Hal ini diimbangi dengan meningkatnya pencemaran lingkungan. Pencemaran lingkungan dapat berdampak pada pencemaran bahan makanan. Oleh karena itu, dibutuhkan metode analisis makanan yang dapat mendeteksi dan menghilangkan zat-zat berbahaya. MOF (metal-organic framework) merupakan kandidat yang potensial untuk digunakan dalam analisis makanan. MOF dapat digunakan untuk mengidentifikasi, mendeteksi, dan menghilangkan zat-zat berbahaya pada makanan. Telaah literatur ini bertujuan untuk memberikan gambaran perkembangan penelitian pada penggunaan MOF dari logam Fe_3O_4 untuk analisis makanan dengan metode MSPE. Hasil penelitian ini diharapkan dapat menjadi rujukan ilmiah bagi pengembangan material sejenis di masa depan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Metode MSPE (Magnetic Solid Phase Extraction)

MSPE (*Magnetic Solid Phase Extraction*) adalah teknik persiapan sampel yang efektif dan ramah lingkungan [9]. Teknik ini memberikan operasi yang mudah dan kinerja yang memuaskan dalam ekstraksi, analisis, dan pembersihan [10]. Dalam MSPE, penyerap magnetik disebarkan langsung ke dalam sampel. Penyerap kemudian dapat diambil dengan bantuan medan magnet eksternal. Hal ini menghilangkan beberapa langkah yang ada dalam SPE biasa, seperti filtrasi dan sentrifugasi. Kelebihan lain dari MSPE adalah bahwa analit target dapat berpindah dari fase sampel ke fase adsorben dengan cepat dan mudah. Hal ini karena sorben dan analit memiliki banyak area untuk bersentuhan, sehingga

mereka dapat mencapai kesetimbangan dengan cepat. MSPE telah banyak diterapkan dalam persiapan sampel lingkungan, biologis, dan makanan [11].

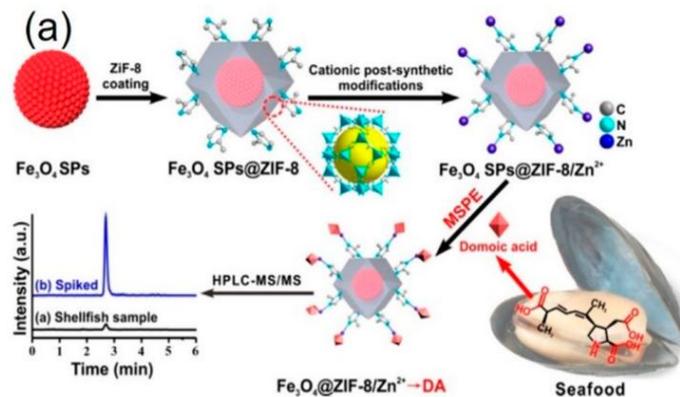
Penelitian Shi dkk. (2018) melaporkan bahwa material magnetik $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{@MIL-101}$ dapat digunakan untuk mengekstrak enam jenis pewarna (Merah Para, Sudan I-IV, dan Merah Sudan 7B) dari saus tomat dengan efisiensi yang tinggi. Teknik yang kemudian digunakan yang disebut HPLC-DAD untuk mendeteksi pewarna tersebut seperti yang terlihat pada gambar 1. Material magnetik yang dibuat dengan menambahkan partikel Fe_3O_4 dengan gugus amina ke dalam reaksi dengan MIL-101(Cr). Material magnetik tersebut sangat baik dalam mengekstrak pewarna dari saus. Material tersebut memiliki tingkat pemulihan yang tinggi, batas deteksi yang rendah, deviasi standar relatif yang memuaskan, dan efisiensi ekstraksi yang serupa dengan material lain, seperti alumina netral, C_{18} , dan sorben HLB [12].



Gambar 1. Metode MSPE untuk pewarna Sudan menggunakan $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{@MIL-101}$ [12]

Penelitian Huang dkk. (2019) melaporkan pengembangan material baru, Fe_3O_4 SPs@ZIF-8/ Zn^{2+} , untuk mengekstrak asam domoat dari makanan laut. Asam domoat adalah neurotoksin yang dapat menyebabkan gejala seperti mual, muntah, dan diare pada manusia dan hewan. Asam domoat dihasilkan oleh bunga api alga laut di bawah kondisi tertentu. Material baru tersebut bernama Fe_3O_4 SPs@ZIF-8/ Zn^{2+} , yang merupakan kombinasi dari nanopartikel oksida besi magnetik (Fe_3O_4 SPs) dan kerangka logam-organik berpori (ZIF-8). ZIF-8 adalah jenis senyawa MOF, yang dihasilkan dari reaksi antara Zn^{2+} dan 2-metilimidazol (Hmim). Material ini adalah salah satu MOF yang paling banyak diteliti karena memiliki stabilitas tinggi pada suhu tinggi dan kondisi asam dan basa tinggi. Penelitian tersebut memodifikasi ZIF-8 dengan ion Zn^{2+} tambahan untuk membuatnya lebih selektif untuk asam domoat. Material tersebut dapat digunakan untuk menangkap asam domoat dari berbagai jenis makanan laut, seperti kerang, ikan mentimun, ikan tanah liat, dan kepiting. Teknik analisa yang digunakan yaitu LC-MS/MS untuk mengukur jumlah asam domoat dalam makanan laut, dimana hasilnya bahwa material tersebut sangat efektif dalam menghilangkan asam domoat dari makanan laut, dengan tingkat pemulihan berkisar

antara 93,1% hingga 102,3%. Material tersebut juga dapat digunakan kembali dan stabil [13].



Gambar 2. Skema Penyiapan Fe₃O₄ SPs@ZIF-8/Zn²⁺ dan Proses MSPE pada Asam Domoat (13).

Penggunaan MOF dari logam Fe₃O₄ Untuk Analisis Makanan dengan metode MSPE

Analisis makanan adalah proses pengujian produk makanan untuk mengetahui komposisi, struktur, sifat, dan keamanannya. Analisis makanan penting untuk menjamin kualitas dan keamanan makanan bagi konsumen [14]. Analisis makanan menggunakan berbagai teknik untuk mengukur berbagai aspek makanan, seperti nutrisi, kontaminan, aditif, dan rasa. Beberapa teknik analisis makanan didasarkan pada nanomaterial, yaitu material dengan ukuran sangat kecil dan sifat unik. Nanomaterial dapat meningkatkan kinerja dan akurasi metode analisis makanan. Salah satu jenis nanomaterial yang telah banyak digunakan dalam analisis makanan adalah kerangka logam-organik (MOF). MOF terbuat dari atom atau gugus logam yang dihubungkan oleh molekul organik, membentuk jaringan tiga dimensi dengan banyak pori [15]. MOF memiliki banyak keuntungan untuk analisis makanan, seperti luas permukaan tinggi, keragaman struktural, dan kemampuan disesuaikan [16]. MOF dapat digunakan untuk berbagai tujuan dalam analisis makanan, seperti menyiapkan sampel, memisahkan analit, dan mendeteksi analit [17].

Hu dkk. (2013) melaporkan sintesis kerangka logam-organik (MOF) magnetik hibrida yang menggabungkan sifat-sifat menguntungkan dari nanopartikel Fe₃O₄ dan MOF-5. Ikatan kovalen antara nanopartikel Fe₃O₄ terfungsionalisasi amino dan permukaan MOF-5 meningkatkan stabilitas kimia dan keseragaman struktur mikrokristal hibrida. MOF-5 magnetik hibrida yang dihasilkan dapat dipisahkan dengan mudah dari matriks sampel dengan menggunakan medan magnet. Selain itu, MOF-5 magnetik hibrida cukup stabil untuk diaplikasikan dalam replikasi setidaknya untuk 100 siklus ekstraksi. Potensi aplikasi MOF-5 magnetik hibrida telah dieksplorasi dengan mengkonsentrasikan hidrokarbon aromatik polisiklik (PAH) dan asam gibberelik dari sampel lingkungan, makanan, dan tanaman dengan menggunakan metode kromatografi gas-spektrometri massa (GC/MS) dan kromatografi cair-tandem spektrometri massa (LC-MS/MS). Nanopartikel Fe₃O₄ memungkinkan pemisahan material hibrida dari matriks sampel dengan menerapkan

medan magnet. MOF-5 magnetik cukup kuat untuk penggunaan berulang tanpa merusak kinerja ekstraksi. Hasil menunjukkan bahwa MOF-5 magnetik hibrida dapat digunakan untuk memisahkan dan mengkonsentrasikan analit target dengan efisiensi tinggi dan stabilitas yang baik [18].

Taghizadeh dkk. (2013) melaporkan pengembangan metode deteksi berbasis MOF untuk menganalisis ion logam berat (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} dan Zn^{2+}) dalam sampel air dan ikan. Metode ini menggunakan MOF tembaga bermuatan NP Fe_3O_4 termodifikasi ditizon ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$). Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode ini memiliki batas deteksi yang rendah untuk semua ion logam berat yang dianalisis, yaitu 0,12; 0,39; 0,98; dan 1,2 ng/ml, berturut-turut. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini dapat mengukur konsentrasi kontaminan yang sangat rendah dengan akurasi yang tinggi. Selain itu, metode ini juga memiliki simpangan baku relatif yang rendah (<4,5%), yang menunjukkan bahwa metode ini memiliki variasi yang kecil antara hasil pengukuran yang berulang. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini dapat diandalkan. Kapasitas adsorpsi MOF tembaga bermuatan NP Fe_3O_4 termodifikasi ditizon untuk keempat ion logam berat yang dianalisis juga tinggi, yaitu 188; 104; 98; dan 206 mg/g, berturut-turut. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini dapat menyerap kontaminan dengan efisiensi yang tinggi, sehingga dapat mengurangi jumlah kontaminan yang tersisa dalam sampel [19]. Lan dkk. (2014) juga melaporkan pengembangan metode deteksi berbasis MOF untuk menganalisis hormon seks estrogen (E1, E2, E3, dan EE2) dalam sampel babi dan ikan. Metode ini menggunakan MOF Hormones $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8@MIP$. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode ini memiliki batas terendah yang dapat diukur sebesar 0,4–1,7 $\mu\text{g L}^{-1}$. Sedangkan, konsentrasi terendah yang dapat diukur adalah 1,1–6,2 $\mu\text{g L}^{-1}$. Selain itu, metode ini juga memiliki persentase konsentrasi yang diukur sebesar 73,8–96,7% [20]. Secara umum, kedua metode deteksi berbasis MOF ini memiliki kinerja yang baik untuk analisis kontaminan dan hormon dalam sampel lingkungan dan makanan. Metode ini memiliki batas deteksi yang rendah, simpangan baku relatif yang rendah, dan kapasitas adsorpsi yang tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini dapat digunakan untuk analisis kontaminan dan hormon dengan akurasi dan presisi yang tinggi.

Sohrabi dkk. (2013) melaporkan sintesis MOF yang terbuat dari konjugat Fe_3O_4 -piridin dan kompleks tembaga (II) asam trimesat. MOF dikarakterisasi dengan spektroskopi IR, analisis unsur, SEM, dan XRD. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa MOF memiliki struktur yang fleksibel dan sangat berpori. Hal ini memungkinkan ion logam berdifusi ke dalam struktur dan membentuk kompleks. Desain Box-Behnken digunakan untuk mengidentifikasi parameter yang optimal untuk prakonsentrasi MOF dengan ion logam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa parameter yang paling berpengaruh adalah rasio $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Cu(II)}$ dan waktu prakonsentrasi. Secara umum, MOF memiliki potensi sebagai penyerap yang ideal dalam ekstraksi fase padat logam berat. Hal ini karena MOF memiliki struktur yang fleksibel dan sangat berpori, serta dapat membentuk kompleks dengan ion logam. Namun, masih diperlukan penelitian lebih lanjut untuk mengoptimalkan penggunaan MOF sebagai penyerap (21). Xia dkk. (2017) juga melaporkan pengembangan metode deteksi berbasis MOF untuk menganalisis obat antibakteri triazolam (SDZ),

triazolam tersubstitusi (STZ), sulfametazin (SMR), sulfametoksazol (SMZ), dan sulfonamid (SM) dalam sampel ayam, babi, dan udang. Metode ini menggunakan MOF JUC-48. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode ini memiliki batas deteksi yang rendah, yaitu 1,73–5,23 ng g⁻¹. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini dapat mengukur konsentrasi obat antibakteri yang sangat rendah dengan akurasi yang tinggi. Selain itu, metode ini juga memiliki persentase konsentrasi yang diukur sebesar 76.1–102.6% [22]. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini dapat mengukur konsentrasi obat antibakteri dengan presisi yang tinggi. Secara umum, kedua metode deteksi berbasis MOF memiliki kinerja yang baik untuk analisis logam berat dan obat antibakteri dalam sampel lingkungan dan makanan. Metode ini memiliki batas deteksi yang rendah, simpangan baku relatif yang rendah, dan kapasitas adsorpsi yang tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini dapat digunakan untuk analisis logam berat dan obat antibakteri dengan akurasi dan presisi yang tinggi.

Rocío-Bautista dkk. (2016) melaporkan sintesis bahan baru yang terbuat dari kombinasi MOF (HKUST-1) dan nanopartikel Fe₃O₄. Bahan ini digunakan untuk mengekstrak senyawa hidrokarbon aromatik polisiklik (PAH) dari sampel air keran. Bahan ini memiliki struktur yang fleksibel dan sangat berpori, sehingga memungkinkan PAH berdifusi ke dalam struktur dan membentuk kompleks. Selain itu, nanopartikel Fe₃O₄ dapat digunakan untuk memisahkan bahan ini dari matriks sampel dengan mudah melalui dekantasi magnetik. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode ini dapat mendeteksi hingga 0,8 nanogram PAH dalam satu liter air. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini memiliki sensitivitas yang tinggi dan dapat digunakan untuk analisis PAH dalam sampel air dengan akurasi yang tinggi [5].

Li dkk. (2017) melaporkan pengembangan metode deteksi berbasis MOF untuk menganalisis enrofloksasin dalam sampel susu. Metode ini menggunakan MOF Fe₃O₄/MIL-100(Fe)/GO. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode ini memiliki batas deteksi yang rendah, yaitu 0,65 µg L⁻¹. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini dapat mengukur konsentrasi enrofloksasin yang sangat rendah dengan akurasi yang tinggi. Selain itu, metode ini juga memiliki konsentrasi terendah yang dapat diukur sebesar 2,17 µg L⁻¹ [23].

Su dkk. (2016) melaporkan pengembangan metode deteksi berbasis MOF untuk menganalisis lima senyawa herbisida, yaitu *triadimenol*, *hexaconazole*, *diniconazole*, *myclobutanil*, dan *tebuconazole* dalam sampel air. Metode ini menggunakan MOF Fe₃O₄@SiO₂@ZIF-8/TiO₂. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode ini memiliki batas deteksi yang rendah, yaitu 0,19–1,20 ng L⁻¹. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini dapat mengukur konsentrasi herbisida yang sangat rendah dengan akurasi yang tinggi. Selain itu, metode ini juga memiliki konsentrasi terendah yang dapat diukur sebesar 0,61–3,62 ng L⁻¹. Persentase konsentrasi yang diukur oleh metode analisis adalah 90.2% -104.2%. [24]. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini dapat mengukur konsentrasi herbisida dengan presisi yang tinggi. Secara umum, metode deteksi berbasis MOF yang dilaporkan oleh Su dkk. (2016) memiliki kinerja yang baik untuk analisis herbisida dalam sampel air. Metode ini memiliki batas deteksi yang rendah, simpangan baku relatif yang rendah, dan kapasitas

adsorpsi yang tinggi. Ma, J dkk. (2016) juga melakukan identifikasi dan pemisahan Flusilazole, fipronil, chlorfenapyr, and Fenpyroximate pada sampel air dengan metode MSPE menggunakan salah satu MOF yaitu MIL-101(Cr). batas terendah yang dapat diukur oleh suatu metode analisis adalah $0.3\text{--}1.5 \mu\text{g L}^{-1}$. Konsentrasi terendah yang dapat diukur adalah $1.0\text{--}5.0 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ma dkk., 2016). Dengan sampel air, Zhou dkk. (2017) melakukan identifikasi dan pemisahan Carbazole, DBT, 4-MDBT and 4,6-DMDBT pada sampel Air. dengan metode MSPE menggunakan salah satu MOF yaitu MOF-5. Berdasarkan pengukuran yang telah dilakukan batas terendah yang dapat diukur adalah $25\text{--}33 \text{ ng L}^{-1}$. Persentase konsentrasi yang diukur oleh metode analisis adalah $92.6\text{--}97.3\%$ [25]. Chen dkk. (2013) juga melakukan identifikasi dan pemisahan PCB28, PCB52, PCB101, PCB123, PCB137, PCB153 and PCB180 pada sampel Air. dengan metode MSPE menggunakan salah satu MOF yaitu MIL-100(Fe). Berdasarkan pengukuran yang telah dilakukan batas terendah yang dapat diukur adalah $1.07\text{--}1.57 \text{ ng L}^{-1}$. persentase konsentrasi yang diukur oleh metode analisis adalah $80\text{--}119\%$ [26].

Liu dkk. (2017) melaporkan pengembangan metode deteksi berbasis MOF untuk menganalisis delapan senyawa pestisida organoklorin, yaitu α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDT, dan p,p'-DDT dalam sampel air keran, air teh, dan jus buah pir. Metode ini menggunakan MOF NPC yang diturunkan dari bimetallic ZIF. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode ini memiliki batas deteksi yang rendah, yaitu $0.39\text{--}0.70 \text{ ng L}^{-1}$. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini dapat mengukur konsentrasi pestisida organoklorin yang sangat rendah dengan akurasi yang tinggi. Selain itu, metode ini juga memiliki konsentrasi terendah yang dapat diukur sebesar $1.45\text{--}2.0 \text{ ng L}^{-1}$ dan persentase konsentrasi yang diukur oleh metode analisis adalah $79.4\text{--}98.3\%$ [27].

Dalam penelitiannya yang menggunakan sampel makanan dari tanaman, Liang dkk. (2018) mengembangkan metode deteksi berbasis MOF untuk menganalisis tujuh senyawa herbisida, yaitu terbuthylazine, sebumeton, terbumeton, atraton, atrazine, prometon, dan trietazine dalam sampel nasi. Metode ini menggunakan MOF MIL-101(Cr). Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode ini memiliki batas deteksi yang rendah, yaitu $0.010\text{--}0.080 \mu\text{g kg}^{-1}$ dan persentase konsentrasi pengukuran adalah $83.9\text{--}103.5\%$ [28]. Laporan lainnya oleh Hao, Li dkk. (2014), melakukan identifikasi dan pemisahan Imidacloprid (ICL), acetamiprid (ACT), thiacloprid (TCL), and thiamethoxam (TMX) pada sampel melon gemuk dengan metode MSPE menggunakan salah satu MOF yaitu ZIF-67 derived magnetic NPC. Berdasarkan pengukuran yang telah dilakukan, batas terendah yang dapat diukur adalah $0.2\text{--}0.5 \text{ ng g}^{-1}$. Sedangkan, persentase konsentrasi yang diukur adalah $93.0\%\text{--}99.8\%$ (Hao dkk., 2014). Hassanpour dkk. (2015) dalam penelitiannya melakukan identifikasi dan pemisahan Cd(II), Pb(II), Zn(II) and Cr(III) ion pada sampel Sayuran. dengan metode MSPE menggunakan salah satu MOF yaitu $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. berdasarkan pengukuran yang telah dilakukan, batas terendah yang dapat diukur adalah $0.12, 0.7, 0.16, \text{ dan } 0.4 \text{ mg mL}^{-1}$ berturut-turut [29].

Y. Wang dkk. (2015) mengembangkan metode deteksi berbasis MOF untuk menganalisis ion Pb^{2+} dalam sampel nasi, hati babi, daun teh, dan air. Metode ini menggunakan MOF $Cu_3(BTC)_2$. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode ini memiliki batas deteksi yang rendah, yaitu $0,29 \text{ ng L}^{-1}$. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini dapat mengukur konsentrasi ion Pb^{2+} yang sangat rendah dengan akurasi yang tinggi. Selain itu, metode ini juga memiliki konsentrasi terendah yang dapat diukur sebesar $0,97 \text{ ng L}^{-1}$. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini dapat mengukur konsentrasi ion Pb^{2+} dengan presisi yang tinggi [30].

Shi dkk. (2018) mengembangkan metode deteksi berbasis MOF untuk menganalisis empat senyawa pewarna merah, yaitu Para Red, Sudan I–IV, dan Sudan Red 7B dalam sampel saus tomat. Metode ini menggunakan MOF $Fe_3O_4-NH_2 @MIL-101(Cr)$. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode ini memiliki batas deteksi yang rendah, yaitu $0,5 \text{ } 2 \text{ } -2,5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini dapat mengukur konsentrasi senyawa pewarna merah yang sangat rendah dengan akurasi yang tinggi. Selain itu, metode ini juga memiliki konsentrasi terendah yang dapat diukur sebesar $72.6\% \sim 92.9\%$ [12].

Huang dkk. (2019) mengembangkan metode deteksi berbasis MOF untuk menganalisis asam domoat dalam sampel kerang. Metode ini menggunakan MOF UiO-66. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode ini memiliki batas deteksi yang rendah, yaitu $1,45 \text{ pg mL}^{-1}$. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini dapat mengukur konsentrasi asam domoat yang sangat rendah dengan akurasi yang tinggi. Selain itu, metode ini juga memiliki konsentrasi terendah yang dapat diukur sebesar $93.1 \text{ } -107.3\%$ [13]. Berdasarkan hasil penelitian-penelitian tersebut menunjukkan bahwa beberapa material MOF yang telah digunakan dalam analisis berbagai sampel dengan metode analisa MSPE ini dapat mengukur konsentrasi dengan tingkat akurasi dan presisi yang tinggi.

Tabel 1. Berbagai aplikasi MOFs dengan metode MSPE untuk analisis makanan dan minuman

MOF	Analit	Sampel	Hasil	Referensi
$Fe_3O_4-NH_2 @MIL-101(Cr)$	Para Red, Sudan I–IV, and Sudan Red 7B	Saos tomat	LOD: $0.5 \text{ } 2 \text{ } -2.5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ Recovery: $72.6\% \sim 92.9\%$	[12]
UiO-66	Asam Domoat	Kerang	LOD: 1.45 pg mL^{-1} ; Recovery: $93.1 \text{ } -107.3\%$	[13]
Fe_3O_4 NP-MOF-5 yang difungsikan dengan asam amino	Gibberellic Acid dan PAH (asenaftena, fluorantena, fluorena, naftalena, fenantrena dan pirena)	Soba, kacang hijau dan gandum benih dan rumput laut	LDR: $5.0 \text{ } -500$ pptv/LOD: $0.006 \text{ } -1.96$ pptv/ recoveries: $66.4 \text{ } -120.0\%$ /RSDs: $1.7 \text{ } -11.2\%$	[18]

Tembaga bermuatan NP Fe ₃ O ₄ termodifikasi ditizon (benzena-1,3,5-trikarboksilat) (Cu ₃ (BTC) ₂)	Cd ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ dan Zn ²⁺	Air dan Ikan	LDR: 1–140 ppbv/LOD: 0.12–1.2 ppbv/recoveries: 88.0–99.6%/RSDs: 3.6–4.7%	[19]
Fe ₃ O ₄ @ZIF-8@MIP	E ₁ , E ₂ , E ₃ and EE ₂	Babi dan ikan	LOD: 0.4–1.7 µg L ⁻¹ ; LOQ: 1.1–6.2 µg L ⁻¹ ; Recovery: 73.8–96.7%	[20]
Fe ₃ O ₄ NP-konjugat piridin/Cu ₃ (BTC) ₂	Cd ²⁺ dan Pb ²⁺	Air dan Ikan	LDR: 1–80 ppbv (Cd ²⁺) dan 2.5–125 ppbv (Pb ²⁺)/LOD: 0.2 ppbv (Cd ²⁺) dan 1.1 ppbv (Pb ²⁺)/recoveries: 97.0–102% (Cd ²⁺) dan 92.8–103.3% (Pb ²⁺)/RSDs: < 4.5%/adsorption capacity: 190 mg/g	[21]
JUC-48	SDZ, STZ, SMR, SMZ and SMP	Ayam, babi, dan udang	LODs: 1.73–5.23 ng g ⁻¹ ; Recoveries: 76.1–102.6%	[22]
Fe ₃ O ₄ /MIL-100(Fe)/GO	Enrofloxacin	Susu	LOD: 0.65 µg L ⁻¹ ; LOQ: 2.17 µg L ⁻¹	[23]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZIF-8/TiO ₂	Triadimenol, hexaconazole, diniconazole, myclobutanil, andtebuconazole	Air	LOD: 0.19–1.20 ng L ⁻¹ ; LOQ: 0.61–3.62 ng L ⁻¹ ; Recovery: 90.2% ~ 104.2%	[24]
MOF-5	Carbazole, DBT, 4-MDBT and 4,6-DMDBT	Air	LODs: 25–33 ng L ⁻¹ ; Recovery: 92.6–97.3%	[25]
MIL-100(Fe)	PCB28, PCB52, PCB101, PCB123, PCB137, PCB153 and PCB180	Air	LOD: 1.07–1.57 ng L ⁻¹ ; 167 Recovery: 80–119%	[26]
NPC yang berasal dari sebuah bimetalik ZIF	α-HCH, β-HCH, γ-HCH, δ-HCH, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDT and p,p'-DDT	Air keran, Air teh dan Jus buah pir	LOD: 0.39–0.70 ng L ⁻¹ ; LOQ: 1.45–2.0 ng L ⁻¹ ; Recovery: 79.4–98.3%	[27]
MIL-101(Cr)	Terbuthylazine, sebumeton, terbumeton, atraton, atrazine, prometon and trietazine	Nasi	LOD: 0.010–0.080 µg kg ⁻¹ ; Recovery: 83.9–103.5%	[28]
Cu ₃ (BTC) ₂	Cd(II), Pb(II), Zn(II) and Cr(III)	Sayuran	LOD: 0.12, 0.7, 0.16, and 0.4 ng mL ⁻¹ for Cd(II), Pb(II), Zn(II) and Cr(III) ions	[29]
Cu ₃ (BTC) ₂	Pb ²⁺	Nasi, daun teh, air	LOD: 0.29 ng L ⁻¹ LOQ: 0.97 ng L ⁻¹	[30]
Fe ₃ O ₄ MNP-HKUST-1	BaA, CHR, BbFL, BkFL, BaP, DahA, BghiP) and INP	Air keran	LOD: 0.8 ng/L	[31]

Fe ₃ O ₄ NP-2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole/Cu ₃ (BTC) ₂	Cd ²⁺ , Pb ²⁺ dan Zn ²⁺	Makanan bayi	LDR: 0.4–75 ppbv (Cd ²⁺), 2.5–250 ppbv (Pb ²⁺) and 0.5–100 ppbv (Zn ²⁺)/LOD: 0.10 ppbv (Cd ²⁺), 0.75 ppbv (Pb ²⁺) and 0.15 ppbv (Zn ²⁺)/recoveries: 90.0-106%/RSDs: < 8.3%/ adsorption capacity: 155 mg/g (Cd ²⁺), 173 mg/g (Pb ²⁺) and 190 mg/g (Zn ²⁺).	[32]
MIL-101(Cr)	Flusilazole, fipronil, chlorfenapyr, and Fenpyroximate	Air	LOD: 0.3–1.5 µg L ⁻¹ ; LOQ: 1.0–5.0 µg L ⁻¹ ;	[33]
MIL-101(Cr)	Bifenthrin, fenpropathrin, permethrin and deltamethrin	Air dan Teh	LOD: 0.008–0.015 ng mL ⁻¹ ; LOQ: 0.028–0.050 ng mL ⁻¹ ; Recovery: 78.3–103.6%	[34]
NPC magnetik yang berasal dari ZIF-67	Imidacloprid (ICL), acetamiprid (ACT), thiacloprid (TCL), and thiamethoxam (TMX)	Melon Gemuk	LOD: 0.2–0.5 ng g ⁻¹ ; Recovery: 93.0%~99.8%	[35]

Berdasarkan tabel 1, MOFs dapat diklasifikasikan berdasarkan jenis sampel yang digunakan. Klasifikasi ini bertujuan untuk memudahkan pembaca dalam memilih MOF yang sesuai dengan sampel yang akan dianalisis. Sampel yang digunakan diklasifikasikan menjadi empat kategori, yaitu: makanan yang berasal dari hewan, makanan yang berasal dari tumbuhan, makanan siap saji dan minuman.

Makanan Yang Berasal Dari Hewan

Sampel makanan yang berasal dari hewan meliputi ikan, ayam, babi, udang, dan kerang. MOF yang paling efektif untuk mendeteksi kontaminan dalam sampel ikan adalah Cu₃(BTC)₂ yang dikembangkan oleh Taghizadeh dkk. MOF ini memiliki rentang konsentrasi kontaminan yang dapat dideteksi yang sangat luas, yaitu 1–140 ppbv, dengan konsentrasi terendah yang dapat dideteksi sebesar 0,12-1,2 ppbv. Untuk menghilangkan kontaminan dari sampel ikan, MOF Fe₃O₄ NP-konjugat piridin/Cu₃(BTC)₂ yang dikembangkan oleh Sohrabi dkk merupakan yang terbaik. MOF ini memiliki rentang pemulihan sampel yang tinggi, yaitu 92% - 103%.

MOF yang paling efektif untuk mendeteksi dan menghilangkan kontaminan dalam sampel ayam adalah JUC-48 yang dikembangkan oleh Xia dkk. MOF ini memiliki konsentrasi terendah yang dapat dideteksi sebesar 1.73–5.23 ng g⁻¹, dengan pemulihan sampel

sebesar 102%. MOF yang paling efektif untuk mendeteksi kontaminan dalam sampel babi adalah $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ yang dikembangkan oleh Y. Wang dkk. MOF ini memiliki konsentrasi terendah yang dapat dideteksi sebesar 0,29 ng/L. Untuk menghilangkan kontaminan dari sampel babi, JUC-48 yang dikembangkan oleh Xia dkk merupakan yang terbaik. MOF ini memiliki rentang pemulihan sampel yang tinggi, yaitu 76.1–102.6%. JUC-48 yang dikembangkan oleh Xia dkk juga dapat digunakan untuk mendeteksi dan menghilangkan kontaminan dalam sampel udang. Sementara itu, UiO-66 yang dikembangkan oleh Huang dkk dapat digunakan untuk mendeteksi dan menghilangkan kontaminan dalam sampel kerang.

Makanan Yang Berasal Dari Tumbuhan

Makanan tumbuhan dapat dibagi menjadi beberapa kategori, yaitu biji-bijian, rumput laut, melon gemuk, daun teh, sayuran, dan nasi. Untuk mendeteksi dan menghilangkan kontaminan dari makanan tumbuhan, dapat digunakan material metal-organic framework (MOF). MOF yang dapat digunakan untuk mendeteksi dan menghilangkan kontaminan dari biji-bijian dan rumput laut adalah Fe_3O_4 NP-MOF-5 yang difungsikan dengan asam amino. MOF ini dikembangkan oleh Hu dkk dan memiliki kemampuan untuk mendeteksi kontaminan dengan konsentrasi hingga 100 ng/L. Untuk mendeteksi dan menghilangkan kontaminan dari melon gemuk, dapat digunakan NPC magnetik yang bersal dari ZIF-67. MOF ini dikembangkan oleh Hao dkk dan memiliki kemampuan untuk mendeteksi kontaminan dengan konsentrasi hingga 1000 ng/L. MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ yang dikembangkan oleh Y. Wang dkk dapat digunakan untuk mengidentifikasi kontaminan pada daun teh. MOF ini memiliki kemampuan untuk mendeteksi kontaminan dengan konsentrasi hingga 100 ng/L. MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ yang dikembangkan oleh Hassanpour dkk juga dapat digunakan untuk mendeteksi kontaminan pada sayuran. MOF ini memiliki kemampuan untuk mendeteksi kontaminan dengan konsentrasi hingga 1000 mg/L. MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ yang dikembangkan oleh Y. Wang dkk merupakan MOF terbaik yang dapat digunakan untuk mendeteksi kontaminan pada nasi. MOF ini memiliki kemampuan untuk mendeteksi kontaminan dengan konsentrasi hingga 0,29 ng/L. MOF Mil-101 (Cr) yang dikembangkan oleh Liang dkk dapat digunakan untuk menghilangkan kontaminan dari nasi. MOF ini memiliki kemampuan untuk menghilangkan kontaminan dengan pemulihan sampel yang tinggi, yaitu mulai dari 83,9% hingga 103,5%..

Makanan Siap Saji dan Produk Makanan

Makanan siap saji dan produk makanan dapat dibagi menjadi dua kategori, yaitu makanan bayi dan saos tomat. Untuk mendeteksi dan menghilangkan kontaminan dari makanan siap saji dan produk makanan, dapat digunakan material metal-organic framework (MOF). MOF yang terbaik dalam mendeteksi dan menghilangkan kontaminan pada makanan bayi adalah Fe_3O_4 NP-2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole/ $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ yang dikembangkan oleh Ghorbani-Kalhor dkk. MOF ini memiliki kemampuan untuk mendeteksi kontaminan dengan konsentrasi hingga 0,01 ng/L dan menghilangkan kontaminan dengan pemulihan sampel yang tinggi, yaitu mulai dari 85,7% hingga 97,8%. MOF $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NH}_2 @ \text{MIL-101}(\text{Cr})$ yang

dikembangkan oleh Shi dkk dapat digunakan untuk mendeteksi dan menghilangkan kontaminan pada saos tomat.

Minuman

Minuman dapat dibagi menjadi empat kategori, yaitu air, teh, jus buah pir, dan susu. Untuk mendeteksi dan menghilangkan kontaminan dari minuman, dapat digunakan material metal-organic framework (MOF). MOF yang dapat digunakan untuk mendeteksi kontaminan pada air adalah $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ yang dikembangkan oleh Taghizadeh dkk. MOF ini memiliki kemampuan untuk mendeteksi kontaminan dengan konsentrasi hingga 0,12–1,2 ppbv. Untuk menghilangkan kontaminan dari air, dapat digunakan MIL-100 (Fe) yang dikembangkan oleh Chen dkk. MOF ini memiliki kemampuan untuk menghilangkan kontaminan dengan pemulihan sampel yang tinggi, yaitu mulai dari 80% hingga 119%. MOF yang dapat digunakan untuk mendeteksi kontaminan pada air teh dan jus buah pir adalah NPC yang berasal dari sebuah bimetalik ZIF yang dikembangkan oleh Liu dkk. MOF ini memiliki kemampuan untuk mendeteksi kontaminan dengan konsentrasi hingga 100 ng/L. MOF yang dapat digunakan untuk mendeteksi kontaminan pada susu adalah $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-100}(\text{Fe})/\text{GO}$ yang dikembangkan oleh Li dkk. MOF ini memiliki kemampuan untuk mendeteksi kontaminan dengan konsentrasi hingga 0,01 mg/L.

KESIMPULAN

Metal-organic frameworks (MOFs) adalah material baru yang memiliki potensi yang besar untuk digunakan dalam analisis makanan. MOFs memiliki karakteristik yang unik, seperti pori-pori yang besar dan luas permukaan yang tinggi, yang membuatnya cocok untuk digunakan dalam proses ekstraksi. MOF dapat digunakan untuk ekstraksi berbagai analit dari makanan dan minuman, seperti zat gizi, logam berat, dan residu pestisida. Penggunaan MOF dengan metode MSPE (magnetic solid phase extraction) memiliki beberapa keunggulan, seperti efisiensi ekstraksi yang tinggi, kemudahan pemisahan analit dari material magnetik, dan biaya yang relatif rendah. Selain itu material MOF juga dapat digunakan sebagai bahan ekstraksi untuk analisis hewan dan tumbuhan seperti ikan (MOF Fe_3O_4 NP-konjugat piridin/ $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$), ayam (JUC-48), babi (MOF- $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$), kerang (UiO-66), melon (NPC magnetik dari ZIF-67), rumput laut (Fe_3O_4 NP-MOF-5), sayuran (MOF- $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$) dan lainnya. Pengembangan tersebut baik pada sumber MOF yang digunakan ataupun metode ekstraksi dan analisis yang digunakan.

PROSEDUR PENELITIAN

Telaah pustaka ini melalui beberapa tahapan yaitu (1) mengumpulkan berbagai pustaka dalam bahasa Indonesia dan Inggris terkait dengan pemanfaatan MOF dalam analisis makanan dengan metode MSPE, (2) pemilahan pustaka-pustaka penting terkait dengan topik yang telah ditentukan, (3) menelaah isi dari pustaka-pustaka pilihan tersebut untuk mendapatkan gambaran perkembangan terkini terkait dengan pemanfaatan MOF dalam

analisis makanan dan minuman dengan metode MSPE baik dari sisi kelebihan, kekurangannya.

DEKLARASI

Para Penulis tidak memiliki konflik dalam hal penulisan dan pendanaan.

PERSANTUNAN

Terima kasih kepada Program Studi Pendidikan Kimia FKIP Universitas Palangka Raya yang telah menyediakan fasilitas untuk melakukan penelitian.

INFORMASI TENTANG PENULIS

Penulis Rujukan:

Marvin Horale Pasaribu
Laboratorium Kimia
Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA)
Universitas Palangka Raya

Para Penulis

Aditya Ramadhani, Esra Noviyanti Br. Karo, Ester Damayanti Manik, Mauliyani
Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan (FKIP)
Universitas Palangka Raya

Marvin Horale Pasaribu
Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA)
Universitas Palangka Raya

PUSTAKA

- [1]. Hartini E. Kadar plumbum (pb) dalam umbi bawang merah di kecamatan kersana kabupaten brebes. *Jurnal Visikes*. **2011**;10(1):69-75.
- [2]. Habibah N, Dhyanaputri IG, Karta IW, Dewi NN. Analisis Kuantitatif Kadar Nitrit dalam Produk Daging Olahhan di Wilayah Denpasar Dengan Metode Griess Secara Spektrofotometri. *International Journal of Natural Science and Engineering*. **2018** Apr 18;2(1):1-9.
- [3]. Bradshaw D, Garai A, Huo J. Metal-organic framework growth at functional interfaces: thin films and composites for diverse applications. *Chemical Society Reviews*. **2012**;41(6):2344-81.
- [4]. Pasaribu MH, Karelius K, Ramdhani EP, Agnestisia R, Pereiz Z, Toepak EP. Synthesis of Mil-100 (Fe)@ Fe₃O₄ Composite using Zircon Mining Magnetic Waste as an Adsorbent for Methylene Blue Dye. *In BIO Web of Conferences*. **2023** (Vol. 70, p. 02010). EDP Sciences.
- [5]. Rocío-Bautista P, Pino V, Ayala JH, Pasán J, Ruiz-Pérez C, Afonso AM. A magnetic-based dispersive micro-solid-phase extraction method using the metal-organic framework HKUST-1 and ultra-high-performance liquid chromatography with fluorescence detection for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in waters and fruit tea infusions. *Journal of Chromatography A*. **2016** Mar 4;1436:42-50.
- [6]. Zhou Z, Fu Y, Qin Q, Lu X, Shi X, Zhao C, Xu G. Synthesis of magnetic mesoporous metal-organic framework-5 for the effective enrichment of malachite green and crystal violet in fish samples. *Journal of Chromatography A*. **2018** ;1560:19-25.

- [7]. Vatta LL, Sanderson RD, Koch KR. Magnetic nanoparticles: Properties and potential applications. *Pure and applied chemistry*. **2006** ;78(9):1793-801.
- [8]. Hu Y, Lian H, Zhou L, Li G. In situ solvothermal growth of metal-organic framework-5 supported on porous copper foam for noninvasive sampling of plant volatile sulfides. *Analytical chemistry*. **2015** ;87(1):406-12.
- [9]. Herrero-Latorre C, Barciela-García J, García-Martín S, Peña-Crecente RM, Otárola-Jiménez J. Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A review. *Analytica Chimica Acta*. **2015** ;892:10-26.
- [10]. Płotka-Wasyłka J, Szczepańska N, de La Guardia M, Namieśnik J. Miniaturized solid-phase extraction techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2015** ;73:19-38.
- [11]. Wierucka M, Biziuk M. Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2014** ;59:50-8.
- [12]. Shi XR, Chen XL, Hao YL, Li L, Xu HJ, Wang MM. Magnetic metal-organic frameworks for fast and efficient solid-phase extraction of six Sudan dyes in tomato sauce. *Journal of Chromatography B*. **2018** ;1086:146-52.
- [13]. Huang C, Qiao X, Sun W, Chen H, Chen X, Zhang L, Wang T. Effective extraction of domoic acid from seafood based on postsynthetic-modified magnetic zeolite imidazolate framework-8 particles. *Analytical chemistry*. 2019 Jan 4;91(3):2418-24.
- [14]. Wang X, Wang S, Cai Z. The latest developments and applications of mass spectrometry in food-safety and quality analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2013** ;52:170-85.
- [15]. Magri A, Petriccione M, Gutiérrez TJ. Metal-organic frameworks for food applications: A review. *Food Chemistry*. **2021** ;354:129533.
- [16]. Han S, Wei Y, Valente C, Lagzi I, Gassensmith JJ, Coskun A, Stoddart JF, Grzybowski BA. Chromatography in a single metal-organic framework (MOF) crystal. *Journal of the American Chemical Society*. **2010** ;132(46):16358-61.
- [17]. Wang PL, Xie LH, Joseph EA, Li JR, Su XO, Zhou HC. Metal-organic frameworks for food safety. *Chemical reviews*. **2019** ;119(18):10638-90.
- [18]. Hu Y, Huang Z, Liao J, Li G. Chemical bonding approach for fabrication of hybrid magnetic metal-organic framework-5: high efficient adsorbents for magnetic enrichment of trace analytes. *Analytical chemistry*. **2013** ;85(14):6885-93.
- [19]. Taghizadeh, M., Asgharinezhad, A.A., Pooladi, M., Barzin, M., Abbaszadeh, A. and Tadjarodi, A. A novel magnetic metal organic framework nanocomposite for extraction and preconcentration of heavy metal ions, and its optimization via experimental design methodology. *Microchimica Acta*, **2013**. 180, pp.1073-1084.
- [20]. Lan H, Gan N, Pan D, Hu F, Li T, Long N, Shen H, Feng Y. Development of a novel magnetic molecularly imprinted polymer coating using porous zeolite imidazolate framework-8 coated magnetic iron oxide as carrier for automated solid phase microextraction of estrogens in fish and pork samples. *Journal of Chromatography A*. **2014** ;1365:35-44.
- [21]. Sohrabi MR, Matbouie Z, Asgharinezhad AA, Dehghani A. Solid phase extraction of Cd(II) and Pb(II) using a magnetic metal-organic framework, and their determination by FAAS. *Microchimica Acta*. **2013**;180(7-8):589-97.
- [22]. Xia L, Liu L, Lv X, Qu F, Li G, You J. Towards the determination of sulfonamides in meat samples: A magnetic and mesoporous metal-organic framework as an efficient sorbent for magnetic solid phase extraction combined with high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. **2017**;1500:24-31.

- [23]. Li Z, Qi M, Tu C, Wang W, Chen J, Wang AJ. Magnetic Metal-Organic Framework/Graphene Oxide-Based Solid-Phase Extraction Combined with Spectrofluorimetry for the Determination of Enrofloxacin in Milk Sample. *Food Anal Methods*. **2017**;10(12):4094–103.
- [24]. Su H, Lin Y, Wang Z, Wong YLE, Chen X, Chan TWD. Magnetic metal-organic framework-titanium dioxide nanocomposite as adsorbent in the magnetic solid-phase extraction of fungicides from environmental water samples. *Journal of Chromatography A*. **2016**;1466:21–8.
- [25]. Zhou Q, Lei M, Li J, Liu Y, Zhao K, Zhao D. Magnetic solid phase extraction of N- and S-containing polycyclic aromatic hydrocarbons at ppb levels by using a zerovalent iron nanoscale material modified with a metal organic framework of type Fe@MOF-5, and their determination by HPLC. *Microchimica Acta*. **2017**;184(4):1029–36.
- [26]. Chen X, Ding N, Zang H, Yeung H, Zhao RS, Cheng C, dkk. Fe₃O₄@MOF core-shell magnetic microspheres for magnetic solid-phase extraction of polychlorinated biphenyls from environmental water samples. *Journal of Chromatography A*. **2013**;1304:241–5.
- [27]. Liu Y, Gao Z, Wu R, Wang Z, Chen X, Chan TWD. Magnetic porous carbon derived from a bimetallic metal-organic framework for magnetic solid-phase extraction of organochlorine pesticides from drinking and environmental water samples. *Journal of Chromatography A*. **2017**;1479:55–61.
- [28]. Liang L, Wang X, Sun Y, Ma P, Li X, Piao H, dkk. Magnetic solid-phase extraction of triazine herbicides from rice using metal-organic framework MIL-101(Cr) functionalized magnetic particles. *Talanta*. **2018**;179:512–9.
- [29]. Hassanpour A, Hosseinzadeh-Khanmiri R, Babazadeh M, Abolhasani J, Ghorbani-Kalhor E. Determination of heavy metal ions in vegetable samples using a magnetic metal-organic framework nanocomposite sorbent. *Food Additives & Contaminants: Part A*. **2015** ;32(5):725-36.
- [30]. Wang Y, Chen H, Tang J, Ye G, Ge H, Hu X. Preparation of magnetic metal organic frameworks adsorbent modified with mercapto groups for the extraction and analysis of lead in food samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*. **2015** ;181:191-7.
- [31]. Rocío-Bautista P, Pino V, Ayala JH, Pasán J, Ruiz-Pérez C, Afonso AM. A magnetic-based dispersive micro-solid-phase extraction method using the metal-organic framework HKUST-1 and ultra-high-performance liquid chromatography with fluorescence detection for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in waters and fruit tea infusions. *Journal of Chromatography A*. **2016**;1436:42–50.
- [32]. Ghorbani-Kalhor E, Hosseinzadeh-Khanmiri R, Babazadeh M, Abolhasani J, Hassanpour A. Synthesis and application of a novel magnetic metal-organic framework nanocomposite for determination of Cd, Pb, and Zn in baby food samples. *Canadian Journal of Chemistry*. **2015**;93(5):518-25..
- [33]. Ma J, Yao Z, Hou L, Lu W, Yang Q, Li J, dkk. Metal organic frameworks (MOFs) for magnetic solid-phase extraction of pyrazole/pyrrole pesticides in environmental water samples followed by HPLC-DAD determination. *Talanta*. **2016**;161:686–92.
- [34]. Lu N, He X, Wang T, Liu S, Hou X. Magnetic solid-phase extraction using MIL-101(Cr)-based composite combined with dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of a floating organic droplet for the determination of pyrethroids in environmental water and tea samples. *Microchemical Journal*. **2018**;137:449–55.

- [35].Hao L, Wang C, Wu Q, Li Z, Zang X, Wang Z. Metal-organic framework derived magnetic nanoporous carbon: novel adsorbent for magnetic solid-phase extraction. *Analytical chemistry*. **2014**;86(24):12199-205.