



功能化聚丙烯腈纳米纤维膜高通量检测水源水中 多种类抗生素*

王凯¹, 念琪¹, 王春民², 张秋萍^{2,Δ}, 许茜^{1,Δ}

1. 东南大学环境与医学工程教育部重点实验室(南京 210009); 2. 苏州市疾病预防控制中心(苏州 215100)

【摘要】目的 开发一种新固相萃取(solid-phase extraction, SPE)方法用于实现水源水中结构多样、性质差异显著的多种抗生素的高效共萃取,结合超高效液相色谱-串联质谱(ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)技术建立水源水中多种抗生素高通量检测的新方法。**方法** 通过混合静电纺丝法和多巴胺氧化自聚合反应制备了聚多巴胺与富马酸-锆金属有机骨架材料[zirconium (IV) fumarate metal-organic frameworks, MOF-801]双重修饰的聚丙烯腈纳米纤维膜(PDA@PAN/MOF-801 NFMs)作为SPE吸附剂,优化SPE和UPLC-MS/MS的关键参数,并应用于苏州市14个集中式饮用水的水源水中的抗生素污染检测以考查方法的实际应用潜力。**结果** PDA@PAN/MOF-801 NFMs通过协同静电作用、氢键作用和 π - π 相互作用等多种保留机制,实现了6类32种抗生素的同时高效吸附。基于此建立的SPE方法结合UPLC-MS/MS可实现水源水中多种抗生素高通量检测,方法检出限为0.001~0.05 ng/L,定量限为0.005~1.0 ng/L;加标回收率为70.14%~111.50%;日内精密度<14.12%,日间精密度<15.07%,具有良好的灵敏度、准确度和精密度。**结论** 本研究成功开发了一种基于新型纳米纤维膜吸附剂的高效分析方法,为环境水体中多种抗生素高通量检测提供了新的技术参考,并具有一定的实际应用潜力。

【关键词】 纳米纤维 固相萃取 串联质谱法 抗生素 水

High-Throughput Detection of Multiple Classes of Antibiotics in Source Water Using a Functionalized Polyacrylonitrile Nanofiber Membrane

WANG Kai¹, NIAN Qixun¹, WANG Chunmin², ZHANG Qiuping^{2,Δ}, XU Qian^{1,Δ}. 1. Key Laboratory of Environmental Medicine Engineering, Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210009, China; 2. Suzhou Center for Disease Control and Prevention, Suzhou 215100, China

Δ Corresponding author, ZHANG Qiuping, E-mail: qpz1006@163.com; XU Qian, E-mail: q_xu68@163.com

[Abstract] Objective To develop a novel solid-phase extraction (SPE) method based on a functionalized nanofiber membrane for the efficient co-extraction of structurally diverse antibiotics with markedly different physico-chemical properties from source water, and to establish a high-throughput analysis method by coupling this technique with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** A polydopamine and zirconium (IV) fumarate metal-organic frameworks (MOF-801) co-modified polyacrylonitrile nanofiber membrane (PDA@PAN/MOF-801 NFMs) was prepared as the SPE adsorbent through hybrid electrospinning and dopamine self-polymerization. Critical SPE and UPLC-MS/MS parameters were optimized, and the method was applied to analyze antibiotic contamination in source water samples from 14 sources of centralized drinking water supply in Suzhou, China, to evaluate the practical application potential of the method. **Results** The PDA@PAN/MOF-801 NFMs adsorbent demonstrated efficient adsorption of 32 antibiotics from 6 classes through multiple retention mechanisms, including synergistic electrostatic interactions, hydrogen bonding, and π - π interactions. In combination with UPLC-MS/MS, the SPE method we developed enabled high-throughput detection of multiple antibiotics in source water, with limits of detection (LOD) being 0.001-0.05 ng/L and limits of quantitation (LOQ) being 0.005-1.0 ng/L. Spiked recoveries were 70.14%-111.50%. Intra-day relative standard deviation (RSD) was below 14.12% and the inter-day RSD was below 15.07%. The method demonstrated excellent sensitivity, accuracy, and precision. **Conclusion** In this study, we successfully developed an efficient analytical method based on a novel nanofiber membrane adsorbent. This approach provides a new technical reference for the high-throughput detection of multiple antibiotics in environmental waters and

* 国家自然科学基金(No. 82273683)和苏州市社会发展科技创新项目(No. 2022SS32)资助

Δ 通信作者, 张秋萍, E-mail: qpz1006@163.com; 许茜, E-mail: q_xu68@163.com

shows promising potential for practical applications.

[Key words] Nanofibers Solid phase extraction Tandem mass spectrometry Antibiotics Water

抗生素的持续使用和排放使得水体中抗生素污染备受关注^[1-2]。水源水是人类饮用水的直接来源,了解其中的抗生素污染情况对于保障人群健康具有重要的意义。人口较密集的中国东部地区的抗生素排放量密度是西部的6倍以上,其中江苏省是全国抗生素排放量最大的区域之一^[3]。已有研究调研了2010–2020年江苏南部地区重要水源地太湖^[4],2023年长江流经重庆、岳阳、武汉、九江、南京、苏州、上海水域中的抗生素污染情况^[5],检出包括磺胺类、喹诺酮类、四环素类、大环内酯类、 β -内酰胺类、氯霉素类和林可酰胺等多类抗生素共计几十种的同时污染,须建立高通量检测方法才能满足水质监测需求。如何同时萃取富集结构多样、理化性质差异大的多类型抗生素,为超高效液相色谱-串联质谱(ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)这一主流技术发挥其高通量检测能力提供必要条件,成为需解决的研究命题。

近年来,纳米材料的发展极大地推动了样品预处理方法的创新。本研究团队^[6-9]和国内外同行^[10-14]的相关研究已显示了功能化纳米纤维膜(nanofiber membranes, NFM)作为优越固相萃取(solid phase extraction, SPE)介质的潜力。目前功能化修饰的聚丙烯腈纳米纤维膜(polyacrylonitrile nanofiber membranes, PAN NFM)已实现不同样品基质中抗生素的吸附和富集^[15-18]。聚多巴胺(polydopamine, PDA)富含儿茶酚和胺基等官能团,可与目标物质发生 π - π 相互作用、静电相互作用、亲水相互作用和氢键相互作用等多种相互作用^[19-21],具有通过多种相互作用同时吸附多种类抗生素的可能性。富马酸-锆金属有机骨架材料[Zirconium (IV) Fumarate metal-organic frameworks, MOF-801]由金属 Zr^{4+} 与有机配体富马酸配位形成,具有稳定的三维结构和丰富的孔隙,有优良的水热稳定性、化学稳定性和pH耐受性^[22-23],其结构中存在的 Zr^{4+} 配位位点和羧基,可与目标物形成静电相互作用和氢键相互作用^[24-25]。本研究首次通过混合静电纺丝法结合多巴胺氧化自聚合反应实现了MOF-801与PDA对PAN NFM的双重功能化修饰,制得PDA@PAN/MOF-801 NFM作为SPE吸附剂,预期可丰富对目标物的吸附作用机制,为实现更多类型抗生素的共萃取提供可能。

本研究拟评价PDA@PAN/MOF-801 NFM共萃取磺胺类、喹诺酮类、四环素类、大环内酯类、 β -内酰胺类和酰胺醇类等6类32种抗生素的效能,建立并优化基于

PDA@PAN/MOF-801 NFM的SPE方法,结合UPLC-MS/MS建立多种类抗生素高通量检测的新方法,并对苏州市饮用水源水抗生素污染情况进行调研,评估新方法的实际应用可行性。

1 材料与方法

1.1 试剂与溶液

1.1.1 试剂

9种磺胺类(sulfonamides, SAs)抗生素:磺胺嘧啶(sulfadiazine, SDZ, 纯度99.9%)、磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole, SMX, 纯度99.0%)、磺胺噻唑(sulfathiazole, STZ, 纯度99.5%)、磺胺氯吡嗪(sulfachloropyridazine, SCP, 纯度98.0%)、磺胺对甲氧嘧啶(sulfameter, SM, 纯度99.6%)、磺胺喹恶啉(sulfaquinolone, SQX, 纯度99.0%)、磺胺脒(sulfaguanidine, SGN, 纯度98.0%)、甲氧嘧啶(trimethoprim, TMP, 纯度99.9%)和奥美普林(ormetoprim, OMP, 纯度99.0%);5种四环素类(tetracyclines, TCs)抗生素:四环素(tetracycline, TC, 纯度97.8%)、土霉素(oxytetracycline, OTC, 纯度86.9%)、金霉素(chlortetracycline, CTC, 纯度99.0%)、多西环素(doxycycline, DOC, 纯度99.0%)和美他霉素(metacycline, MTC, 纯度98.0%);7种喹诺酮类(quinolones, QNs)抗生素:诺氟沙星(norfloxacin, NOR, 纯度99.6%)、环丙沙星(ciprofloxacin, CIP, 纯度98.0%)、氧氟沙星(ofloxacin, OFL, 纯度99.3%)、恩诺沙星(enrofloxacin, ENR, 纯度99.0%)、培氟沙星(pefloxacin, PEF, 纯度99.0%)、洛美沙星(lomefloxacin, LFX, 纯度99.5%)和双氟沙星(difloxacin, DIF, 纯度96.1%);4种大环内酯类(macrolides, MLs)抗生素:克拉霉素(clarithromycin, CLA, 纯度99.3%)、罗红霉素(roxithromycin, ROX, 纯度97.5%)、红霉素(erythromycin, ERY, 纯度98.5%)和阿奇霉素(azithromycin, AZI, 纯度97.0%);3种 β -内酰胺类(beta-lactams, BLs)抗生素:头孢氨苄(cephalexin, CPX, 纯度89.4%)、阿莫西林(amoxicillin, AMO, 纯度98.0%)、青霉素钠(penicillin G, PEN, 纯度97.3%)和头孢唑啉(cefazolin, CFZ, 纯度99.1%);3种酰胺醇类(chloramphenicols, CAs)抗生素:氯霉素(chloramphenicol, CHP, 纯度99.9%)、氟苯尼考(flurfenicol, FF, 纯度99.6%)和甲砒霉素(thiamphenicol,

THI, 纯度99.0%)。上述抗生素标准品均为粉末制剂, 购自常州坛墨质检标准物质中心。

聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN, 分子量150 000)、富马酸(fumaric acid, $C_4H_4O_4$, 纯度 $\geq 98\%$)、硫酸锆[zirconium sulfate, $Zr(SO_4)_2$, 分析纯]、盐酸多巴胺(dopamine hydrochloride, 纯度 $\geq 98\%$)和Tris-HCl缓冲液(0.01 mol/L, pH=8.5)购自上海阿拉丁生化科技有限公司。盐酸(hydrochloric acid, HCl, 浓度38%)、氢氧化钠(sodium hydroxide, NaOH, 分析纯)、氯化钠(sodium chloride, NaCl, 分析纯)、氯化镁(magnesium chloride, $MgCl_2$, 分析纯)、无水乙醇(ethanol, EtOH, 纯度 $\geq 95\%$)、N,N-二甲基甲酰胺(N,N dimethylformamide, DMF, 分析纯)和尿素购自上海麦克林生化有限公司(中国, 上海)。色谱纯级甲醇(methanol, MeOH)、乙腈(acetonitrile, ACN)、乙酸乙酯(ethyl acetate, EA)和甲酸(formic acid, FA)购自德国默克公司。超纯水由Milli-Q水纯化系统(美国Millipore公司)制备。

1.1.2 溶液制备

准确称取适量SAs、TCs、MLs和CAs抗生素标准品, 分别使用MeOH配制为质量浓度为1 mg/mL的标准储备溶液。BLs抗生素使用ACN:H₂O(1:1, 体积比)配制为质量浓度为1 mg/mL的标准储备溶液。QNs抗生素使用0.03 mol/L的NaOH水溶液配制为质量浓度为1 mg/mL的标准储备溶液。分别使用超纯水稀释标准储备溶液为100 μ g/mL、10 μ g/mL和1 μ g/mL的标准工作液。所有溶液均于4 $^{\circ}$ C避光保存。

1.2 PDA@PAN/MOF-801 NFMs的制备与表征

通过静电纺丝法将MOF-801与PAN混纺制得PAN/MOF-801 NFMs, 随后进行多巴胺氧化自聚合, 将PDA修饰至PAN/MOF-801 NFMs表面, 获得MOF-801与PDA双修饰的PDA@PAN/MOF-801 NFMs。具体如下:

将1.78 g $Zr(SO_4)_2$ 溶于40 mL水得溶液A; 0.59 g $C_4H_4O_4$ 溶于20 mL EtOH得溶液B。将B缓慢滴加至A中, 静置30 min后搅拌反应4 h。离心收集沉淀, 经水/EtOH交替洗涤至无色, 60 $^{\circ}$ C干燥得MOF-801。将1.0 g PAN溶于7 mL DMF, 搅拌8 h溶解; 取200 mg MOF-801超声20 min使其分散于3 mL DMF中, 得纺丝液。在纺丝针头与接收极(铝箔纸)间距15 cm处施加+20 kV电压, 纺丝液以1 mL/h流速流至纺丝针头, 纺丝2 h得PAN/MOF-801 NFMs。将PAN/MOF-801 NFMs裁为12 cm \times 12 cm大小, 浸入含1.25 g盐酸多巴胺的200 mL 50%EtOH溶液, 加入40 mL Tris-HCl缓冲液, 65 $^{\circ}$ C振荡反应6 h。依次用水和EtOH清洗, 60 $^{\circ}$ C干燥得PDA@PAN/MOF-801 NFMs。

采用Hitachi S4800(日立, 日本)场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察NFMs微观形貌, 通过Nicolet 6700(赛默飞世尔, 美国)傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared, FT-IR)表征其表面官能团, 并利用Thermo Escalab 250Xi(赛默飞世尔, 美国)X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析NFMs制备过程中表面元素组成及化学键变化。

1.3 样品采集

选择苏州市列入《江苏省2024年水生态环境保护工作计划》的14个集中式饮用水水源地作为本研究的采样点, 依据《全国集中式生活饮用水水源地水质监测实施方案(2012)》的相关规定进行水样的采集工作。其中河流水源在水厂取水口上游100 m处采样, 水库与湖泊型水源在取水口周边100 m处, 水面0.5 m以下采样。于2024年7月共采集水源水样品14个, 使用棕色玻璃瓶4 $^{\circ}$ C避光保存。采样点名称与位置信息详见网络资源附件附表1。地理信息数据来源于中国科学院计算机网络信息中心地理空间数据云平台(<http://www.gscloud.cn>)。

1.4 固相萃取

PDA@PAN/MOF-801 NFMs使用打孔器裁剪为直径13 mm的圆片, 称取10 mg, 使用两片筛板固定在内径为13 mm的空柱管底部, 组成自制的SPE柱。使用前依次以水、MeOH和水各300 μ L活化。SPE程序在12孔半自动固相萃取仪上进行。取10 mL水样以1 mL/min通过SPE柱, 随后使用2 mL洗脱溶剂对目标物进行洗脱, 收集洗脱液氮吹至干后, 以100 μ L 0.1% FA-ACN:H₂O(5:95, 体积比)复溶于UPLC-MS/MS分析。洗脱剂使用MeOH与EA按体积比为8:2进行配制, 并添加体积分数为1%的FA。

1.5 色谱质谱条件

采用Shimadzu Nexera X2系统(岛津, 日本)耦合SCIEX Triple Quad 5500质谱仪(SCIEX, 美国)进行。色谱柱为Waters ACQUITY UPLC HSS T3(2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μ m)(沃特世, 美国), 柱温40 $^{\circ}$ C。流速为0.3 mL/min, 进样量为10 μ L。质谱检测模式为多反应检测模式(MRM), 离子源温度: 550 $^{\circ}$ C, 各目标物的UPLC-MS/MS参数见网络资源附件附表2。

正离子(ESI^+)模式下流动相A: 含0.1% FA的水溶液, B: ACN; 线性洗脱程序: 0~0.5 min, 5% B, 0.5~3 min, 5%~25% B, 3~5 min, 25%~40% B, 5~8 min, 40%~60% B, 8~10.5 min, 60%~95% B, 10.5~12.5 min, 95% B, 12.5~13.0 min, 95%~5% B, 13.0~15.0 min, 5% B。

负离子(ESI^-)模式下流动相A: 水, B: ACN; 线性洗

脱程序: 0 ~ 2 min, 20% ~ 30% B, 2 ~ 5 min, 30% ~ 80% B, 5 ~ 6.5 min, 80% B, 6.5 ~ 7 min, 80% ~ 20% B, 7 ~ 8 min, 20% B。

1.6 PDA@PAN/MOF-801NFM s 吸附性能评价

将 PAN NFM s、PDA@PAN NFM s、PAN/MOF-801 NFM s 和 PDA@PAN/MOF-801 NFM s 按照“1.4 固相萃取”方法分别组装为自制的 SPE 柱并活化备用, 以 1 mL/min 的流速将质量浓度为 50 ng/mL 的 10 mL 标准溶液通过 SPE 柱, 收集流出液。使用 UPLC-MS/MS 对标准溶液和流出液进行检测。根据公式(1)计算各目标物质的吸附效率。

$$\text{Adsorption rate} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中, A_0 和 A_1 分别代表标准溶液和流出液中各目标物质的峰面积。

1.7 固相萃取条件优化

将 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作溶液使用纯水稀释为 50 ng/mL 加标溶液 10 mL 通过 SPE 柱, 控制“1.4 固相萃取”各环节单一参数的变化对 SPE 柱使用过程中吸附剂用量、样品溶液的 pH、样品溶液流速等参数进行优化, 收集流出液进行 UPLC-MS/MS 分析, 以公式(1)计算各目标物的吸附效率, 以确定最佳吸附条件。随后, 进一步优化了在洗脱过程中洗脱溶剂种类、体积和洗脱流速对回收率的影响, 收集洗脱液氮吹至干后以 100 μL 0.1% FA-ACN : H_2O (5 : 95, 体积比) 复溶, 复溶液用于 UPLC-MS/MS 分析。各目标物的回收率以公式(2)计算。

$$\text{Recovery} = \frac{A_x V_x}{A_0 V_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中, A_0 和 A_x 分别代表标准溶液和复溶液中各目标物的峰面积, V_0 和 V_x 分别代表标准溶液 (10 mL) 和复溶液 (100 μL) 体积。

1.8 可重复使用性能评价

使用过的 SPE 柱以 1 mL 水和 1 mL 洗脱溶剂交替重复清洗 3 次, 并收集每次的洗脱溶剂, 分别氮吹至干后以 100 μL 含 0.1% FA 的 ACN : H_2O (5 : 95, 体积比) 复溶, 复溶液进样分析, 在第 3 次的复溶液中所有目标物的 $S/N < 3$, 表明重复清洗两次即可实现 SPE 柱的再生。

在确定 SPE 程序的所有关键参数后, 将标准工作溶液按“1.4 固相萃取”所述进行 SPE 操作, 收集洗脱液, 并按照公式(2)计算回收率, 完成单次 SPE 操作后, 采用前述方法对 SPE 柱进行再生处理, 再次使用前以 300 μL 水润湿。以“SPE-再生-润湿”三个步骤为一个循环, 重复这一过程并测试每次 SPE 的回收率, 当回收率相较于初次循环值出现

具有统计学意义的下降时停止, 以完成循环的次数作为 SPE 柱的可重复使用性能评价指标。

1.9 吸附机制

本研究通过理论推导和实验验证的方法, 探讨了 PDA@PAN/MOF-801 NFM s 吸附抗生素的吸附机理。鉴于不同种类抗生素酸度系数 (acidity coefficient, pKa) 值差异显著, 特定 pH 条件下其存在状态不同, PDA@PAN/MOF-801 NFM s 可能通过静电相互作用与目标物结合。本研究通过测定材料在 pH=2 ~ 7 范围内的 Zeta 电位, 并结合各抗生素 pKa 值解析其电离状态以评估静电相互作用的贡献; 以不同浓度的 NaCl 和 MgCl_2 作为离子拮抗剂, 干扰或破坏目标物与 PDA@PAN/MOF-801 NFM s 可能存在的静电相互作用。由于相同摩尔浓度的 Mg^{2+} 较 Na^+ 有更多的电荷, 对于静电相互作用的干扰能力更强, 若 Mg^{2+} 引入时吸附效率下降更多, 则能进一步验证静电相互作用的存在。PDA@PAN/MOF-801 NFM s 表面富含氨基、亚氨基、羟基及羧基等含氮/氧官能团, 可与电负性结构形成氢键作用。为验证此机制, 本研究引入尿素作为氢键拮抗剂, 通过竞争性破坏潜在氢键, 观测吸附效率的下降趋势以证实氢键贡献。

1.10 统计学方法

所有实验均为一式三份, 数据采用均数或均数 \pm 标准差表示, 使用 SPSS 软件 (IBM Statistics 26) 对均数进行单因素方差分析 (ANOVA), $P < 0.05$ 为差异有统计学意义, 进一步使用 Bonferroni 法进行组间多重比较。

1.11 方法效能评价

将采集的实际水样按照“1.5 色谱质谱条件”步骤进行检测, 得到各目标物的本底浓度, 以各目标物信噪比 $S/N < 3$ 为空白样本, 向其中适量加入标准工作溶液配制质量浓度为 1.0、2.5、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0、200.0、500.0 ng/L 的基质匹配标准工作曲线, 按照“1.4 固相萃取”程序处理后进行 UPLC-MS/MS 分析。以各目标物的峰面积为纵坐标, 加标浓度为横坐标绘制标准工作曲线, 以决定系数 (R^2) 评价线性, 以 $S/N=3$ 为检出限 (limit of detection, LOD), $S/N=10$ 为定量限 (limit of quantitation, LOQ)。

以空白样品制备低、中、高 3 个水平的加标样品, 并根据公式(2)计算各目标物的回收率, 低水平对应各目标物的 LOQ, 中、高水平分别为 200.0 ng/L 和 500.0 ng/L。3 个加标水平下方法的准确度以平均回收率 \pm 标准偏差表示。精密度以日内和日间相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 表示, 具体而言, 通过在一天内对每个浓度水平进行 6 次重复分析来确定日内精密度, 通过在连续 3 d 内对每个水平重复分析来确定日间精密度。

2 结果

2.1 PAN NFMs、PAN/MOF-801 NFMs、PDA@PAN/MOF-801 NFMs 的表征

PAN NFMs 呈现表面光滑的纤维结构(图1A), 平均直径为(208.42±30.33) nm; MOF-801 的引入并未改变纤维的直径[(216.61±26.04) nm, $P > 0.05$], 但光滑的 PAN NFMs 表面出现了粗糙的晶体(图1B), EDS 元素能谱证实

了 Zr 元素在 PAN/MOF-801 NFMs 和 PDA@PAN/MOF-801 NFMs 中的引入和均匀分布(图1B、1C 内右上角插图)。经 PDA 表面修饰后, 纤维直径显著增大至(329.61±64.49) nm ($P < 0.05$)(图1C)。

FT-IR 结果显示(图1D)在 3422.42 cm^{-1} 处的吸收峰对应 -OH 伸缩振动, 1562.71 cm^{-1} 和 1414.96 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属为 -COOH 的不对称伸缩振动与对称伸缩振动^[26-28], 证实 MOF-801 及 PAN/MOF-801 NFMs 成功合成;

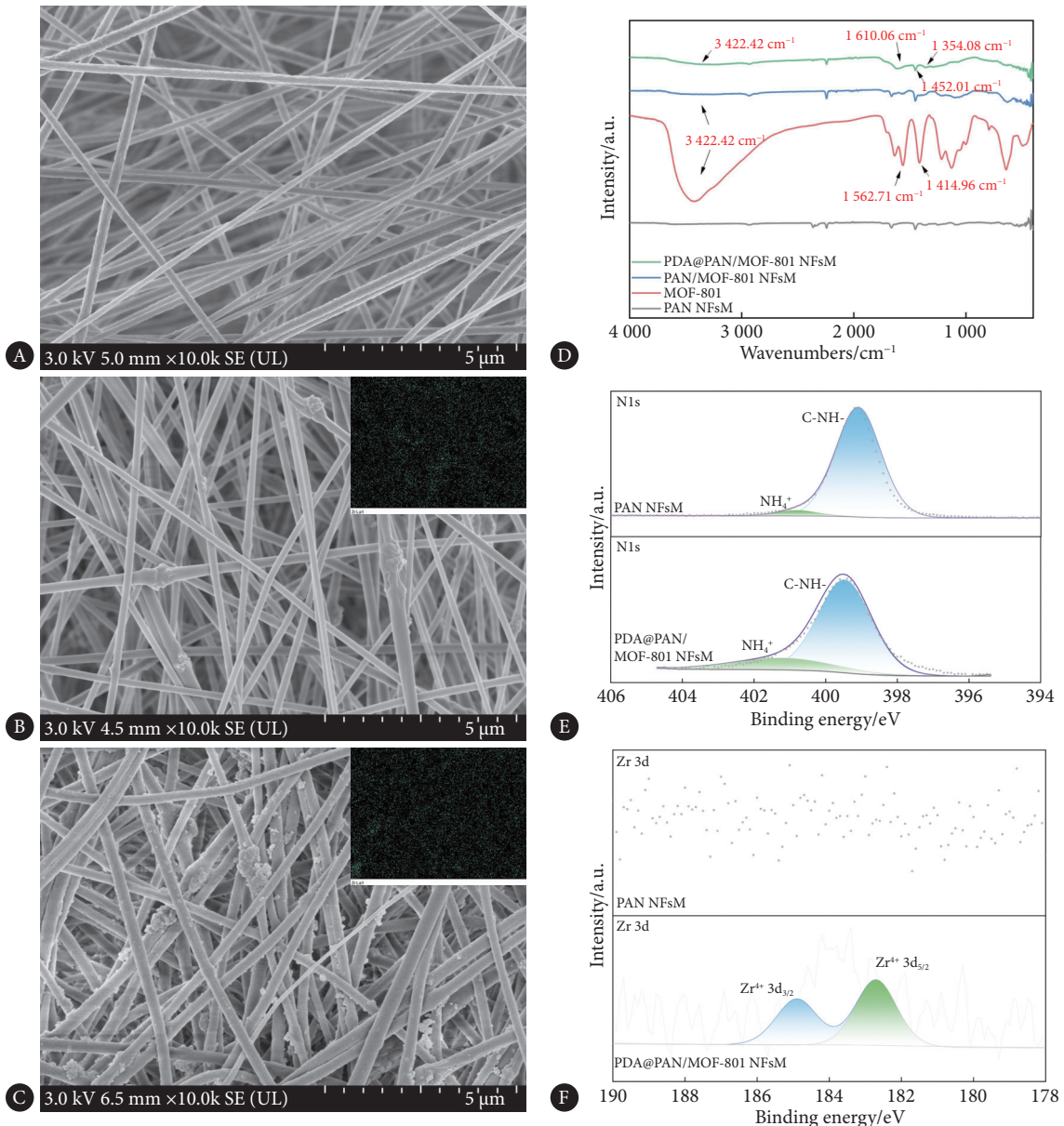


图 1 PAN NFMs、PAN/MOF-801 NFMs、PDA@PAN/MOF-801 NFMs 的形貌表征

Fig 1 Morphology characterization of PAN NFMs, PAN/MOF-801 NFMs, and PDA@PAN/MOF-801 NFMs

A-C, Scanning electron microscopy (SEM) images of PAN NFMs (A), PAN/MOF-801 NFMs (B), and PDA@PAN/MOF-801 NFMs (C) (original magnification $\times 10000$). Sets in (B) and (C) show Zr elemental mapping images obtained by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) for PAN/MOF-801 NFMs and PDA@PAN/MOF-801 NFMs, respectively. D, Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra of PAN NFMs, MOF-801, PAN/MOF-801 NFMs, and PDA@PAN/MOF-801 NFMs. E and F, High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra: N1s region for PAN NFMs and PDA@PAN/MOF-801 NFMs (E) and Zr 3d region for PAN NFMs and PDA@PAN/MOF-801 NFMs (F).

1354.08 cm^{-1} (-NH-弯曲振动)、1452.01 cm^{-1} (芳香环C=C振动)及1610 cm^{-1} (酚羟基振动)特征峰^[29-30]的出现验证了PDA@PAN/MOF-801 NFM s的成功制备。XPS能谱分析(图1E)显示PAN NFM s中N1s结合能399.1 eV(C-NH-, 96.39%)和401.2 eV(NH_4^+ , 3.61%);经PDA修饰后N1s结合能为399.7 eV(C-NH-, 82.53%)和401.3 eV(NH_4^+ , 17.47%), NH_4^+ 相对含量提升13.86% 确证PDA成功修饰^[28, 30-31]。Zr 3d高分辨谱(图1F)在183.0 eV($3d_{5/2}$)与185.2 eV($3d_{3/2}$)处呈现双峰且占比100.00%^[26, 32],符合 Zr^{4+} 电子态特征,证实了MOF-801的成功修饰。

2.2 PDA@PAN/MOF-801 NFM s的吸附性能评价

如图2所示,与PAN NFM s相比,PAN/MOF-801 NFM s和PDA@PAN NFM s对6类32种抗生素的吸附效率分别从2.01%~44.04%提升至18.89%~70.13% ($F=98.57, P<0.05$)和13.78%~85.52% ($F=98.57, P<0.05$),PDA@PAN/MOF-801 NFM s则将吸附效率进一步提升至33.10%~99.58% ($F=98.57, P<0.05$),分别为SAs抗生素(73.35%~94.29%)、QNs抗生素(80.68%~98.68%)、TCs抗生素(67.64%~83.90%)、MLs抗生素(94.45%~99.59%)、BLs抗生素(67.19%~71.98%)和CAs抗生素(33.10%~38.88%)。这一结果说明MOF-801与PDA双重修饰的功能化NFM s具有对6类32种抗生素高效共萃取的潜力。

2.3 PDA@PAN/MOF-801 NFM s的吸附机制

各目标物吸附效率随pH的变化如图3A所示,总体而言,吸附效率随pH升高(2~7)而提升,由pH=2时的5.41%~75.09%增至pH=7时的32.92%~99.84%

($F=55.88, P<0.05$),不同种类抗生素的吸附效率对pH的响应存在差异,并在pH=5时观察到吸附效率提升的显著转折。为探究这一现象的原因,测定了PDA@PAN/MOF-801 NFM s在不同pH下的Zeta电位(图3B),并分析了其与目标物pKa的关系。当目标物的pKa等于溶液的pH时呈电中性的状态,目标物的pKa小于溶液的pH时呈正电荷的状态,反之则呈现携带负电荷的状态。当pH从2升至7时,MLs抗生素(pKa: 8.74~9.45)和CAs抗生素(pKa: 10.73~11.05)始终带负电荷;而SAs抗生素(pKa: 1.85~7.2)、QNs抗生素(pKa: 3.10~10.56)、TCs抗生素(pKa: 3.27~9.69)与BLs抗生素(pKa: 2.15~9.45)则逐渐由负电荷转变为正电荷。PDA@PAN/MOF-801 NFM s的表面零电位点位于pH 4~5之间,在pH>5时表面带负电荷,带负电荷的PDA@PAN/MOF-801 NFM s与此时带正电荷的SAs、QNs、TCs、BLs抗生素之间可能存在静电相互作用,促进PDA@PAN/MOF-801 NFM s对目标物的吸附。为验证这一推测,向溶液中加入不同浓度的 Na^+ 和 Mg^{2+} 以干扰静电相互作用。如图3C所示,使用 Na^+ 时,NFM s对抗生素的吸附效率随离子强度增加而降低($F=73.84, P<0.05$);当使用干扰能力更强的 Mg^{2+} 时,吸附效率进一步下降($F=98.46, P<0.05$),证实了静电相互作用在吸附过程中的贡献。然而,PDA@PAN/MOF-801 NFM s在 Na^+ 和 Mg^{2+} 干扰静电相互作用后仍保留部分吸附能力,且对始终带负电荷的MLs和CAs抗生素也表现出较好吸附性能。这表明存在除静电相互作用外的其他吸附机制,通过添加尿素干扰氢键相互作用,发现吸附效率随

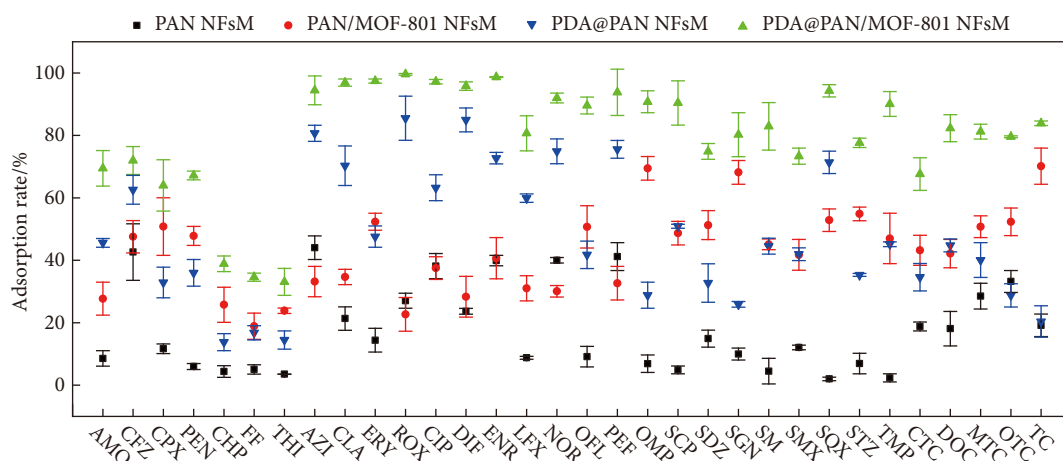


图2 PAN NFM s、PDA@NFM s、PAN/MOF-801 NFM s与PDA@PAN/MOF-801 NFM s对6类32种抗生素吸附性能的比较 ($n=3$)

Fig 2 Comparison of adsorption properties of PAN NFM s, PDA@NFM s, PAN/MOF-801 NFM s, and PDA@PAN/MOF-801 NFM s for 32 antibiotics in 6 classes ($n=3$)

AMO: amoxicillin; CFZ: cefazolin; CPX: cephalixin; PEN: penicillin G; CHP: chloramphenicol; FF: florfenicol; THI: thiamphenicol; AZI: azithromycin; CLA: clarithromycin; ERY: erythromycin; ROX: roxithromycin; CIP: ciprofloxacin; DIF: difloxacin; ENR: enrofloxacin; LFX: lomefloxacin; NOR: norfloxacin; OFL: ofloxacin; PEF: pefloxacin; OMP: ormetoprim; SCP: sulfachloropyridazine; SDZ: sulfadiazine; SGN: sulfaguandine; SM: sulfameter; SMX: sulfamethoxazole; SQX: sulfaquinoxaline; STZ: sulfathiazole; TMP: trimethoprim; CTC: chlortetracycline; DOC: doxycycline; MTC: metacycline; OTC: oxytetracycline; TC: tetracycline.

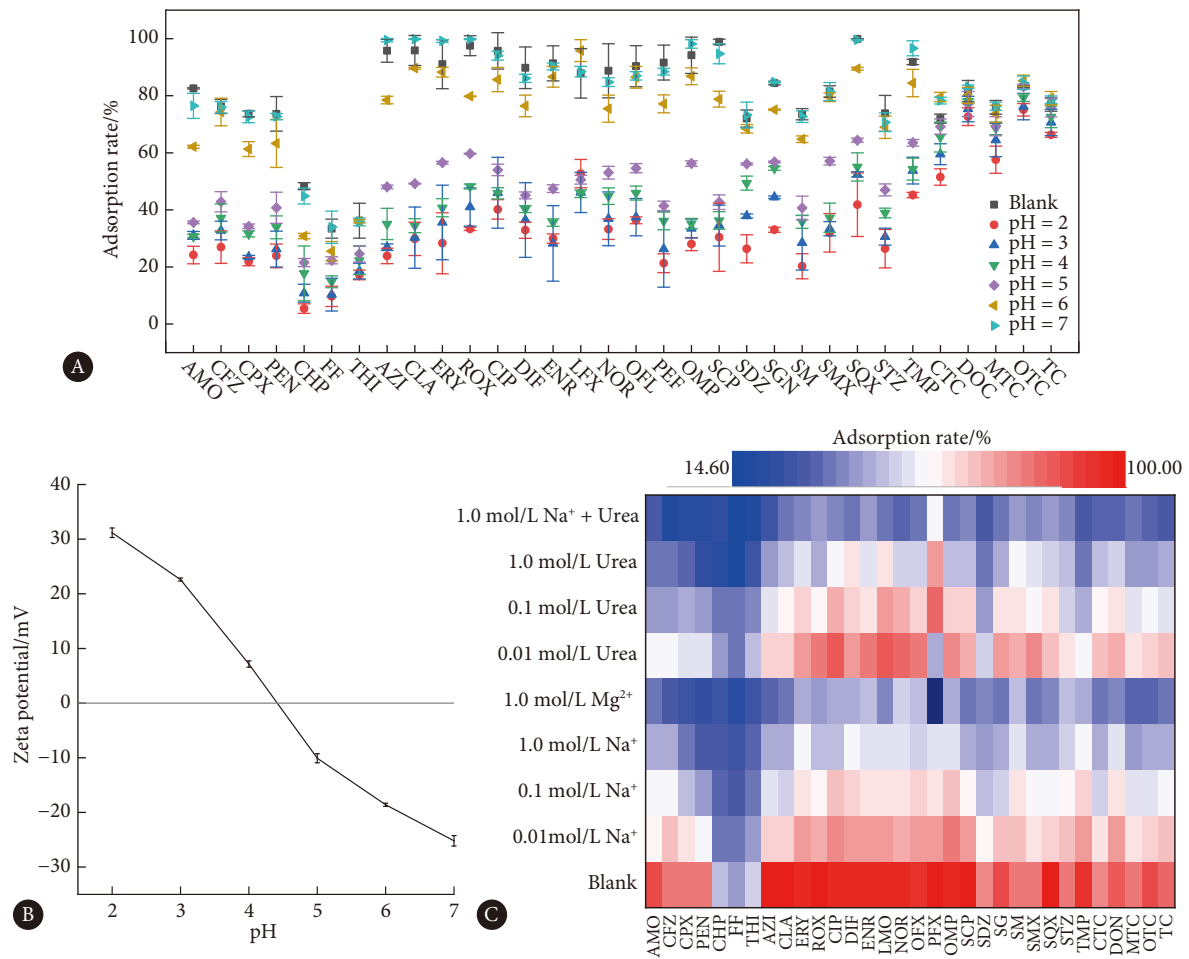


图 3 PDA@PAN/MOF-801 NFMs对抗生素吸附性能的影响因素 (n=3)
 Fig 3 Influencing factors of antibiotic adsorption by PDA@PAN/MOF-801 NFMs (n=3)

The abbreviations are explained in the note to Fig 2. A, The effect of pH on the adsorption efficiency of 32 antibiotics in 6 classes. B, Zeta potential distribution on the surface of PDA@PAN/MOF-801 NFMs. C, The effect of NaCl, MgCl₂, and urea on the adsorption performance of antibiotics.

尿素浓度升高而降低 ($F=55.04, P<0.05$), 符合氢键相互作用规律, 证实了氢键相互作用的存在。值得注意的是, 即使同时添加高浓度Na⁺和尿素同时干扰静电作用和氢键作用, PDA@PAN/MOF-801 NFMs仍表现出一定的吸附能力。结合目标物结构特征和PDA@PAN/MOF-801 NFMs组分分析, 推测可能还存在其他相互作用力, 如 π - π 相互作用和金属络合作用。

2.4 固相萃取条件优化

如2.3所述及图3A所示, 目标物在pH=7 ($F=55.88, P<0.05$)时吸附效率最佳; 然而, 未经pH调节的空白溶液的吸附效率与pH=7时相比差异无统计学意义, 故后续实验选择不调节溶液pH。如附图1所示, 当吸附剂用量达到10 mg时, 目标抗生素的吸附效率趋于稳定 ($F=4.05, P<0.05$), 进一步增加用量对吸附效率无明显提升 ($P>0.05$), 因此选择10 mg作为最佳吸附剂用量。不同洗脱溶剂对目标物洗脱能力的优化结果如附图2所示,

TCs更易被EA洗脱 ($F=41.72, P<0.05$), 添加1% FA可提升QN_s的回收率 ($F=35.25, P<0.05$), 且1%与2% FA间的回收率差异无统计学意义, 因此确定最优洗脱溶剂为1% FA-MeOH : EA (8 : 2, 体积比)。洗脱体积优化结果(附图3)表明, 使用2 mL 1% FA-MeOH : EA (8 : 2, 体积比)作为洗脱溶剂可获得最佳回收率。在相同洗脱体积下, 比较单次洗脱与两次洗脱的效果(附图3), 显示两者回收率无明显差异 ($P>0.05$), 故选择操作简便的2 mL洗脱溶剂单次洗脱。样品溶液通过吸附剂的流速影响分析如附图4所示, 流速大于15 mL/min时吸附效率出现下降 ($F=3.26, P<0.05$), 因此确定最大样品流速为15 mL/min。洗脱溶剂流速对回收率的影响如附图5所示, 洗脱流速在0.1 ~ 1.0 mL/min时保持稳定 ($P>0.05$), 但在流速超过1.0 mL/min后目标物的回收率开始降低 ($F=12.22, P<0.05$), 故选择1.0 mL/min作为洗脱液流速。附图1 ~ 附图5见网络资源附件。

2.5 可重复使用性能评价

再生过程中本研究选择使用1 mL洗脱溶剂与1 mL水对SPE柱重复清洗两次,与单次洗脱相比分两次洗脱能够更加充分地洗涤SPE柱,在两次的洗脱液中本研究发现了极微量的MLs残留($S/N < 10$),这一现象可能与PDA@PAN/MOF-801 NFMs对MLs抗生素的较强的吸附性能有关,在吸附剂用量优化实验中,本研究发现仅需5 mg该材料即可对MLs抗生素实现80%以上的吸附。值得注意的是,尽管MLs抗生素存在微量残留,但针对6类32种目标抗生素整体性能评估表明,最优条件下的吸附效率、两种洗脱方式下的回收率间的差异无统计学意义。结合洗脱

程序的实际效果,笔者认为当前洗脱条件虽未彻底洗脱柱内的MLs抗生素,但对最终检测结果的准确性无显著影响。重复使用实验的结果如附图6~附图11所示,初次使用时对6类32种目标物的回收率为35.15%~99.27%,在重复使用15次后仍未见回收率下降($P > 0.05$),此时对各目标物的回收率为29.89%~98.85%,故该SPE小柱可至少可使用15次。附图6~附图11见网络资源附件。

2.6 方法效能评价

方法在0.005~500.0 ng/L的范围内表现出良好的线性关系, R^2 均大于0.991。LOD介于0.001~0.05 ng/L之间,LOQ介于0.005~1.0 ng/L之间。见表1。32种目标物的相

表 1 方法的检出限、定量限和线性评价 ($n=3$)

Table 1 The LOD, LOQ, and linearity evaluation of the method ($n = 3$)

Antibiotic	LOD/(ng/L)	LOQ/(ng/L)	Range/(ng/L)	R^2
AMO	0.02	1.0	1.0-500.0	0.991
CFZ	0.02	1.0	1.0-500.0	0.994
CPX	0.02	1.0	1.0-500.0	0.994
PEN	0.01	0.05	0.05-500.0	0.998
CHP	0.005	0.01	0.01-500.0	0.999
FF	0.01	0.05	0.05-500.0	0.997
THI	0.01	0.05	0.05-500.0	0.997
AZI	0.02	0.1	0.1-500.0	0.996
CLA	0.01	0.05	0.05-500.0	0.997
ERY	0.01	0.05	0.05-500.0	0.999
ROX	0.01	0.05	0.05-500.0	0.997
CIP	0.05	0.2	0.2-500.0	0.997
DIF	0.01	0.05	0.05-500.0	0.997
ENR	0.05	0.2	0.2-500.0	0.993
LFX	0.02	0.1	0.1-500.0	0.997
NOR	0.005	0.02	0.02-500.0	0.998
OFL	0.005	0.02	0.02-500.0	0.996
PEF	0.02	0.1	0.1-500.0	0.997
OMP	0.001	0.005	0.005-500.0	0.999
SCP	0.02	0.1	0.1-500.0	0.995
SDZ	0.02	0.1	0.1-500.0	0.999
SGN	0.005	0.02	0.02-500.0	0.997
SM	0.01	0.05	0.05-500.0	0.996
SMX	0.02	0.1	0.1-500.0	0.997
SQX	0.02	0.1	0.1-500.0	0.993
STZ	0.02	0.1	0.1-500.0	0.996
TMP	0.005	0.02	0.02-500.0	0.999
CTC	0.02	0.1	0.1-500.0	0.993
DOC	0.05	0.5	0.5-500.0	0.996
MTC	0.02	0.1	0.1-500.0	0.996
OTC	0.05	0.5	0.5-500.0	0.992
TC	0.02	0.1	0.1-500.0	0.994

LOD: limit of detection; LOQ: limit of quantitation. The other abbreviations are explained in the note to Fig 2.

对回收率为70.14%~111.50%, 日内RSD<14.12%, 日间RSD<15.07%, 说明方法具有良好的准确度和精密度, 具体数据见网络资源附件附表3。

2.7 实际样品检测

苏州市水源水中抗生素污染检出情况见图4。BLs、CAs、MLs、QNs、SAs和TCs抗生素在14个采样点中的相对丰度分别为60.26%~95.05%、0.04%~9.98%、0.24%~2.77%、3.63%~14.61%、0%~1.63%和0.41%~20.36%。在所有抗生素中, CPX的检出率最低, 阳性样品中CPX质量浓度均<LOD, 此外CFZ、CHP、THI、CLA、ROX、CIP、DIF、LFX、CTC、DOC、OTC的检出率均为100%, 其中CFZ的检出水平最高, 阳性样品中平均质量浓度为(30.80±6.90) ng/L, 其次为LFX[(2.35±0.49) ng/L], CFZ的质量浓度显著高于其他抗生素, 需优先关注其可

能的健康风险。水源水中多种类抗生素共污染状况普遍, 水源地SZ012检出抗生素种类最少(18种); 水源地SZ001、SZ005和SZ013水体中抗生素种类最多, 均检出29种。水源地SZ002抗生素污染水平最高, 总抗生素质量浓度53.66 ng/L, 检出2种BLs抗生素(Σ BLs=45.27 ng/L)、3种CAs抗生素(Σ CAs=0.73 ng/L)、4种MLs抗生素(Σ MLs=0.27 ng/L)、7种QNs抗生素(Σ QNs=4.58 ng/L)、7种SAs抗生素(Σ SAs=0.09 ng/L)、5种TCs抗生素(Σ TCs=2.73 ng/L), 水源地SZ003的总抗生素质量浓度最低, 为23.45 ng/L, 检出3种BLs抗生素(Σ BLs=15.68 ng/L)、3种CAs抗生素(Σ CAs=1.84 ng/L)、4种MLs抗生素(Σ MLs=0.65 ng/L)、7种QNs抗生素(Σ QNs=3.43 ng/L)、7种SAs抗生素(Σ SAs=0.02 ng/L)、5种TCs抗生素(Σ TCs=1.85 ng/L)。

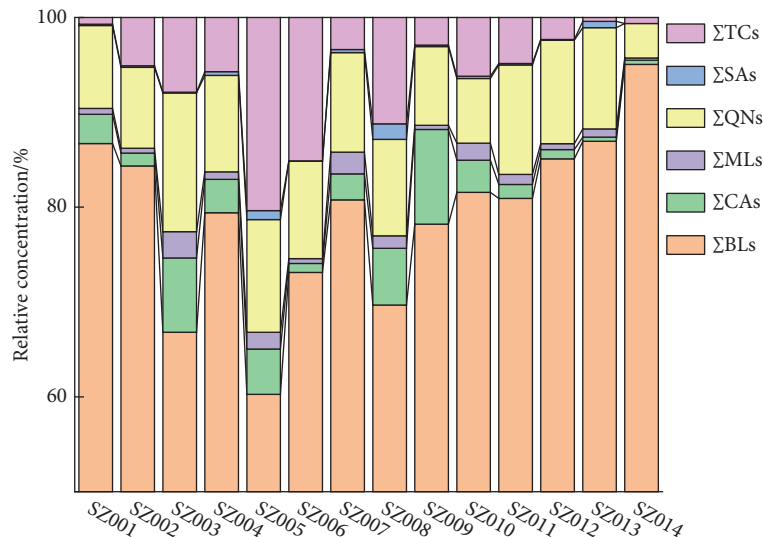


图4 苏州市水源水中抗生素污染检出情况 (n=3)

Fig 4 Detection of antibiotic contamination in source water from Suzhou City (n=3)

TCs: tetracyclines; SAs: sulfonamides; QNs: quinolones; MLs: macrolides; CAs: chloramphenicols; BLs: beta-lactams.

3 讨论

本研究首次将MOF-801与聚丙烯腈通过混合静电纺丝法制备了具有MOF-801功能化修饰位点的PAN NFMs, 在此基础上通过多巴胺氧化自聚合反应修饰PDA功能化位点, 最终制备了PDA和MOF-801双重修饰的功能化PAN NFMs(PDA@PAN/MOF-801 NFMs)。该NFMs可通过静电相互作用、氢键作用等多种相互作用实现了环境水中6类32种抗生素的吸附和富集。以PDA@PAN/MOF-801 NFMs作为SPE吸附剂结合UPLC-MS/MS建立了一种环境水中同时检测6类32种抗生素的新

方法, 该方法操作快速简便, 整个SPE过程不超过5 min, 且全程仅需使用2.6 mL有机溶剂, 环保高效。将本方法与文献中基于纳米纤维膜萃取技术建立的水中痕量抗生素检测方法比较, 以主题词“Nanofibers mat”或“Nanofibers membrane”AND“Antibiotics”AND“Water”AND“Extraction”在Web of Science检索, 共纳入相关文献6篇。这6项研究的相关信息和性能指标总结见网络资源附件附表4。与既往研究相比, 尽管本方法处理单位体积水样时所需的吸附剂和有机溶剂相对略多, 但实现了更高的检测通量, 能够进行更多种类的抗生素同时检测, 且具有更优异的灵敏度, 并具有与已有相关研究方法

相当的准确度和精密度。此外,本方法所应用的吸附剂具有较好的重复使用性能,可实现15次的重复利用。本方法具有回收率高、灵敏度优异、操作简便和可重复使用性能良好等优点,并在实际样品的检测工作中进行验证,体现出良好的实际应用潜力。

* * *

作者贡献声明 王凯负责论文构思、数据审编、正式分析、调查研究、研究方法、验证、可视化和初稿写作,念琪负责调查研究、研究方法、验证和可视化,王春民和张秋萍负责提供资源和监督指导,许茜负责论文构思、经费获取、研究方法、研究项目管理、提供资源、监督指导和审读与编辑写作。所有作者已经同意将文章提交给本刊,且对将要发表版本进行最终定稿,并同意对工作的所有方面负责。

Author Contribution WANG Kai is responsible for conceptualization, data curation, formal analysis, investigation, methodology, validation, visualization, and writing--original draft. NIAN Qixun is responsible for investigation, methodology, validation, and visualization. WANG Chunmin and ZHANG Qiuping are responsible for resources and supervision. XU Qian is responsible for conceptualization, funding acquisition, methodology, project administration, resources, supervision, and writing--review and editing. All authors consented to the submission of the article to the Journal. All authors approved the final version to be published and agreed to take responsibility for all aspects of the work.

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

Declaration of Conflicting Interests All authors declare no competing interests.

参 考 文 献

- [1] KHAN S, NAUSHAD M, GOVARTHANAN M, *et al.* Emerging contaminants of high concern for the environment: current trends and future research. *Environ Res*, 2022, 207: 112609. doi: 10.1016/j.envres.2021.112609.
- [2] 蒋煜,王世全,杨帆,等.我国典型流域地表水中抗生素污染现状及生态风险评估. *安全与环境工程*, 2024, 31(6): 217-224. doi: 10.13578/j.cnki.issn.1671-1556.20231265.
JIANG Y, WANG S Q, YANG F, *et al.* Pollution status and ecological risk evaluation of antibiotics in surface water environment of typical basins in China. *Saf Environ Eng*, 2024, 31(6): 217-224. doi: 10.13578/j.cnki.issn.1671-1556.20231265.
- [3] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, *et al.* Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(11): 6772-6782. doi: 10.1021/acs.est.5b00729.
- [4] 赵思雅,申珊齐,李爱民.太湖抗生素、抗性基因的时空分布特征及生态风险评估. *生态毒理学报*, 2020, 25(7): 690-702. doi: 10.7524/AJE.1673-5897.2024012100.
ZHAO S Y, SHEN S Q, LI A M. Characteristics of spatial and temporal distribution of antibiotics and resistance genes and ecological risk assessment in Lake Taihu. *Asian J Ecotoxicol*, 2020, 25(7): 690-702. doi: 10.7524/AJE.1673-5897.2024012100.
- [5] FAN D, ZHANG Y, SUN S, *et al.* Occurrence, spatial distribution, source apportionment, and risk assessment of antibiotics in Yangtze river surface water. *Emerging Contam*, 2025, 11(1): 100437. doi: 10.1016/j.emcon.2024.100437.
- [6] YANG H, DAI H, CHEN Y, *et al.* Efficient and simple simultaneous adsorption removal of multiple mycotoxins from environmental water. *Sep Purif Technol*, 2023, 317: 123888. doi: 10.1016/j.seppur.2023.123888.
- [7] LI F, LV H, ZHU F, *et al.* High throughput detection of veterinary drug residues in chicken and eggs. *Food Chem*, 2025, 463: 141267. doi: 10.1016/j.foodchem.2024.141267.
- [8] NIAN Q, YANG H, MENG E, *et al.* Polyvinyl alcohol electrospun nanofiber membrane based solid-phase extraction for monitoring administered aminoglycoside antibiotics in various animal-derived foods. *Food Chem*, 2023, 428: 136771. doi: 10.1016/j.foodchem.2023.136771.
- [9] 梁思慧,戴海蓉,张铎尹,等.聚多巴胺纳米纤维膜固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱检测淡水鱼中四环素类和氟喹诺酮类药物残留. *色谱*, 2021, 39(6): 624-632. doi: 10.3724/SP.J.1123.2020.12026.
LIANG S H, DAI H R, ZHANG H Y, *et al.* Determination of tetracycline and fluoroquinolone residues in fish by polydopamine nanofiber mat based solid phase extraction combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Chin J Chromatogr*, 2021, 39(6): 624-632. doi: 10.3724/SP.J.1123.2020.12026.
- [10] HÁKOVÁ M, CHOCHOLOUŠOVÁ HAVLÍKOVÁ L, SOLICH P, *et al.* Electrospun nanofiber polymers as extraction phases in analytical chemistry--the advances of the last decade. *TrAC Trends Anal Chem*, 2019, 110: 81-96. doi: 10.1016/j.trac.2018.10.030.
- [11] TANG S, ZHANG H, LEE H K. Advances in sample extraction. *Anal Chem*, 2016, 88(1): 228-249. doi: 10.1021/acs.analchem.5b04040.
- [12] ZHANG B T, LIU H, LIU Y, *et al.* Application trends of nanofibers in analytical chemistry. *TrAC Trends Anal Chem*, 2020, 131: 115992. doi: 10.1016/j.trac.2020.115992.
- [13] 吴肖肖,蒋迪尧,梅秀明,等.纳米纤维固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法检测牛奶中25种糖皮质激素. *分析测试学报*, 2022, 41(6): 812-819. doi: 10.19969/j.fxcxb.22022805.
WU X X, JIANG D Y, MEI X M, *et al.* Determination of 25 glucocorticoids in milk by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with nanofiber solid phase extraction. *J Instrum Anal*, 2022, 41(6): 812-819. doi: 10.19969/j.fxcxb.22022805.
- [14] 范理菊,安静,董占军.基于聚苯乙烯纳米纤维的固相萃取结合液质联用技术同时检测人尿液中的4种非典型抗精神病药物. *中国临床药理学杂志*, 2024, 40(12): 1818-1821. doi: 10.13699/j.cnki.1001-6821.2024.12.025.
FAN L J, AN J, DONG Z J. Determination of four atypical antipsychotics in human urine by UPLC-MS/MS with polystyrene nanofibers as solid-phase extraction sorbent. *Chin J Clin Pharmacol Ther*, 2024, 40(12): 1818-1821. doi: 10.13699/j.cnki.1001-6821.2024.12.025.
- [15] CHEN A, SU X, ZHOU Y, *et al.* Rapid synthesis of covalent organic framework at room temperature incorporated electrospun nanofiber for thin film microextraction of quinolone antibiotics in honey and chicken samples. *J Sep Sci*, 2024, 47(23): e70035. doi: 10.1002/jssc.70035.
- [16] ZHAO X, LI Q, PACHFULE P, *et al.* Construction of covalent organic framework nanofiber membranes for efficient adsorption of antibiotics. *Small*, 2023, 19(26): 2301200. doi: 10.1002/smll.202301200.
- [17] YAN X, WANG J, SHI J, *et al.* Facile synthesis of silicon nanoparticles chelated lanthanide(III)-based electrospun nanofiber membranes for rapid on-site visual detection of tetracycline. *J Environ Sci*, 2025, 156: 474-485. doi: 10.1016/j.jes.2024.09.017.
- [18] ZHOU J, CHEN A, GUO H, *et al.* Covalent organic framework/polyacrylonitrile electrospun nanofiber for dispersive solid-phase extraction of trace quinolones in food samples. *Nanomater*, 2022, 12(14): 2482. doi: 10.3390/nano12142482.
- [19] ZHOU W, WANG X, LIU Y, *et al.* Synthesis of polydopamine coated magnetic halloysite nanotubes for fast enrichment and extraction of anthraquinones in brewed slimming tea. *Microchem J*, 2022, 181: 107646. doi: 10.1016/j.microc.2022.107646.
- [20] 郁佳程,杨璐阳,王励珽,等.基于聚多巴胺的环境功能材料吸附水体重金属的研究进展. *环境化学*, 2021, 40(7): 2204-2216. doi: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020072306.
YU J C, YANG L Y, WANG L T, *et al.* Research progress of polydopamine-based environmental functional materials for the adsorption of the heavy metals in water. *Environ Chem*, 2021, 40(7): 2204-2216. doi: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020072306.
- [21] HE X, OBENG E, SUN X, *et al.* Polydopamine, harness of the

- antibacterial potentials--a review. *Mater Today Bio*, 2022, 15: 100329. doi: 10.1016/j.mtbio.2022.100329.
- [22] AGHAJANI HASHJIN M, ZARSHAD S, MOTEJADDED EMROOZ H B, *et al.* Enhanced atmospheric water harvesting efficiency through green-synthesized MOF-801: a comparative study with solvothermal synthesis. *Sci Rep*, 2023, 13(1): 16983. doi: 10.1038/s41598-023-44367-1.
- [23] 柳苹, 刘海燕. MOF-801/聚合物整体柱的制备及对异牡荆素的固相萃取. *河北大学学报(自然科学版)*, 2025, 45(2): 165-175. doi: 10.3969/j.issn.1000-1565.2025.02.007.
- LIU P, LIU H Y. Preparation of MOF-801/polymer monolithic column and solid phase extraction of isovitexin. *J Hebei Univ (Nat Sci Ed)*, 2025, 45(2): 165-175. doi: 10.3969/j.issn.1000-1565.2025.02.007.
- [24] WAN T, LI W, CHEN Z. Metal organic framework-801 based magnetic solid-phase extraction and its application in analysis of preterm labor treatment drugs. *J Pharm Biomed Anal*, 2021, 199: 114049. doi: 10.1016/j.jpba.2021.114049.
- [25] FU M, CHEN C, ZHANG S, *et al.* Emerging developments and applications of Zr-fumarate MOF membranes for sustainable environmental separations. *Chem Eng J*, 2024, 502: 157949. doi: 10.1016/j.cej.2024.157949.
- [26] ZHANG Z, CHEN Y, TIAN Y, *et al.* Fabry-Pérot cavity based on metal-organic framework/graphene oxide heterostructure membranes for humidity sensing. *ACS Appl Nano Mater*, 2024, 7(6): 6148-6158. doi: 10.1021/acsanm.3c06060.
- [27] LV Y, WU J, DONG J, *et al.* A Study of hygroscopicity improvements to adsorbents in solar-powered air water extraction. *Coatings*, 2024, 14(4): 472. doi: 10.3390/coatings14040472.
- [28] YANG X, ZHOU Y, SUN Z, *et al.* Polydopamine assists the continuous growth of zeolitic imidazolate framework-8 on electrospun polyacrylonitrile fibers as efficient adsorbents for the improved removal of Cr(VI). *New J Chem*, 2021, 45(34): 15503-15513. doi: 10.1039/d1nj03080a.
- [29] SONG W, ZHANG S, FEI B, *et al.* Mussel-inspired polydopamine modification of bamboo flour for superior interfacial compatibility of bamboo plastic composites: influence of oxidant type. *Cellulose*, 2021, 28(13): 8567-8580. doi: 10.1007/s10570-021-04089-x.
- [30] MA H, ZHANG W, YANG K, *et al.* Bimetallic MOF nanoparticles decorated on polyacrylonitrile-based electrospun nanofiber membranes for synergistic antibacterial activity and organic dye adsorption. *J Environ Manage*, 2025, 376: 124465. doi: 10.1016/j.jenvman.2025.124465.
- [31] ZHAO H, HE Y, WANG Z, *et al.* Mussel-inspired fabrication of PDA@PAN electrospun nanofibrous membrane for oil-in-water emulsion separation. *Nanomater*, 2021, 11(12): 3434. doi: 10.3390/nano11123434.
- [32] LEE A, KIM I, KANG S M. ZrIV complexation for stability enhancement of polydopamine coatings and rapid grafting of amine compounds. *Bull Korean Chem Soc*, 2023, 44(11): 939-942. doi: 10.1002/bkcs.12774.

(2025-06-18收稿, 2025-08-31修回)

编辑 余琳



开放获取 本文使用遵循知识共享署名—非商业性使用4.0国际许可协议(CC BY-NC 4.0), 详细信息请访问

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>。

OPEN ACCESS This article is licensed for use under Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International license (CC BY-NC 4.0). For more information, visit <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>.

© 2025 《四川大学学报(医学版)》编辑部

Editorial Office of *Journal of Sichuan University (Medical Sciences)*