

精准构筑 N,O-双齿螯合位点共价有机框架用于高选择性钪捕获

于云方^{1,2}, 刘亚雪^{1,2}, 王文豪^{1,2}, 钟超¹, 邱洪灯^{1,2,*}

¹ 中国科学院赣江创新研究院, 赣州, 341119

² 中国科学技术大学稀土学院, 合肥, 230026

*E-mail: hdqiu@gia.cas.cn

关键词: 共价有机框架材料, 稀土, 吸附, 协同效应

共价有机框架材料 (COFs) 因其高比表面积和可设计的孔结构, 已成为稀土元素分离领域颇具前景的吸附剂。然而, 实现高选择性仍是一个巨大挑战。众所周知, 每种金属离子都具有与其电子构型、几何形状和电荷密度相关的特定配位化学特征, 通过调控吸附材料的配位微环境, 放大金属离子与吸附材料的结合差异是提升离子选择性的有效途径¹。基于此原则, 我们通过简单的前修饰精准构筑了一种新型 N,O-功能化 COF (TAT-DHA COF)。该框架具有明确的 N,O-双齿螯合位点, 这些位点被精确地布置在尺寸可调的孔道内, 利用二者的协同作用, 实现稀土的选择性捕获。所制备的 TAT-DHA COF 对 Sc(III) 表现出优异的吸附性能, 其吸附容量高达 324.4 mg/g, 并具有出色的选择性 (如 $SF_{Sc/La} = 605.3$), 优于了大多数已报道的吸附剂。此外, 该材料还展现出优异的可循环性, 在多次吸附-脱附循环后仍能保持结构完整性及良好的吸附性能。这项工作不仅证明了 TAT-DHA COF 在可持续钪分离方面的潜力, 更为通过微结构调控设计高性能 COF 吸附材料提供了新的视角。

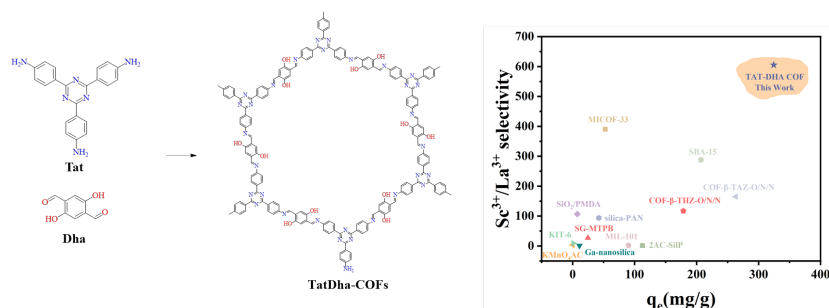


Fig. 1 Preparation of TAT-DHA COF for capture of scandium.

参考文献:

1. S. Bao, Z. Ma, L. Yu, Q. Li, J. Xia, S. Song, K. Sui, Y. Zhao, X. Liu, J. Gao, Randomly oriented covalent organic framework membrane for selective Li^+ sieving from other ions. *Nature Communications* 2025, 16, 3896.
2. P. Chatterjee, A. Volkov, J. Mi, M. Niu, S. Sun, A. J. Rossini, L. M. Stanley, W. Huang, Efficient Capture and Release of the Rare-Earth Element Neodymium in Aqueous Solution by Recyclable Covalent Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* 2024, 146, 20468-20476.
3. W. Zhong, M. Wang, H. Hu, J. Qian, S. Wang, X. Su, S. Xiao, H. Xu, Y. Gao, Ultrahigh-Efficient N,O-Functionalized covalent organic framework towards thorium adsorption from uranium and rare earth elements. *Separation and Purification Technology* 2024, 347, 127603.
4. Z. Lou, X. Xiao, M. Huang, Y. Wang, Z. Xing, Y. Xiong, Acrylic Acid-Functionalized Metal-Organic Frameworks for Sc(III) Selective Adsorption. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2019, 11, 11772-11781.
5. Y. Yuan, Y. Yang, K. R. Meihaus, S. Zhang, X. Ge, W. Zhang, R. Faller, J. R. Long, G. Zhu, Selective scandium ion capture through coordination templating in a covalent organic framework. *Nature Chemistry* 2023, 15, 1599-1606.

温敏性互穿网络水凝胶修饰硅胶的多模式液相色谱填料的制备及应用

李舒宁^{1,2}, 顾立伟³, 梁晓静^{1,*}, 王帅¹, 王立成^{1,*}

¹中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃兰州, 730000

²中国科学院大学, 北京, 100049

³新疆石西油田, 新疆, 834000

E-mail: xjliang@licp.cas.cn; wanglc@licp.cas.cn

关键词: 温度响应, 互穿网络, 水凝胶, 多模式

高效液相色谱法 (HPLC) 作为化学、生物医学和环境分析等各个领域必不可少的分析方法。除单一的色谱分离模式如: 亲水作用色谱 (HILIC)、反相色谱 (RPLC) 以及离子交换色谱 (IEC) 外。大多数的多模式色谱固定相主要包括以下几种类型: HILIC/RPLC、HILIC/IEC、RPLC/IEC 以及 HILIC/RPLC/IEC。目前具备两种分离模式的色谱固定相已有大量报道。然而, 对同时包括 HILIC、RPLC 和 IEC 在内的多模式色谱固定相的研究仍十分欠缺¹。这极大地限制了 HPLC 在同时分离具有不同性质化合物的应用潜力。为了克服这一局限性, 通常需要设计合成具有多种相互作用位点的色谱固定相以实现多模式下对不同化合物的分离分析。分析表明, 水凝胶适用于色谱分离。

水凝胶是一种亲水性聚合物网络, 在水中会膨胀但不会溶解, 能够保持其物理完整性和机械强度²。目前, 凭借其具有多种相互作用位点、可调节的孔径和智能响应性的特点, 水凝胶已在药物输送、生物传感和催化等领域得到广泛应用。结合水凝胶的诸多优势, 将水凝胶修饰在硅胶表面合成的色谱固定相将有望实现多模式下的色谱分离。但是, 尽管水凝胶有诸多优点, 但其出色的吸水性往往使其在硅胶中容易吸水发生显著膨胀, 进而难以控制分析柱压。为了解决这一问题, 互穿网络水凝胶被认为是一种能有效避免水凝胶高溶胀的应对方法。互穿网络水凝胶是由两条或多条独立交联的聚合物链彼此缠绕而形成的聚合物网络。单一聚合物链在保持其相对独立性的同时, 又与其它聚合物链彼此制约, 从而构成一个具有高机械强度的整体³。互穿网络水凝胶不仅能够缓解水凝胶的高溶胀性能, 并且赋予了色谱固定相多种聚合物的综合特性。

在本研究中, 我们将羧甲基壳聚糖 (CMC) 与聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 共聚, 合成了一种互穿网络水凝胶。随后, 将该水凝胶涂覆在氨基化硅胶 (Si-NH₂) 表面, 开发出一种新型的色谱固定相 (Si-NH₂@CMC/PNIPAM)。凭借水凝胶内部丰富的氨基、羧基和疏水长链等基团, 实现了在 HILIC、RPLC 和 IEC 三种色谱模式下对多种化合物的分离分析。其中包括四种亲水性化合物 (如磺胺类药物)、三种疏水性化合物 (如多环芳烃) 和阴离子的基线分离。其分离效率优于商业色谱柱。此外, PNIPAM 作为一种典型的温度响应性聚合物⁴, 低于临界溶液温度 (LCST) 表现亲水性。高于 LCST 则表现疏水性。实验结果表明, Si-NH₂@CMC/PNIPAM 呈现出温度响应特性。磺胺脒的保留时间随着温度升高先增加后减少, 这一现象拓宽了温敏材料 PNIPAM 在色谱分离分析领域的应用, 为后续研究人员提供了控制目标分析物保留时间的便捷方法。

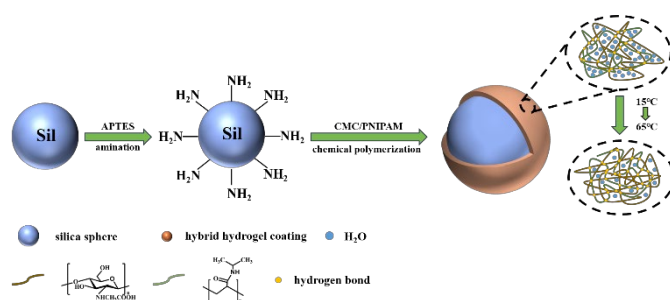


Fig.1 Illustration of the Sil-NH₂@CMC/PNIPAM preparation route

参考文献:

1. A.K. Mallik, L. Montero, S.W. Meckelmann, O.J. Schmitz, Design of β -Alanine-Derived Novel C18 Stationary Phase Containing Embedded Urea and Amide Groups for the Separation of Versatile Analytes, *Analytical Chemistry*, 2023, 95: 6172-6181
2. D.J. Beebe, J.S. Moore, J.M. Bauer, Q. Yu, R.H. Liu, C. Devadoss, B.-H. Jo, Functional hydrogel structures for autonomous flow control inside microfluidic channels, *Nature*, 2000, 404: 588-590
3. A. Vashist, Y.K. Gupta, S. Ahmad, Interpenetrating biopolymer network based hydrogels for an effective drug delivery system, *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87: 1433-1439
4. T. Kogo, A. Shundo, C. Wang, K. Tanaka, Spatial Heterogeneity Accompanying Gel Formation of Poly(N-isopropylacrylamide) Aqueous Solution at a Temperature below Cloud Point, *Macromolecules*, 2020, 53: 10964-10971

甘肃省基础研究创新群体项目(23JRRA570)赞助

A novel all-polar components extraction strategy for the comprehensive chemical characterization of medicinal plants: take corn silk as a practical example

Yumei Wang^{1#}, Ruoxin Li^{2#}, Yanjie Dai², Yabin Zhao², Yujian Han², Jiguo Ren², Qi Liu^{1*}

¹The Research Institute of Medicine and Pharmacy, Qiqihar Medical University, Qiqihar, Heilongjiang, China, 161006

²School of Pharmacy, Qiqihar Medical University, Qiqihar, Heilongjiang, China, 161006

[#]These authors contributed equally to this work.

*E-mail:liuqi_hlj@163.com

Keywords:all-polar components extraction;UHPLC-MS; corn silk; characterization

Traditional Chinese medicine(TCM) played a critical role in the health field of China. The chemical ingredients owned classic characteristic like diversity and complexity. The comprehensive characterization of chemical components was the primary task for in-depth efficacy or mechanism researches of TCM, which was meaningful for its international and modern development. Recent years, with the rapid development of detection means, ultra-high performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry (UHPLC-MS) has been an efficient analysis method for chemical characterization of TCM^[1]. As for the chemical understanding of TCM based on UHPLC-MS, sample preparation was of particular importance^[2]. In the past, sample was traditionally extracted by merely one specific solvent^[3], resulting in the dissolution of manifold components with different polarities deficiently. Therefore, the exploration of a neoteric all-sided extraction process for chemical characterization of TCM was in urgent need.

Corn silk, one kind of abundant by-product of agricultural, was as well as a common TCM resource which showed multiple applications in diuresis, clearing heat, calming the liver, promoting bile secretion, *etc.*^[4]. However, up to now, the current studies mostly focused on flavonoids^[5] and polysaccharides^[6], the full-scale chemical unscrambling under gradient solvent was unclear yet.

In this paper, in order to roundly reveal the chemical profiles of corn silk, a novel sample preparation method was used for the identification by UHPLC-MS approach. Firstly, appropriate corn silk powder was extracted via ultrasound-assisted method under gradient ethanol, which covered 0%(water), 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% and 100%(absolute ethanol). Then, after the ions' quantity comparison of various proportional m-mixing schemes, the optimized mixing sample was selected for further identification. After the data analysis based on MSDIAL software combined with the MS/MS database, the alternative ingredients were finally identified. As a result, up to 90 of components were tentatively identified, covered 22 of flavonoids, 20 of amino acids and peptides, 8 of fatty acyls, *etc.*. The detailed information were displayed in Figure 1. The results hinted that the

established all-polar components extraction strategy could characterized plentiful chemical profiles in corn silk, which as well as showed obvious advantage in the comprehensive identification of other TCMs and their by-products.

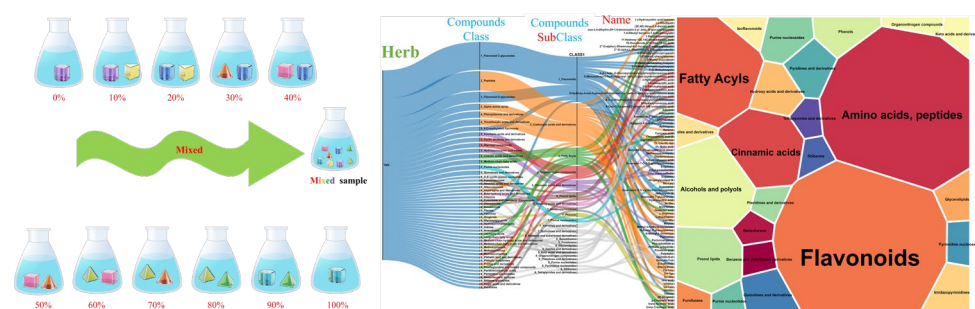


Fig. 1 The detailed chemical information of corn slik based on all-polar components extraction via UHPLC-MS

References:

1. S. Wang, X. Du, G. Yan, L. Yang, H. Sun, X. Zhang, L. Kong, Y. Han, D. Han, S. Tang, X. Wang. Huangqi Guizhi Wuwu Decoction Improves Inflammatory Factor Levels in Chemotherapy-induced Peripheral Neuropathy by Regulating the Arachidonic Acid Metabolic Pathway, *Current Pharmaceutical Design*, 2024, 30: 2701-2717.
2. Y. Wang, M. Gu, M. Zhang, J. Mao, Y. Han, Q. Liu. Innovative strategy for full-scale polar components explication and ultrasonic-assisted optimization of Astragalus membranaceus flower, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2025, 114: 107238.
3. S. Pekacar, B. Ozupek, E.K. Akkol, H. Tastan, H. Ersan, D.D. Orhan, Identification of bioactive components on antihemorrhoidal activity of *Cistus laurifolius* L. using RP-HPLC and LC-QTOF-MS, *Journal of Ethnopharmacology*, 2024, 319: 117122.
4. M.Y. Chen, J.M. Wu, A.G. Wu, X.Y. Zhou, M.T. Wu, J.H. Liu, D.Y. Liu, F.H. Huang, D.L. Qin, X.G. Zhou, Y.P. Wen. Unlocking Corn Silk's Potential: Bioactive Compounds Targeting Age-Related Diseases, *Molecular Nutrition & Food Research*, 2025, 69: e70117.
5. X. Wang, L. Yuan, Y. Dong, Z. Bao, T. Ma, S. Lin. Ameliorated membranous nephropathy activities of two ethanol extracts from corn silk and identification of flavonoid active compounds by LC-MS(2), *Food & Function*, 2021, 12: 9669-9679.
6. Y. Wu, Y. Song, R. Li, Z. Han, L. Li, Y. Yan. The protective effect of two highly branched polysaccharides from corn silk fermented by *Lactobacillus plantarum* against acute liver injury, *Carbohydrate Polymers*, 2025, 347: 122799.

This work was supported by Qiqihar Academy of Medical Science (QMSI2021M-12, QMSI2023E-04), Construction Project of Dominant Characteristic Disciplines of Qiqihar Medical University (QYZDXK-002), Science and Technology Bureau of Qiqihar (LSFGG2023048), Heilongjiang Provincial Natural Science Foundation of China (LH2023H100), Heilongjiang Province Undergraduate Innovation Training Project (S202511230004).

新型双手性 COF (Λ)-TpDH₂OH-Cam 的合成及其在 OT-CEC 对映体分离中的应用

杨敏^{1,2}, 吕文娟^{1,2,*}, 陈永雷^{1,2}, 高婧睿^{1,2}, 马梅^{1,2}, 肖建喜^{1,2}, 陈宏丽^{1,2}, 陈兴国^{1,2}

¹ 兰州大学化学化工学院, 兰州, 730000

² 兰州大学天然产物化学全国重点实验室, 兰州, 730000

*E-mail: lvwenj@lzu.edu.cn

关键词: 手性诱导共价有机框架, 手性药物, 手性分离, 毛细管电色谱

本工作结合手性诱导和后修饰的策略制备了具有双手性作用位点的手性诱导 COF (Λ)-TpDH₂OH-Cam, 通过后修饰的生长方法将其涂敷于开管毛细管内并应用于手性分离。Cam 基团的引入大大改善了涂层毛细管柱对章胺, 普萘洛尔和克伦特罗的手性分离能力, 对于华法林、艾司洛尔、三唑醇、卡维地洛和美托洛尔则实现了从完全不能分离到能完全分离或者部分分离的转变。而且, Cam 基团的修饰并未破坏手性诱导 COF (Λ)-TpDH₂OH 良好的稳定性, 手性诱导 COF (Λ)-TpDH₂OH-Cam 涂层毛细管依然具有优秀的稳定性和重复性, 连续运行 200 次后分离效率和迁移时间均无明显变化。这项工作通过双手性构建的策略增强了手性诱导类 COFs 的手性分离能力, 证明了构建具有双手性作用位点的手性诱导类 COFs 是扩展手性诱导类 COFs 手性分离能力的有效途径, 也证明了手性诱导类 COFs 在毛细管电色谱对映体分离中具有巨大的应用潜力。

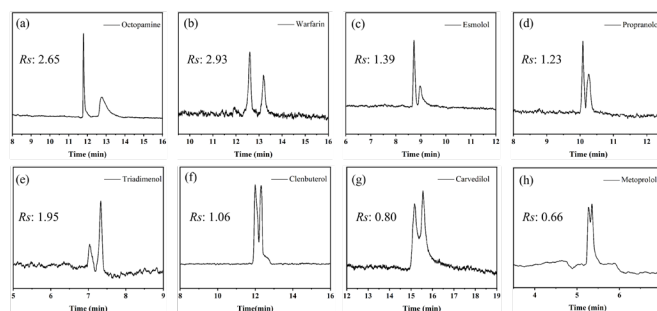


Fig. 1 Enantioseparation of analytes with a 2 mg mL⁻¹ chiral-induced (Λ)-TpDH₂OH-Cam coated capillary. (a) Octopamine, (b) Warfarin, (c) Esmolol, (d) Propranolol, (e) Triadimenol, (f) Clenbuterol, (g) Carvedilol, and (h) Metoprolol.

参考文献:

1. X. Han, J. Zhang, J.J. Huang, X.W. Wu, D.Q. Yuan, Y. Liu, Y. Cui, Chiral induction in covalent organic frameworks, *Nature Communications*, 2018, 9: 1294
2. M. Yang, W.J. Lv, Y.L. Chen, X.Q. Wu, J.R. Gao, J.X. Xiao, H.L. Chen, X.G. Chen, Chiral-induced covalent organic framework as novel chiral stationary phase for chiral separation using open-tubular capillary electrochromatography, *Journal of Chromatography A*, 2024, 1736: 465334
3. C. Liu, P. Guo, X.Y. Ran, Y.L. Zhu, B.J. Wang, J.H. Zhang, S.M. Xie, L.M. Yuan, Chiral-induced synthesis of chiral covalent organic frameworks core-shell microspheres for HPLC enantioseparation, *Microchimica Acta*, 2024, 191: 281

动物源性食品中残留磺胺类药物分析方法

门雪^{1,*}, 李蓉¹, 李富萍¹, 吴成新², 庞鹏飞¹, 张艳丽^{1,*}

¹ 云南民族大学化学与环境学院, 昆明, 650504

² 昆明理工大学灵长类转化医学研究院, 昆明, 650500

*E-mail: menx@ymu.edu.cn; ylzhang@ymu.edu.cn

关键词: 磺胺类药物, 衍生, 毛细管电泳-激光诱导荧光, 药物残留, 动物源性食品

磺胺类药物因其广谱抗菌性与低成本被广泛用于畜禽养殖, 但不规范用药可能导致其在动物产品中残留。该药物在人体内溶解度低且代谢缓慢, 长期摄入残留物存在诱发器官损伤、耐药性乃至致癌的风险。因此, 发展快速、高效的磺胺类药物残留检测方法至关重要。本研究将磺胺类药物的荧光衍生化方法与毛细管电泳-激光诱导荧光 (CE-LIF) 检测技术相结合, 建立了动物源性食品中磺胺嘧啶与磺胺甲基嘧啶残留的分析方法。样品经预处理后, 与衍生试剂荧光胺在 40 min 内完成衍生化; 在此基础上, 发展了一种快速、高灵敏的 CE-LIF 检测方法, 采用 405 nm 小型激光器为光源, 可在 3 min 内实现对牛蛙和小龙虾肌肉组织中上述两种磺胺类药物的分离与检测, 灵敏度达到 ng/kg 级。结果表明, 荧光衍生化与毛细管电泳技术联用在药物残留分析与药代动力学研究中具有良好的应用前景。

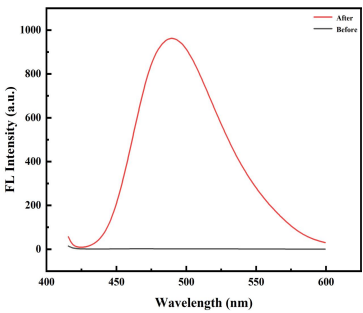


Fig. 1 Fluorescence spectra of sulfadiazine before and after derivation (λ_{ex} 405 nm).

参考文献:

1. J.J. Yu, Y.L. Hu, C.Z. Liu, S.B. Wu, Z.J. Zheng, Z.H. Cui, L. Chen, T. Wei, S.K. Sun, J. Ning, X. Wen, Q.Y. Diao, Y. Yu, L.X. Fang, Y.F. Zhou, Y.H. Liu, X.P. Liao, X.M. Li*, J. Sun*. ARSCP: An antimicrobial residue surveillance cloud platform for animal-derived foods. *Science of The Total Environment*, 2023, 858, 159807

2. L. Li, Y. Zhu, F.Y. Zhang, H. Li, J. Iqbal, T. Wu, Y.P. Du*. Rapid detection of sulfamethoxazole in plasma and food samples with in-syringe membrane SPE coupled with solid-phase fluorescence spectrometry. *Food Chemistry*, 2020, 320, 126612

3. E.A. Bahgat, M.S. Elmasry*, R.A. Sayed. The application of experimental design and green analytical chemistry in HPLC strategy for the determination of five drugs used in antimicrobial combination therapy. *Microchemical Journal*, 2023, 191, 108915

4. E.P.C. Lai*, A. Onomhante, A. Tsopmo, F. Hosseinian. Determination of polystyrene nanospheres and other nanoplastics in water via binding with organic dyes by capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection. *Talanta*, 2025, 284, 127265

致谢: 感谢国家自然科学基金 (21665027、21565031、21205104)、云南省教育厅科学研究基金 (2024J0543) 和云南民族大学引进人才科研启动基金 (101520250000201) 的资助。

基于钴金属有机骨架的分散固相萃取：消除基质效应测定食药同源植物中痕量苯脲类除草剂

谢易¹，张梓乐¹，刘喜凤¹，汤来麟¹，张艳^{1,*}

¹江西中医药大学，江西省南昌市新建区梅岭大道 1688 号，330004

* Email: zhangyan1987127@163.com

关键词：MOFs 材料；富集；苯脲类除草剂；HPLC-MS/MS

金属有机骨架(MOFs)是一类发展前景的有序多孔材料,由金属离子与有机配体组装而成。MOFs 通过 π - π 堆积、氢键、配位键、范德华键和静电等相互作用对许多化合物表现很好的富集吸附能力[1-2]。此外, MOFs 材料可通过体积排阻作用分离分子尺寸不同的化合物。在本研究中,新型含钴金属有机框架材料 PCP-IPA-F 被用富集材料,并能消除基质干扰,首次建立基于 PCP-IPA-F 材料富集分离、HPLC-MS/MS 检测食药同源中药中农残苯脲类除草剂的分析新方法。

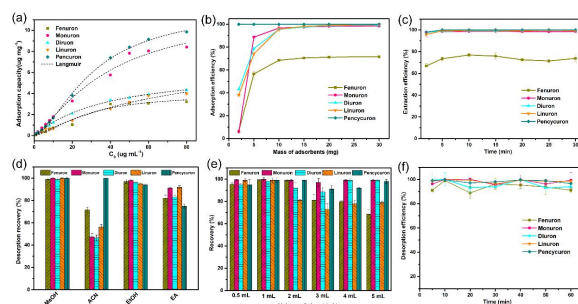


Fig. 1 (a) Adsorption isotherms of PUHs on the PCP-IPA-F. Optimization of d-SPE conditions: (b) Effect of sorbent dosage; (c) Effects of the extraction time; (d) Effect of elution solvent; (e) Effect of the elution volume; (f) Effect of elution time.

结果表明,所建立的方法线性动态范围宽、灵敏度高、检测限低、提取效率高。PCP-IPA-F 结构中丰富的氟位点和芳环为其提供了较强的氢键和 π - π 相互作用力,从而提高了对目标物提取效率。证明 MOFs 在食药同源中药分析中也有重要的应用前景,可作为复杂样品中苯脲类除草剂的绿色分析手段。

参考文献:

1. Y. Zhang, Y.Q. Zhou, P. Liu, Y.F. Zhang, Y.Q. Wan, F. Liu, G.I. Sun*, L.H. Chen*, J. Wang*. Rapid and efficient determination of phenylurea herbicides in edible and medicinal herbs by D-SPE method using a microporous metal-organic framework adsorbent. *J. Chromatogr. A*. 2025, 1757, 466152.
2. M.H. Liu, Y. Zhang, R. Cheng, T. Tan, L. Guo, F. Liu*, Y.q. Wan*. Determination of five alternaria toxins in peppermint by dispersive solid-phase extraction coupled with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on MOF-808-TFA. *Food Chemistry*. 2025, 471, 142822.

衍生合成 Cu-N/C 纳米酶对酚类智能传感

刘旭，苏彩芹，孟皓，张霞*
东北大学理学院化学系，辽宁沈阳，110819
*E-mail: xzhang@mail.neu.edu.cn

关键词：Cu 纳米酶，漆酶，MOFs 衍生合成，智能传感

发展快速、有效、智能的废水中酚类物质检测方法具有重要的应用前景。漆酶是一种多铜氧化酶，能够通过四电子还原机制将氧气转化为水，同时高效氧化酚类化合物，是用于处理酚类污染物的高效酶催化剂^[1, 2]。近年来，基于铜基类漆酶的纳米酶因其独特的氧化还原催化特性备受关注。过渡金属-氮共掺杂碳基材料（M/N/C）展现出更接近天然酶的催化特性，金属-氮配位形成的 M-N_x 活性位点，与天然酶催化中心高度相似，从而赋予更高的类酶活性和底物选择性^[3]。碳基体的存在显著提升了材料的稳定性和环境耐受性，使其在食品安全检测、环境修复及生物医学等领域展现出巨大潜力。

本研究以氯化亚铜和 1,10-菲咯啉（phen）为前驱体，通过氮气气氛下对 Cu-phen 进行热解处理，成功合成了 Cu-N/C 纳米酶。铜氮配位形成的类漆酶活性中心展现出优异催化性能。相较于天然漆酶及现有文献报道的漆酶纳米酶，该合成体系不仅具有更高的活性和稳定性，还简化了制备流程。基于其卓越催化特性，我们开发出基于智能手机的比色检测平台，实现酚类化合物的便携式可视化检测，为环境监测提供创新技术方案。此外，由于 Cu-N/C 纳米酶具有高比表面积和丰富活性位点，在染料降解实验中表现出色一能在短时间内高效分解有机染料，为废弃物有机物的纳米酶辅助催化分解提供了有效途径。本研究不仅为漆酶模拟纳米酶设计提供了新思路，更通过整合智能手机检测与纳米酶催化降解技术，为环境污染物监测和废水净化提供了集成解决方案。

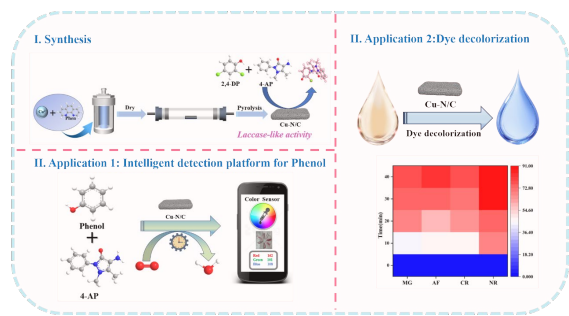


Fig. 1 I. Schematic diagram of Cu-N/C nanozyme synthesized from precursor Cu-phen; II. Kinetics of dye degradation by Cu-N/C nanozyme; III. Schematic diagram of smartphone color sensing phenol analysis based on Cu-N/C nanozyme.

参考文献：
1. H.M. Qiao, H.T. Yang, Y.D. Han, Y.F. Liu, Y. Zhang, X. Zhang, Excellent laccase-like activity of melamine modified Cu-NH₂-BDC and selective sensing analyses toward phenols and amines. Nano Research, 2024, 17: 9887-9897.
2. X. Liu, P.D. An, Y.D. Han, H. Meng, X. Zhang, MOF-818(Cu)-derived bi-nanozymes of laccase and catecholase mimics and colorimetric sensing to epinephrine. Microchemical Journal, 2024, 201: 110559
3. C. Zhou, N. Wang, Y. Su Y. Sulfur/nitrogen co-doped carbon-based copper nanozyme with high peroxidase-like activity for dual-channel paper-based detection of melatonin. Sensors and Actuators B: Chemical, 2024, 418: 136246.

HPLC 分析中药蛇床子配方颗粒

赵冰怡¹, 武时雨¹, 张紫娟¹, 任兴发², 龚灿¹, 许旭^{1*}

¹ 上海应用技术大学化学与环境工程学院, 上海, 201418

² 奕诺微(上海)分离技术有限公司, 上海 201611

*E-mail: xuxu@sina.com

关键词: 高效液相色谱法, 蛇床子配方颗粒, 花椒毒素, 佛手柑内酯, 欧前胡素, 蛇床子素

国家药典委员会在 2016 年发布的《中药配方颗粒质量控制与标准制定技术要求》(征求意见稿)指出, 鉴于中药配方颗粒的品种多、批次多以及检验数据量大的特点, 含量测定及特征图谱/指纹图谱的测定可优先考虑采用超高效液相色谱法(UHPLC)。

现行局颁标准(2021 年 11 月版)使用 1.9 μm 填料的超高效液相色谱法分析中药蛇床子配方颗粒, 识别出 7 个峰, 并对其中花椒毒素、佛手柑内酯和蛇床子素 3 个峰的成分做了定量分析, 但其分析时间需要 34 分钟且峰展宽, 似未充分显示 UPLC 技术高效快速的优势。

我们通过优化实验条件, 使用 3 μm 粒径 C18 柱建立了蛇床子配方颗粒 HPLC 分析方法, 同时测定花椒毒素、佛手柑内酯、欧前胡素和蛇床子素 4 种成分的含量。

采用 HPLC 柱为 Pushchrom AQ-C18 (4.6 $\times$ 150 mm, 3 μm), 以甲醇-水为流动相, 梯度洗脱, 流速 1.0 mL/min, 进样量为 5 μL , 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$, 检测波长为 248 nm。用于 3 批实际样品中 4 个成分的测定, 含量范围分别为 0.934~1.502 mg/g、0.717~0.873 mg/g、0.197~0.717 mg/g、1.743~2.341 mg/g。

本方法使用 3 μm 色谱柱建立蛇床子配方颗粒 HPLC 分析方法, 具有专属性强、简便、准确等特点, 可以避免现有蛇床子配方颗粒使用 UPLC 方法的苛刻条件, 为使用普通 HPLC 实验条件分离分析中药复杂体系提供了参考, 并可用于转换成 UPLC 方法在短时间内快速实现样品分析。

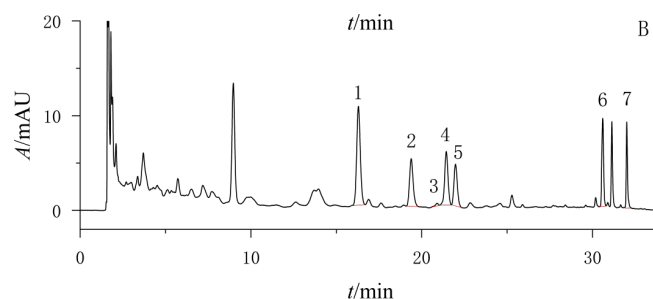


Fig. 1 HPLC spectrum of test sample solution (1. Sichuan pepper toxin, 5. bergamot lactone, 6. oleanolic acid, 7. szechuan ephedrine)

参考文献:

1. 国家药品监督管理局. 国家药品标准YBZ-PFKL-2021189, 蛇床子配方颗粒. 2021

基于 GC-MS 的花椒籽抗缺氧谱效关系研究

梁忠磊¹，刘帆¹，王伟峰²，杨军丽^{2*}

¹兰州理工大学，甘肃 兰州，730050

²中国科学院兰州化学物理研究所，甘肃 兰州，730000

*E-mail: wangwf@licp.cas.cn, yangjl@licp.cas.cn

关键词：GC-MS, 花椒籽，抗缺氧，谱效关系

花椒籽，又名“椒目”，为芸香科花椒属植物的成熟种子。现代药理学研究表明花椒籽药理活性多样，具备开发为抗缺氧产品的潜力，但其抗缺氧药效物质基础尚不明确。本研究采用“化学差异-活性差异-变量归因”的研究策略，建立了花椒籽脂溶性成分的 GC-MS 指纹与抗缺氧活性之间的谱效关系，解析其抗缺氧物质基础。通过 GC-MS 构建了同一产地不同品种的 24 种花椒籽样品的指纹图谱，并利用聚类与主成分分析找出共有峰并分析他们之间的差异。进一步采用 CoCl₂·6H₂O 诱导 PC12 细胞缺氧损伤模型评价了花椒籽样品的抗缺氧活性。利用灰色关联度分析、正交偏最小二乘法 and Pearson 相关性分析，解析花椒籽共有峰与抗缺氧活性的谱效关系。结果表明，油酸、棕榈酸、亚油酸等对抗缺氧效应具有显著的正向贡献。本研究建立了花椒籽 GC-MS 指纹图谱与抗缺氧活性之间的谱效关系，为花椒籽抗缺氧活性物质的鉴定及其资源高值化利用提供技术支撑。

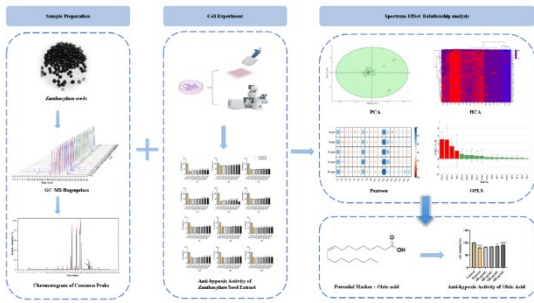


Fig.1 Analysis method of anti-hypoxia spectrum effect relationship of flower pepper seeds

参考文献：

1. X.X. Zhai, X.H. Meng, C.B. Wang, Y.M. Zhao, J.L. Yang*. Anti-hypoxic active constituents from the twigs of *Zanthoxylum armatum* DC. and their chemotaxonomic significance. *Biochemical Systematics and Ecology*, 2022, 104: 104480
2. B.C. ZHANG, S.H. LUO, S.S. WU, R.C. Luo, X.F. Pei. Anti-Inflammatory and Anti-Osteoclastogenesis Activities of Different Kinds of *Zanthoxylum bungeanum* Seed Oil in Vitro. *Chem Biodivers*, 2023, 20: e202201157

国家科技创新 2030 重大计划（2023ZD0505300）、国家重点研发计划（2024YFC3505603）、中国科学院“西部之光”计划、甘肃省药品监督管理局-中药材及饮片质量控制重点实验室课题（2024GSMPA-KL03）

深度学习辅助的银纳米粒子-细胞外囊泡杂化体表面增强拉曼光谱用于疾病精准诊断

王天昊¹, 任廷举¹, 张滢之², 王月¹, 杨春光¹, 徐章润^{1,*}

¹ 东北大学, 沈阳, 110819

² 中国医科大学, 沈阳, 110001

* E-mail: xuzr@mail.neu.edu.cn

关键词: 表面增强拉曼光谱, 细胞外囊泡, 卷积神经网络, 生物杂化, 疾病诊断

表面增强拉曼光谱 (SERS) 可以获得生物样本的丰富分子振动指纹信息, 但在液体活检中, 受限于样品量少, 往往需要制备结构复杂的 SERS 基底, 导致临床适用受限。我们提出了一种纳米金属生物杂交的方法用于增强细胞外囊泡 (EVs) 的拉曼信号, 结合卷积神经网络 (CNN) 模型实现对 EVs 的 SERS 光谱进行快速、精准的识别及对 EVs 的来源进行分析。首先检测了 11 种标准细胞样品来源的 EVs, CNN 训练后对 11 种 EVs 的 SERS 光谱进行了拉曼特征提取及光谱分析, 标准细胞样品来源 EVs 光谱的分类结果整体准确率达到 96.3%。进一步对血清来源的 EVs 进行分析, 在采集到 5 种癌症 (肝癌、肺癌、胰腺癌、宫颈癌和胃癌) 样本及无癌样本来源 EVs 的金属生物杂化后的 SERS 信号后, 利用 CNN 模型结合 Voting 机制对光谱进行了分析, 模型在 5 种癌症的分类中整体准确率达到 87.5%。此外, 针对肝源性疾病, 对肝炎、肝硬化、肝癌这三类典型肝病及健康对照组的 EVs 样本进行分析, 模型在四种样本分类的整体准确率达到 89%。该方法提供了一种全新的 EVs 检测策略, 可以实现高灵敏度、高效精准的疾病诊断, 在临床诊断中具有广阔的应用前景。

参考文献:

1. T.J. Ren, Y.Z. Zhang, Q. Zhang, M.L. Tan, J.H. Gu, Y.X. Tong, Y. Wang, C.G. Yang, Z.R. Xu. ACS Nano, 2025, 19, 18630–18643.
2. Y.Z. Zhang, D.N. Wang, S. Yue, Y.B. Lu, C.G. Yang, J. Fang, and Z.R. Xu. Sensitive Multicolor Visual Detection of Exosomes via Dual Signal Amplification Strategy of Enzyme-Catalyzed Metallization of Au Nanorods and Hybridization Chain Reaction. ACS Sensors, 2019, 4, 3210-3218.
3. Q. Zhang, T.J. Ren, K. Cao, Z.R. Xu. Advances of machine learning-assisted small extracellular vesicles detection strategy. Biosensors and Bioelectronics, 2024, 251, 116076.

本研究获国家自然科学基金 (22374016) 资助

邻近诱导的 FRET 成像：揭示糖基化 RNA 调控的小细胞外囊泡 横向扩散和内吞作用

任廷举¹, 马媛¹, 王天昊¹, 张紫怡¹, 王月¹, 杨春光¹, 徐章润^{1,*}

¹ 东北大学, 分析科学研究中心, 辽宁省, 沈阳市, 110819

*E-mail: xuzr@mail.neu.edu.cn

关键词: 糖基化 RNA, 细胞外囊泡, 荧光共振能量转移, 横向扩散, 细胞摄取

小细胞外囊泡 (sEVs) 在细胞间通讯中发挥着关键作用。糖基化 RNA (glycoRNAs) 是近期在小细胞外囊泡上发现的糖基化分子, 然而, 由于缺乏检测方法, 其功能仍未得到深入探究。我们提出一种基于邻近诱导的 Förster 共振能量转移 (FRET) 策略, 该策略将代谢化学报告分子标记与原位 RNA 杂交相结合, 以实现基于应变促进叠氮-炔环加成反应的聚糖标记以及特异性 RNA 识别。采用该方法, 实现了 sEV glycoRNA 的原位 FRET 成像, 并揭示了 sEVs 表面多种 glycoRNAs 与细胞表面聚糖受体 (如 Siglec-11、P-Selectin) 之间的相互作用。通过对细胞表面 sEVs 的扩散进行单囊泡追踪, 确定了单个图像帧内 sEVs 的空间坐标, 并结合单个囊泡扩散路径的轨迹重建以及定量特征提取, 系统地表征了 sEVs 在细胞表面横向扩散的动态参数。结果表明, glycoRNA 通过对囊泡移动性施加空间限制来调节 sEVs 的横向扩散, 增强了 sEVs 与细胞表面受体的相互作用。此外, 在表面 RNA 去除后, 观察到的简单布朗扩散水平增加, 表明 glycoRNA 可能充当分子锚点, 通过 glycoRNA-聚糖受体相互作用在细胞表面稳定 sEVs。这种锚定有助于受体介导的内吞作用, 而表面 RNA 去除将会导致内吞作用减弱。这些发现表明 glycoRNA 为 sEV 与细胞相互作用的关键分子, 揭示了 sEV 生物学中一种非传统的以 RNA 为中心的调控机制。

参考文献:

1. T.J. Ren, Y.Z. Zhang, Y.X. Tong, Q. Zhang, T.H. Wang, Y. Wang, C.G. Yang, Z.R. Xu. FRET imaging of glycoRNA on small extracellular vesicles enabling sensitive cancer diagnostics. *Nature Communications*, 2025, 16, 3391.
2. T.J. Ren, Y.Z. Zhang, Q. Zhang, M.L. Tan, J.H. Gu, Y.X. Tong, Y. Wang, C.G. Yang, Z.R. Xu. Accurate cancer diagnosis and treatment monitoring through multiplexed profiling of protein markers on small extracellular vesicles. *ACS Nano*, 2025, 19, 18630–18643.
3. R. A. Flynn, K. Pedram, S. A. Malaker, P. J. Batista, B. A. H. Smith, A. G. Johnson, B. M. George, K. Majzoub, P. W. Villalta, J. E. Carette, C. R. Bertozzi. Small RNAs are modified with N-glycans and displayed on the surface of living cells. *Cell*, 2021, 184, 3109–3124.

本研究获国家自然科学基金 (22374016) 资助

利用亲和超滤与高速逆流色谱快速筛选和靶向分离红天麻中乙酰胆碱酯酶抑制剂

陈铭，张语迟，孙瑞均，程紫瑜，通讯作者*¹张语迟
长春师范大学中心实验室，中国吉林省长春市宽城区长吉北街 677 号，邮编 130032
*E-mail: zhangyuchi2001@163.com

关键词：红天麻，乙酰胆碱酯酶，亲和超滤液相联用，高速逆流色谱

当前体外酶抑制分析通常依赖研究人员经验进行主观数据分析，本研究开发了多维定量整合平台，通过模型客观计算并排序化合物活性，克服传统"经验驱动"评价的局限。综合利用亲和超滤-液相色谱联用（UF-LC）技术与高速逆流色谱（HSCCC）方法，系统开展红天麻中乙酰胆碱酯酶（AChE）抑制活性成分的筛选与分离研究，最终明确关键活性化合物的抑制特性与构效关系，为抗阿尔茨海默病天然药物开发提供可靠的化合物库和理论依据^[1]。

取红天麻原料经 70%乙醇超声提取、浓缩得粗提物。采用亲和超滤-液相色谱联用（UF-LC）技术筛选 AChE 抑制成分，并通过 HSCCC 进行分离。基于分配系数优化，选定乙酸乙酯-甲醇-正丁醇-水（5.5/2.0/2.0/10.0）和正己烷-甲醇-正丁醇-水（6.0/2.0/1.0/10.0）溶剂体系，以 800 rpm 转速及 35 mL/min 流速实现目标化合物的高效制备^[2]。

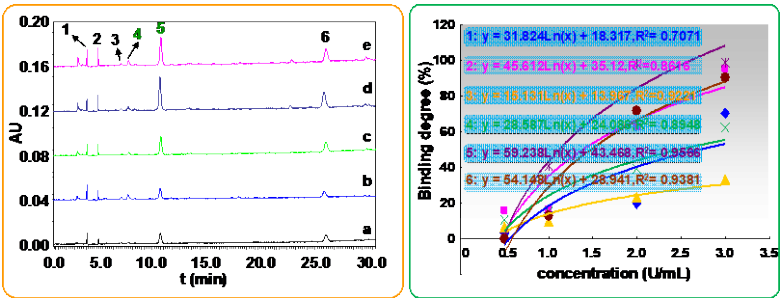


Fig. 1 Mass spectrometry analysis of the supernatant phase after binding with acetylcholinesterase (AChE) at different concentrations to red gastrodia extract. (a) Raw red gastrodia extract; (b) Unbound red gastrodia extract (negative control); (c)-(f) Compounds exhibiting affinity for AChE at enzyme concentrations of 0.5, 1.0, 2.0, and 3.0 U/mL.

通过超滤液相联用（UF-LC）分析，从红天麻中筛选出六种 AChE 抑制化合物，经 LC-MS 鉴定为天麻素、对羟基苯甲醇、巴利森昔 B、C、A 和 D。如 Fig1 所示，化合物结合度（BD）和回收率（R）随酶浓度（0.5–3.0 U/mL）升高而增加。在 3.0 U/mL 时，巴利森昔 A 的 BD 和 R 值最高，分别达 98.85%和 99.39%，抑制活性最强；巴利森昔 B 最低（BD=33.30%，R=0.51%）。多浓度梯度实验显著优于单浓度筛选，更能真实反映抑制强度变化^[3]。通过对数函数拟合 BD 值，得方程 $y = a \cdot \ln(x) + b$ ，其中巴利森昔 A 的 a 值最大（59.238），表明其抑制率随酶浓度增加最快。巴利森昔 A 和 C 在 2.0–3.0 U/mL

时 $BD > 98\%$ 、 $R > 99\%$ ，为最具潜力的 AChE 抑制剂。

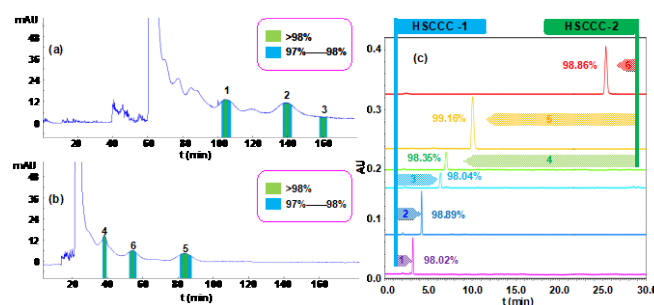


Fig. 2 High-speed countercurrent chromatography (HCC) separation of active components from red Tianshima, followed by HPLC analysis of crude extracts and target compounds. The identified compounds were: 1) Tianshimaquins; 2) p-hydroxybenzyl alcohol; 3) Balsoneoside B; 4) Balsoneoside C; 5) Balsoneoside A; 6) Balsoneoside D.

如 Fig. 2 所示,采用乙酸乙酯-甲醇-正丁醇-水及正己烷-甲醇-正丁醇-水双溶剂系统,通过调整比例实现极性差异显著的化合物分组分离:天麻素、对羟基苯甲醇、巴利森苷 B 采用低极性系统 (5.5/2.0/2.0/10.0, v/v/v/v) 分离,巴利森苷 C、A、D 采用高极性系统 (6.0/2.0/1.0/10.0, v/v/v/v) 分离^[4]。所有化合物纯度均高于 98%,其中巴利森苷 A 纯度达 99.16%,得率最高 (94.26 mg/100g)。

该研究过结合亲和超滤-液相色谱联用技术与 HSCCC 分离技术,从红天麻中鉴定并表征了强效 AChE 抑制剂,发现巴利森苷 A 与巴利森苷 C 表现出最显著的抑制效应不仅阐明了红天麻中 AChE 抑制剂的分子作用机制,更为开发新型抗阿尔茨海默病天然药物提供了理论依据与物质基础。

参考文献:

- 1.陈祖德,马博稷,肖岩,舒任庚*. 基于亲和超滤-液质联用结合相关性分析方法筛选青钱柳提取物中 α -葡萄糖苷酶抑制剂. 食品工业科技, 2024, 45 (23): 290-299.
- 2.田振华,马祯,池冰清*. 基于亲和超滤-液质联用技术的柴胡中神经氨酸酶抑制剂筛选. 中草药,2025,56(03):779-784.
- 3.Y.T. Zhang, Y.C. Zhang, C.M. Liu, S.N. Li, J.Q. Liang, M. Chen, R.J. Sun. Quaternity method for integrated screening, separation, extraction optimization, and bioactivity evaluation of acetylcholinesterase inhibitors from *Sophora flavescens* Aiton. *Phytochemical Analysis*, 2025, 36(1): 52-67.
- 4.J.Q. Liang, Y.C. Zhang, C.M. Liu, S.N. Li, R.Z. Li, Y.T. Zhang, M. Chen, R.J. Sun. High-Speed Countercurrent Chromatography Isolation of Active Components from *Evodia Rutaecarpa* and Affinity Ultrafiltration Screening for Their Acetylcholinesterase Inhibitor Activity. *J Sep Sci*, 2024, 47: e70002.¹

基于受体 - 配体亲和超滤与高速逆流色谱技术分离黄天麻中乙酰胆碱酯酶抑制剂

孙瑞均，张语迟，陈铭，程紫瑜，通讯作者，*张语迟
长春师范大学中心实验室，吉林省长春市长吉北街 677 号，邮编 130032
*E-mail: zhangyuchi2001@163.com

关键词：黄天麻，乙酰胆碱酯酶，亲和超滤，高速逆流色谱

黄天麻作为天麻的栽培变种，是兰科多年生草本植物，其药用特性尚未得到系统研究^[1]。传统研究多集中于常用天麻，而黄天麻展现出成为替代药用资源的巨大潜力。本研究系统解析了黄天麻的生物活性成分，重点针对其乙酰胆碱酯酶（AChE）抑制活性进行深入探讨^[2]，拓展了该植物的应用前景，作为传统天麻的补充或替代品，黄天麻可提供一种经济高效、可持续的药用资源，有助于促进药用植物的优化利用。

近年来，超滤液相色谱联用技术（UF-LC）因其高通量特性，已成为筛选潜在 AChE 抑制剂的重要方法。酶浓度会显著影响化合物与酶的结合效率，在该研究中进行多浓度（0.2、0.5、1.0、2.0 及 3.0 U/mL）条件下结合率（BD）综合分析^[3]。此外，回收率（R）对确保提取物中化合物的准确定量及其对 AChE 结合特异性评估至关重要，但现有研究常忽视该参数^[4]。基于分配系数测定结果，采用两套溶剂系统进行化合物分离，优化色谱参数后获得高纯度单体，为 AChE 抑制剂的发现新的先导化合物^[5]。

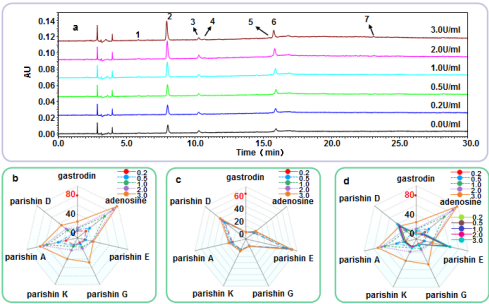


Fig. 1 Analysis results of ultrafiltration chromatography-mass spectrometry of acetylcholinesterase (AChE) combined with different concentrations of Huangtianma extract

UF-LC 筛选鉴定出 7 种 AChE 抑制成分（图 1a）：天麻素、腺苷、巴利森苷 E、G、K、A、D。所有化合物均呈现 AChE 抑制活性，其 BD 与 R 值随酶浓度增加而逐步升高。BD 专项雷达图（图 1b）显示：腺苷与巴利森苷 G 在高酶浓度下表现更优，而巴利森苷 A 在低至中浓度区间均保持稳定结合性能。R 专项雷达图（图 1c）表明：巴利森苷 A、巴利森苷 D 及巴利森苷 E 在回收率方面具有优势，而天麻素、巴利森苷 G、腺苷与巴利森苷 K 的回收性能相对较弱^[6]。通过雷达图（图 1d）综合展示了七种化合物在不同乙酰胆碱酯酶浓度下的 BD 与 R 值。综合而言，巴利森苷 A 在 BD 与 R 维度均展现出均衡特性，成为最具潜力的候选化合物，巴利森苷 E、巴利森苷 G 及腺苷则提供补充价值。

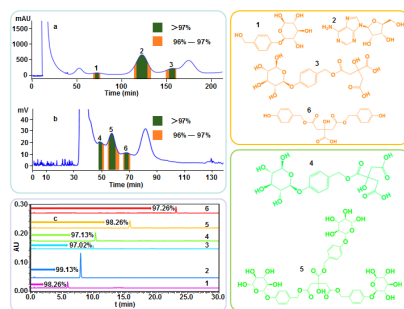


Fig. 2 High speed countercurrent chromatography separation spectrum of Huangtianma, monomer separation spectrum of Huangtianma, and chemical structure diagrams of six active ingredients

根据目标化合物极性的差异，采用两套不同的溶剂系统进行 HSCCC 分离。对于低极性化合物 1-3，选用乙酸乙酯-甲醇-正丁醇-水（3.5:2.0:2.5:5.0, v/v/v/v）系统（图 2a），其上相为固定相，下相为流动相，在 3 mL/min 流速下成功实现分离。对于高极性化合物 4-6，采用正己烷-甲醇-正丁醇-水（5.0:1.0:2.0:5.0, v/v/v/v）系统（图 2b），在相同流速下完成分离。经 HPLC 和 MS 鉴定并与文献数据对比，分离所得的六个化合物（图 2c）分别为天麻素（1）、腺苷（2）、巴利森苷 E（3）、巴利森苷 G（4）、巴利森苷 A（5）及巴利森苷 D（6）^[7]。各化合物纯度均高于 97%（97.02%–99.13%），制备得率在 22.65 至 128.65 mg/100g 之间。巴利森苷 K 因含量低且活性较弱，未纳入本次分离。

本研究通过将多酶浓度策略与回收率分析整合于 UF-LC 筛选体系，有效解决了现有文献中的关键方法学缺陷，实现了对 AChE 抑制剂更精准的活性评估。研究证实黄天麻是 AChE 抑制剂的良好来源，其中巴利森苷 A 在 BD 与 R 维度均展现出均衡特性，成为最具潜力的候选化合物，巴利森苷 G 也显示出良好的应用前景。本研究确立了黄天麻作为 AChE 抑制剂的可持续经济来源，为后续活性研究和药物开发奠定了坚实基础。后续研究应着重评估这些化合物的临床转化潜力，包括药代动力学特性及血脑屏障穿透能力。

参考文献：

1. 刘佳佳, 林奕岑, 缪家云, 李世波, 徐天瑞, 林连兵. 云南天麻属(兰科)一新变型——晴蓝天麻. 西北植物学报, 2024, 44(11): 1828-1830.
2. 李克仙. 马齿苋中黄酮类及生物碱类的研究进展. 药物资讯, 2023, 12(4): 317-337.
3. 赵凡, 黄国林, 肖晓玲, 刘洋, 李卫东, 唐桂梅. 菊花活性物质种类、合成途径与调控机制研究进展. 浙江农林大学学报, 2025, 42(X): 1–12.
4. F.O. Kargin Solmaz, B. Kirkan, E.S. Istifli, C. Sarikurkcu, B. Tepe. Targeted Phenolic Profiling, Antioxidant Activities, and Enzyme Inhibition Potential of *Campanula lyrata* subsp. *lyrata* Extracts With Molecular Docking Insights. *Journal of Food Science*, 2025, 90(8): e70368.
5. A.J. Li, M.C. La, Y. Wang, T. Chen, R.S. Mian, F.F. He, Y.L. Li, D.L. Zou. Target-guided isolation and purification of cyclooxygenase-2 inhibitors from *Meconopsis integrifolia* (Maxim.) Franch. by high-speed counter-current chromatography combined with ultrafiltration liquid chromatography. *Journal of Separation Science*, 2024, 47(1): 2300722.
6. C.Q. Zhang, X.D. Zhang, Y. Wang, Y.H. Liu, C.L. Zhang, Q. Zhang. Sleep promoting and omics exploration on probiotics fermented *Gastrodia elata* Blume. *npj Science of Food*, 2024, 8(1): 33.
7. B.S. Li, K. Mo, L.P. Zou, Y.J. Wang, Y.P. Li, W. Zhang, C.H. Zhu, Z.R. Sun. Comparative Phytochemical Analysis of *Gastrodiae* Rhizoma Peel and Core and Their Lifespan-Extending Potential in *Caenorhabditis elegans*. *Molecules*, 2025, 30(17): 3474.

Microfluidic Fabrication of Dexamethasone-Loaded Silk Fibroin Microspheres for Targeted Pulmonary Drug Delivery

Tianyuan Zhang¹, Bingyu Cai¹, Fengyuan Zhang¹, Min Wang^{1*}

¹Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou, 310000, China

*E-mail: minwang@zju.edu.cn

关键词: Microfluidic technology; Pulmonary drug delivery; Drug-loaded microsphere; Silk fibroin; Biocompatible materials

Pneumonia, particularly severe cases such as those associated with COVID-19, often requires anti-inflammatory interventions such as dexamethasone (DEX). However, systemic administration of DEX leads to significant side effects, including immunosuppression and hyperglycemia^[1]. Inhalable formulations offer a promising alternative by enabling targeted lung delivery, reducing systemic exposure. Current pulmonary drug carriers, including synthetic polymers like PLGA, face challenges such as inflammatory degradation products and poor encapsulation efficiency^[2]. Silk fibroin (SF), a natural protein, exhibits excellent biocompatibility and tunable drug release properties, but conventional methods for SF microsphere preparation involve toxic crosslinkers, low efficiency, and poor controllability^[3].

This study developed a microfluidic-based method for fabricating dexamethasone-loaded silk fibroin microspheres (SFD) engineered for targeted pulmonary drug delivery. The microfluidic platform enabled precise control over microsphere morphology, yielding a uniform aerodynamic diameter of $6.20 \pm 0.14 \mu\text{m}$ optimal for deep lung deposition^[4]. The SFD achieved a high encapsulation efficiency of $74.46 \pm 0.19\%$ and a drug loading capacity of $17.18 \pm 0.04\%$. Kinetic studies demonstrated sustained drug release for over 60 hours in phosphate-buffered saline (PBS), confirming the potential for prolonged therapeutic action.

In vitro cytotoxicity assays showed slightly reduced A549 cell viability (<80%) due to dexamethasone's antiproliferative activity, while the SFD exhibited minimal cytotoxicity (>95%) toward RAW264.7 macrophages, aligning with pulmonary epithelial-macrophage interactions. In a pro-inflammatory model, the SFD significantly suppressed the secretion of key inflammatory cytokines, including IL-1 β , IL-6, and TNF- α , outperforming conventional intravenous or oral administration, while minimizing systemic side effects through localized anti-inflammatory activity.

This work addresses limitations of traditional pulmonary drug delivery systems by integrating microfluidic precision, controlled release, and targeted delivery into a biocompatible platform, offering a transformative strategy for treating pulmonary inflammation.

Method	Central channel flow rate /mL·h ⁻¹	Side channel flow rate/mL·h ⁻¹	Particle size/nm	PDI
Emulsion method	3	1	1149±42	0.217±0.023
Ultrasonic mixing	--	--	1841±49	0.203±0.042
microfluidic mixing	5	2	594.0±15.8	0.169±0.016
	4	2	622.1±4.9	0.261±0.040
	3	2	664.2±26.5	0.307±0.038
	2	2	1030±49	0.087±0.037
	3	1	1335±114	0.132±0.038
	2	1	1462±114	0.057±0.024
	1	1	1698±94	0.191±0.033

Fig. 1 Particle size and PDI of particles (n = 3)

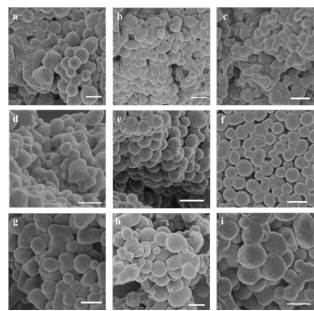


Fig. 2 Morphological images and particle size distribution of microspheres, scale bar: 1 μm (a) emulsion method, (b) ultrasonic self-assembly, (c-i) microfluidic self-assembly

参考文献:

1. H.J. Zhao, H.K. Shang, The role of ferroptosis in the side effects of dexamethasone, *All Life*, 2022,15: 1330-1339
2. Y. Ramot, M. Haim-Zada, A.J. Domb, A. Nyska, Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers, *Adv Drug Deliv Rev*, 2016, 107: 153-162
3. A.N. Mitropoulos, G. Perotto, S. Kim, B. Marelli, D.L. Kaplan, F.G. Omenetto, Synthesis of Silk Fibroin Micro- and Submicron Spheres Using a Co-Flow Capillary Device, *Advanced Materials*, 2014, 26: 1105-1110
4. J. Mitchell, M. Nagel, Particle Size Analysis of Aerosols from Medicinal Inhalers, *KONA*, 2004,22: 32-65

Metabolism of new psychoactive substance 4-F-3-Me- α -PVP in vitro

SHAN Ya-bing¹, WANG chen¹, Li Huan³, CHEN Ying¹, WAN Zi-xin¹, LI Jia-yi, ZHAO Jia-yu¹, LI Dong-mei^{1,*}, ZHENG Hui^{2,*}

1. National Narcotics Laboratory Beijing Regional Center, Beijing, 100164, China; 2. Key Laboratory of Drug Monitoring and Control, Drug Intelligence and Forensic Center, Ministry of Public Security, Beijing 100193, China; Institute of Evidence Law and Forensic Science, China University of Political Science and Law, Beijing 100088, China

Keywords: 4-F-3-Me- α -PVP; synthetic cathinones; liver microsome; metabolomics in vitro

The number of new psychoactive substances is increasing, and 4-F-3-Me- α -PVP reported in 2023 belongs to synthetic cathinones, which is derivated of natural compound cathinones. At present, the research of 4-F-3-Me- α -PVP is limited, and its metabolic pathways and metabolites are not yet clear. This article used human liver microsome incubation model to simulate the metabolic process of 4-F-3-Me- α -PVP in the human, and used liquid chromatography high-resolution mass spectrometry to analyze and identify metabolites, determine the sites and pathways of metabolic reactions. The results showed that 4-F-3-Me- α -PVP produced a total of 10 metabolites in the human liver microsomal model, with the main metabolic pathways: hydroxylation, ketone reduction, N-dealkylation, reduction combined hydroxylation, dehydrogenation, hydroxylation combined oxidation, and deoxygenation reactions. This method is simple and fast, and it is recommended that its hydroxylation and β -ketone reduction metabolites be used as potential metabolic markers for 4-F-3-Me- α -PVP ingestion and abuse.

磷酸离子色谱固定相的制备及在稀土分离中的应用研究

王文豪^{1,2}, 刘亚雪^{1,2}, 赵宏伟¹, 邱洪灯^{1,2,*}

¹中国科学院赣江创新研究院, 稀土重点实验室, 赣州, 341119

²中国科学技术大学, 稀土学院, 合肥, 230026

*hdqiu@gia.cas.cn

关键词: 稀土分离; 离子交换色谱; 磷酸基色谱固定相

在全球绿色能源转型及高新技术产业快速发展的背景下, 稀土作为制备永磁材料、半导体器件、发光材料等的核心原料, 其需求呈爆发式增长。稀土元素的电子结构相似、配位化学行为相近, 因此分离提纯难度极大, 难以通过常规化学方法实现高效分离提纯。传统树脂填料较大的粒径, 导致理论塔板数低。在高效液相色谱法中, 采用阳离子交换柱实现稀土元素间分离已被证实是非常有效的。在此基础上, 我们通过将特定结构的磷酸功能基团修饰在小粒径、高比表面积、高机械强度的全多孔硅胶表面制备成新型阳离子交换固定相, 实现了 15 种稀土元素的分离。同时, 我们还探究了磷酸基新型阳离子固定相在高效液相色谱中的原理与特点: (1) 依托磷酸基弱解离特性与配位作用, 可放大相邻离子的吸附差异, 解决传统方法难以分离的“近特性离子对”(例如 Nd/Pr、Dy/Y 等) 离子半径接近难以分离的难点。(2) 弱解离特性使用弱酸便可以将稀土元素解离, 洗脱条件温和高效兼顾色谱填料保护与工艺环保性。(3) 基于高效液相色谱的精准调控能力, 通过优化流动相组成、pH 值、柱温及洗脱梯度, 可精准调控稀土离子与固定相的吸附-解吸平衡。本研究将重点集中于磷酸基硅胶固定相的构效关系、分离机理以及工艺优化等方面, 旨在为高纯稀土的制备提供创新性的解决方案。

参考文献:

1. K. Dejene. Development and optimization of high-performance extraction chromatography method for separation of rare earth elements. *Journal of Chromatography A*, 2024, 1730: 465120.
2. A. Sraidi, S. Aithak, S. Kounbach, K. Khaless, R. Benhida. Extraction of rare earth elements using a chelating amino methyl phosphonic acid resin. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 402: 124758.
3. Y. Wei, Y. Yang, C. Zhong, C. Shen, S. Wang, J. Chen, H. Qiu. One-step strategy to synthesize sulfonic acid-functionalized silica chromatographic stationary phases for separation of rare-earth elements. *Analytical Chemistry*, 2025, 97: 14121-14125.
4. S. Wang, C. Shen, Y. Wei, H. Zhao, J. Chen, B. Zhang, H. Qiu, Separation of rare earth elements using aromatic sulfonic acid-modified silica chromatographic stationary phase. *Journal of Analysis and Testing*, 2025, 9: 369-377.

一种用于天然气中硫化合物检测的气相色谱柱

陈梓浔^{1,2,3,*}, 梁磊⁴, 张镨^{1,2,3}, 吴姝虹^{1,2,3}

¹ 中国石油西南油气田公司天然气研究院, 四川成都, 610213

² 国家市场监督管理总局重点实验室(天然气质量控制和能量计量), 四川成都, 610213

³ 中国石油天然气集团公司天然气质量控制和能量计量重点实验室, 四川成都, 610213

⁴ 西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川成都, 610500

*E-mail: chenzixun@petrochina.com.cn

关键词: 硫化合物检测, 气相色谱, 固定相, 金属有机骨架

近年来, 多孔材料因其可调的孔道尺寸、较大的比表面积以及良好的热稳定性和化学稳定性, 已被广泛用于色谱分离领域^[1,2]。其中, 金属有机骨架(metal organic frameworks, MOFs)材料是一类由金属离子或金属簇与有机配体通过配位键自组装形成的有机-无机杂化材料。金属有机骨架的合成方法已较为成熟, 且多种金属有机骨架材料对硫化氢表现出可逆的吸附能力, 因此具备作为硫化合物检测气相色谱柱固定相的潜力^[3,4]。然而, 以金属有机骨架作为固定相时, 易引起色谱峰拖尾, 导致分离效果下降。

基于此, 本研究设计制备了一种金属有机骨架材料和聚硅氧烷两相体系复合为固定相的气相色谱柱, 用于天然气中硫化合物的分离检测。这种新型复合色谱柱表现出优异的选择性, 可有效分离天然气中常见的七种硫化合物, 并具备良好的重复性和稳定性。实验结果表明, 连续 11 次进样的保留时间相对标准偏差(RSD)低于 0.1%, 对气体标准物质测试浓度的 RSD 小于 3.5%, 使用 15 天后保留时间的 RSD 仍低于 1.0%。该复合固定相的优势在于: 金属有机骨架增加了色谱柱内壁的粗糙度, 提升了聚硅氧烷固定相的涂覆稳定性; 同时金属有机骨架的多孔结构增强了对硫化合物的吸附能力, 丰富了固定相作用力种类, 延长了保留时间, 最终实现了分离效率和分析性能的提升。此外, 通过对天然气实际样品的测试, 进一步验证了该新型复合气相色谱柱在实际检测中的可行性。

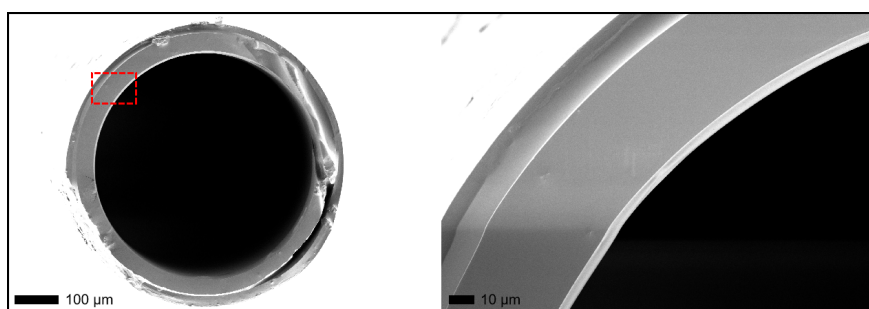


Fig. 1 SEM image of column cross section

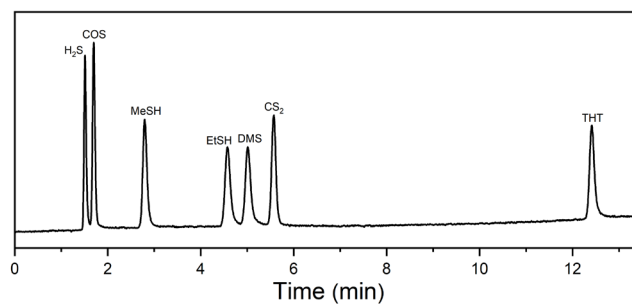


Fig. 2 Chromatogram of sulfur compounds on the column

参考文献:

1. C. N. Li, Z. P. Tao, D. Q. Yuan, L. Liu*, Z. B. Han*. Ni-Based Anionic Metal–Organic Framework for Efficient Separation of C₂H₂ from C₂H₄ and CO₂ Mixtures. *ACS Materials Letters*, 2025, 7(2): 517-523.
2. S. C. King, R. B. Lin, H. L. Wang, H. D. Arman, B. L. Chen. Two-dimensional metal-organic framework for selective separation of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, 1(8): 1514-1519.
3. S. L. Anderson, K. C. Stylianou. Biologically derived metal organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 349: 102-128.
4. DFT calculations for adsorption of H₂S and other natural gas compounds on M-BTC MOF clusters. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 2024, 30: 519-535.

烷氧基功能化的共价有机框架膜用于高效油水分离

董少锋, 李松涛, 张秋婷, 王书易, 钟燕辉, 林子俺*

福州大学化学学院, 食品安全与生物分析教育部重点实验室, 福建福州, 350108

*E-mail: zianlin@fzu.edu.cn

关键词: 共价有机框架, 超疏水膜, 油水分离, 高通量

含油废水的大量排放以及频繁发生的漏油事件给生态环境造成了严重威胁。因此, 发展新型的功能材料以实现快速的油水分离显得至关重要。共价有机框架 (COFs) 作为一种多孔结晶聚合物, 具有较高的孔隙率、优异的稳定性和可调的润湿性, 在油水分离领域具有广阔前景¹。基于此, 我们设计了一种带有长烷氧基侧链的超疏水 COFs

(SCOF), 首次将其在室温下成功合成并应用于油水分离²。将 SCOF 负载于织物上, 制备的超疏水织物@SCOF 膜能有效分离不混溶油水混合物以及由表面活性剂稳定的油包水乳液, 分离效率超过了 99%。分离不混溶的油水混合物时, 二氯甲烷的通量可达 $63129 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。据我们所知, 这是以织物为基底制备的超疏水 COFs 膜仅在重力作用下分离不混溶油水混合物时油通量的最高值。本研究为新型功能化 COFs 的理性设计以及合成提供了思路, 拓宽了 COFs 基超疏水材料在油水分离中的应用, 对含油废水处理和环境修复具有重要意义。

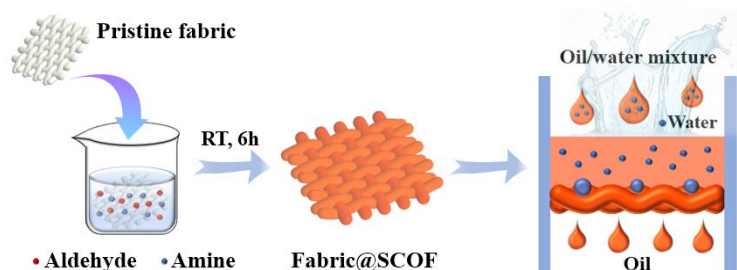


Fig. 1 The synthesis of superhydrophobic Fabric@SCOF membrane and its application in oil/water separation.

参考文献:

1. S.F. Dong, Y.D. Xue, S.T. Li, Y.J. Zhang, S.Y. Wang, Z.A. Lin*. Recent advances in the synthesis of covalent organic framework-based membranes and their applications for liquid-based separation. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 2025, 185: 118167.
2. S.F. Dong, S.T. Li, Z.Y. Yang, J.N. Zhang, Q.T. Zhang, S.Y. Wang, Y.H. Zhong, Z.A. Lin*. Alkoxy functionalized covalent organic frameworks for efficient oil/water separation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 700: 138527.

国家自然科学基金 (22274021, 22404023); 福建省自然科学基金 (2022J01535) 资助

三维单晶共价有机框架色谱固定相制备及其应用

张秋婷, 李松涛, 王书易, 董少锋, 钟燕辉, 林子俺*

福州大学化学学院, 食品安全与生物分析教育部重点实验室 福建福州 350108

*Email: zianlin@fzu.edu.cn

关键词: 三维单晶共价有机框架, 高效液相色谱, 固定相, 分离

作为提高液相色谱分离性能的关键, 新型色谱固定相的开发一直是研究的前沿和热点之一。虽然硅胶^[1-3]和聚合物基质^[4]在液相色谱中显示出良好效果, 但硅胶基质较窄的 pH 范围和有机基质易溶胀的特性阻碍了它们的进一步应用。因此, 探索具有高稳定性和出色分离性能的新型固定相极其必要。共价有机框架 (COFs) 因其独特的结构和优越的性能, 在色谱分离领域展现出巨大应用潜力^[5,6]。

本文在室温下合成了具有规则形貌、良好单分散性和高比表面积三维 (3D) 单晶 COFs 用作高效液相色谱 (HPLC) 的固定相。该 3D 单晶 COFs 填充色谱柱不仅在分离取代苯、卤代苯、卤代硝基苯、芳香胺、多环芳烃 (PAHs) 和邻苯二甲酸酯 (PAEs) 的疏水性分子方面表现出良好性能, 而且还实现了物理化学性质相似的萘和萘烯以及环境污染物的基线分离, 它们难以在商业 C18 色谱柱和多晶 COFs 填充柱上快速分离。值得注意的是, 单晶 3D COFs 填充柱在分离 PAEs 时柱效达 17303-24255 plates/m, 分离萘和萘烯以及卡马西平 (CBZ) 和卡马西平-10,11-环氧化物 (CBZEP) 时分离度 (R_s) 值分别达到 1.7 和 2.2。该成功应用不仅证实了 3D 单晶 COFs 在 HPLC 分离有机分子方面的巨大潜力, 也拓宽了 COFs 在分离科学中的应用场景。

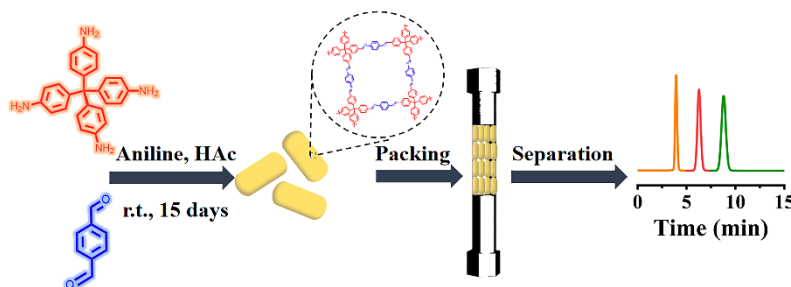


Fig. 1 Schematic representation of the synthesis of the single-crystal 3D COFs packed column for HPLC separation.

参考文献:

1. Z.C. Guo, Y. Chen, S.S. Wang, J.L. Pang, Z.L. Liu*, Dendritic mesoporous silica nanospheres: toward the ultimate minimum particle size for ultraefficient liquid chromatographic separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 22970-22977.
2. H.J. Xia, L. Wang, C.Y. Li, B.S. Tian, Q.F. Li, H. Zhao*, Q.B. Xia*, Synthesis of fully porous silica microspheres with high specific surface area for fast HPLC separation of intact proteins and digests of ovalbumin. *Microchimica Acta*, 2020, 187: 382.
3. H.U. Rehman, C.Y. Zhang, X.W. Liu, Y. Liu, J.W. Liu, C.W. Tang*, Q. Bai*. Synthesis of hierarchically porous zirconium-based metal-organic framework@ silica core-shell stationary phase through etching strategy for liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2023, 1709: 464377.
4. W.J. Zhao, J.X. Chu, F.W. Xie, Q.P. Duan, L.J. He, S.S. Zhang*. Preparation and evaluation of pillararene bonded silica gel stationary phases for high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1485: 44-51.
5. Y.X. Yang, G.R. Li, D. Ouyang, Z.W. Cai*, Z.A. Lin. Dual-activation interfacial polymerization based anionic covalent organic framework nanofiltration membrane for high-flux dye separation. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456: 141008.
6. X. Han, J.J. Huang, C. Yuan, Y. Liu, Y. Cui*. Chiral 3D covalent organic frameworks for high performance liquid chromatographic enantioseparation. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 892-895.

国家自然科学基金 (No.22274021) 和福建省自然科学基金 (No.2022J01535) 资助

炔基共价有机框架高选择性捕获水溶液和电子废物中的痕量金

李松涛, 董少锋, 张秋婷, 王书易, 钟燕辉, 林子俺*

福州大学化学学院, 食品安全与生物分析教育部重点实验室, 福建福州, 350108

*E-mail: zianlin@fzu.edu.cn

关键词: 共价有机框架, 捕获, 金, 水溶液, 电子废弃物

正文: 黄金作为战略性稀有金属之一, 因其独特的理化性质在众多工业领域具有不可替代性。吸附法因其简便高效的特性¹, 常被用作回收微量黄金的有效手段。共价有机聚合物与无机材料作为传统吸附剂, 在黄金吸附领域已得到广泛研究²。尽管取得一定进展, 传统吸附剂在吸附容量、动力学或选择性方面仍存在局限性³。因此, 开发高效且具有选择性的吸附剂以捕获痕量金仍是一项挑战。

本文在室温下合成了基于炔基的共价有机框架 (TAPB-BPTA COFs), 并将其首次用于选择性捕获黄金。TAPB-BPTA COFs 制备简单, 具有介孔均匀有序、比表面积大、炔位丰富、化学稳定性高等特点。在 TAPB-BPTA COFs 中引入炔基, 使其对金的吸附容量高达 2311.9 mg g^{-1} , 较无炔基的对照 COFs 提升 4 倍。据我们所知, TAPB-BPTA COFs 是迄今为止报道的最有效的捕获金的材料之一。此外, TAPB-BPTA COFs 对金的萃取率为 99.2%, 显著高于其他 12 种竞争离子的萃取率 (0.6 ~ 5.3%), 表明对金具有良好的选择性。此外, 经过 10 次循环后, TAPB-BPTA COFs 仍保持稳定, 对金的萃取率超过 99%, 表明其具有良好的再生能力。通过多种实验表征和密度泛函理论 (DFT) 计算表明, 战略性地引入高密度亚胺键和炔基位点对显著提高金的吸附容量至关重要。基于以上的优点, 我们进行了实际样的实验。TAPB-BPTA COFs 对复杂水溶液 (包括湖水、河水、电子厂废水) 和 AMD CPU 渗滤液中的痕量金表现出优异的选择性。虽然 AMD CPU 浸出液中镍和铜的浓度远高于金, 但相应的 TAPB-BPTA COFs 对金的选择性分别比镍和铜高约 15000 倍和 1000 倍。这项工作不仅扩展了 COFs 在分离科学中的应用, 而且为从复杂样品中捕获痕量金提供了一种有前途的策略。

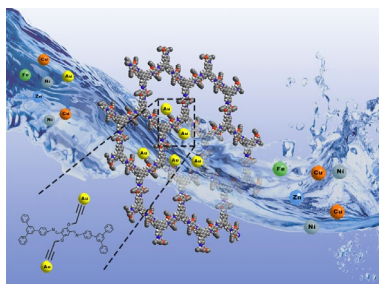


Fig. 1 An alkyne-based in TAPB-BPTA COFs was utilized to selectively adsorb gold.

参考文献:

1. X. Yan, Y.X. Yang, G.R. Li, J.H. Zhang, Y. He, R. Wang, Z.A. Lin* and Z.W. Cai. Thiophene-based covalent organic frameworks for highly efficient iodine capture. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34: 107201.
2. J. Li, J.W. Zhang, Y.Z. Du, X.X. Liu, R.H. Liu and Y.Z. Yang*. Efficient extraction of Au(III) by a piperidine-based ionic liquid and exploration of the mechanism driving force. *Separation and Purification Technology*, 2024, 345: 127353.
3. 李松涛, 董少锋, 林月琳, 孙颖, 林子俺*. 共价有机框架材料在金属分离富集中的应用. *分析测试学报*, 2025, 44(01): 51-60.

国家自然科学基金 (22274021, 22404023, 22574025) 资助

花椒麻味物质含量分析新方法研究

史文娟，吕春梅，常香蕾，王伟峰*，杨军丽*
中国科学院兰州化学物理研究所，兰州，730000
*E-mail: wangwf@licp.cas.cn, yangjl@licp.cas.cn

关键词：花椒，麻味物质，铵离子

花椒 (*Zanthoxylum bungeanum* Maxim.) 属于芸香科 (Rutaceae) 花椒属 (*Zanthoxylum* L.) 植物，在烹饪和传统医药领域中应用广泛。其辛麻风味突出，被誉为“八大调味品之一”、“十三香之首”，深受消费者喜爱。研究发现，花椒中的链状多不饱和脂肪酸酰胺类成分是赋予其辛麻风味的关键化合物，这类能引起人体辛麻感觉的酰胺类物质统称为麻味物质，也称为麻味素，主要以山椒素类物质 (sanshools) 为主要代表。然而，由于麻味物质的化学性质极其不稳定、其含量分析面临较大挑战。本研究提出一种基于酰胺态氮消解转化为铵态氮，并利用沸石咪唑骨架-8 (ZIF-8) 与邻苯二甲醛 (OPA) 构建的双模式传感体系 (OPA@ZIF-8)，实现花椒中酰胺类物质含量的分析。首先通过三元相图巧妙优化设计了 OPA@ZIF-8 的材料配比，以获得最佳响应性能。受益于 ZIF-8 的限域效应，OPA 可与铵离子高效反应：低浓度的铵会引发显著的荧光响应，LOD 低至 0.054 μM ，高浓度铵则导致溶液由无色变为蓝色，产生明显的比色信号。采用 95% 乙醇提取花椒中的酰胺类物质，经消解将酰胺态氮转化为铵态氮后，加入 OPA@ZIF-8 传感体系中进行测定。荧光强度变化结果表明，1 号和 2 号花椒样品中酰胺类物质含量分别为 9.656 mg/g，8.195 mg/g。本研究通过消解转化与双模式传感策略，建立了一种新颖的花椒酰胺类物质含量分析方法，为花椒品质评价与产品开发提供了技术支持。

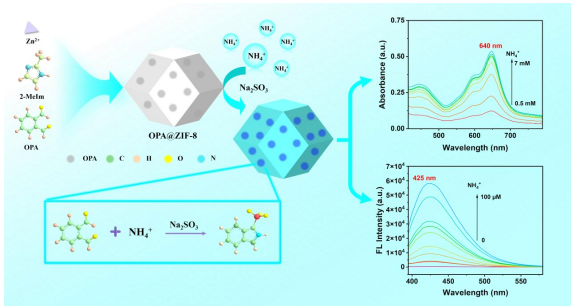


图 1 OPA@ZIF-8 传感器检测 NH₄⁺ 的示意图。

参考文献：
1. W.J. Shi, T. Chai, C.M. Lv, X.R. Wang, X.R. Zhang, Y. Qiang, W.F. Wang*, J.L. Yang*. Research progress on the main flavor components and detection methods of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. Journal of Food Composition and Analysis, 2025, 144: 107658.
2. Q.N. Ye, C.B. Wang, T. Chai, J. Wang, X.H. Meng, X.F. Shi*, J.L. Yang*. Alkylamides from *Zanthoxylum armatum* DC. and their neuroprotective activity. Phytochemistry, 2023, 211: 113704.

国家科技创新2030重大计划（2023ZD0505300）、国家重点研发计划（2024YFC3505603）、中国科学院“西部之光”计划、甘肃省药品监督管理局-中药材及饮片质量控制重点实验室课题（2024GSMPA-KL03）资助

杯^[4]芳烃多孔有机聚合物的构建与分离分析研究

康晶燕¹, 师彦平^{2*}

¹ 太原科技大学化学与工程技术学院, 山西太原, 030500

² 中国科学院兰州化学物理研究所 中国科学院西北特色植物资源化学重点实验室, 甘肃兰州, 730000

*E-mail: shiyp@licp.cas.cn

关键词: 杯^[4]芳烃多孔有机聚合物, 固相萃取, 内分泌干扰物, 食品分析

内分泌干扰物质是一类异质性的外源性物质, 其能够通过模仿或抵消天然激素并干扰其代谢途径而影响内分泌系统的正常功能, 从而导致生殖发育障碍甚至致畸性癌症, 因而对内分泌干扰物质的监测和检测已引起了公众的广泛关注。迄今为止, 研究人员致力于开发不同的灵敏分析方法。然而, 由于食品中内分泌干扰物的浓度较低、化学结构的相似性以及食品样本的复杂基质, 直接确定内分泌干扰物质仍充满挑战。

固相技术技术 (SPE) 作为化学分离和纯化的一个强有力工具, 在食品安全分析领域发挥着重要作用。开发萃取能力强、选择性好的固相萃取材料是固相萃取技术的核心步骤。多孔有机聚合物 (POPs) 是由有机结构单元通过共价键连接而形成的具有微孔或介孔结构的新型材料, 具有高表面积和高强度并在固相萃取领域有广泛地应用。本工作以功能化杯^[4]芳烃为构建单元, 四丁基 (4-乙烯基苯基) 甲烷 (TEPM) 为连接单元发展一种具有疏水性腔面的三维杯^[4]芳烃多孔有机聚合物 (TEPM-Cal^[4]POP)。通过引入了富电子的腔体, TEPM-Cal^[4]POP 对内分泌干扰物 (二乙基己烯雌酚、雌酮、诺孕酯和醋酸诺孕酮) 表现出优异的萃取能力。借助吸附热力学、吸附动力学及理论计算进一步探究了其萃取机制。并结合高效液相色谱 (HPLC-UV) 建立复杂食品基质中内分泌干扰物的高效、高灵敏分析方法。实验结果表明, 所建立的分析方法适用于牛奶、猪肉和海鱼等复杂食品样品中内分泌干扰物的灵敏检测。

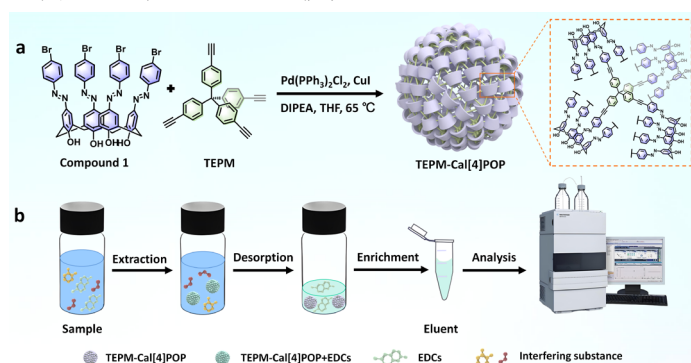


Fig. 1 TEPM-Cal^[4]POP 合成路线及其对内分泌干扰物的固相萃取及分析流程示意图

参考文献:

1. C.H. Wang, B. Zhao, Q.Q. Wang, S.H. Zhang, Q.H. Wu, X.D. Shi*, Green construction of magnetic azo porous organic polymer for highly efficient enrichment and detection of phenolic endocrine disruptors. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 465, 133050.
2. J.Y. Kang, X.B. Zhao, J.Q. Huang, W. Ha, Y.P. Shi*, Construction of hydrophobic cavity surface of calix[4]arene for efficient extraction of endocrine disrupting chemicals in food. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 518, 164858.

国家自然科学基金 (Nos. 22404168和22374160) 和甘肃省自然科学基金 (Nos. 24JRRA054) 资助

基于 UHPLC-TOF-MS 的复方薤白胶囊质量标志物预测分析

刘月恒

浙江省中医院

目的：通过成分分析结合网络药理学及分子对接研究，探讨并预测复方薤白胶囊的质量标志物（Q-marker），建立 15 批复方薤白胶囊 HPLC 指纹图谱，并建立主要成分含量测定方法。方法：采用 UHPLC-TOF-MS 对复方薤白胶囊甲醇提取物进行定性分析，根据定性分析结果，利用网络药理学结合分子对接，筛选复方薤白胶囊 Q-marker。通过 HPLC 建立 15 批复方薤白胶囊的指纹图谱，并建立其中主要成分含量测定方法。结果：通过成分鉴定得到了 63 个 Q-marker 候选成分，进行网络药理学分析。化合物-疾病共有靶点 756 个，PPI 网络分析筛选出核心靶点 145 个。GO 和 KEGG 分析发现，复方薤白胶囊可能通过调控 PI3K/Akt、MAPK 及 JAK/STAT 等信号通路发挥抗慢性阻塞性肺疾病（COPD, chronic obstructive pulmonary disease）作用。结合分子对接结果，预测 14 个成分可能是复方薤白胶囊中的 Q-marker。利用 HPLC 建立了 15 批复方薤白胶囊的指纹图谱，共标定 13 个共有峰，并建立 7 种主要成分的含量测定方法。结论：通过成分分析、网络药理学分析及指纹图谱预测了 7 种成分可能是复方薤白胶囊的 Q-marker，证明复方薤白胶囊可以通过多靶点、多通路、多作用机制治疗慢性阻塞性肺疾病，为完善建立复方薤白胶囊质量控制标准及质量标志物进一步研究探索提供参考。

分析氮(N₂)^[1]区分正常人与患癌人

潘 旭* 牛育琮

中国科学院西北生态环境资源研究院油气资源研究中心（兰州市东岗西路 382 号； 730000）

关键词：色谱-质谱-质量数-丰度浓度-丰度比值法；正常人呼气；患癌人呼气；氮(N₂)。

氮(N₂)作为大气主要成分，其组成主要包含质量数为 14、15、16、28、29、30 的原子分子。在人体生理代谢过程中，呼吸气体中的氮(N₂)会因机体状态的不同而呈现出独特的质量数原子分子分布特征。本研究基于这一特性，采用色谱-质谱-质量数-丰度浓度-丰度比值法，对正常人与患癌人的呼吸气中氮(N₂)的质量数原子分子进行系统分析与比对。通过精确测定不同质量数原子分子的分布情况及各自的丰度，将获得的数据进行数字化处理，进而挖掘正常人与患癌人在氮(N₂)的质量数原子分子组成上的差异。

核心创新利用氮气固有的多种质量数原子分子组成作为信息载体。高精度质谱分析和数字比率分析能够揭示与生理状态相关的原子分子层面差异，从而能够基于呼出的氮气特征进行无创的癌症筛查或风险评估。这种方法侧重于内在的质量数变化，而不依赖于外部标志物。

研究表明，这种差异具有显著的特征性，能够为区分正常人与患癌人提供可靠的依据。该方法通过对呼吸气中氮(N₂)的精细化分析，实现了对人体健康状态的数字化区分，为癌症的早期筛查与诊断提供了一种新的思路和潜在的检测手段，具有重要的临床应用价值和研究意义。



参考文献：

- 1.潘旭. 一次进样分析氮气中碳、硫化物和质量数丰度值与比值.第 20 届全国色谱学术报告会及仪器展览会论文集, 2015.O-094.
2. Panxu.The The abundance value and ratio of carbon, sulfide and mass number in nitrogen were analyzed by one sample injection. Proceedings of the 20th National Conference on Chromatography and Instrument Exhibition, 2015.O-094.

感谢甘肃省肿瘤医院梅澍教授在样本采集工作中的帮助与指导。

硅钼酸修饰的金属有机骨架去除高丰度蛋白质及在类风湿性关节炎
炎血清生物标志物研究中的应用

王颖¹, 孙世威¹, 郑子玉¹, 陈晴^{1,*}
1 沈阳医学院, 沈阳市于洪区黄河北大街 146 号, 110034
*Email: chenqing.0906@163.com

关键词: 类风湿性关节炎; 多金属氧酸盐; 金属有机骨架; 高丰度蛋白; 蛋白质组学; 生物标志物

高丰度蛋白 (HAPs) 占血清总蛋白 90%以上, 去除这些蛋白能显著提升低丰度蛋白的检测效果, 助力疾病机制研究与诊断生物标志物发现。类风湿性关节炎 (RA) 现有诊断标志物的敏感性与准确性不足。本研究整合高丰度蛋白去除技术与蛋白质组学分析, 通过清除血清中的白蛋白 (HSA)、转铁蛋白 (Trf) 和免疫球蛋白 G (IgG), 实现健康人与 RA 患者的血清比较分析以发现新型生物标志物。

研究团队通过氢键作用将硅钼酸 (SiMo₁₂O₄₀) 固载于 UiO-66 上, 成功合成新型多金属氧酸盐基金属有机框架复合材料 SiMo₁₂O₄₀@UiO-66。该富氧材料通过静电作用选择性吸附带正电荷的赖氨酸和精氨酸残基, 从而有效捕获 HSA、Trf 和 IgG。在优化条件 (pH 5.0、700 mmol·L⁻¹ NaCl、BR 缓冲体系) 下, 1.0 mg 吸附剂对 1.0 mL 浓度为 100 μg·mL⁻¹ 的蛋白溶液去除效率分别达到 95.8% (HSA)、93.5% (Trf) 和 75.0% (IgG)。吸附动力学和等温线分别符合准一级模型和 Langmuir 模型。

通过 LC-MS/MS 蛋白质组学分析发现, 健康人血清经高丰度蛋白去除后, 可鉴定蛋白从 203 种增至 214 种, 新检出 46 种低丰度蛋白。RA 患者与健康人血清比较分析揭示 154 个差异表达蛋白, 经生物信息学筛选最终确定 GAPDH、TPI1、PFN1、HSP90AA1 及 CALM1 这五个潜在 RA 生物标志物——其中 CALM1 系首次在 RA 研究中报道, 预示其诊断潜力。本研究通过培养人滑膜细胞 MH7A 并经 LPS 建立炎症模型, 进一步进行 PCR 实验, 结果显示造模组较对照组的 CALM1 显著升高 (P<0.05), 验证了 CALM1 为 RA 潜在生物标志物。

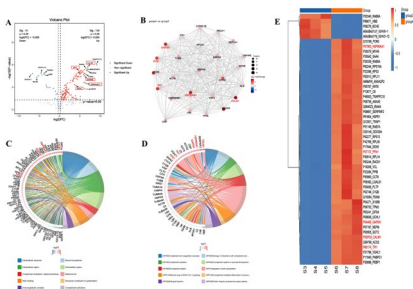


Fig. 1 Analysis of proteomic differences in serum between healthy individuals and patients with rheumatoid arthritis: Differential protein volcano plot (A). Protein interaction network diagram (B). GO enrichment analysis and network diagram (C). WikiPathways enrichment analysis and network diagram (D). Cluster heatmap of the top 50 contents (E).

参考文献:

1. Q. Chen, M.-M. Wang, X. Hu, X.-W. Chen, J.-H. Wang, Xu-Wei Chen*. An Octamolybdate-Metal Organic Framework Hybrid for the Efficient Adsorption of Histidine-Rich Proteins. *J. Mater. Chem. B* 2016, 4 (42): 6812–6819
2. L. Jin, M. Dai, C. Li, J. Wang, B. Wu*. Risk Factors for Primary Sjögren's Syndrome: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Clin Rheumatol* 2023, 42 (2): 327–338
3. M. A. Hasan, M. A. Alismail, D. R. Bokhari, R. F. Alghamdi, Z. E. Alhalal, S. G. Alqatari, M. D. Al Shubbar*. Pleuropulmonary Involvement in Patients with Systemic Lupus Erythematosus as Detected by High-Resolution CT Scans: Clinical and Immunological Association. *Medicina (Mex.)* 2025, 61 (2): 181

作者感谢以下机构的资助：国家自然科学基金项目（批准号：21804093）、辽宁省科技厅重点研发项目（批准号：2025 JH 2/ 102800051），辽宁省科学技术厅未来产业前沿技术项目（批准号：2025080219-JH2/1013），辽宁省科学技术厅项目（批准号：2024-MS-226），辽宁省教育厅自主研发项目（批准号：JYTMS 20231407），沈阳市中青年科技创新人才项目（批准号：RC 230168），辽宁省人类民族特异性与危重病表型组学重点实验室（批准号：[2022]59）。

基于 C₁₀-烷基修饰的环三藜芦烃用作气相色谱固定相的研究

杨心宇^{1,2}, 李明霖^{1,2}, 蔡志强², Quinto Maurizio³, 孙涛^{1,*}, 张书胜^{4,*}

¹ 洛阳师范学院, 洛阳, 471934

² 沈阳工业大学, 辽阳, 111003

³ 福贾大学, 福贾 (意大利), I-71122

⁴ 郑州大学, 郑州, 450001

*E-mail: suntao2226@163.com; zsszz@126.com

关键词: 气相色谱, 固定相, 环三藜芦烃, 纳米级分离通道

环三藜芦烃 (CTV) 是一类碗状大环化合物, 具有独特的 C₃ 对称结构和刚性的富电子空腔, 能够识别中性客体分子、带电离子等, 在超分子化学、配位化学和材料科学等领域具有潜在的应用价值, 受到人们越来越多的重视。我们合成和表征了 C₁₀ 烷基链修饰的 CTV (CTV-C₁₀), 并将其首次用作气相色谱固定相的研究。静态法涂渍的 CTV-C₁₀ 色谱柱是中等极性, 柱效为 3446 板/米。我们通过多种不同类型的芳香位置异构体作为分析物来考察 CTV-C₁₀ 色谱柱的分离性能。研究结果表明 CTV-C₁₀ 色谱柱能够基线分离二溴苯、二氯苯、氯硝基苯、甲基苯甲醛和溴苯甲醛异构体, 其分离性能优于未衍生化的 CTV 色谱柱和常用的商品化色谱柱 (HP-5、HP-35)。此外, CTV-C₁₀ 色谱柱具有良好的重复性, 日内、日间和柱间的 RSD% 值分别小于 0.02%、0.09% 和 4.96%。本工作证明了环三藜芦烃色谱固定相在分离科学领域具有良好的应用前景。

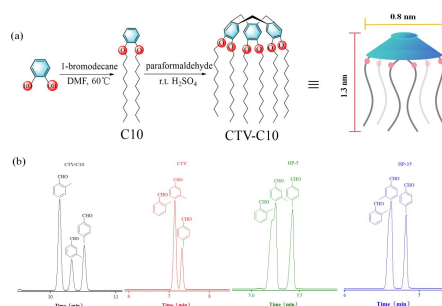


Fig. 1 Synthesis path of CTV-C₁₀ (a) and separations of methylbenzaldehyde isomer on the CTV-C₁₀ column compared with the CTV, HP-5 and HP-35 columns (b).

参考文献:

1. Hardie, M. J. Recent advances in the chemistry of cyclotrimeratrylene. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39: 516-527.
2. Q. Lv, Q. Zhang, M.L. Qi, H. Bai, Q. Ma, X.S. Meng, R.N. Fu, Cyclotrimeratrylene as a new-type stationary phase for gas chromatographic separations of halogenated compounds and isomers. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1404: 89-94.

河南省国际科技合作项目 (No. 242102521009), 河南省高端外国专家引进计划 (No. HNGD2025035) 资助

基于侧向层析距离直读测定唾液中葡萄糖浓度的方法研究

郭昱昊¹, 邵群飞¹, 李冰¹, 张文镓¹, 王轩堂¹, 高明霞¹, 张祥民^{1*}

¹ 复旦大学化学系, 上海, 200438

*E-mail: xmzhang@fudan.edu.cn

关键词: 唾液, 葡萄糖, 水凝胶, 距离直读, 侧向层析测定

糖尿病作为全球性的公共卫生流行病, 目前针对糖尿病疾病标志物之一葡萄糖 (Glu) 的传统侧向层析测定 (LFA) 仅能提供定性或半定量结果, 对于定量结果通常需要特殊设备才能获得。在此, 我们提出了一种基于酶催化水凝胶渗透率变化, 无需特殊设备通过肉眼直读吸水纸上液体迁移距离从而实现对 Glu 定量的检测方法。开发的 LFA 方法通过在硝化纤维素 (NC) 膜上依次负载葡萄糖氧化酶 (GOx)、辣过氧化物酶 (HRP) 和海藻酸盐-酪胺偶联物 (Alg-Tyr) 水凝胶单体, 构建了用于对 Glu 定量检测的距离直读式检测平台。在检测过程中, Glu 在 GOx 催化下产生过氧化氢 (H₂O₂)、H₂O₂ 进一步在 HRP 的催化下产生活性氧 (O⁺), 促使 Alg-Tyr 发生自主交联, 从而改变渗透率, 影响液体在 LFA 吸水纸上的迁移速率及最终迁移距离不同, 实现对 Glu 的定量检测。本研究对唾液前处理方法, GOx、HRP、Alg-Tyr 的浓度、吸水纸表面活性化处理等关键参数分别进行了优化。在最佳条件下, 该方法可在 10 分钟内实现对标准品和真实人类唾液样本 Glu 的定量检测, 标准品和加标样品的检测结果均呈现出良好的线性关系, 线性相关系数分别为 $R_{\text{标准品}}^2 = 0.9950$, $R_{\text{加标样品}}^2 = 0.9935$ 。结果表明, 我们开发的 LFA 方法对于 Glu 定量检测不仅具有简单、高效、即时、低成本和定量准确等优点并且由于酶的可替代性以及酶催化水凝胶渗透率可调的特性, 该方法还有望拓展为一种通用的高效生物分子检测平台, 适用于其他目标分子的定量分析。

参考文献:

1. J. Liu, M.R. Li, Q.H. Man*, L.H. Huang, Jiayi Wang*, M.X. Gao, and X.M. Zhang*. Naked-Eye Readout Distance Quantitative Lateral Flow Assay Based on the Permeability Changes of Enzyme-Catalyzed Hydrogelation. Anal. Chem. 2023, 95: 8011-8019.

感谢国家自然科学基金 (22274027) 的资助。

一种简单快速的阿尔兹海默症早期诊断方法

张甜甜¹, 高明霞¹, 张祥民^{1*}

¹ 复旦大学化学系, 上海, 200438

*E-mail: xmzhang@fudan.edu.cn

关键词: 阿尔兹海默症, tau 蛋白, 高灵敏检测

在过去几十年里, 免疫分析的发展主要集中在提高检测的灵敏度、特异性和可重复性等方面。传统的 ELISA 可以检测 pM 浓度的分析物, 开发更灵敏的免疫分析方法对于疾病早期预防、发现新的潜在生物标志物至关重要。得益于检测方法、仪器技术、检测器灵敏度和数据处理能力的提升, 高灵敏度检测已经达到单分子水平。以 Simoa 为代表的数字免疫分析 (digital immunoassay) 技术是一种以直接或间接以免疫复合体分子个数为定量方式的免疫分析技术^[1]。

Tau 蛋白是阿尔兹海默病 (AD) 的核心生物标志物之一, AD 的早期诊断对延缓 AD 的发生和进展、提高生活质量起着至关重要的作用, 但 tau 蛋白极低的血液浓度, 使得难以应用传统方法对其进行检测。数字免疫分析具有灵敏度高的优点, 但以微孔^[2]或者微流控^[3]来对微粒进行分散的方法较为复杂且价格高昂。在此, 我们提出了一种简单快速的检测方法, 将表面标记有捕获抗体的磁珠和标记有检测抗体的量子点与 tau 蛋白进行双抗夹心, 仅需通过简单的混合、洗涤步骤, 即可在显微镜下对单颗粒分散的磁球-量子点复合物进行直接成像, 实现对 tau 蛋白的定量分析。该方法在 tau 蛋白低浓度下可通过计量免疫复合体分子个数进行定量, 在 tau 蛋白高浓度时可通过模拟强度定量, 从而实现了在 1-10000 pg/mL 五个数量级之间的准确定量。我们开发的方法具备简单、快速、成本低和定量准确的优点, 在 AD 早期诊断方面具有巨大潜力。同时也可以简单地替换所使用的抗体对, 使其作为一种高效的通用方法来检测其他目标生物分子。

参考文献:

1. D. M. Rissin, C. W. Kan, T. G. Campbell, S. C. Howes, D. R. Fournier, L. Song, T. Piech, P. P. Patel, L. Chang, A. J. Rivnak, E. P. Ferrell, J. D. Randall, G. K. Provuncher, D. R. Walt & D. C. Duffy. Single-molecule enzyme-linked immunosorbent assay detects serum proteins at subfemtomolar concentrations [J]. *Nature Biotechnology*, 2010, 28(6): 595-599
2. P-R. Elena, D. Decrop, K. Ven, L. Tripodi, K. Leirs, J. Rosseels, M. V. D. Wouwer, N. Geukens, A. D. Vos, E. Vanmechelen, J. Winderickx, J. Lammertyn, and D. Spasic. Digital ELISA for the quantification of attomolar concentrations of Alzheimer's disease biomarker protein Tau in biological samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1015, 74-81
3. C. Limor, N. Cui, Y. Cai, P. M. Garden, X. Li, D. A. Weitz, and D. R. Walt. Single Molecule Protein Detection with Attomolar Sensitivity Using Droplet Digital Enzyme-Linked Immunosorbent Assay [J]. *Acs Nano*, 2020, 14(8): 9491-9501

感谢国家自然科学基金 (22274027) 的资助。

高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱技术在印染废水 污染物筛查中的应用

孙慧婧^{1*}, 张蓓蓓¹, 陈慧敏²

¹ 国家环境保护地表水环境有机污染物监测分析重点实验室, 江苏省环境监测中心, 南京 210019

² 上海爱博才思分析仪器贸易有限公司, 上海 200335

*E-mail: sunhj@jshb.gov.cn

关键词: 高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱, 印染废水, 高分辨质谱数据库

印染行业是工业废水的重要来源之一, 其废水组成复杂, 含有大量的有机污染物。这些污染物化学结构比较稳定, 且以含苯环的芳香族化合物为主, 具有毒性高、难降解等特点, 易对生态环境造成长期潜在危害。为掌握印染废水中污染物的种类和特征, 建立了基于高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱技术对印染行业废水中污染物进行非靶向筛查。

采用高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱仪 (LC-QTOF-MS) 进行分析, 用 C18 色谱柱梯度洗脱分离, 构建了一个包含 90 种印染相关化合物的高分辨质谱数据库。数据库中收录了各化合物的一级精确质量数、同位素丰度分布、二级碎片信息及保留时间等关键参数, 涵盖 56 种致敏性或致癌性染料、7 种邻苯二甲酸酯类化合物、6 种紫外线吸收剂、17 种全氟化合物以及 4 种其他类型化学残留物。结合自建数据库以及 Chemspider、Massbank 等公开数据库对某园区印染废水进行非靶向筛查, 共识别出 45 种印染废水特征污染物, 其中 1 级置信度化合物 8 种 (UV-326、UV-329、全氟丁酸、全氟戊酸、全氟辛酸、全氟丁烷磺酸、2-萘胺和喹啉)、2 级置信度化合物 21 种、3 级置信度化合物 8 种、4 级置信度化合物 8 种。

本研究通过构建高分辨质谱数据库并结合公共数据资源, 实现在缺乏标准品的情况下对印染废水中污染物进行快速筛查, 为印染废水中有机污染物的识别与监管提供了有效的技术手段, 并为后续污染源解析及生态风险评估奠定了基础。

参考文献:

1. 刘玲玲*. 印染废水处理技术研究. 化纤与纺织技术, 2021, 50(3): 15
2. 季学海*, 曹石淼, 谭玉静. 纺织品中喹啉含量的气相色谱-质谱法测定. 印染, 2021, 47(7): 79-83.
3. 章耀鹏, 沈忱思, 徐晨辉, 李方*. 纺织工业典型污染治理技术回顾. 纺织学报, 2021, 42(8): 24-33
4. 王宗舞, 方瑞娜. 含PVA印染退浆废水处理与资源化回收技术进展. 资源节约与环保, 2013, (7): 159

江苏省生态环境监测科研基金项目(24B01); 国家自然科学基金面上项目 (22376098) 资助

基于微流控技术制备大孔径高载量琼脂糖微球及血清中抗体的纯化

常光磊^a 杨淼淼^a 李雯垚^a 王新玲^a 张丽果^a

^a 河南省医药科学研究院, 郑州大学, 大学路 40 号, 郑州, 450052, 中国

关键词: 微流控, 琼脂糖微球, 环氧化, 抗体纯化

由于层析介质的性能影响纯化的效果, 本研究基于 T 型微流控液滴生成系统, 通过高温调控 4% 琼脂糖溶液的粘度至 70 mPa·s, 制备大孔径高载量的琼脂糖微球。光学显微镜下自制琼脂糖微球具有良好的球形结构, 平均粒径为 82.81 μm, CV 值为 0.0576。随后, 自制琼脂糖微球通过环氧氯丙烷交联活化, 提高了稳定性和机械强度。对交联活化后的琼脂糖微球进行 ProteinA 接枝, 赋予了微球对 IgG 的特异性吸附能力。接枝 ProteinA 的自制琼脂糖微球对 IgG 的吸附量为 87 mg/g。在复杂的血清环境中, 接枝 ProteinA 的琼脂糖微球依然保持了良好的 IgG 吸附能力和选择性, 证明了其在实际应用中的潜力。本研究展示了微流控技术在生物分离介质的设计与制备方面的巨大潜力。通过精确控制微球的粒径和孔径, 可以显著提高纯化效率和选择性, 为生物制品的高效纯化提供了新的解决方案。

内源性甲醛质谱成像分析研究

赵晓博，李晋燕，哈伟，师彦平*
中国科学院兰州化学物理研究所，兰州，730000
*E-mail: shiyp@licp.cas.cn

关键词：内源性甲醛，质谱成像，质谱探针，肿瘤

内源性甲醛是一种新型生物信号分子，具有极强的生物活性，广泛参与体内叶酸循环、DNA 甲基化和基因表达调控等多种生理过程。过量的内源性甲醛是造成组织癌变、癌痛、癌症恶化和迁移的关键因素。基质辅助激光解吸电离质谱成像（MALDI-MSI）具有高灵敏度、高空间分辨率的分析性能，在生物医药领域获得广泛应用。将 MALDI-MSI 用于内源性甲醛等生物信号分子的原位检测，可获得其在活体组织的精准时空分布，为疾病的早期诊断与治疗提供重要信息。然而，MALDI-MSI 在低分子量范围内 ($m/z < 100$) 会产生大量的碎片离子，严重干扰小分子物质的测定。

本工作选用含有季胺中心、质谱响应信号高的季铵盐类分子为质谱标签，构建了内源性甲醛选择性响应质谱探针，用于内源性甲醛信号的转换和放大。首先，研究了质谱标签在 MALDI-MSI 中的质谱信号与强度，考察并优化了基质、MALDI-MSI 条件、产物碎裂产生特征离子的效率以及特征离子等指标。随后，将质谱标签用于荷瘤小鼠，给药 3 小时后解剖得到小鼠肿瘤、心、肝、胰腺、肾和肺等组织进行 MALDI-MSI 研究。如图 1 所示，从小鼠的肿瘤组织切片中观察到质谱标签 ($m/z = 384.20$) 的特征质谱信号，而在小鼠的心、肝、胰腺、肾和肺等主要器官中并未能检测到质谱标签分布，说明所制备的质谱探针对小鼠肿瘤组织的内源性甲醛具有优异的响应性能，可以实现内源性甲醛原位、高效的时空检测分析。总之，本工作通过发展内源性甲醛选择性响应质谱探针，利用 MALDI-MSI 技术，实现内源性小分子信号物质在动物组织中的原位检测，为肿瘤等恶性疾病的早期诊断与治疗提供重要信息。

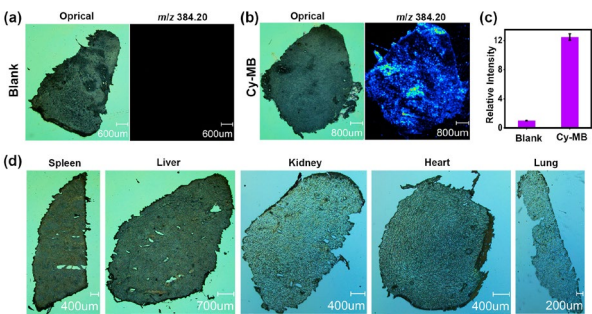


Fig. 1 小鼠组织中内源性甲醛的质谱成像图

参考文献：
1. J. Y Li, J.Y. Kang, X. B Zhao*, Y. P. Shi*, Dyes and Pigments, 2025, 32, 112457
2. J. Y Li, P. Jin, X. B Zhao*, Y. P. Shi*, Talanta, 2026, 297, 128632

感谢国家自然科学基金项目（Nos. 22004127和22174153）资助

基于金属亲和导向 CD44 印迹聚合物夹心电化学传感器构建

夏平¹, 陈诚¹, 付世伟¹, 郑鲁川¹, 单连海^{1,*}, 封顺^{1*}

¹西南交通大学生命科学与工程学院, 成都, 610031

*E-mail: fengshunxd@hotmail.com, mas3330@swjtu.edu.cn

关键词: 分子印迹聚合物, 金属亲和导向, 电化学免疫传感器, CD44 检测

蛋白质类生物标志物的快速、灵敏检测技术在疾病早期诊断、预后评估及治疗方案制定中具有重要价值。然而, 传统电化学免疫传感器在检测多结构域蛋白质时面临显著挑战: 针对不同表位的高亲和力单克隆抗体对的制备难度大, 且存在检测周期长、成本高昂及伦理争议等问题。分子印迹聚合物 (MIPs) 作为"人工抗体"虽有望解决这一难题, 但传统 MIPs 存在印迹腔分布不均、识别位点取向随机等固有缺陷, 严重限制了其在生物标志物检测中的应用。基于此, 本研究创新性地将金属亲和导向表面印迹技术引入^[1,2], 以 CD44 (一种具有 N 端透明质酸结合域和 C 端胞质信号传导域的关键转移性跨膜糖蛋白) 为模型靶标, 利用过渡金属与 CD44 蛋白精细结构域的特异性配位作用实现定向结合, 从而建立多结构域蛋白质生物标志物的超灵敏检测新方法。研究通过构建一对功能互补、空间分辨的仿生抗体探针系统: 其中捕获探针 (Ab_1) 以 Au/COF 复合材料为基底, 通过多巴胺电聚合形成对 CD44 特定结构域的特异性印迹位点; 检测探针 (Ab_2 模拟) 则借助金属配位作用固定 CD44 后, 经硅烷包覆及模板去除形成精确印迹空腔。该创新策略通过精确调控双 MIP 探针的空间排列, 实现了 CD44 两个非重叠表位在捕获探针 (Ab_1) 与检测探针 (Ab_2 模拟) 之间的定向识别, 进而达成协同结构域识别效应。这一设计不仅有效克服了多结构域蛋白质的构象异质性难题, 更在复杂生物样本中实现了超灵敏检测, 为蛋白质生物标志物的检测提供了新的技术思路。

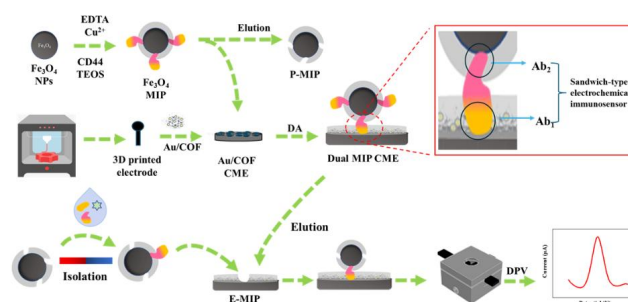


Fig. 1 Fabrication and sandwich assay workflow of the electrochemical immunosensor using dual-MIP probes integrated

参考文献:

1. H. Shi, X. Tian, J. Wu, Q. Chen, S. Yang, L. Shan, C. Zhang, Y. Wan, M. Y. Wu, S. Feng*. Fabricating Ultrathin Imprinting Layer for Fast Capture of Valsartan via a Metal Affinity-Oriented Surface Imprinting Method. *Analytical Chemistry*, 2024, 96: 9447–9452.
2. Y. Zhang, Y. Xie, H. Shi, Z. Wu, C. Zhang, S. Feng*. Facile Way to Prepare a Porous Molecular Imprinting Lock for Specifically Recognizing Oxytetracyclin Based on Coordination. *Analytical Chemistry*, 2021, 93: 4536–4541.

国家自然科学基金面上项目(22174117)、中央高校基本科研业务费(2682024ZTPY014)、西南交通大学学位与研究生教育教学改革项目(YJG5-2022-Z008)、西南交通大学个性化实验项目(GX202516025)资助

双手性 proteins@CMOFs 的制备及对手性药物的高效拆分

王楠¹, 马雪^{2*}, 于阿娟³, 赵文杰^{1*}, 张书胜³

¹河南工业大学化学化工学院, 郑州 450001

²河南工业大学粮食与物资储备学院, 郑州 450001

³郑州大学化学学院, 郑州 450001

*E-mail: maxue@haut.edu.cn; wjiezhang@126.com

关键词: 手性拆分, 分散固相萃取技术, 原位合成, MOF

手性药物是一类非常重要的手性化合物, 其外消旋体和分离分析领域的拆分一直是医学界的难题。分散固相萃取技术是将吸附剂直接分散到样品溶液中, 吸附完成后可通过离心将其与样品分离, 分析物用合适的溶剂洗脱, 也可将吸附剂清洗后循环使用^[1]。此技术可以避免吸附剂活化和加载样品等步骤, 大大缩短了样品前处理时间。因此, 结合固相萃取技术, 开发性能优异的手性拆分剂对于手性药物对映异构单体的分离和制备具有重大意义。本文报道一种基于手性 MOF 的蛋白改性材料的合成, 以 D-His 溶液与 2-甲基咪唑为前驱体, 随后将一定比例的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液滴入上述 MOF 前驱体溶液中, 通过原位合成策略一步合成手性 MOF D-His-ZIF-8, 并通过固定蛋白质技术将牛血清蛋白 (BSA) 与手性 MOF 合二为一^[2], 制备了具有协同手性识别作用的双手性复合功能材料 BSA/HSA@D-His-ZIF-8。

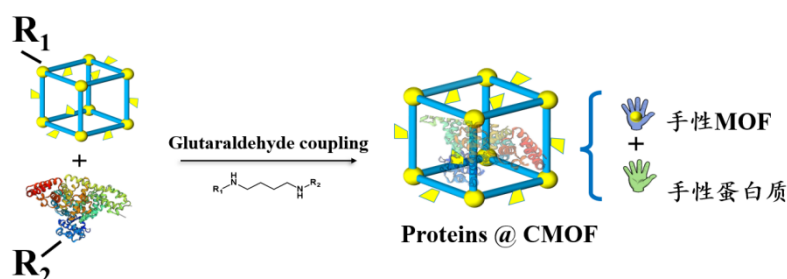


Fig. 1 Schematic diagram of chiral MOFs fixed BSA preparation of bichiral proteins@CMOFs

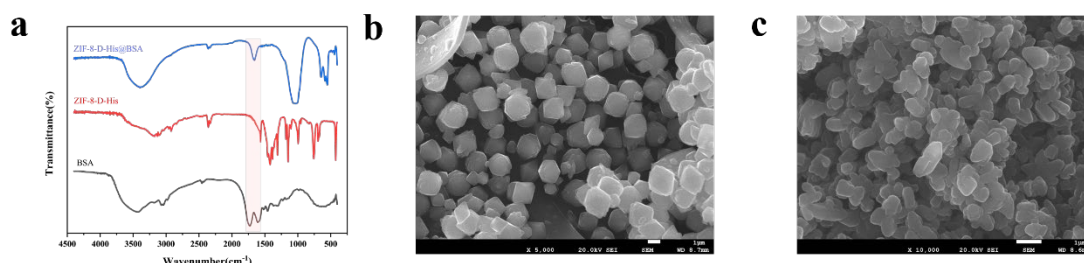


Fig. 2 a: Infrared spectra of the material compared b: The SEM of D-His-ZIF-8 c: The SEM of BSA @ D-His-ZIF-8

参考文献:

1. M Y Yang , X L Wu , X F Xi , P J Zhang , X L Yang , R H Lu , W F Zhou , S B Zhang , H X Gao* , J Y Li* .

Using β -cyclodextrin/attapulgate-immobilized ionic liquid as sorbent in dispersive solid-phase microextraction to detect the benzoylurea insecticide contents of honey and tea beverages Food Chemistry, 2016, 197: 1064-1072.

2. Frances M. Anastassacos, Z Zhao, Y Zeng, William M. Shih*. Glutaraldehyde Cross-Linking of Oligolysines Coating DNA Origami Greatly Reduces Susceptibility to Nuclease Degradation. Journal of the American Chemical Society, 2020,142, 3311-3315.

本研究为国家自然科学基金（22176050, 22574040）资助项目

基于电泳介质流速控制的 CZE 和 MEKC 新方法研究

钱鑫¹, 付琦峰^{2,*}, 黄一可^{3,*}, 夏之宁^{1,*}

¹ 重庆大学药学院, 重庆, 401331

² 西南医科大学药学院, 泸州, 646000

³ 重庆医科大学药学院, 重庆, 400000

*E-mail: znxia@cqu.edu.cn; fuqifeng1990@163.com; Yike_Huang@cqmu.edu.cn;

关键词: 毛细管电泳, 电渗流, 手性分离, 胶束电动毛细管色谱, 迁移时间窗口

毛细管电泳 (CE) 因其高效、快速等优势在分离分析中备受关注。作为分离分析追求的目标, 有效塔板数、分离度、色谱峰容量一直是永远的核心。CE 发展的历史也证明了这个道理, 一般也采取在高效色谱中的策略, 以增加色谱柱长、串并联色谱柱、减少进样区带长度、减小检测器体积、改进固定相传质等提升柱效。毛细管电泳由于驱动力电渗流 (EOF) 具有独特的优势, 却也制约了 CE 的柱效进一步提高。它决定着组分分离的时间窗口, 限制了峰容量; 组分间电泳迁移差异不大的情况下, 电泳时间不够充分, 有效分离柱长不够; EOF 易受 pH、离子强度、温度等因素影响, 导致迁移时间重现性差。我们通过 EOF 精准调控, 构建了几种创新策略 (在此讨论两种), 以强化 CZE 手性分离能力与基于强化 MEKC 对中性化合物的分类能力, 获得了比较理想的结果。

一、研制了基于纳流泵与阀切停流协同控制的纳流控毛细管电泳 (NFC-CE) 平台, 如图 1A 所示。采用涂层毛细管屏蔽 EOF, 结合纳流泵与切换阀系统, 在无 EOF 影响的“纯电泳”环境, 以 NFC-CCE 氨氯地平手性对映体的基线分离, 展示了优异的效果。

(图 1B)。二、通过精密测定 EOF 与胶束迁移速度并匹配纳流泵流速, 控制毛细管纳升级流体的胶束相或水相静止, 显著拓宽迁移时间窗口。两种相静止模式均可增强 MEKC 对中性组分的分离能力, 分别实现了对强疏水性多环芳烃与强亲水性多羟基苯酚的基线分离 (图 1C)。本策略配合 CE 中的系列方法, 为复杂体系高分辨分离提供了新的理解 and 对策, 将使 CE 技术具有更广适用性的应用前景。

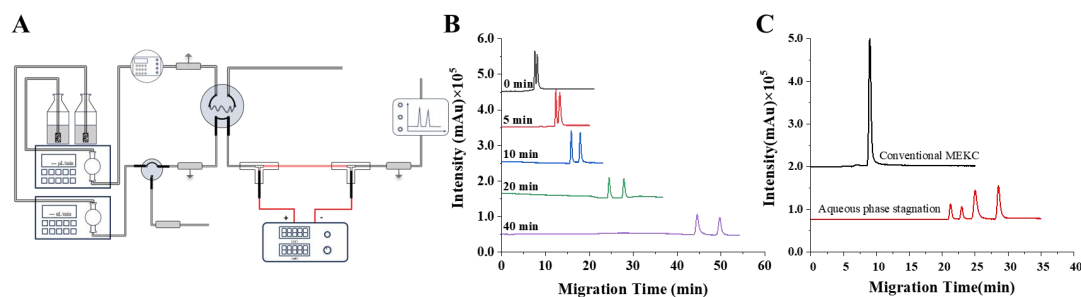


Fig. 1 (A) The diagram of the flow-controlled capillary electrophoresis platform. (B) Electrophoretogram of amlodipine enantiomers by Chiral CE. (C) Electrophoretogram of polyhydroxy phenols by MEKC.

参考文献:

1. X. Qian, L. Xia, B.A. Ji, Z.N. Xia*. Chiral Separation Enhancement in Capillary Electrophoresis by Electrophoretic Mobility Differences without Electroosmosis. *Analytical Chemistry*, 2025, 97 (20): 10691-10698

开管亲和毛细管电色谱药物筛选新方法研究

王敏^{1,2}, 夏之宁^{3,*}

¹ 西南医科大学附属医院药学部, 泸州, 646000

² 西南医科大学药学院, 泸州, 646000

³ 重庆大学药学院, 重庆, 401331

E-mail: MinWang0316@163.com

关键词: 亲和毛细管电泳; 生物大分子固定化; 金属有机骨架材料; 药物活性筛选

当前, 亲和毛细管电泳 (ACE) 方法在药物筛选研究中仍存在一些局限性, 如适用体系有限、生物大分子消耗量大且难以回收、以及其易受外部环境影响而失活变性等。为克服这些问题, 研究者发展了通过涂覆或键合方式将生物大分子固定于毛细管内壁的开管亲和毛细管电色谱 (OT-ACEC) 方法。然而, OT-ACEC 技术目前仍处于起步阶段, 现有方法普遍存在固定相稳定性差、使用寿命短以及柱内生物大分子负载量低等问题。受开管毛细管电色谱 (OT-CEC) 中采用高比表面积、多孔结构填料以增加吸附位点和柱容量的启发, 本研究首次提出将固载载体引入 OT-ACEC 策略。该引入有望显著提高生物大分子的固定化量和稳定性, 延长其与配体相互作用时间, 从而改善分离选择性。其中, 固载载体的选择直接影响配体识别能力与色谱分离效率, 是该方法成功实施的关键。

金属有机骨架材料 (MOFs) 作为一种多孔纳米材料, 具有高比表面积、可调孔径、结构多样等优势, 在生物大分子固载方面表现出良好潜力, 能够有效保持酶活性和稳定性, 并已在 OT-CEC 固定相中用于提升分离性能与柱容量。基于此, 本研究创新性地发展了基于 MOFs 固载生物大分子的 OT-ACEC 方法, 系统开展了新型生物分子固定化策略及其应用研究, 所取得的进展包括: 1) 构建了基于 MOFs 表面固载的 OT-ACEC 策略, 用于快速研究药物与蛋白质间的相互作用。通过引入聚多巴胺和 MOFs 材料将蛋白质固定于毛细管内表面, 不仅提高了固定化蛋白量, 还有效维持了其生物活性。该方法可实现化合物的快速筛选, 并具备初步评估未知药物活性的潜力。2) 建立了基于 MOFs 原位封装生物大分子的 OT-ACEC 药物筛选方法。采用仿生矿化法在 ZIF-8 中原位封装凝血酶, 制备得到 OT-ACEC 色谱柱。与物理吸附法相比, 该策略在提升生物大分子负载量、稳定性和重复使用性方面表现出明显优势。本研究通过发展新型固定化生物大分子的亲和毛细管电泳方法, 初步展示了其在药物筛选中的应用潜力, 为靶向药物分析与筛选方法的开发提供了新思路。

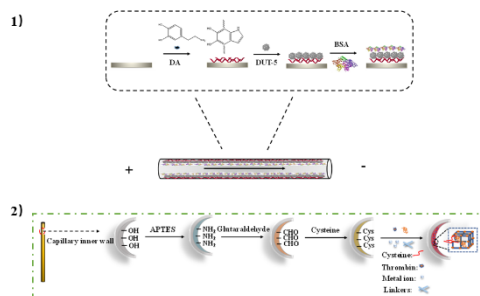


Fig.1 The graphical abstract of this work

参考文献:

1. Fangzhi Yu, Qiang Zhao, Dapeng Zhang, Zheng Yuan, Hailin Wang*, Anal Chem 2021, 93 (1), 295-310.
2. Min Wang, Yi Liu, Yao Liu, Zhining Xia*, Talanta 2022, 237, 122959.

气液微萃取结合 GC-MS 检测海带中多环芳烃：共萃取物干扰消除与方法优化

牟志国¹，赵十萱¹，王译旋¹，郭炎琳¹，金香子¹，李东浩¹，赵锦花^{1,2*}

¹延边大学理学院化学系，农产品质量与安全评价吉林省高校重点实验室，吉林 延吉，133002

²延边大学分析测试中心，吉林 延吉 133002

*E-mail:zhaojinhua@ybu.edu.cn (赵锦花)

关键词：气液微萃取，基质消除，气相色谱-质谱法，多环芳烃，海带

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类具有持久性和生物累积性的有机污染物，可通过水体沉积、食物链传递等途径进入海洋生物体并富集。PAHs 对人体健康有不良影响，包括致癌性和致突变性，长期暴露于 PAHs 会增加人类患癌症的风险^[1]。然而，样品中复杂的基质成分与目标化合物共萃取后往往会在后端质谱检测过程造成基质效应，从而影响气相色谱-质谱(GC-MS)的定性和定量分析^[2]。本研究通过联用超声辅助气液微萃取(UA-GLME)技术以及气相色谱-质谱(GC-MS)技术，建立了海带中 16 种 PAHs 的检测方法，并优化了样品前处理条件。首先对海带样品进行超声辅助提取后经过气液微萃取技术进行一步净化，如图 1(a)所示。在 GC-MS 检测端，采用 DB-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)分离，使用全扫描(SCAN)、选择离子监测(SIM)模式对提取物的全成分及多环芳烃化合物进行定性。在最优的条件下，PAHs 在 5.0~2000 ng/mL 范围内具有良好的线性关系，相关系数(R^2)均大于 0.999，仪器检出限(LOD)和方法检出限(MDL)分别为 0.001~0.01 μg/mL 和 0.004~0.04 mg/kg。16 种 PAHs 在高、中、低 3 个水平下的加标回收率为 62.32%~91.64%，RSD 为 2.94%~9.15%。通过 PAHs 的选择离子流图的比较(图 1 b)可发现，UA-GLME 方法显著优化了 PAHs 的峰形，有效提高了信噪比和定量分析的准确性，展现出对海带基质中复杂干扰物的显著抗干扰能力。另一方面，本方法显著减少了脂溶性和共萃取物的干扰，其中长链烷烃、脂肪酸及甾醇类等主要共萃取物的去除率大幅提升(图 1 c)。采用本方法对东海、渤海、黄海及南海海带样品进行分析测定，结果显示 16 种 PAHs 均有不同程度的检出。综上所述，该方法简化了复杂的样品前处理过程，并适用于海带中 PAHs 的定性、定量分析，为海洋环境污染和风险评价提供了可靠的技术支持。本方法可通过优化超声条件与溶剂体系，拓宽在其他复杂基质样品中的适用性，为环境监测与污染物溯源提供新策略^[3]。

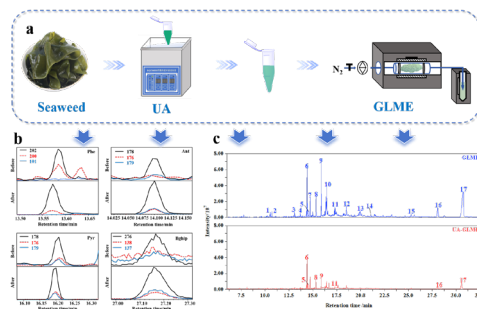


Fig. 1 (a): Flowchart of PAHs extraction from seaweed; (b): Chromatograms of PAHs before and after ultrasonic-assisted extraction; (c): Total ion chromatograms of seaweed samples after extraction by GLME and UA-GLME.

Peak identifications: 1. eicosane; 2. pentadecane; 3. heptatriacontane; 4. tetradecanoic acid; 5. neophytadiene; 6. 3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecenyl acetate; 7. 3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol; 8. hexadecanoic acid; 9. docosapentaenoic acid methyl ester; 10. linoleic acid; 11. arachidonic acid; 12. 2-monopalmitin; 13. (5Z,11Z,14Z,17Z)-eicosatetraenoic acid methyl ester; 14. 2,3-epoxysqualene; 15. stigmasterol acetate; 16. 5 β -pregn-11-ene-3,20-dione; 17. delta 5-avenasterol.

参考文献:

1. Eri T, Qi W, Takashi A, Yuichi M*. Human exposure to PAHs: Accurate determination of PAHs and XPAHs using a silicone passive sampler. *Journal of hazardous materials*, 2025, 494, 138618.
2. Jin X Z, Yeong K H, Liu Y N, Zhao J H, Piao X F, Jin D R, He M*, Yan X P, Zhou John L, Li D H*. (2022). One-step integrated sample pretreatment technique by gas-liquid microextraction (GLME) to determine multi-class pesticide residues in plant-derived foods. *Food Chemistry*, 2022, 367, 130774-130774.
3. 牟志国, 王译旋, 郭炎琳, 金香子, 李东浩, 赵锦花*. 超声辅助气液微萃取-气相色谱-质谱法测定海带中16种多环芳烃. *色谱*, 2025, 43(08): 950-958.

本研究得到国家自然科学基金项目（22206171，22466035）及吉林省科技发展计划项目（YDZJ202501ZYTS410）资助

微萃取柱进样结合便携式气相色谱-离子阱二级质谱

用于检测污水中合成大麻素及芬太尼

徐凯¹, 王李², 涂许煌¹, 杨道兵¹, 武阳¹, 张翩¹, 王淼琪¹, 余浩淼³, 邢钧^{2*}

¹ 武汉市公安司法鉴定中心禁毒分中心, 武汉, 430014;

² 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉, 430072;

³ 武汉赛沣瑞技术有限公司, 武汉, 430070

*E-mail: gc-ms@263.net

关键词: 微萃取柱进样, 便携式气相色谱-质谱, 毒品, 污水

污水是一种易于获取的检材, 通过检测其中所含的毒品, 可以获得相应区域在特定时段内毒品种类、消耗量及其变化趋势等重要信息, 为禁毒工作提供科学依据。合成大麻素和芬太尼是近年被列入管制清单的新型毒品, 目前已有一些实验室检测方法的报道。这些方法虽然灵敏度和准确性都较好, 但由于所涉及的前处理方法(如固相萃取)过于繁琐、耗时, 因而难以用于现场检测。为此, 我们采用自主研发的新型针式前处理技术¹——“微萃取柱进样(METI)”, 结合便携式气相色谱-离子阱二级质谱仪(PGC-MS/MS), 研究了污水中2种合成大麻素(MDMB及5F-ADB)和芬太尼(Fen)的分析方法。

自制的METI装置(见图1)是包含一根毛细管整体柱的注射器针头。该技术通过将柱内静态解吸与萃取柱直接进样相结合, 不仅能大幅减少样品用量至1mL、有机溶剂用量至微升水平, 而且具有较高的富集效率²。



Fig.1 Schematic diagram of METI device

1. Needle; 2. Silicone Septum; 3. Thermo resistant sealant; 4. Capillary monolith

在优化后的METI及PGC-MS/MS操作条件下, 采用基质匹配方法制作了污水中MDMB、5F-ADB及Fen的工作曲线, 有关线性范围及检测灵敏度的测试结果见表1。结果表明, 在不需其它浓缩步骤的情况下, 即可满足亚 $\mu\text{g/L}$ 水平毒品的富集要求, 样品前处理时间约40分钟。

Table 1 Linear ranges, LODs and LOQs of 3 drugs in sewage by METI-PGC-MS/MS

目标物	线性范围 (μg/L)	R ²	LOD (μg/L)	LOQ (μg/L)
MDMB	1-500	0.992	0.168	0.555
5F-ADB	1-500	0.995	0.241	0.796
Fen	1-500	0.991	0.252	0.833

以 3 种污水为样品, 通过 t 检验证明所建方法不存在基质效应。在加标浓度分别为 3、60 和 450 μg/L 的条件下, 考察了方法的准确性、重复性和重现性。结果表明, 加标回收率在 82-114% 之间, 日内及日间相对标准偏差 (RSD%, $n=3$) 分别在 5.8-14.5% 及 10.3-19.9% 之间。符合 PGC-MS/MS 检测时, 对数据准确性和精密度的要求。

参考文献:

1. 邢钧, 叶晓雨, 黄文瑜. 中国发明专利, 201710250191.0.
2. 黄晴, 胡胜华, 杨道兵, 王晓如, 邢钧*. 微萃取柱进样结合气相色谱-串联质谱法用于污水中 4 种常见毒品的测定, 分析化学, 2022, 50 (01): 153-161

15 种长短链邻苯二甲酸酯类化合物的超灵敏快检方法

黄心柯¹, 朴惠兰², 李东浩^{1,**}, 邹依霖^{1,*}

1. 延边大学理学院化学系, 长白山天然药物研究教育部重点实验室, 吉林省延吉市, 133000

2. 延边大学国有资产管理处分析测试中心, 吉林省延吉市, 133000

*E-mail: yilin@ybu.edu.cn. **E-mail: dhli@ybu.edu.cn.

关键词: 邻苯二甲酸酯, 液相纳萃取技术, GC-MS, 快速

邻苯二甲酸酯 (Phthalate esters, PAEs) 因其优异增塑性能而广泛用于塑料制品, 可通过多种途径进入环境与人体, 并凭借其显著的内分泌干扰效应, 引发不孕、性早熟及胎儿发育异常等健康风险。然而, 由于长链和短链 PAEs 在理化性质上存在显著差异, 加之该类物质在环境介质中普遍存在的背景污染问题, 使得传统分析方法难以实现对多种 PAEs 的同时高效萃取和准确定量。本研究针对 15 种长短链 PAEs 同步分析的技术难点, 建立了一种基于液相纳萃取技术的同步快速萃取方法。通过调控限域流体的比例, 实现了 15 种不同链长 PAEs 的高效同步萃取。采用响应曲面法系统优化了四个关键参数, 包括材料用量、限域溶剂体积、萃取时间与解吸时间, 最终确定以萃取时间 55 s、解吸时间 50 s、材料用量与限域体积比 0.08 为最优条件。实验结果表明, 该方法可显著降低背景干扰。15 种 PAEs 的加标回收率为 52.09%–98.11%, 相对标准偏差 (RSD) 为 0.61%–7.78%, 方法检出限 (LODs) 为 0.1–25 $\mu\text{g/L}$, 且线性良好 ($R^2 \geq 0.99$)。本方法适用于复杂环境基质中多组分 PAEs 的快速检测, 在环境监测与健康风险评估中具备良好的应用前景。

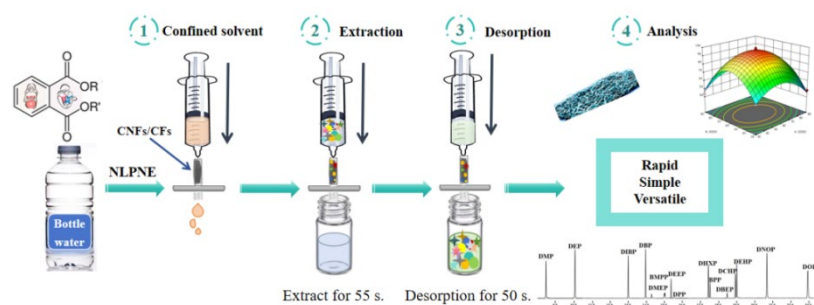


Fig. 1 Schematic representation of NLPNE mode used by GC-MS for PAEs analysis.

参考文献:

1. Y. Zou, L. Wang, H. Sun, G. Wang, L.-Y. Meng, M. Quinto, D. Li, Nanoconfined Liquid Phase Nanoextraction Based on Carbon Nanofibers, *Analytical Chemistry*, 93 2021, 1310-1316.
2. R. Guo, X. Liang, M. Su, B. Yao, S. Yan, Y. Han, J. Cui, Occurrence, migration and health risks of fluorescent whitening agents and phthalates in bottled water, *Journal of Hazardous Materials*, 476 2024, 134631.
3. T. Massahi, A.K. Omer, A. Kiani, H. Soleimani, N. Fattahi, K. Sharafi, Assessing the effect of sunlight exposure and reuse of polyethylene terephthalate bottles on phthalate migration, *Science of The Total Environment*, 962 2025, 178480.

本项研究得到国家自然科学基金 (No. 22206208) 和广东省基础与应用基础研究基金项目 (2023A1515010108) 资助

阳离子型超交联多孔有机聚合物去除水中全氟辛酸及萃取应用

庞梦迪¹, 韩怡雯¹, 马雪^{1*}, 赵文杰^{1*}, 张书胜²

¹河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州, 450001

²郑州大学化学学院, 河南 郑州, 450001

关键词: 全氟烷基酸; 超交联聚合物; 移液吸头固相萃取; 超高效液相色谱-质谱

全氟烷基酸 (PFCAs) 是一类广泛存在于水环境中的持久性有机污染物^[1], 具有生物累积性和多种毒性效应, 其对生态系统与人体健康的潜在风险已引起广泛关注^[2]。目前常见的吸附材料如活性炭、树脂等在实际应用中存在吸附容量有限、动力学缓慢、再生性能差等问题。本研究以六亚甲基四胺为绿色胺源, 通过与不同溴甲基芳烃 (苯、萘、蒽) 经 Menshutkin 反应合成离子型前体, 进一步以无水 AlCl_3 为催化剂、二氯甲烷为交联剂, 制备了三种阳离子型超交联多孔有机聚合物 (HCPiP-benz, HCPiP-naph, HCPiP-anth)。系统表征表明, HCPiP-naph 具有较高的比表面积 ($256.44 \text{ m}^2/\text{g}$) 和丰富的微/介孔结构。吸附性能研究表明, 其对全氟辛酸 (PFOA) 的最大吸附容量达 561.30 mg/g , 吸附过程符合伪二级动力学模型, 5 分钟内即可达到 80% 以上的去除率, 且在 pH 3-9 范围内保持稳定。通过 FTIR、XPS、Zeta 电位等分析手段, 揭示其吸附机制主要为静电相互作用、疏水效应及 π - π 堆积协同作用。进一步将 HCPiP-naph 作为吸附剂应用于移液吸头固相萃取 (PT-SPE), 结合 UPLC-MS/MS 技术, 建立了环境水样中 7 种 PFCAs 的高灵敏度分析方法, 该方法在 0.002 – $200 \text{ }\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好 ($R^2 > 0.999$), 检出限为 0.55 – 1.80 ng/L , 加标回收率为 81.15% – 115.55% 。实际水样检测表明, 所建立的方法适用于环境水体中 PFCAs 的痕量分析与溯源研究, 为水中全氟化合物的高效去除与监测提供了一种新材料与技术平台。

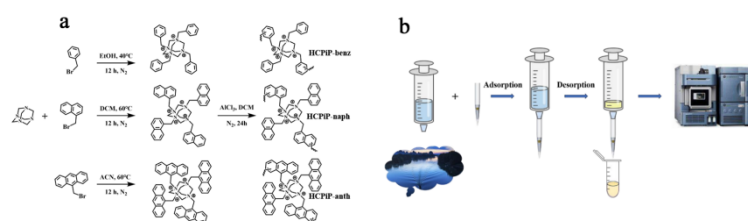


Fig. 1 (a) Preparation of Hypercrosslinked Ionic Porous Polymers; (b) PT-SPE-LC/MS Process

参考文献:

1. Xiao F*. Emerging poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature[J]. Water Research, 2017, 124, 482-495.
2. Claire P*, Ophélie C, Sarah L, et al. In utero exposure to poly- and perfluoroalkyl substances and children respiratory health in the three first years of life[J]. Environmental research, 2023, 234, 116544-116544.

本研究得到了国家自然科学基金 (22176050, 22574040) 的资助

二乙烯三胺五乙酸功能化共价有机框架用于

水中重金属离子的去除

李世浩, 申纪伟, 卫引茂, 王超展*

合成与天然功能分子教育部重点实验室, 西北大学化学与材料科学学院, 西安, 710127

*Email: czwang@nwu.edu.cn

关键词: 共价有机框架, 后修饰, 重金属离子, 吸附, 螯合

从水中去除重金属离子具有重要的意义。在众多重金属治理方法中, 吸附法因其高效、经济和环境友好等优点而备受关注。共价有机框架 (COFs) 是一类在有机环境中通过合成有机单体构建的有序多孔有机材料。这种材料具备可调控的孔隙率、可变的碳骨架还有可功能化的活性位点。氨基多羧酸 (APCAs) 类配体由于其独特的螯合能力, 在制备用于金属离子吸附的材料中发挥着重要作用。这类配体主要包含乙二胺四乙酸 (EDTA)、亚氨基二乙酸 (IDA)、次氨基三乙酸 (NTA) 和二乙烯三胺五乙酸 (DTPA), 其中 DTPA 因具有更多的螯合基团, 因此在金属离子吸附中经常表现出更好的优势。

本研究以三醛基间苯三酚 (Tp) 和 3,3'-二羟基联苯胺 (BD-OH) 为合成单体, 制备了孔壁内含有羟基的 COF (TpBD-OH)。再通过二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 功能化制备了羧基型螯合基团功能化 COF (TpBD-OH@DTPA)。该材料通过螯合配位、静电相互作用、 π -阳离子相互作用及离子交换作用对 Cu (II)、Pb (II)、Ni (II) 和 Co (II) 表现出良好的吸附性能, 其最大吸附容量分别达 432.9、227.8、83.1 和 76.9 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。TpBD-OH@DTPA 可以在连续 5 次吸附-解吸循环后吸附性能几乎没有下降, 能够在湖水和河水中保持吸附性能的稳定性, 具备良好的应用潜力。

参考文献:

1. S. Li, X. Zhang, Y. Wang, J. Shen, Y. Wei, C. Wang*. Diethylenetriaminepentaacetic acid-modified covalent organic polymer for removal of four heavy metal ions from wastewater. *Journal of Molecular Structure*, 2025, 1342, 142722.
2. S. Li, Q. Lin, J. Shen, Y. Wei, C. Wang*. Co-adsorption and co-removal of Cu(II), ciprofloxacin, and norfloxacin from water by a modified three-component covalent organic framework. *Langmuir* 2025, 41, 21615–21626.

本研究得到国家自然科学基金资助项目 (No.22474109) 资助

氨基/五氟苯基双功能化磁性三组分共价有机骨架的制备 及其在多氟苯甲酸类物质吸附中的应用

王跃霖, 林茜, 高静楠, 申纪伟, 卫引茂, 王超展*

合成与天然功能分子教育部重点实验室, 西北大学化学与材料科学学院, 西安, 710127

*Email: czwang@nwu.edu.cn

关键词: 多元合成策略; 三组分共价有机骨架; 磁性固相萃取; 合成后修饰; 多氟苯甲酸类物质

多氟苯甲酸(FBAs)类物质常被用作储层水示踪剂、油藏技术示踪剂以及碳封存技术中的泄漏指示剂。在采用 FBAs 追踪地层水运动时, 由于地层水中 FBAs 的浓度通常很低, 且地层水基质复杂, 通常需要对痕量的 FBAs 进行分离富集。固相萃取是痕量 FBAs 富集的有效方法, 但现有吸附剂主要通过疏水作用、静电作用和氢键作用等吸附 FBAs, 吸附选择性较差。共价有机骨架(COF)近年来在样品前处理领域得到了广泛的应用。通过分析 FBAs 分子结构, 可以发现 FBAs 分子中都含有氟原子和羧基, 基于此特点, 可以制备同时含有氟和氨基的多元 COF, 利用多元 COF 与 FBAs 分子之间的氟-氟亲和作用、静电作用、疏水作用和 π - π 作用的协同效应, 有望提高 FBAs 的吸附效率。

本研究以 2,4,6-三甲酰基间苯三酚(Tp)、3,3'-二羟基联苯胺(DHB)、3,3'-二硝基联苯胺(DNB)为构筑基元, 制备了一系列不同羟基/硝基比例的三组分共价有机骨架(COF)[Tp-DHB_xDNB_(1-x)] ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)。再通过合成后修饰, 得到氨基/五氟苯基双功能化 COF, 即氟亲和/阴离子交换/反相混合模式吸附剂 COF-PFB_x-NH_{2(1-x)}, 其中 COF-PFB_{0.5}-NH_{2(0.5)}对 FBAs 表现出最好的吸附性能。在此基础上制备了氨基/五氟苯基双功能化磁性三组分共价有机骨架吸附剂(Fe₃O₄@COF-PFB_{0.5}-NH_{2(0.5)}), 其对 4-氟苯甲酸(4-FBA)、2,3,4-三氟苯甲酸(2,3,4-TFBA)、2,3,4,5-四氟苯甲酸(2,3,4,5-Tetra-FBA)和 3,5-双三氟甲基苯甲酸(3,5-BTFMA)的最大吸附容量分别为 73.5、64.9、38.4 和 253 mg/g, 对模拟地层水中这四种 FBAs 的吸附率分别为 85.7%、86.5%、94.9%和 82.4%, 表现出较好的应用潜力。

参考文献:

1. J. Gao, J. Ouyang, J. Shen, Y. Wei, C. Wang*. Multivariate covalent organic frameworks guided carboxyl functionalized magnetic adsorbent for enrichment of fluoroquinolones in milk prior to high performance liquid chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A*, 2023, 1706, 464283.
2. 王跃霖, 林茜, 高静楠, 申纪伟, 卫引茂, 王超展*. 氨基/五氟苯基双功能化磁性三组分共价有机骨架的制备及其在多氟苯甲酸类物质吸附中的应用. *色谱*, 2024, 42, 1105 - 1116.

本研究得到国家自然科学基金资助项目 (No.22474109) 资助

花椒芽中氨基酸成分的毛细管电泳分析方法研究

吕春梅^{1,2}, 史文娟^{1,2}, 周绪坤¹, 王伟峰^{1,2*}, 杨军丽^{2*}

¹ 甘肃中医药大学, 甘肃 兰州, 730000

² 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州, 730000

*E-mail: wangwf@licp.cas.cn, yangjl@licp.cas.cn

关键词: 毛细管电泳, 花椒芽, 氨基酸

花椒芽是花椒的嫩芽, 在古代曾是宫廷贵族的珍品之一, 有“一品椒蕊”之称, 近年来受到消费者的广泛青睐。研究表明, 花椒芽富含维生素、矿物质、膳食纤维和氨基酸等营养成分, 具有增强免疫力、促进消化和抗衰老等营养价值。然而, 目前关于花椒芽氨基酸种类、组成和含量等的研究不深入, 制约了花椒芽营养价值的阐释和高值化开发利用。本研究利用异硫氰酸苯酯作为衍生试剂, 建立了一种同时测定花椒芽中 13 种氨基酸的毛细管电泳分析方法。首先对衍生试剂的用量、缓冲溶液类型、缓冲溶液中硼砂浓度、 α -环糊精浓度、pH 值等影响分离度的关键因素进行了分析和确定, 13 种氨基酸在 25 min 内实现基线分离。本方法对氨基酸检测的线性范围为 20-300 μM , 线性相关系数 R^2 在 0.9833-0.9980 之间, 迁移时间相对标准偏差 RSD%和峰面积相对标准偏差在 2.5%-4.8%和 1.6%-5.0%之间, 检出限 LOD 为 0.33-0.77 $\mu\text{mol/L}$, 定量限 LQD 为 1.09-2.53 $\mu\text{mol/L}$ 。进一步该方法用于 35 种不同品种花椒芽中氨基酸分析, 花椒芽样品中氨基酸含量位于 1.57-12.82 mg/g 之间。本研究为同时分析花椒芽中多种氨基酸提供了一种快速高效的分析方法, 为花椒芽质量控制和营养利用提供科学依据。

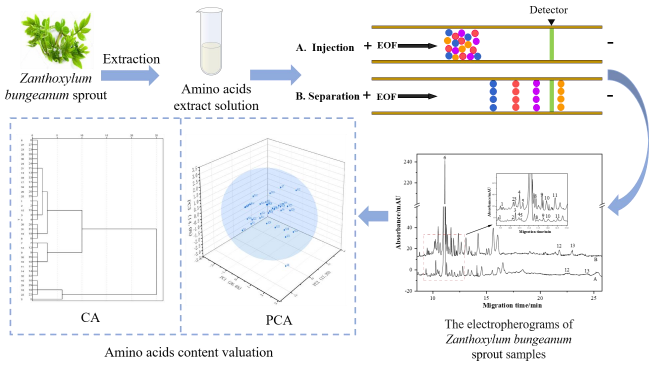


Fig. 1 花椒芽中氨基酸成分的毛细管电泳分析方法

参考文献:

1. Y. Zhang, Y.C. Y.Sang, X.R. Wang, C.B.Wang, X.H Meng, W.F. Wang*, J.L.Yang*. Rapid evaluation of PHD2 inhibitory activity of natural products based on capillary electrophoresis online stacking strategy. Journal of chromatography. B, 1236 2024, 1236: 124064
2. W.F. Wang, J.L. Yang*, Y.P. Shi*. Quality evaluation of six bioactive constituents in goji berry based on capillary electrophoresis field amplified sample stacking. Electrophoresis, 2018, 39(16): 2117–2124

国家科技创新2030重大计划（2023ZD0505300）、国家重点研发计划（2024YFC3505603）、中国科学院“西部之光”计划、甘肃省药品监督管理局-中药材及饮片质量控制重点实验室课题（2024GSMPA-KL03）资助

氟化 UiO-66@PAN 纳米纤维复合膜用于固相萃取分析食品中氟喹诺酮类抗生素残留

李俭, 苏丽荣, 刘家玮*, 白泉

西北大学化学与材料科学学院, 陕西省现代分离科学重点实验室, 西安, 710127

*E-mail: jwliu@nwu.edu.cn

关键词: 金属有机骨架, 静电纺丝纤维, 固相萃取, 抗生素残留, 动物源性食品

静电纺丝技术制备的纳米纤维具有比表面积-体积比高, 通透性好, 结构尺寸可调以及表面功能化灵活等特性, 并且电纺纤维柔性好, 易于裁剪成各种形状, 满足不同领域的应用需求。近些年, 基于静电纺丝技术制备的纳米纤维膜在样品前处理领域得到了广泛应用, 其中金属有机骨架 (MOFs) 负载的电纺纤维复合膜同时利用了 MOFs 材料的优势以及电纺纤维膜独特的三维结构, 为分析物吸附提供更大的比表面积, 更多的吸附位点和更快的传质速率。基于此, 本研究以静电纺丝制备的聚丙烯腈 (PAN) 纳米纤维膜为基底, 利用碱性催化氰基水解对其进行改性, 产生可与金属离子配位的羧酸基团。进而采用原位生长技术, 将氟功能化 UiO-66 晶体负载到 PAN 纳米纤维表面, 制备了 UiO-66-F₄@PAN 纳米纤维复合膜。氟化 UiO-66 能够与氟喹诺酮类抗生素 (FQs) 产生特殊的 F-F 相互作用, 提高吸附选择性。将该复合膜裁剪为合适尺寸后, 装填至固相萃取小柱中使用。结合 UPLC-MS/MS 技术, 建立了动物源性食品中 8 种 FQs 分析新方法。该方法线性范围为 0.1-200 ng mL⁻¹, 相关系数 R²>0.9986, 检出限为 0.025-0.048 ng mL⁻¹, 定量限为 0.084-0.160 ng mL⁻¹。方法精密度良好, 日内 RSD 低于 6.4%, 日间 RSD 低于 7.4%。利用该方法成功实现了鱼肉、鸡肉和蜂蜜中 FQs 的测定, 回收率在 76.0~109.7% 之间。本研究为复杂基质样品中痕量 FQs 的检测提供了一种高效准确的分析方法, 同时也拓展了电纺纳米纤维在样品前处理中的应用。

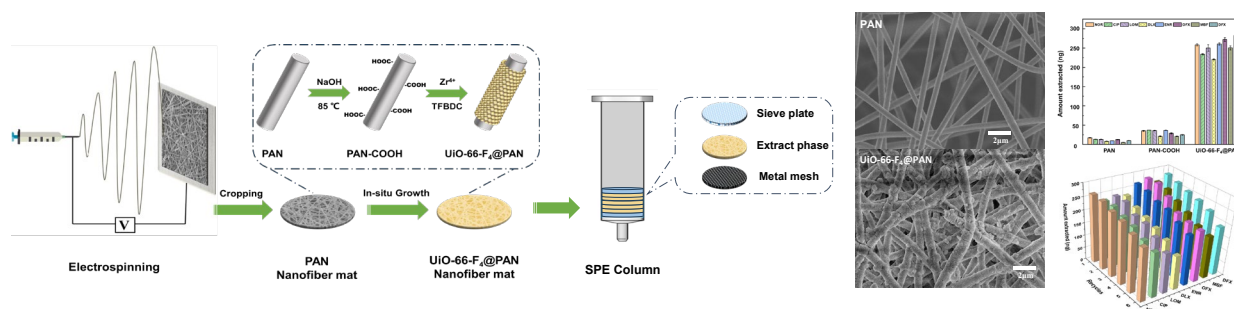


Fig. 1 Preparation and characterization of UiO-66-F₄@PAN nanofiber composite for FQs extraction

参考文献:

1. Y. Cho, J.W. Beak, M. Sagong, S. Ahn, J.S. Nam, I.D. Kim*. Electrospinning and nanofiber technology: fundamentals, innovations, and applications. *Advanced Materials*, 2025, 37(28): 2500162
2. A. Shahsavani, S.S. Mousavi, A.R. Fakhari*. Electrospun polybenzidine/Zn-MOF-NH₂ composite nanofibers as efficient nanosorbent for thin film microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water, tea bag and cereal samples. *Microchemical Journal*, 2024, 207: 111871

感谢国家自然科学基金 (22474108, 22174108) 资助

无皂液乳化法制备铜介导维生素 B1 印迹聚合物

吴乐, 潘亮, 董芯竹, 向渴翀, 封顺, 张纯姑*

西南交通大学生命科学与工程学院, 成都, 610031

*E-mail: zcg@swjtu.edu.cn

关键词: 金属介导分子印迹聚合物, 硫胺素, 分散固相萃取材料

硫胺素(维生素 B1, VB₁)作为必需的水溶性微量营养素,其缺乏已被证实与神经系统疾病及心血管功能障碍密切相关。因此,开发体液中 VB₁的快速精准检测方法具有重要临床意义。本研究以苯乙烯和衣康酸为功能单体, Cu(II)为配位中心,于氯仿体系中构建新型铜介导磁性分子印迹聚合物(Cu-mMIP)。该材料基于 Cu(II)与 VB₁特异性形成的稳定配位键,有效突破了传统分子印迹技术的局限,显著提升印迹位点特异性、结构稳定性及传质效率。Cu-mMIP 表现出优异性能,对 VB₁的表观最大吸附容量($Q_{\max}$)达 48.75 mg/g,印迹因子(IF) 5.63, 20 min 内即可达到吸附平衡。基于此,建立分散固相萃取(dSPE)-HPLC 联用方法用于人血清模拟样本中痕量 VB₁分析。该方法在 10-25 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内线性良好($R^2=0.9991$),检出限低至 6 ng/mL,三水平加标实验平均回收率为 86.3%~92.8% (n=3)。本工作为临床诊断中 VB₁的高效监测提供了可靠技术支撑。

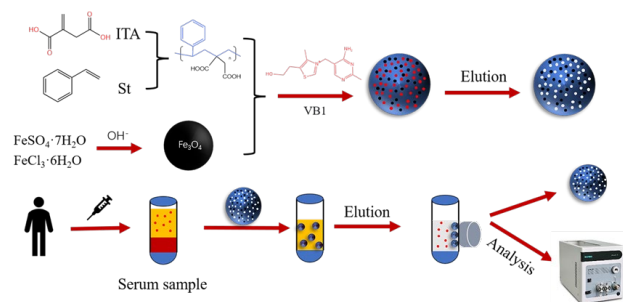


Fig. 1 Synthesis of Cu-mMIP via emulsifier-free emulsion polymerization

参考文献:

1. K. He, Q. Chen, X. Chen, C. Zhang, S. Feng, L. Shan*, Magnetic molecularly imprinted polymer based on coordination for the determination of trace banned substance furosemide in human urine. *Journal of Separation Science*, 2024, 47: 2400003.
2. H. Shi, M. Wen, X. Lin, L. Zhou, L. Shan, C. Zhang, S. Feng*, Designing and preparing metal mediated magnetic imprinted polymer for recognition of tetracycline. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2022, 220: 115023.
3. Y. Zhang, Y. Xie, H.Z. Shi, Z.J. Wu, C.G. Zhang, S. Feng*, Facile way to prepare a porous molecular imprinting lock for specifically recognizing oxytetracycline based on coordination. *Analytical Chemistry*, 2021, 93: 4536-4541.

感谢国家自然科学基金(22174117), 西南交通大学学位与研究生教育教学改革项目(YJG5-2022-Z008), 西南交通大学2025大学生创新训练计划(2025161), 西南交通大学第十八期个性化实验项目(GX202516023), 第二十三期重点实验室向本科生开放工程实践项目(ZD202516003)的资助