2026 年 10 月 色 谱 Vol.44 No.10
October 2026 Chinese Journal of Chromatography 1190~1202

微型述评

DOI: 10.3724/SP.J.1123.2026.01023

多孔框架材料用于食品中新污染物的样品前处理研究进展

黄家祺[1,3]， 韩羊霞[1]， 哈 伟[1]， 张樱山[2]， 师彦平[1*]

（1. 中国科学院兰州化学物理研究所，甘肃 兰州 730000；2. 西藏奇正藏药股份有限公司，甘肃 兰州 730011；
3. 中国科学院大学，北京 100049）

摘要：近年来，新污染物因具有环境持久性、生物累积性和毒性而备受关注。膳食摄入是新污染物进入人体的主要途径之一，因此，为准确评估其膳食暴露风险，复杂食品基质中痕量新污染物的检测技术面临更高要求。传统的分析技术已难以满足当前快速、精准的分析需求，因此亟需发展高效的样品前处理技术。多孔框架材料以其可调孔隙、高比表面积、易功能化修饰等优势，为新污染物的样品前处理提供了理想的材料平台。本文综述了金属有机框架（MOFs）、共价有机框架（COFs）和氢键有机框架（HOFs）3 类多孔框架材料，重点阐述了其通过理性设计提升吸附性能的策略及其在食品中新污染物萃取富集中的应用进展，并对该领域未来的发展方向进行了展望，以期为开发高效、实用的样品前处理新材料与方法提供参考。

关键词：多孔框架材料；新污染物；样品前处理；食品分析

中图分类号：O658 **文献标识码**：A

Recent progress on sample pretreatment methods of emerging pollutants in food based on porous framework materials

HUANG Jiaqi[1,3], HAN Yangxia[1], HA Wei[1], ZHANG Yingshan[2], SHI Yanping[1*]

(*1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*
2. Tibet Cheezheng Tibetan Medicine Co., Ltd., Lanzhou 730011, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Emerging pollutants (ECs) generally refer to chemicals or microorganisms that have known potential toxicity and health hazards. The defining characteristics of ECs include environmental persistence, bioaccumulation and biological toxicity. Primary categories of ECs comprise endocrine disrupting chemicals (EDCs), persistent organic pollutants (POPs) and antibiotics. Dietary intake represents a predominant pathway for human exposure to ECs. This necessitates the development of highly sensitive and reliable analytical methods. Conventional analytical instruments are fundamental for ECs determination. These include high performance liquid chromatography (HPLC), liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS), and gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). However, the direct analysis of ECs in food remains a significant challenge. This is due to their wide sources, numerous types, complex structures, and ultra-low concentrations alongside substantial matrix interferences. Consequently, it is urgent to develop efficient sample pretreatment techniques to extract, enrich and purify ECs in food, in order to reduce matrix interference and construct the foundation for establishing highly sensitive, accurate, and stable analytical methods. Among various pretreatment techniques, solid-phase extraction (SPE) has gained prominence. It offers notable advantages over liquid-liquid extraction (LLE). These advantages include simple operation, low consumption of organic solvents and higher enrichment

收稿日期：2026-01-29

* **通信联系人**.Tel：0931-4968208，E-mail：shiyp@licp.cas.cn.

基金项目：国家自然科学基金（22374160，22174153）.

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (Nos. 22374160, 22174153).

factors. To address specific analytical needs, several advanced SPE modalities have been developed, including magnetic solid-phase extraction (MSPE), solid-phase microextraction (SPME), dispersive solid-phase extraction (dSPE), and stir bar sorptive extraction (SBSE). Each variant offers unique benefits in terms of automation, speed, or selectivity. The performance of any SPE-based method is fundamentally governed by the adsorbent material. In recent years, porous framework materials have emerged as a revolutionary class of sorbents. They offer exceptional properties for extraction technology. Porous framework materials mainly include metal organic frameworks (MOFs), covalent organic frameworks (COFs), and, hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs). These materials are distinguished by their high specific surface area, tunable pore size and abundant sites for functionalization. Their structural periodicity and designability enable precise interaction with target analytes. This review provides a comprehensive and systematic overview of recent progress. It focuses on MOFs, COFs, and HOFs as next-generation adsorbents for ECs analysis. The article begins by introducing the fundamental structures and general properties of these three material classes. It details the synthesis strategies for both pristine materials and their composites. A major emphasis is placed on rational design principles. These principles aim to enhance adsorption performance. Key strategies discussed include ligand functionalization, defect engineering, and the construction of composite/hybrid materials. The review explains how these strategies modulate the adsorption mechanism, including size-exclusion, electrostatic interaction, π-π stacking, hydrogen bonding, and coordinative interaction. Subsequently, the application progress of these designed materials is thoroughly summarized. It is organized according to major ECs categories: EDCs, POPs, and antibiotics. For each category, representative studies from the past three years are highlighted. The discussion covers material design, extraction format (MSPE, dSPE, SBSE, SPME, etc.), analytical technique coupling, and key performance metrics. Metrics include adsorption capacity, selectivity, and reusability. The successful determination of ECs in complex food samples is demonstrated. Finally, the review critically examines significant outstanding challenges and suggests corresponding directions for future research. These include the long-term stability of some frameworks in complex matrices. Scalable and green synthesis methods are also needed. Furthermore, seamless integration of these materials into automated, online analytical platforms requires development. Future research should prioritize several areas. Deeper mechanistic understanding via in-situ characterization and computational modeling is essential. The development of robust, environmentally friendly synthesis pathways is crucial. Enhancing material stability and selectivity for real-world applications is a key goal. Finally, translating powdered materials into practical, engineered devices is an important step. In conclusion, porous framework materials hold immense promise. They are poised to redefine sample pretreatment for food safety analysis. This review aims to serve as a valuable reference. It is intended for researchers developing new adsorbent materials and analytical methods for ECs.

Keywords: porous framework materials; emerging pollutants; sample pretreatment; food analysis

引用本文:黄家祺,韩羊霞,哈伟,张樱山,师彦平. 多孔框架材料用于食品中新污染物的样品前处理研究进展. 色谱,2026,44(10):1190-1202.

HUANG Jiaqi, HAN Yangxia, HA Wei, ZHANG Yingshan, SHI Yanping. Recent progress on sample pretreatment methods of emerging pollutants in food based on porous framework materials. Chinese Journal of Chromatography, 2026, 44(10): 1190-1202.

新污染物泛指具有已知或潜在毒性和健康危害的化学品与微生物[1]，目前备受关注的新污染物包括内分泌干扰物（endocrine disrupting chemicals，EDCs）、持久性有机污染物（persistent organic pollutants，POPs）及抗生素等[2]。新污染物具有环境持久性、生物累积性和毒性，可经由工业生产、畜牧养殖及日常生活等多种途径进入环境，并通过生物累积和食物链传递对人类健康产生危害[3,4]。为实现食品中新污染物的精准识别与风险评估，发展高效、高灵敏的检测技术具有重要意义。这不仅是识别潜在健康危害、科学制定食品安全限量标准的基础，更是构建预警体系、实施源头管控、最终阻断新污染物暴露链条的关键环节，对于保障食品安全和公众健康至关重要[5,6]。

常见的新污染物检测技术主要有高效液相色谱法（HPLC）[7-9]、高效液相色谱-串联质谱法（HPLC-MS/MS）[10-12]、气相色谱-串联质谱法（GC-MS/MS）[13,14]等。然而，由于新污染物来源广泛，结构复杂且浓度较低，在复杂的食品基质中直接检测新污染物困难较大。因此，亟需开发高效的样品前处理技术，完成食品中新污染物的提取、富集与净化，以降低基质干扰，从而为建立高灵敏度、高准确度且稳定可靠的分析方法奠定基础[15,16]。目前，在新污染物的分析中，样品前处理技术的核心仍以液-液萃取（LLE）和固相萃取（SPE）这两类经典与通用的方法为主[17-19]。LLE 利用目标分析物在两种互不相溶的溶剂中的液体分配系数差异实现分离和富集，但存在有机溶剂消耗大、操作烦琐的弊端。SPE 通过固体吸附剂完成目标分析物的选择性吸附后，通过有机试剂将其洗脱，从而达到分离和富集目标分析物的目的。相较而言，SPE 具有操作灵活、富集倍数高、有机溶剂消耗少等优点。目前已经有多种 SPE 衍生模式应用于新污染物的样品前处理中，包括磁性固相萃取（MSPE）[20,21]、固相微萃取（SPME）[22]、分散固相萃取（dSPE）[23,24]和搅拌棒吸附萃取（SBSE）[25]等。吸附剂是 SPE 的核心，其性能直接决定萃取效率。传统吸附剂因选择性与特异性不足，难以满足复杂食品基质中痕量新污染物的高灵敏、高选择性分析需求。因此，开发兼具稳定物理化学性质、高富集能力和选择性的新型吸附材料，是实现食品中痕量新污染物精准高效检测的关键。

近年来，多孔框架材料在萃取领域受到广泛关注。多孔框架材料包括金属有机框架（metal organic frameworks，MOFs）、共价有机框架（covalent organic frameworks，COFs）和氢键有机框架（hydrogen-bonded organic frameworks，HOFs）等。它们凭借孔隙率高、孔径可调、比表面积大、修饰位点丰富等卓越特性，作为吸附剂表现出优异的吸附性能和高选择性，已被广泛应用于不同场景下的新污染物分析检测中[26-28]。基于此，本文系统综述了用于食品中新污染物分析的常见多孔框架材料。首先，依据材料类型进行分类，重点阐述了通过理性结构设计与功能精准调控提升其吸附性能的最新策略。其次，结合几类典型的新污染物，详述了该材料在样品前处理中的最新应用进展。最后，深入探讨了该领域当前面临的挑战与未来的发展机遇。

1 多孔框架材料的构筑

多孔框架材料根据构筑单元和连接化学键的差异，主要分为 MOFs、COFs 和 HOFs 3 类。本部分归纳了上述 3 类材料及其复合材料的研究进展，重点总结通过理性结构设计与功能精准调控，以增强其在复杂基质中对新污染物吸附性能的前沿构筑策略。

1.1 金属有机框架及其复合材料

MOFs 是一类由金属离子/金属簇与有机配体通过配位键自组装连接而形成的晶态多孔材料，于 1995 年由 Yaghi 团队报道[29]。常见的 MOFs 系列有 ZIFs、UiOs 和 MILs 等。MOFs 具有比表面积大、孔隙率高、结构和功能可设计性强的特点。近年来，利用调制剂诱导缺陷形成的策略是实现 MOFs 结构动态调控与性能优化的前沿方向。该策略通过引入可控缺陷，能精准调制其孔隙结构和活性位点[30]。Han 等[31]通过该策略制备了一系列层级多孔锆基 MOF（HP-NU-902-X）。通过改变丙酸的浓度，系统调整 HP-NU-902-X 的晶体结构从而形成更多的结构缺陷（图 1）。这些缺陷不仅使 HP-NU-902-X 的孔隙率显著增加，还导致在缺失的连接子位点上产生更多的活性吸附中心（-OH/H_2O 基团和 Zr 链段），从而促进了其与目标分析物磺胺类抗生素的结合。最后，以 HP-NU-902-80 为吸附剂开发了一种用于富集和去除牛奶和水中的微量磺胺类抗生素的 dSPE 方法。该策略为制备缺陷型 MOFs 提供了新思路，并在磺胺类抗生素的样品前

处理中得到了应用，证实了其在新污染物的富集和去除方面的应用潜力。此外，研究者通过建立污染物分子结构与 MOFs 性能间的构效关系，对 MOFs 的结构进行定向功能设计，以定制针对特定新污染物的高性能吸附剂。例如，Grancha 等[32]报道了一种基于 L-组氨酸衍生的 MOF 材料 $Cu^{Ⅱ}_2$(*S*,*S*)-hismox·5H_2O(MOF 1)，用于高效捕获水中的短链和长链全氟和多氟烷基物质(PFAS)。该材料具有由疏水配体骨架与亲水 Cu(Ⅱ)中心/咪唑基团构成的双亲性纳米通道，同时兼具开放金属位点、良好的生物相容性与稳定性。将 MOF 1 作为 SPE 吸附剂，研究了其对多种代表性 PFAS 的吸附能力。实验结果表明，MOF 1 对长链 PFAS 实现了 80%~100% 的去除率，对传统材料难以捕获的短链 PFAS 也实现了 70%~86% 的去除率，且展现出极快的吸附动力学特征和良好的重复性。通过 X 射线单晶衍射，直接观测到全氟丁酸(PFBA)和全氟辛烷磺酸盐(PFOS)在 MOF 中的配位模式，证明了吸附过程是由 PFAS 的羧基/磺酸基与 Cu(Ⅱ)中心配位、卤键及氢键等作用引起的。该研究展现了 L-组氨酸衍生的 MOF 在高效、快速去除 PFAS 尤其是短链 PFAS 方面的巨大潜力，为开发高性能的新污染物吸附剂提供了设计思路。

MOFs 复合材料指以 MOFs 为基体或增强相，与具有不同性能的物质形成的两相或多元相复合材料。它在保留 MOFs 材料固有结构优势的同时，整合了其他材料的优异性能。其中，具有层次结构的多维 MOF-on-MOF 复合材料尤为引人关注，它能通过组分间的协同效应，展现出超越单一 MOFs 的卓越吸附性能等优势[33]。Qin 等[34]通过调控 2D-MOF(Zr-BTB)纳米片在 3D-MOF 纳米片(PCN-134)表面和边缘的原位定向生长，成功制备了仙人掌状 2D-3D MOF@MOF 材料(PCN-134@Zr-BTB)(图 2)。吸附实验表明，PCN-134@Zr-BTB 复合材料对 4 种双酚类化合物(BPs)的吸附容量高达 135.1~628 mg/g，性能优于单一组分。通过分析傅里叶变换红外光谱和 X 射线光电子能谱数据，证明了主要的吸附机制为氢键相互作用和 π-π 堆积作用。随后，建立了一种 PCN-134@Zr-BTB-dSPE 方法用于分析实际水样中的 BPs，在湖水中检测到质量浓度低至 0.8 μg/L 的双酚 AF。通过加标回收试验评估了方法的准确性。结果显示，该方法回收率为 72.8%~108%，富集因子为 310~370，RSD 为 3.24%~12.7%，表明该方法在实际水样中具有良好的适用性与可靠性。Ilić 等[35]以优化 UiO-66 界面为核心，揭示了 PFAS 去除中功能化界面的重要性，并提出了一种新颖的设计思路。通过系统功能化(X=H、NO_2、NH_2、$(F)_4$)并结合有机硅(OS)表面涂层，制备了一系列 UiO-66-X 和 UiO-66-X-OS 材料。其中，UiO-66-$(F)_4$-OS 的性能最优，可在 ppb 级的初始浓度下高效去除全氟辛酸(PFOA)、PFOS 等长链 PFAS。实验结果表明，通过表面功能化可显著提升材料对不同 PFAS 的选择性吸附性能，其中 UiO-66-$(F)_4$ 及其有机硅涂层复合材料对 PFOS 等长链 PFAS 吸附效果尤为突出。此外，通过傅里叶变换红外光谱、高角环形暗场像-扫描透射电子显微镜-X 射线能谱仪联用技术表征以及分子动力学模拟，揭示了 PFAS 分子与 MOF 表面功能基团的特异性相互作用，而非传统的孔隙捕获作用。研究提出了一种“非孔隙依赖”的吸附机制，即通过优化外部界面

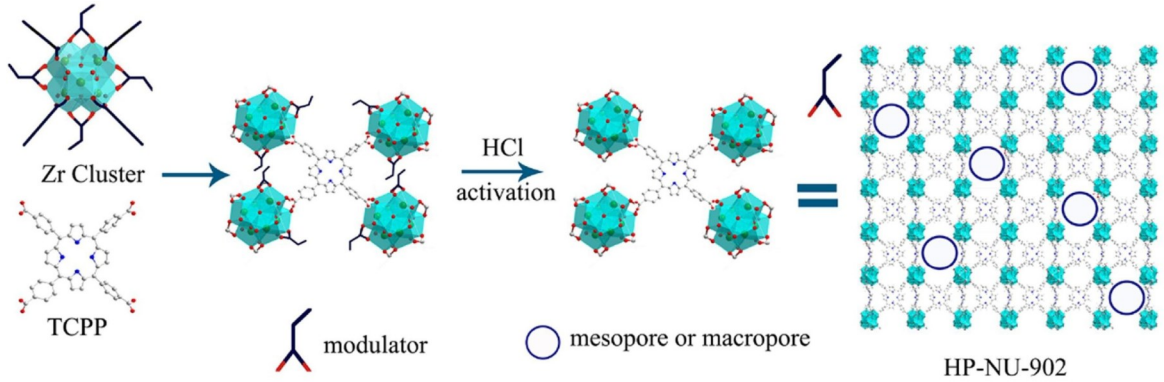


图 1　HP-NU-902 的制备流程图[31]

Fig. 1　Schematic illustration of construction process of HP-NU-902[31]

TCPP: tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin.

性质(如引入疏水涂层、暴露 Zr 离子位点)来提升 PFAS 的去除效率。该研究不仅为 MOFs 吸附剂的设计提供了新思路,也为当前 PFAS 污染问题提出了解决方案。

1.2 COFs 及其复合材料

COFs 是通过可逆共价键连接而成的结晶多孔聚合物,常见的 COFs 材料有三嗪基 COF、亚胺基 COF 和硼基 COF。COFs 具有高孔隙率、可调的周期性孔道结构以及明确的功能框架,在吸附领域中具有显著的优势。通过理性设计,在 COFs 骨架中定向引入特定官能团,使其与目标分子之间形成氢键相互作用、静电相互作用、π-π 堆积作用或卤键相互作用等从而显著提升其对目标分子的吸附能力和选择性。Zhou 等[36]以 4,4′,4″-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基)三(1,1′-联苯)三苯胺(Ttba)和三醛基间苯三酚(Tp)作为配体,制备了一种孔径与 BPs 相匹配的 COFs 材料(TpTtba-COF),并将其用作吸附剂,建立了一种用于环境水样中 3 种 BPs 的 dSPE-HPLC/UV 分析检测方法(图 3)。该方法具有良好的线性范围(1~800 μg/L)和较低的检出限(0.20~0.32 μg/L),证明通过合理设计 COFs 以实现高性能 BPs 吸附与灵敏检测的可行性。

尽管 COFs 在样品前处理中表现出优异的吸附潜力,但其实际应用仍受限于合成挑战,如结晶度不均一、存在结构缺陷或非晶相,这些问题会显著影响其孔隙率和比表面积,进而影响其吸附性能。因此,将 COFs 与其他材料通过化学或物理的方法复合已成为关键策略。该策略能在保留 COFs 固有

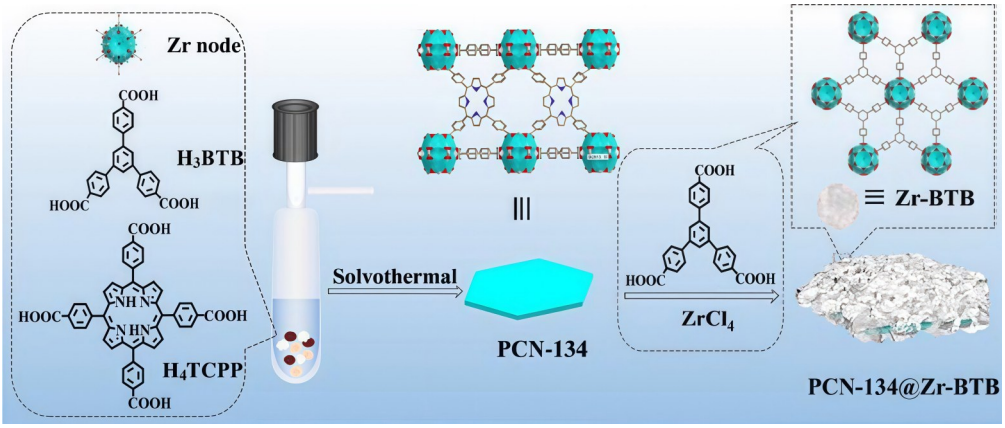


图 2 PCN-134@Zr-BTB 的制备流程图[34]

Fig. 2 Schematic of the preparation process of PCN-134@Zr-BTB[34]

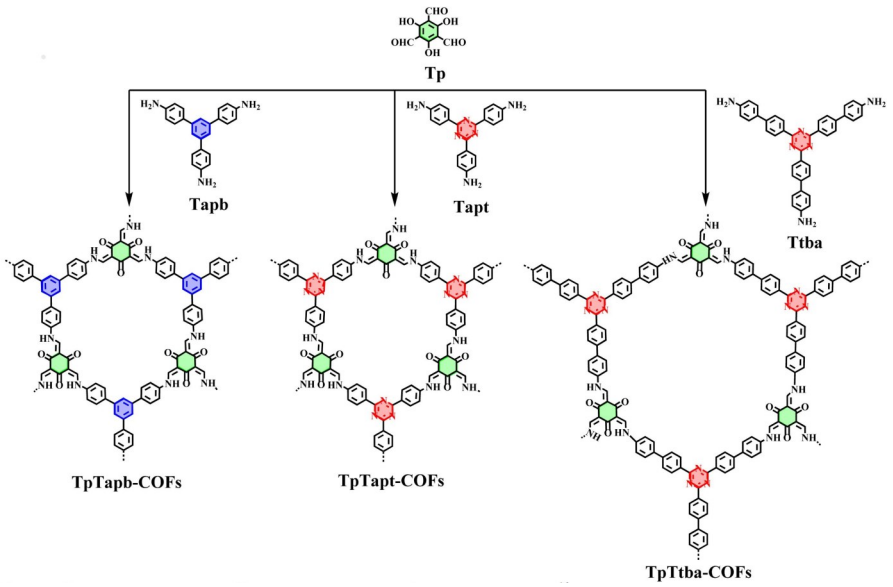


图 3 TpTtba-COFs、TpTapt-COFs 和 TpTapb-COFs 的制备流程图[36]

Fig. 3 Synthesis processes for TpTtba-COFs, TpTapt-COFs, and TpTapb-COFs[36]

优势的同时，引入其他材料的优势。目前，磁性 COFs、MOF/COFs、MXene/COF 等复合材料已广泛应用于 MSPE、dSPE、SPME 等多种样品前处理技术中，以应对新污染物分析[37-40]。例如，Tao 等[41]通过 Schiff-Base 反应设计制备了一种具有核壳结构的磁性 COF（Fe_3O_4@Tp-3F），该材料具有比表面积大、孔隙均匀和磁响应度强的优势。以 Fe_3O_4@Tp-3F 为 MSPE 吸附剂，开发了一种灵敏分析 PFAS 的方法（MSPE-HPLC-MS/MS）。该方法具有优良的分析性能：线性范围宽（1~800 ng/L）、检出限低（0.23~1.2 ng/L），并能有效用于实际水样中痕量 PFAS 的检测。通过密度泛函理论（DFT）计算验证了吸附机制为 PFAS 与 Fe_3O_4@Tp-3F 之间的氢键相互作用和卤键相互作用，并且随着 PFAS 链长的增加，卤键作用更加明显。上述结果表明，通过理论计算的方法可以模拟目标污染物与材料之间的特异性相互作用，从而为吸附材料的设计提供理论基础。Gan 等[42]通过将具有丰富微孔结构的刚性 MIL-68（In）与具有介孔结构的 COF-V 进行整合，成功制备了具有分级孔隙的核壳型 MOF@COFs 复合材料（MIL-68@COF-V）。通过以具有可比厚度的 SPME 涂层形式，对 MIL-68（In）、COF-V 以及 10%-MIL-68@COF-V 对目标分析物的富集性能进行比较。结果表明，MIL-68@COF-V 由于整合了 MIL-68（In）和 COF-V 的孔隙结构和较大的比表面积，对氯/溴取代的有机污染物的富集性能优于单一的 MIL-68（In）或 COF-V。以 10%-MIL-68@COF-V 作为 SPME 涂层，建立了一种结合 GC-MS 的超灵敏分析检测方法，用于海水中的 7 种氯/溴取代有机污染物的测定（图 4）。该工作为利用核壳型 MOF@COF 材料富集新污染物提供了新见解，并促进了其在环境监测中的应用。针对 COFs 合成过程中形态/结构不佳而导致 COFs 易堆叠/聚集的问题，Wu 等[43]通过在 $Ti_3C_2T_x$ MXene 纳米片上组装 β-酮胺连接的 COFs，制备了一种 MXene-COF 复合材料（$Ti_3C_2T_x$/TAPT-TFP），该材料兼具 MXene 的二维结构和出色的吸附能力以及 COFs 的多级孔隙结构和大比表面积。随后，建立了一种基于 $Ti_3C_2T_x$/TAPT-TFP 的 SPME 方法并结合 GC-MS 技术，对水果、蔬菜中的有机氯农药进行分析检测，该方法具有低检出限（0.036~0.126 ng/g），宽线性范围（0.12~20.0 ng/g）和良好的重复性（4.1%~11.2%）。

1.3　HOFs 及其复合材料

HOFs 是一类由有机或金属-有机构建单元通过氢键连接而成的一类晶态多孔材料。HOFs 具有氢键键能弱和方向性低的特点，仅需改变反应条件和溶剂比例就可制备种类丰富的 HOFs。目前，HOFs 因其合成条件温和、易于重复利用等特点，在新污染物的吸附去除领域展现出良好的应用前景[44,45]。Yang 等[46]通过蒸汽扩散法成功制备了多孔 HOF（PFC-1），并将其用于去除水中的两种有机染料罗丹明 B（RhB）和甲基橙（MO）。在 298.15 K 时，PFC-1 对 RhB 和 MO 表现出出色的去除能力，

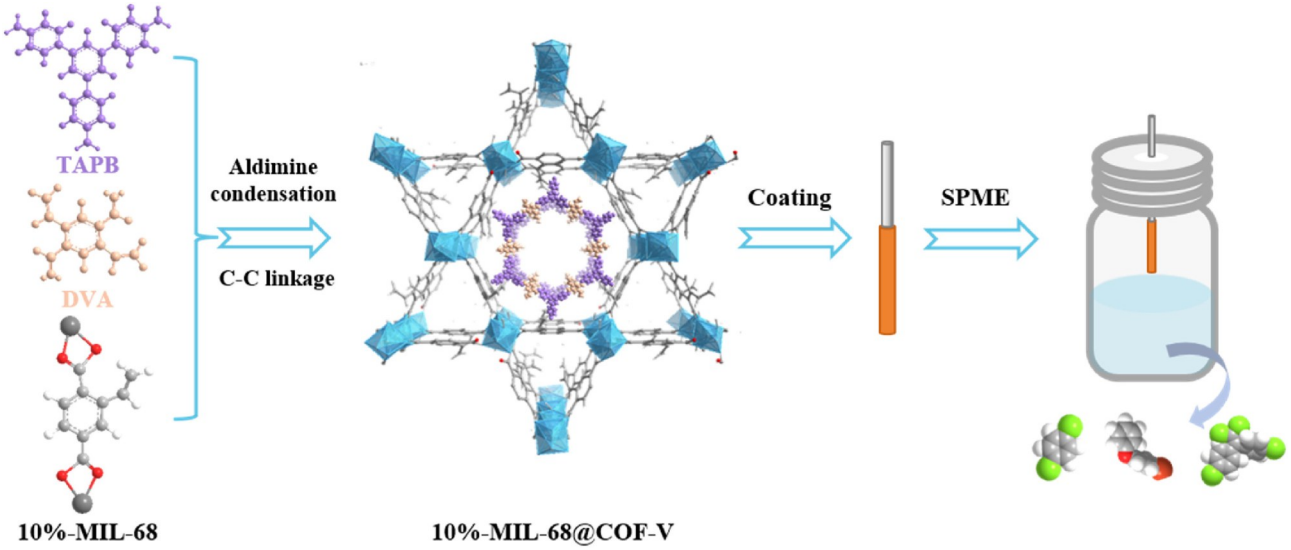


图 4　功能化 10%-MIL-68@COF-V 的合成和 SPME 流程图[42]

Fig. 4　Synthesis process of the functionalized 10%-MIL-68@COF-V and solid-phase microextraction (SPME) procedure[42]

最大吸附量高达 252~317 mg/g。通过 DFT 计算与多种表征技术，证明了氢键相互作用、静电吸引力和 π-π 相互作用是 RhB 在 PFC-1 上吸附的主要原因，而范德华力在 PFC-1 吸附 MO 中起到了重要作用。PFC-1 为 HOFs 提供了新的应用可能性，证明其在环境修复领域具有巨大的潜力。Jiang 等[47]报道的氨基功能化 HOF（PFC-1-NH_2）与海藻酸钠（SA）复合形成的 PFC-1-NH_2@SA 材料能够实现孔雀石绿的高效和高容量吸附，吸附能力可达到 1 086.72 mg/g。通过材料吸附对比实验验证了氨基修饰策略不仅增加了材料吸附位点数量，还增强了与孔雀石绿之间的静电吸引、π-π 堆积和氢键作用。该研究工作表明，HOFs 在新污染物的样品前处理中具有良好的应用前景，为富集新污染物提供了新的材料选择（图 5a）。Hu 等[48]通过 1,3,6,8-四（4-羧基苯基）芘（H_4TBAPy）自身及其与三聚氰胺（MA）之间良好的亲和力，在室温下采用温和的溶剂蒸汽扩散法，成功制备了由 H_4TBAPy 自组装而成的 HOFs 复合材料（MA/PFC-1）。MA/PFC-1 兼具高比表面积、分级微孔结构、强氢键网络以及丰富的含氮/氧杂原子的功能基团。新引入的 MA 可进一步提供氢键位点并增强材料的整体极性，这些特性使其成为理想的 SPME 涂层材料（图 5b）。基于此，该团队开发了一种基于 MA/PFC-1 的 SPME 涂层与 GC-MS 联用的分析方法，用于硝基芳香族化合物（NACs）的检测。该方法具有较低的检出限（4.30~20.83 ng/L）和良好的重现性（RSD<8.6%），并成功应用于实际水样中痕量 NACs 的测定，加标回收率为 80.1%~119%。Tian 等[49]制备了一种磁性功能化 HOF 材料（Fe_3O_4@PFC-$1_{1/1}$）。该材料具有开放的孔隙结构和丰富的结合位点，有利于 BPs 进入其孔道，并通过范德华力、π-π 相互作用和氢键相互作用等多种作用力与其结合（图 5c）。值得注意的是，Fe_3O_4@PFC-$1_{1/1}$ 对多种 BPs 均表现出良好的吸附性能（249.95~676.06 mg/g）和极快（10 s）的吸附效率。将其作为 MSPE 吸附剂，与 HPLC-DAD 联用，开发了一种用于环境与人体样本中痕量 BPs 的分析方法。该工作表明，将 HOFs 与磁性纳米颗粒相结合，有望构建一种用于复杂基质中痕量污染物高效富集的吸附剂平台。

作为一种新兴的多孔框架材料，HOFs 在样品前处理中展现出良好的应用潜力，但其进一步发展仍然面临挑战。氢键相互作用的固有强度较弱，导致 HOFs 的化学稳定性与机械强度不足，这在一定程度上限制了它们在实际样品前处理中的深入应用。此外，如何实现其结构的精准功能化、发展可控的复合材料制备策略，从而在提升吸附性能的同时拓展其应用范围，仍是当前亟需解决的关键科学问题[50]。

2 多孔框架材料在新污染物分析中的应用

分析食品中新污染物的主要难点在于新污染物浓度较低，常处于痕量甚至超痕量水平，同时食品中基质成分复杂，存在大量干扰性物质。因此，发展高效的样品前处理技术是提升检测灵敏度的关键，其核心在于开发性能优异的新型吸附材料。目前，以 MOFs、COFs 和 HOFs 为代表的多孔框架材料，因其具有比表面积大、孔隙率高、化学性质可调等优点，已被广泛应用于新污染物的选择性富集与萃取。

2.1 内分泌干扰物

EDCs 是一类能干扰生物体内内分泌系统中激素的合成、转运和代谢等环节，从而导致生物体内多种功能异常效应的外源性物质[51]。根据其来源，主要可分为天然激素类和人工合成化合物两大类[52]。目前，备受关注的 EDCs 包括双酚类、烷基酚类及激素类等。Wang 等[53]成功制备了具有多层级结构的磁性复合材料 Fe_3O_4@NH_2-MIL-88（Fe）@TpPa，通过 NH_2-MIL-88（Fe）和 TpPa 之间的协同作用，有效提升了复合材料对 BPs 的吸附性能。吸附动力学与吸附等温线实验数据表明，吸附剂与 BPs 之间的吸附作用以多层非均匀化学吸附为主导。建立了基于该复合材料的 MSPE-HPLC-UV 分析方法，实现了牛奶中 4 种 BPs 的高灵敏度检测，回收率为 83.7%~100.9%，相对标准偏差低于 6.3%，表明该方法具有良好的准确性与重现性（图 6a）。Li 等[54]通过后修饰合成策略，将离子液体（1-五氟苯基-3-乙烯基咪唑溴化物）接枝到 MOF（MIL-88（Fe）-NH_2）上，成功制备了复合材料 MIL-88（Fe）-NH_2-IL。离子液体的引入有效增加了材料的吸附位点，从而提升了其对 BPs 的吸附能力。以该材料作为吸附剂所建立的 dSPE-HPLC-DAD 检测方法已经成功应用于蜂蜜和水中多种 BPs 的测定。该方法的回收率良好（80.3%~113.2%），检出限低（0.05~0.15 μg/L），萃取时间短（3 min），富集因子高（214~354）。该研究工作证明离子液体功能化的

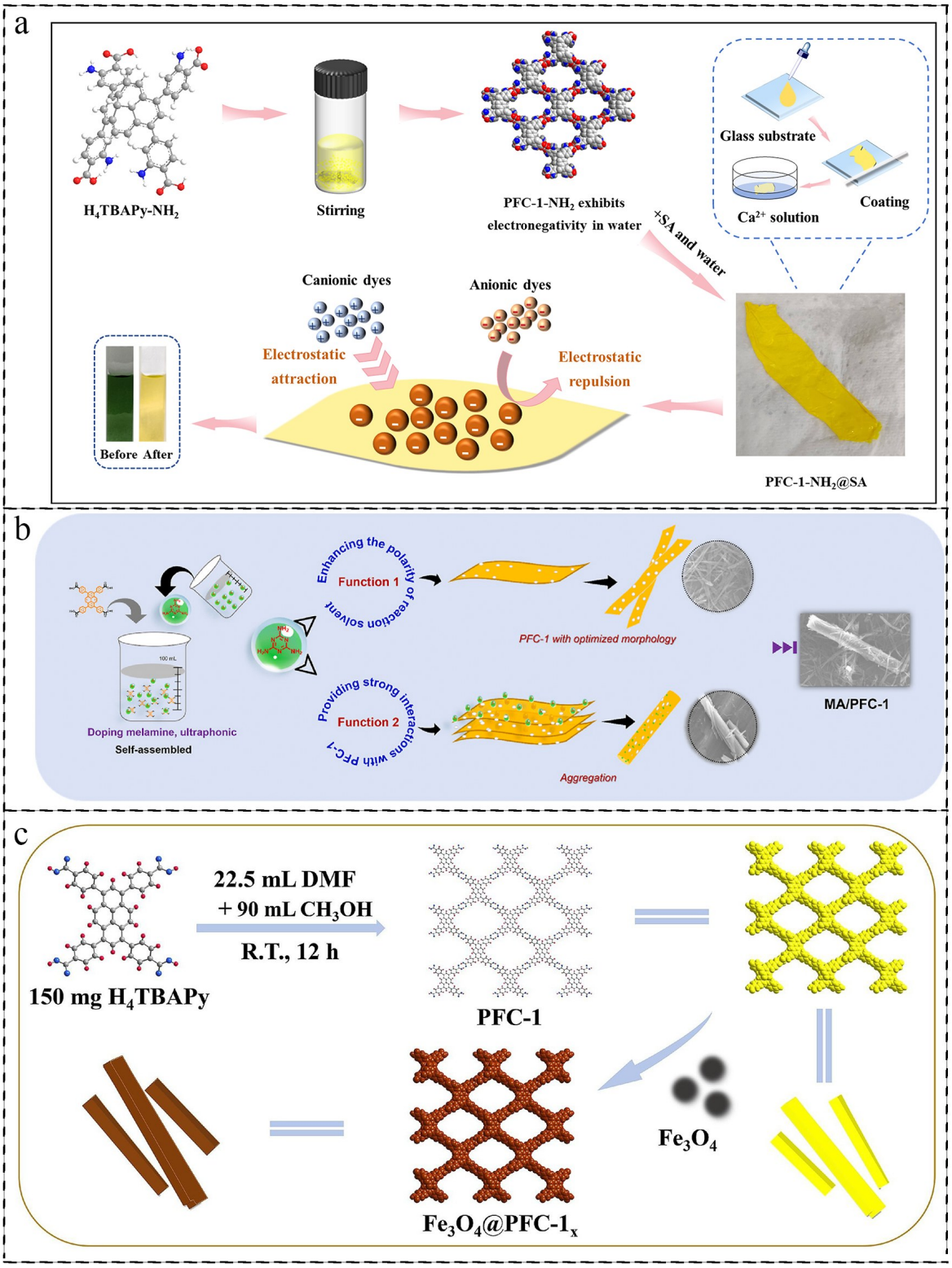


图 5　(a)PFC-1-NH_2@SA 用于染料吸附的设计示意图[47];(b)MA/PFC-1 的制备流程图[48];(c)Fe_3O_4@PFC-1_X 的制备合成图[49]

Fig. 5　(a) Schematic diagram of designing PFC-1-NH_2@SA for dye adsorption[47]; (b) illustration for the preparation of MA/PFC-1; (c) Fe_3O_4@PFC-1_X preparation diagram[49]

DMF: *N*,*N*-Dimethylformamide.

MOFs 能增强其与目标分析物的多重相互作用能力,为复杂样品中痕量新污染物的精准检测提供了一种技术方案。Jiang 等[55]报道了一系列卤素(Cl、Br、I)功能化的磁性 COF(Fe_3O_4@COF),系统研究

了其对多种 BPs 的吸附能力。结果表明 Fe_3O_4@COF@Br 对 BPs 的吸附效果最佳。基于此,将 Fe_3O_4@COF@Br 作为磁性固相萃取吸附剂,结合 HPLC-PDA 检测技术建立了一种用于食品样品中 5 种 BPs 的分析检测方法。DFT 计算结果表明,在 COFs 中引入卤素原子可有效增加其结构中苯环上的电子云密度,从而增强了 COFs 与 BPs 之间的 π-π 相互作用。同时,卤素原子的引入为 COFs 与目标分析物之间提供了卤键作用位点。这两种相互作用显著提升了 COFs 对分析物的吸附含量,该工作从机理上证明了卤素功能化是一种提升材料吸附性能的有效策略。COFs 传统的刚性芳香结构因其有限的分子识别能力,制约了对 BPs 的吸附效果。因此,Su 等[56]通过 2,3-二羟基二羧酸肼(TAH)和 1,3,5-三(4-甲酰基苯基)三嗪(TFT)的聚合反应设计制备了一种羟基功能化的柔性脂肪族 COFs(TFT-TAH COF),用于高效提取和灵敏检测 BPs。这种柔性脂肪族连接单元暴露了更多的活性位点,从而显示出优异的吸附能力(654~1 111 mg/g)和快速吸附动力学(30 s)。通过尺寸匹配、氢键和 π-π 堆积的协同作用,TFT-TAH COF 对 BPs 具有良好的亲和力。通过建立了以 TFT-TAH COF 为吸附剂的 dSPE-HPLC 联用方法,成功实现了食品样品中 BPs 的测定,检出限低至 0.03~0.1 μg/L。Lian 等[25]在室温下合成了氮原子含量递增的一系列 COFs 材料,并将其用于雌激素的 SBSE 中。其中,N 含量最高的 TAPT-TA-COF 对雌激素表现出最佳的吸附效率,根据 DFT 计算结果,这种优异吸附能力归因于其合适的孔道结构以及与雌激素之间的氢键和 π-π 相互作用。基于该材料建立的 TAPT-TA-COF-SBSE-HPLC-DAD 方法成功应用于乳制品中雌激素的分析,检出限为 0.06~0.15 μg/L(图 6b)。该研究工作证明了 COFs 中氮原子数量与其吸附雌激素效率之间的关系,为针对新污染物的 COFs 功能化设计提供了科学指导。Xue 等[57]报道了一种基于 MOFs 的磁性纳米粒子(Fe_3O_4@SiO_2@MIL-53(Al)-NH_2),该材料具有制备过程简单且环保绿色、比表面积高、稳定性良好的特点。随后,以其作为吸附剂,建立了一种 MSPE-HPLC-DAD 检测方法,用于检测鱼肉中的 6 种雌激素。该方法具有较低的检出限(0.091~0.44 μg/L)、较宽的线性范围(2~5 000 μg/L)和较高的萃取效率(79.3%~115.2% 和 81.1%~117.8%),展现了在复杂基质中测定雌激素的良好应用前景。本课题组[58]通过 Schiff-Base 缩合反应在 MXene 表面原位生长 COF,构建了一种 MXene-COF 复合材料。该材料结合了 MXene 的二维结构和高吸附性能,以及 COF 的大比表面积与多级孔道结构优势,可实现对类固醇激素的高效吸附。将 MXene-COF 复合材料作为 dSPE 吸附剂,结合 HPLC-PDA,建立了一种用于畜产品中类固醇激素选择性富集与定量分析的新方法,该方法具有良好的回收率(79.4%~109.9%)、较低的相对标准偏差(0.1%~6.1%),展现了 COFs 复合材料在应对复杂食品样品前处理挑战中的应用潜力。

2.2 持久性有机污染物

POPs 是指具有生物蓄积性、环境持久性和远距离环境迁移的特性,并对生态环境及人类健康产生严重危害的有机化学物质。常见的 POPs 包括邻苯二甲酸酯类(PAEs)、PFAS、多氯联苯(PCBs)、多环芳烃(PAHs)、有机氯农药(OCPs)等[63]。Hosseini 等[64]采用水热法制备了三元金属有机框架(NiCoMn-MOFs),该材料利用多元金属间的协同效应提升了其吸附性能。将其作为吸附剂,建立了果汁中 4 种 PAEs 的 dSPE-GC-FLD 分析方法,该方法具有高富集因子(325~375)、较低的检出限和定量限(0.11~0.5 ng/L 和 0.36~0.96 ng/L)、较宽的线性范围(1~250 ng/L)和良好的回收率(82%~106%)。Chen 等[59]通过一步电聚合的策略,在纤维表面原位构建 COF 涂层(POR-COF),将其应用于电增强固相微萃取(EE-SPME),与 GC-MS/MS 联用,建立了牡蛎、饮料等食品样品中 6 种 PAEs 的高效、高灵敏的分析检测方法,该策略通过电化学辅助显著提升了萃取效率,为复杂食品基质中痕量污染物的灵敏检测提供了新途径(图 6c)。Yeh 等[65]通过 Schiff-Base 反应制备了含三氟甲基的 β-酮烯胺型 COF(Tp-BD-CF_3)。该材料具有出色的化学稳定性,凭借氟-氟、疏水、氢键和静电吸引等多重相互作用,对 PFAS 展现出快速的吸附动力学(1 min)。将该材料作为吸附剂,并结合超高效液相色谱-MS/MS,建立了一种检测谷物样品中 11 种 PFAS 的方法。该研究通过精准的氟功能化设计,实现了对 PFAS 的快速、高选择性富集,为 PFAS 的高通量分析提供了可靠方法。Hu 等[60]通过室温溶剂蒸发法,制备了由 1,3,6,8-四(4-羧基苯基)芘自组装而成的 HOF 材料(PFC-1)。该材料具有优异

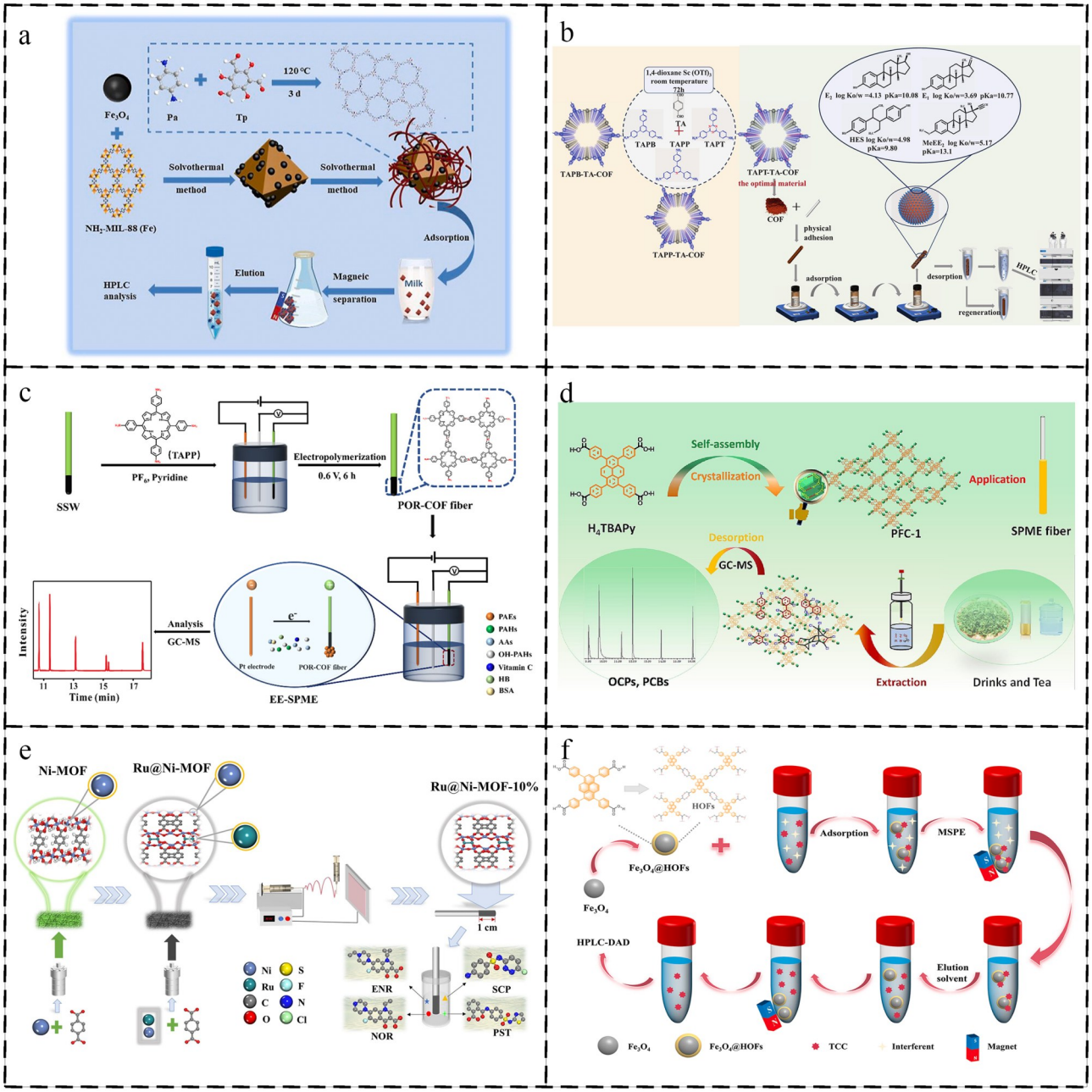


图 6　(a)Fe_3O_4@NH_2-MIL-88(Fe)@TpPa 的合成及 MSPE 示意图[53];(b)COF 涂层搅拌棒的制备及 SBSE 操作流程[25];(c)POR-COF 的合成及 EE-SPME 流程示意图[59];(d)PFC-1 纤维的制备及其与 GC-MS 联用分析 OCPs 和 PCBs 的示意图[60];(e)Ru@Ni-MOF 用于选择性抗生素提取的合成及应用示意图[61];(f)Fe_3O_4@HOFs 的制备及四环素的 MSPE 流程示意图[62]

Fig. 6　(a) Schematic diagram of Fe_3O_4@NH_2-MIL-88(Fe)@TpPa synthesis and magnetic solid-phase extraction (MSPE) procedure[53]; (b) preparation of COF-coated stir bars and stir bar sorptive extraction (SBSE) operating procedure[25]; (c) schematic illustration for the synthesis and electro-enhanced solid-phase microextraction (EE-SPME) procedure of porphyrin-based covalent organic framework (POR-COF)[59]; (d) illustration for the fabrication of PFC-1 fiber and its application in analysis of the organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) by coupling with GC-MS[60]; (e) schematic illustration of the synthesis and application of Ru@Ni-MOF for selective antibiotic extraction[61]; (f) scheme of the preparation of Fe_3O_4@HOFs and MSPE procedure for tetracycline (TCC)[62]

的热化学稳定性、高比表面积、宽孔径分布及独特的卷曲片状结构,是理想的多功能 SPME 涂层。基于此,该团队将其用作 SPME 涂层并与 GC-MS 联用,建立了适用于水样和茶叶样品中多种 POPs(PAHs、OCPs、PAEs 等)的高灵敏度分析方法(图 6d)。该工作通过 HOFs 涂层的多重作用机制,实现了对多类 POPs 的广谱高效富集,拓展了 HOFs 在食品与环境痕量新污染物分析中的应用维度。

2.3 抗生素

抗生素是由微生物产生或人工合成的化学物质，能够抑制或杀灭病原微生物，常见的包括磺胺类、氟喹诺酮类、四环素类等。抗生素被广泛应用于人类与动物的疾病治疗及畜牧业养殖中[66]。然而，其过度甚至泛滥使用导致了耐药菌的出现与扩散，严重削弱了临床疗效。食品供应作为连接生产、消费与环境的关键枢纽，已成为抗生素耐药性传播的重要途径之一[67]。长期通过膳食摄入含抗生素残留的食品，可能扰乱人体肠道菌群微生态的平衡，从而加剧耐药菌的定植和传播的风险，对公共健康造成严重威胁[68]。Tian 等[69]通过调制剂诱导缺陷形成的策略合成了一系列 MOF-525-X 材料，实验证明该策略的引入能显著提高 MOF 对磺胺类抗生素的富集能力，其中 MOF-525-6 展现出最佳吸附性能（225.07~1 173.22 mg/g），通过多种表征数据和 DFT 计算结果，证明了吸附机制主要为氢键相互作用和范德华力，而配位作用发挥了协同效应。该材料凸显了该策略在精准调控 MOFs 吸附性能方面的应用潜力。基于此，该研究建立了以 MOF-525-6 为吸附剂的 dSPE-HPLC-DAD 检测方法，成功应用于肉蛋奶中的 5 种磺胺类抗生素的检测。Li 等[61]通过一锅法制备了过渡金属掺杂的纳米片状二维双金属 Ru@Ni-MOF 材料，其中 Ru 的掺杂优化了 Ni 活性中心的电子结构，增强了其对氟喹诺酮类和磺胺类抗生素的吸附选择性，表明在 MOFs 中掺杂过渡金属能有效提升其吸附选择性。通过静电纺丝技术将 Ru@Ni-MOF-10% 用作 SPME 涂层，该涂层稳定性高，可重复使用超过 200 次，结合 HPLC-UV 实现了牛奶和猪肉中 4 种抗生素的超痕量检测，检出限为 0.002~0.007 μg/L，线性范围为 0.005~5 μg/L（图 6e）。在 COFs 上进行分子印迹可提高其对目标分析物的特异性识别和选择性吸附性能，Su 等[70]采用表面印迹法在 COF 上构建了以恩诺沙星为模板的分子印迹孔穴，制备了新型吸附剂 MI-COF，其对氟喹诺酮类抗生素的吸附容量达到 581 mg/g，是非分子印迹 COF 的 2.2 倍；证明分子印迹技术可有效赋予 COFs 特异性识别能力，是提高吸附选择性的理性设计之一。所开发的 MI-COF-HPLC 方法成功应用于食品样本中氟喹诺酮类抗生素的高灵敏度和高选择性分析。调节 COFs 的孔径是有利于改善氟喹诺酮类抗生素吸附性能的策略之一，Ao 等[71]制备了一系列不同孔径的磺酸化 COFs，其中，由 Tp 与 4，4′-二氨基-3，3′-联苯二磺酸（BdS）制备而成的磺酸化 COF（TBS）材料可以有效减少氟喹诺酮类抗生素的扩散阻力，吸附能力高达 627.3 mg/g。基于 TBS 建立的 TBS-SPE-HPLC-FLD 方法，成功应用于 6 种食品样品中氟喹诺酮类抗生素的分析检测。该研究表明，精确调控 COFs 孔径是提高吸附容量与优化目标分析物的传质效率的有效策略。Li 等[62]通过原位自组装法在羧基化 Fe_3O_4 表面生长 HOF 壳层，制备了 Fe_3O_4@HOFs 磁性复合材料，其通过氢键相互作用、π-π 相互作用和疏水相互作用高效吸附四环素。所开发的 Fe_3O_4@HOFs-MSPE-HPLC 方法具有吸附剂用量少（2 mg），萃取效率高（82.4%~103.7%）和线性范围宽（1.0~6.0×10^3 μg/L）等优点，并成功应用于牛奶、胡萝卜等实际食品样品中四环素的检测，证实了 HOFs 在样品前处理中的潜力（图 6f）。

3 总结与展望

多孔框架材料在新污染物的分析检测中发挥着重要的作用，本文围绕 MOFs、COFs 和 HOFs 及其复合材料，介绍了如何通过理性设计策略（如配体功能化、缺陷工程、多元复合等）以增强它们吸附性能的研究进展，并详述了其作为高效吸附剂在新污染物样品前处理中的实际应用。首先，介绍了 MOFs、COFs 和 HOFs 及其复合材料的类型，阐述了其通过孔径筛分、非共价相互作用及配位作用等多种机制提升对目标新污染物吸附能力的研究现状。在此基础上，针对 EDCs、POPs 和抗生素等不同类型的新污染物，简要综述了近 3 年来相关材料在食品基质中新污染物的选择性富集与分析检测方面的应用进展。本文为面向新污染物分析的多孔框架材料吸附剂的后续开发提供了重要的理论依据与技术参考。目前，虽然多孔框架材料在新污染物的样品前处理中已展现出显著优势，但其仍然面临诸多挑战。例如，部分 MOFs 在极端 pH 条件下的化学稳定性仍有不足；部分 COFs 的合成常涉及高温条件或者长时间反应，其规模化制备严重受限；HOFs 的结构稳定性普遍依赖于氢键相互作用，在实际复杂样品基质中易发生解离或重组。此外，多数研究仍局限于实验室条件下的标准溶液体系及加标实际样品分析，吸附剂在真实复杂食品基质中的实际应用性能仍需进一步系统评估与验证。未来的研究可重点关注以下几个方面：第一，深度

融合理论计算与原位表征技术,在分子水平上阐明吸附剂结构及其性能的构效关系,尤其应阐明复杂食品基质,如脂质、蛋白质等共存时吸附剂与目标分析物的相互作用机制,以指导具有特异性识别功能的吸附材料的理性设计。第二,发展绿色、可持续的合成路径。如以生物质为原料或开发新型绿色溶剂,并着力提升温和条件下制备得到的 HOFs 的稳定性,以拓展其应用范围。第三,通过复合材料设计与表面功能化等策略,提升材料在实际复杂基质中的化学稳定性、机械强度和重复使用性。第四,推动材料向实用化器件集成。例如开发稳定的 SPME 涂层或自支撑复合薄膜,并探索其与现有分析仪器的在线、自动化联用技术。第五,发展以问题为导向的材料理性设计。例如,针对 MOFs 材料在酸性或水性食品基质(如果汁、醋等)中易水解的问题,或可采用疏水涂层、聚合物封装等方式保护材料的结构稳定性。针对 COFs 材料在动物组织等高脂食品中易被非特异性吸附污染的问题,可通过精确调控孔径与表面极性,实现物理筛分与化学识别的协同保护作用。

参考文献:

[1] Wang Y W, Zhang Q R, Yu N Y, et al. Progress in Chemistry, 2024, 36(11): 1607
王亚韡, 张秋瑞, 于南洋, 等. 化学进展, 2024, 36(11): 1607
[2] Zhao X, Wang X, He J, et al. Nat Commun, 2025, 16(1): 7775
[3] Kaur I, Batra V, Kumar Reddy Bogireddy N, et al. Food Chem, 2023, 406: 135029
[4] Peivasteh-Roudsari L, Barzegar-Bafrouei R, Sharifi K A, et al. Heliyon, 2023, 9(7): e18140
[5] Zheng J, Tian L, Bayen S. Crit Rev Food Sci Nutr, 2023, 63(16): 2687
[6] González N, Marquès M, Nadal M, et al. Food Chem Toxicol, 2019, 125: 370
[7] Sun Y, Su B, Zhang K, et al. Food Chem, 2025, 489: 144986
[8] Kang J Y, Zhao X B, Shi Y P. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(36): 42981
[9] Liu C, Wang X, Wang Q, et al. Food Chem, 2026, 504: 147968
[10] Hu Z, Yang Y, Li Z, et al. Talanta, 2025, 287: 127667
[11] Meng L S, Wang X L, Wang X, et al. Food Chem, 2024, 447: 138867
[12] Liu C, Wang X, Wang Q, et al. Chem Eng J, 2026, 527: 171313
[13] Sokołowski A, Dybowski M P, Oleszczuk P, et al. Food Chem, 2024, 440: 138222
[14] Li J, Wang Z, Li J, et al. Food Chem, 2022, 388: 133007
[15] Liang Y, Qi Y, Zhong N, et al. Coord Chem Rev, 2025, 533: 216507
[16] Chen J, Bae B, Lee J. TrAC-Trends Anal Chem, 2026, 195: 118547
[17] Ding D, Wang Y, He J, et al. Environ Toxicol Chem, 2025, 44(5): 1165
[18] Marchel M, Rayaroth M P, Wang C, et al. Chem Eng J, 2023, 475: 144971
[19] Liu H Y, Jin J, Guo C C, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(8): 835
刘洪媛, 金静, 郭崔崔, 等. 色谱, 2021, 39(8): 835
[20] Jiang L S, Zhou Q X. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(2): 107
姜刘杉, 周庆祥. 色谱, 2025, 43(2): 107
[21] Liu Z, Wang J, Duan T, et al. J Chromatogr A, 2022, 1679: 463387
[22] Yang X, Wang J, Chang G, et al. Food Chem, 2024, 439: 138182
[23] Wang P, Ma J P, Li S, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(3): 264
王盼, 马继平, 李爽, 等. 色谱, 2024, 42(3): 264
[24] Kang J Y, Zhao X B, Huang J Q, et al. Chem Eng J, 2025, 518: 164858
[25] Lian X, Wang L, Sun J, et al. Food Chem, 2025, 492: 145616
[26] Li Y, Wei J, Wang J, et al. Chem Soc Rev, 2025, 54(6): 2693
[27] Afridi M N, Adil S, Byambaa B, et al. J Water Process Eng, 2024, 63: 105530
[28] Musarurwa H, Chimuka L, Tavengwa N T. Trends Environ Anal Chem, 2021, 32: e00141
[29] Yaghi O M, Li G, Li H. Nature, 1995, 378(6558): 703
[30] Cai G, Jiang H-L. Angew Chem Int Ed, 2017, 56(2): 563
[31] Han L, Qin P, Li M, et al. Chem Eng J, 2023, 456: 140969
[32] Grancha T, Garcia-Atienza P, Garcia L, et al. Small, 2025, 21(51): e10000
[33] Mao L, Qian J. Small, 2024, 20(20): 2308732
[34] Qin P, Zhu S, Mu M, et al. Chin Chem Lett, 2023, 34(12): 108620
[35] Ilic N, Tan K, Mayr F, et al. Adv Mater, 2025, 37: 2413120
[36] Zhou X, Lai X, Hu K. J Chromatogr A, 2025, 1743: 465681
[37] Guo H, Li Y, Li Y, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(11): 14777
[38] Deng Y, Wang Y, Xiao X, et al. Small, 2022, 18(38): 2202928
[39] Yang Y, Liu Q, Zou Y, et al. J Environ Chem Eng, 2023, 11(5): 110975
[40] Li S, Liu W, Wang Q, et al. Food Chem, 2022, 382: 132362
[41] Tao Q, Tan X, Huang Y, et al. J Colloid Interface Sci, 2026, 702: 138921
[42] Gan L, Feng X, Zhou S, et al. Talanta, 2025, 293: 128091
[43] Wu J, Wang Z, Zhang S, et al. Small, 2024, 20(10): e2305730
[44] Zhang Y, Tian M, Majeed Z, et al. Separations, 2023, 10(3): 196
[45] Yang L, Yuan J, Wang G, et al. Adv Funct Mater, 2023, 33

(28): 2300954
[46] Yang J, Wang J, Zhang X, et al. Micropor Mesopor Mat, 2022, 330: 111624
[47] Jiang Y, He X, Zhu R, et al. J Environ Sci, 2026, 164: 204
[48] Hu Y, Liu Y, Kuang Y, et al. Anal Chim Acta, 2023, 1277: 341652
[49] Tian X, Hao Y, Yang J, et al. Chem Eng J, 2024, 500: 157223
[50] Song X, Wang Y, Wang C, et al. J Am Chem Soc, 2022, 144(24): 10663
[51] Azizi D, Arif A, Blair D, et al. Environ Res, 2022, 207: 112196
[52] Nowak K, Jabłońska E, Ratajczak-Wrona W. Environ Int, 2019, 125: 350
[53] Wang Q, Chen L, Cui X, et al. Talanta, 2023, 256: 124268
[54] Li D, Hao Y, Zhou H, et al. Chem Eng J, 2025, 507: 160784
[55] Jiang H, Tao H, Yang S, et al. Food Chem, 2025, 489: 145021
[56] Su L, Wang L, Zhao L, et al. Talanta, 2026, 299: 129134
[57] Xue B, Xu M, Bai Z, et al. Adv Sample Prep, 2024, 11: 100120
[58] Huang J Q, Han Y, Ha W, et al. J Chromatogr A, 2025, 1766: 466629
[59] Chen H, Wang J, Zhang W, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(9): 12453
[60] Hu Y, Li Y, Shi Y, et al. Food Chem, 2023, 415: 135790
[61] Li H, Zhang Q, Liu X, et al. Chem Eng J, 2025, 523: 168546
[62] Li Z Y, Zhu J H, Zhao J, et al. Talanta, 2024, 280: 126746
[63] Liu L Y, Ma W L, Jia H L, et al. Environ Pollut, 2016, 217: 70
[64] Hosseini M, Ghanbarzadeh B, Pezeshki A, et al. J Food Compos Anal, 2025, 140: 107227
[65] Yeh C L, He J Y, Antonia T Z R, et al. Microchem J, 2025, 219: 115955
[66] Okoye C O, Nyaruaba R, Ita R E, et al. Environ Toxicol Pharmacol, 2022, 96: 103995
[67] Li J, Song J, Wang X, et al. J Agric Food Chem, 2025, 73(46): 29310
[68] Chen J, Ying G G, Deng W J. J Agric Food Chem, 2019, 67(27): 7569
[69] Tian X, Li Y, Ren M, et al. J Hazard Mater, 2026, 501: 140733
[70] Su L H, Qian H L, Yang C, et al. J Hazard Mater, 2023, 459: 132031
[71] Ao S Q, Liu S P, Jiang Y, et al. Talanta, 2025, 294: 128142