

基于 ZrFe-MOF@Pt 纳米酶的比色传感平台用于双酚 A 的高灵敏检测

阿海沙合^{1, 2}, 陈志涛², 杨金杯², 刘晶晶^{2*}

(1. 福建农林大学, 福建 福州 350000; 2. 福建技术师范学院, 福建 福清 350300)

摘要:双酚 A (BPA) 作为一种典型的内分泌干扰物, 其快速、高灵敏检测对食品安全与环境监测具有重要意义。本研究合成了铂纳米颗粒修饰的锆-铁双金属有机框架 (ZrFe-MOF@Pt) 作为高性能纳米酶, 并基于此开发了一种基于“双酚 A 抑制”机制的比色传感策略。该策略利用 ZrFe-MOF@Pt 的过氧化物酶样活性, 催化 3, 3', 5, 5'-四甲基联苯胺 (TMB)-H₂O₂ 显色体系, 实现了对 BPA 的高性能检测。该方法线性范围为 0.01~1 μmol/L, 检出限低至 5.2 nmol/L。在实际水样检测中, 该方法表现出良好的准确度与精密度, 加标回收率在 96.0%~109.7% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 低于 4%。本研究构建的比色传感平台为 BPA 的现场快速筛查与高灵敏定量分析提供了一种通用且可靠的解决方案。

关键词:双酚 A; 比色传感; 金属有机框架; 纳米酶

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1009-8143(2026)02-0008-05

Doi: 10.3969/j.issn.1009-8143.2026.02.02

A Colorimetric Sensing Platform Based on ZrFe-MOF@Pt Nanozyme for Highly Sensitive Detection of Bisphenol A

A Hai Sha-he^{1, 2}, Chen Zhi-tao², Yang Jin-bei², Liu Jing-jing^{2*}

(1. Fujian Agriculture and Forest University, Fuzhou, Fujian 350000, China;

2. Fujian Polytechnic Normal University, Fuzhou, Fujian 350300, China)

Abstract: Bisphenol A (BPA), as a typical endocrine disruptor, requires rapid and sensitive detection for its significance in food safety and environmental monitoring. In this study, a platinum nanoparticle-modified zirconium-iron bimetallic organic framework (ZrFe-MOF@Pt) was synthesized as a nanozyme. Furthermore, a novel colorimetric sensing strategy based on a "BPA inhibition" mechanism was developed, achieving high-performance detection of BPA using a 3, 3', 5, 5'-tetramethylbenzidine (TMB)-H₂O₂ chromogenic system. The method demonstrated a linear range of 0.01-1 μmol/L and a low detection limit of 5.2 nmol/L. It also exhibited good accuracy and precision in the detection of actual water samples, with recoveries ranging from 96.0% to 109.7% and RSD below 4%. The constructed colorimetric sensing platform provides a versatile and reliable solution for on-site rapid screening and highly sensitive quantitative analysis of BPA.

Key words: Bisphenol A; Colorimetric sensing; Metal-organic framework; Nanozyme

引言

双酚 A (BPA) 作为一种重要的有机化工原料,

被广泛应用于聚碳酸酯塑料、环氧树脂、食品包装容器及热敏纸的生产中^[1]。研究表明, BPA 是一种典型的环境内分泌干扰物, 具有环境残留性与生物

收稿日期: 2026-01-18

基金项目: 福建省自然科学基金面上项目 (NO.2025J011120, 2024J01974)

第一作者简介: 阿海沙合 (2001—), 男, 研究生, 研究方向: 包装材料中毒物分析。Email: 2961771642@qq.com

通讯作者简介: 刘晶晶 (1984—), 女, 博士/副教授, 主要从事纳米材料在包装分析中的应用研究。Email: 116425543@qq.com

累积性,可能通过食物链迁移,并对人体健康产生潜在危害,如干扰内分泌系统、诱发代谢紊乱、增加癌症风险等^[2-4]。因此,建立灵敏、准确、快速的BPA检测方法对于保障环境安全和人体健康至关重要。目前,BPA的常规检测方法主要包括高效液相色谱法(HPLC)、液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)及酶联免疫吸附测定法(ELISA)等^[5-7]。这些方法虽然准确度高,但通常依赖大型仪器、操作复杂、成本高昂且难以满足现场快速筛查的需求。相比之下,基于光学原理的传感方法,特别是比色法,因其操作简便、成本低、响应快速且易于实现可视化或仪器化读取,在快速检测领域展现出巨大优势^[8-9]。纳米酶是一类具有类酶催化活性的纳米材料,与天然酶相比,具有稳定性高、成本低、易于规模化制备等优点^[10-11]。金属有机框架材料因其高比表面积、可调孔隙率和丰富的活性位点,在BPA检测方面已经被用作构建高性能纳米酶的理想载体^[12-13]。

本研究以锆-铁双金属有机框架为载体,通过原位负载铂纳米颗粒,成功制备了具有优异过氧化物酶样活性的ZrFe-MOF@Pt纳米复合材料,并基于此构建了一种高灵敏比色传感平台。在TMB-H₂O₂显色体系中,BPA可通过 π - π 堆积和疏水作用等非共价相互作用吸附于ZrFe-MOF@Pt表面,部分覆盖或占据催化活性位点,从而有效抑制纳米酶催化TMB氧化显色的能力,实现“信号抑制”型检测。所建立的方法兼具比色法的高灵敏度与操作简便性,为复杂环境中BPA的高选择性、高灵敏检测提供了新策略。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

紫外-可见分光光度计:UV-2600型,日本岛津。

集热式恒温磁力搅拌器:DF-101S型,常州朗越仪器制造有限公司。

高速离心机:TG16.5型,上海卢湘仪器有限公司。

真空干燥箱:DZF-6030型,上海精宏智能科技有限公司。

恒温培养摇床:THZ-103B型,上海一恒科学仪器有限公司。

超声波清洗机:GT SONIC-D9型,广东固特超声股份有限公司。

四氯化锆:分析纯,Merck公司。

2-氨基对苯二甲酸:分析纯,Sigma-Aldrich公司。

六水合三氯化铁:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

N,N-二甲基甲酰胺:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

BPA:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

实验用水皆为超纯水。

1.2 ZrFe-MOF、ZrFe-MOF@Pt的合成

ZrFe-MOF的合成:参照文献方法并稍作修改^[14]。将1.86 g四氯化锆、2.16 g六水合三氯化铁、1.45 g 2-氨基对苯二甲酸溶解于30 mL N,N-二甲基甲酰胺中,超声混匀后转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,加入5 mL冰乙酸,于120°C条件下反应12 h。反应结束后自然冷却,产物经离心收集,依次用N,N-二甲基甲酰胺和无水乙醇洗涤三次,于70°C真空干燥箱中干燥8 h,得到黄棕色ZrFe-MOF粉末。

ZrFe-MOF@Pt的合成:将15 mg上述合成的ZrFe-MOF分散于20 mL超纯水中,超声30 min使其均匀分散。加入750 μ L 40 mmol/L的氯铂酸溶液,室温搅拌30 min。随后,在剧烈搅拌下缓慢滴加3 mL 0.1 mol/L的抗坏血酸溶液。将混合液于70°C油浴中搅拌反应12 h。反应完成后,离心收集黑色沉淀,用超纯水和乙醇各洗涤三次,于70°C真空干燥过夜,得到ZrFe-MOF@Pt复合材料。

1.3 条件优化

为获得最佳的检测灵敏度与选择性,系统优化了影响纳米酶催化活性及对BPA响应的关键参数,包括:TMB-H₂O₂反应时间、ZrFe-MOF@Pt对BPA的吸附时间、反应体系pH值、反应温度、H₂O₂浓度、TMB浓度以及ZrFe-MOF@Pt合成过程中ZrFe-MOF与Pt前驱体的投料比。

1.4 BPA检测

在最佳实验条件下,对BPA进行检测。

具体步骤:在1 mL离心管中,依次加入800 μ L NaAc-HAc缓冲液(0.2 mol/L, pH 5.0)、50 μ L ZrFe-MOF@Pt分散液(1 μ g/mL)、50 μ L不同浓度的BPA标准溶液(或待测样品),于50°C恒温孵育10 min,使BPA被材料充分吸附。随后,依次加入50 μ L TMB溶液(0.5 mmol/L)和50 μ L H₂O₂溶液(0.625 mmol/L),混匀后于50°C下反应50 min。反应结束后,立即使用紫外-可见分光光度计测定溶液的吸光度(A)。

1.5 实际样品的检测

为验证方法的实用性,从本地超市随机购买六种不同品牌的瓶装矿泉水(农夫山泉、怡宝、冰露、娃哈哈、百岁山、崂山)作为实际水样。所有样品均不经前处理,直接在最优检测条件下进行分析,并采用标准加入法进行加标回收实验,以评估方法的准确度和精密度。

2 结果与讨论

2.1 检测原理可行性验证

为验证基于“BPA抑制”机制的比色传感策略的可行性,本研究设置了三组对照实验。结果如图1所示,曲线a在652 nm处显示出最高的吸光度,表明ZrFe-MOF@Pt具有显著的过氧化物酶样活性,能有效催化TMB氧化。加入BPA后(曲线b),吸光度显著下降,证明BPA能有效抑制纳米酶的催化活性。而空白体系(曲线c)的吸光度远低于前两者,进一步证实了吸光度的变化源于纳米酶的催化作用,而非底物自氧化。对比曲线a和b可知,BPA的加入确实抑制了催化反应,初步证明了检测原理的可行性。

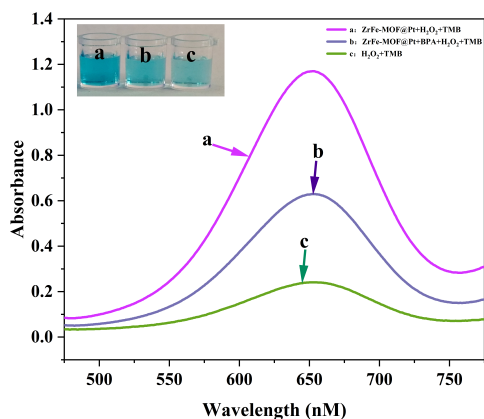


图1 对照试验的紫外-可见吸收光谱图
(a: ZrFe-MOF@Pt+H₂O₂+TMB;
b: ZrFe-MOF@Pt+BPA+H₂O₂+TMB; c: H₂O₂+TMB)

2.2 条件优化

由于MOF材料的催化活性及对目标物的吸附能力受环境条件影响显著,为获得最佳的检测灵敏度,对反应条件进行了系统优化。使用紫外-可见分光光度计测定吸光度(A),以不含BPA的空白组吸光度为A₀,计算吸光度变化值 $\Delta A = A_0 - A$ 。以各优化条件为横坐标, ΔA 为纵坐标作图。

优化结果如图2所示:(a)随着TMB-H₂O₂反应

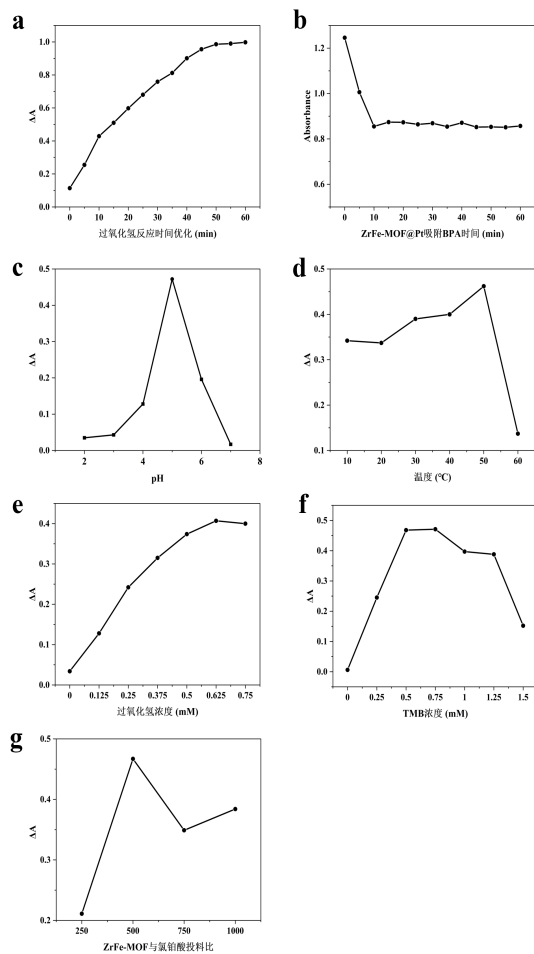


图2 优化结果

(a: TMB与过氧化氢反应时间优化;b: ZrFe-MOF@Pt吸附BPA时间优化;c: pH优化;d: 温度优化;e: 过氧化氢浓度优化;f: TMB浓度优化;g: ZrFe-MOF@Pt中ZrFe-MOF与氯铂酸投料比)

时间延长, ΔA 值增加,在50 min后增长趋于平缓,表明反应基本完成,故选择50 min为最佳反应时间。(b)随着ZrFe-MOF@Pt吸附BPA的时间增加, ΔA 值(代表抑制程度)在10 min后达到稳定,表明吸附在10 min内达到平衡。(c)在pH 3.0~7.0范围内考察pH的影响,在pH 5.0时 ΔA 值最大,表明此pH下BPA的抑制效果最显著,故选择pH 5.0为最优pH。(d)在10~60°C范围内考察温度影响,50°C时 ΔA 值最大,确定为最佳反应温度。(e,f)分别优化H₂O₂和TMB浓度,确定其最佳值分别为0.625 mmol/L和0.5 mmol/L。(g)优化合成中ZrFe-MOF与氯铂酸的投料比,在投料比为1.83时制备的复合材料对BPA的检测信号最强。

2.3 标准曲线的建立

在最优条件下,以BPA浓度为横坐标,对应的

ΔA 值为纵坐标建立坐标系,考察了传感平台对 0.01~8 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内 BPA 的响应。如图 3(a) 所示,随着 BPA 浓度增加, ΔA 值逐渐增大(即体系吸光度逐渐降低),表明 BPA 对纳米酶催化活性的抑制程度与 BPA 浓度呈正相关,这为定量检测奠定了基础。其中,在 0.01~1 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内, ΔA 与 BPA 浓度呈现良好的线性关系,当 BPA 浓度超过 1 $\mu\text{mol/L}$ 时, ΔA 值的生长趋于平缓,表明纳米酶的活性抑制达到饱和,因此方法的线性范围确定为 0.01~1 $\mu\text{mol/L}$ 。以 BPA 浓度为横坐标, ΔA 为纵坐标,建立了吸光度值随 BPA 浓度变化的标准曲线线性回归方程,结果如图 3(b) 所示,线性方程为 $y = 0.505x + 0.0065$,相关系数(R^2)为 0.9965。LOD 计算公式: $\text{LOD} = 3\sigma/S$, σ 为多次测量空白组的标准偏差(平行测定 7 次得到), S 为标准曲线斜率,得到方法的检出限(LOD)为 5.2 nmol/L。综上表明所构建的比色传感方法对 BPA 具有较宽的线性范围和较高的灵敏度。

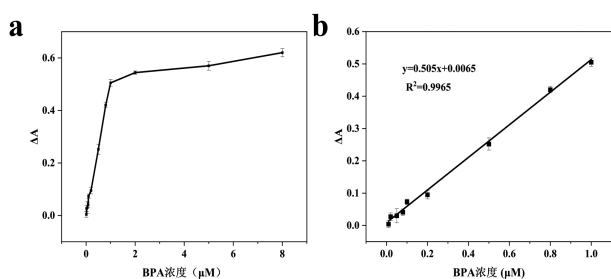


图3 BPA 的检测以及标准曲线的建立

a: BPA 0.01~8 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围检测;b: 标准曲线

2.4 回收率与精密度实验

采用标准加入法,向六种市售矿泉水样品中分别添加低(0.1 $\mu\text{mol/L}$)、中(0.5 $\mu\text{mol/L}$)、高(0.8 $\mu\text{mol/L}$)三个浓度水平的 BPA 标准品(①~⑥)分别为:农夫山泉、怡宝、冰露、娃哈哈、百岁山、崂山),每个浓度平行测定 6 次,计算加标回收率和相对标准偏差(RSD),结果如表 1 所示。所有样品的平均回收率在 98.2%~101.2% 之间,RSD 均低于 4.0%。这表明该方法抗基质干扰能力较强,精密度好,准确度高,能够满足实际水样中 BPA 快速检测的需求。

3 结论

本研究成功制备了高性能的 ZrFe-MOF@Pt 纳米酶,并基于其过氧化物酶样活性,构建了一种用于检测 BPA 的比色传感平台。该平台利用“BPA 抑制”机制,无需对识别元件进行固定化,即实现了高

表1 比色法测定加标样品中 BPA 的回收率和相对标准偏差 RSD($n=6$)

样品编号	标准加入值/ ($\mu\text{mol/L}$)	加标测定值/ ($\mu\text{mol/L}$)	回收率 /%	平均回 收率/%	RSD/ %
①	0.1	0.098	98.0	99.4	2.5
	0.5	0.505	101.0		
	0.8	0.794	99.2		
②	0.1	0.101	101.0	100.4	1.8
	0.5	0.496	99.2		
	0.8	0.808	101.0		
③	0.1	0.097	97.0	98.2	2.9
	0.5	0.489	97.8		
	0.8	0.798	99.8		
④	0.1	0.103	103.0	101.2	2.1
	0.5	0.508	101.5		
	0.8	0.792	99.0		
⑤	0.1	0.096	96.0	100.7	3.2
	0.5	0.483	96.5		
	0.8	0.878	109.7		
⑥	0.1	0.102	102.0	100.4	1.6
	0.5	0.5	100.0		
	0.8	0.794	99.2		

灵敏、高选择性的“信号关闭”型检测。该方法经过系统的条件优化,成功应用于实际水样中 BPA 的检测,表现出良好的线性范围、低检出限、高准确度与精密度。该传感策略不仅为 BPA 的检测提供了灵活、可靠的解决方案,其核心设计理念——即利用 MOF 基纳米酶的高效催化与高吸附性,可进一步拓展至其他小分子污染物的检测领域,在环境监测与食品安全快速筛查方面具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 王鑫璇,邢文山,李超,等. 双酚 A 在我国环境水体的污染及其潜在危害研究进展[J]. 生态毒理学报, 2024, 19(3): 208-221.
- [2] 李华瑞. 氧化亚铜基催化剂/过硫酸盐体系降解双酚 A 的效能与机理[D]. 哈尔滨工业大学, 2022.
- [3] Dong Z, et al. Bisphenol A-induced cancer-associated adipocytes promotes breast carcinogenesis via CXCL12/AKT signaling[J]. Molecular and Cellular Endocrinology, 2025, 599:112473.
- [4] Li Q, et al. Association between Bisphenol A and Prostate-

- Specific Antigen (PSA) among U. S. Older Males: National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES), 2003 - 2012[J]. *Nutrients*, 2024, 16(16): 2589.
- [5] Huang X F, Xue Y, Yong L, et al. Chemical derivatization strategies for enhancing the HPLC analytical performance of natural active triterpenoids[J]. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2024, 14(3): 295-307.
- [6] Borah M, Dutta H S. Advances in paper-based ELISA techniques: From innovations in devices to emerging applications [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2025, 184: 118123.
- [7] 余建, 宋紧东, 蒋小良. 环境水样中双酚 A 检测与分析方法的研究进展[J]. *日用化学品科学*, 2014, 37(04): 32-36+45.
- [8] 吴泽熙, 韦涵玉, 王钰萱, 等. 比色法和荧光法检测碱性磷酸酶活性的研究进展[J]. *化学与生物工程*, 2023, 40(10): 8-14.
- [9] Jin Z, et al. Colorimetric sensing for translational applications: from colorants to mechanisms[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2024, 53(15): 7681-7741.
- [10] Wei H, et al. Nanozymes: A clear definition with fuzzy edges[J]. *Nano Today*, 2021, 40: 101269.
- [11] 何珊, 陈卓亨, 赵静怡, 等. 基于核酸适配体的荧光传感器用于检测双酚 A[J]. *赣南师范大学学报*, 2019, 40(03): 65-68.
- [12] Gao P, Hussain M Z, Gryc D, et al. Enhanced electrochemical activity by MOF superstructure derived Ni₂P@C for ultrasensitive sensing of Bisphenol A[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2025, 286: 117598.
- [13] Sun D, Jin L, Xu Z, et al. Ultrasensitive bisphenol a detection employing reflective microfiber biosensor realized by metal organic frameworks nanointerface[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 512: 162313.
- [14] Liu S, Huo Y, Li G, et al. Aptamer-controlled reversible colorimetric assay: High-activity bimetallic organic frameworks for the efficient sensing of marine biotoxins[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 469: 144027.

(上接第 7 页)

分及浸膏得率无显著的相关性,这一发现对依赖形态特征作为中药材质量初步判断依据的传统实践提出了质疑。但与总黄酮的正相关暗示茎中可能富含总黄酮,或者茎叶比高的样品触发了植株中总黄酮的整体积累。

本研究中,色差参数与多种内在质量指标之间存在显著相关性,证实色度学分析可作为一种更为科学且无损的质量评价工具。表明药材的色泽特征相较于简单的形态比例,能够更为直接地反映其内在质量相关化学成分组成。这使得色差值成为预测草珊瑚内在质量可靠且灵敏的外在“指示器”,因此测量草珊瑚色差值即可快速估测草珊瑚药材的内在质量。

参考文献

- [1] 苏锐辉,于小庆,江涛,等. 九节茶药材质量标准研究[J]. *中南药学*, 2024, 22(01): 209-213.
- [2] Tang Y, Zhang Y, Zhao X, et al. A review of botany, ethnomedicine, phytochemistry, pharmacology and toxicology of *Sarcandra species*[J]. *Phytomedicine*, 2024. 135: 156008.
- [3] Tsai Y C, Chen S H, Lin L C, et al. Anti-inflammatory Principles from *Sarcandra glabra*[J]. *J Agric Food Chem*, 2017. 65(31): 6497-6505.
- [4] 王英辉,邹太艳,苏瑞,等. 肿节风药渣绿色制备纳米银及体外抗癌作用研究[J]. *中草药*, 2022, 53(07): 1964-1972.
- [5] 周冰霞,华桦,刘梅. 肿节风抗肿瘤临床疗效及其作用机制研究进展[J]. *上海中医药杂志*, 2023, 57(11): 85-89.
- [6] 雷琳琳,李金玲,曹国璠,等. 草珊瑚地上部分不同采收时间、不同部位有效成分含量研究[J]. *特产研究*, 2022, 44(03): 101-105+117.
- [7] 陆美龙,张倩,谷丽华,等. 基于“辨状论质”理论研究黄柏饮片外观性状与内在质量相关性[J]. *药学报*, 2024, 59(07): 2117-2125.
- [8] 吴梦悦,华新振,朱俊清,等. 数智化技术在中药领域的应用进展及研究现状分析[J]. *中华中医药学刊*, 2025, 10(29): 1-17.
- [9] 刘娟娟,龚华乾,李思霓,等. 基于智能感官与多元统计分析的红芪药材快速辨识方法研究[J]. *中国中医药信息杂志*, 2024, 31(10): 129-134.
- [10] 北京市出版局. 北京市中药材标准-1998年版[M]. 北京: 首都师范大学出版社. 1998: 167.
- [11] 孙慧娟. 基于转录组与代谢组学方法研究肿节风总黄酮抑制白血病细胞生长的作用机制[D]. 2020,江西中医药大学.
- [12] 卢震,尚广彬,卢晓南,等. 基于脾脏代谢组学研究肿节风总黄酮治疗免疫性血小板减少症的作用机制[J]. *北京中医药大学学报*, 2024, 47(02): 213-222.