

FeZr-MOF 纳米酶的制备及其用于双酚 S 的比色传感检测

徐小婷¹, 肖 倩¹, 李秋怡², 林丽洁¹, 赫晓涛², 卢丹青^{2*}

(1. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410004;
2. 中南林业科技大学化学与化工学院, 湖南 长沙 410004)

摘要: 制备了具有过氧化物酶活性的 FeZr-MOF 并构建了用于双酚 S 检测的比色传感器, 实现了对双酚 S 的检测。FeZr-MOF 纳米酶具有类过氧化物酶活性, 可以催化 TMB-H₂O₂ 氧化还原反应, 使溶液颜色变蓝。进一步研究发现, 双酚 S 可以抑制 FeZr-MOF 的活性, 抑制反应体系的显色反应, 使得溶液颜色变浅, 可以通过观察溶液的颜色变化来达到检测双酚 S 的目的。在最优实验条件下, 对双酚 S 进行定量分析, 比色传感器的线性范围为 20~2 000 μmol/L, 检测限为 7.29 nmol/L。该检测方法不需要使用昂贵的分析仪器, 通过肉眼直接观察即可实现对双酚 S 的检测, 检测步骤简单, 检测时间短。

关键词: 类过氧化物酶; FeZr-MOF; 比色检测; 双酚 S

中图分类号: O614

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)12-0239-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.12.042

Synthesis of FeZr-MOF nanozymes and their application in colorimetric sensing detection of bisphenol S

XU Xiao-ting¹, XIAO Qian¹, LI Qiu-yi², LIN Li-jie¹, HE Xiao-tao², LU Dan-qing^{2*}

(1. College of Material Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. College of Chemistry and Chemical Industry, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: FeZr-MOF with peroxidase-like activity is prepared, and used to establish a colorimetric sensor for the detection of bisphenol S. This FeZr-MOF nanozyme exhibits peroxidase-like activity, enabling it to catalyze TMB-H₂O₂ redox reaction and turn the solution blue. Further studies reveal that bisphenol S can inhibit the activity of FeZr-MOF and the chromogenic reaction of the system, causing the solution to become lighter in color. The detection of bisphenol S can be achieved through observing these color changes in solution. Under the optimal experimental conditions, the colorimetric sensor is used for quantitative analysis of bisphenol S, showing a linear range of 20~2 000 μmol/L and a detection limit of 7.29 nmol/L. This detection method does not require expensive, large analytical instruments, and can be performed by simply observing the solution's color changes with the naked eye. The procedures are simple, time-efficient, and easy to implement.

Key words: peroxidase-like; FeZr-MOF; colorimetric detection; bisphenol S

双酚 S (bisphenol S, BPS) 是一种有优良物理和化学性质的农药、燃料、助剂中间体, 具有耐热、耐光、抗氧化等优点^[1], 被广泛应用于生产婴儿奶瓶、塑料水瓶、食品罐头衬里、饮料纸盒内壁和热敏打印机收据等^[2]。然而, BPS 是内分泌干扰物的一种, 具有生物毒性, 研究表明, 长期暴露于 BPS 之下, 会导致胎儿发育畸形、肥胖、免疫功能下降、损害生殖系统功能、增加代谢性疾病易感性甚至癌症^[3]。目前, BPS 的检测方法主要有高效液相色谱法^[4]、气相

色谱-质谱法^[5]、液相色谱-质谱联用法^[6]。然而这些检测方法需要对样品进行比较复杂的预处理, 必须借助大型且昂贵的仪器进行分析, 且检测时间长, 无法满足在实际环境中对样品进行快速检测的实时性要求。因此, 开发一种可靠且快速的检测方法对于 BPS 的监测具有重要意义。

近年来, 比色检测法因操作简便、成本低廉、易于观察以及适用于现场快速检测的特点, 受到学术界和工业界的广泛关注^[7]。比色法无需借助大型

收稿日期: 2025-02-25; 修回日期: 2025-09-18

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(22004132); 湖南省自然科学基金项目(2020JJ5963, 2020JJ4940); 湖南省重点研发项目(2020NK2019); 中南林业科技大学引进人才科研启动项目(2017YJ02)

作者简介: 徐小婷(1999-), 女, 硕士生; 卢丹青(1989-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为有机框架金属材料 MOFs、化学与生物传感器、小分子生物传感器, 通讯联系人, danqinglu@csuft.edu.cn。

和昂贵的仪器,检测结果可以直接通过颜色变化表现出来,直接通过肉眼观察就可以完成检测与分析。具有催化活性的反应酶在比色检测法有着十分重要的作用^[8]。传统天然酶虽然催化效率较高,但存在稳定性差、易受环境条件影响及成本较高的问题,限制了其在实际环境中的应用^[9]。因此,以金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)为代表的新型纳米酶逐渐成为研究热点。MOFs 具有高度可调的孔隙结构、大比表面积和丰富的活性位点,这些特性赋予其优异的催化性能^[10]。此外,MOFs 还具有优良的化学稳定性和环境适应性,能够在复杂的检测条件下保持高效催化能力,进一步提高比色传感器的灵敏性和可靠性^[11]。

基于此,制备了具有过氧化物酶活性的 FeZr-MOF 并构建了用于双酚 S 检测的比色传感器,实现了对 BPS 的检测。FeZr-MOF 纳米酶具有类过氧化物酶活性,可以催化 TMB-H₂O₂ 氧化还原反应,生成深蓝色产物 OxTMB。当有 BPS 存在时,BPS 会抑制 FeZr-MOF 的过氧化物酶活性,溶液颜色变浅。该比色传感检测方法不需要使用大型昂贵的分析仪器,通过肉眼直接观察即可实现对 BPS 的检测,检测步骤简单并且在 10 min 内就可完成检测,检测时间短。

1 材料与仪器

材料:30% 过氧化氢(H₂O₂)、二甲基亚砜(DMSO)、乙酸钠(CH₃COONa)、3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)、乙酸(CH₃COOH),上海阿拉丁化学有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氯化锆(ZrCl₄)、对苯二甲酸、铁(III)-四(4-羧基苯基)氯化卟啉(FeTCPP),上海泰坦科技股份有限公司;苯甲酸、双酚 S、苯酚、对苯二酚、二苯甲酮、双酚 Z,阿达玛斯试剂有限公司;试验试剂均为分析纯,试验用水为超纯水。

仪器:DF-101S 恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司)、KQ5200DB 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)、DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(析牛科技)、MK-20B 高速台式离心机(湖南迈克实验仪器有限公司)。

2 实验部分

2.1 FeZr-MOF 的制备

FeZr-MOF 的制备在已有文献^[12]的基础上做了轻微修改,具体合成步骤为:将 0.75 g ZrCl₄ 和

0.75 g BDC 溶于 50 mL DMF 中,再加入 0.25 g FeTCPP 和 12.5 g 苯甲酸,充分搅拌并用超声溶解,然后将混合物在 130℃ 下反应 12 h。用 DMF 多次洗涤,随后用丙酮交换溶剂后,离心并在 80℃ 的烘箱中得到 FeZr-MOF 粉末。

2.2 用于 BPS 检测的比色传感器的建立

将 200 μL FeZr-MOF(150 μg/mL)和 20 μL 不同浓度 BPS 充分混匀,分别加入 480 μL NaAc-HAc 缓冲液(0.2 mol/L, pH 4.0)、200 μL TMB(0.8 mmol/L)和 100 μL 过氧化氢(80 mmol/L),混合均匀后静置 10 min,观察颜色的变化并通过紫外-可见分光光度计检测 λ = 652 nm 处的吸光度。

2.3 比色传感器的选择性分析

使用该传感器对 BPS 的结构类似物二苯甲酮(benzophenone, BP)、双酚 Z(bisphenol Z, BPZ)、苯酚(phenol)、对苯二酚(hydroquinone)以及其他的内分泌干扰物土霉素(oxytetra-cycline, OTC)、恩诺沙星(enrofloxacin, ENR)、诺氟沙星(norfloxacin, NFLX)进行检测,探究比色传感器的选择性。使用上述构建的比色传感器对各个化合物进行检测,各化合物的浓度与 BPS 保持一致。

2.4 实际样品中 BPS 的分析

使用该传感器对从当地超市购买的农夫山泉水水样进行 BPS 含量检测。

3 结果与分析

3.1 检测原理

FeZr-MOF 纳米酶的制备及其用于双酚 S 的比色传感检测的原理如图 1 所示。FeZr-MOF 纳米酶展现出类过氧化物酶活性,能够催化 TMB-H₂O₂ 氧化还原反应,生成深蓝色的 OxTMB 产物。当反应体系中加入 BPS 时,由于 FeZr-MOF 具有较大的比表面积,可以通过 π-π 堆积作用将 BPS 吸附到其表面,BPS 占据了 FeZr-MOF 的催化活性位点并形成

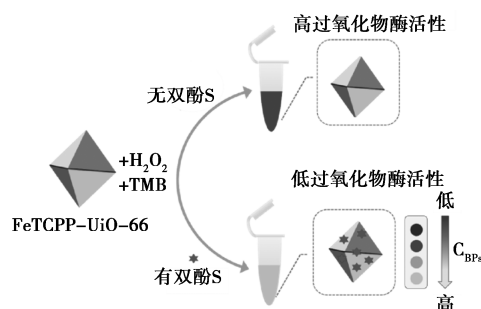


图 1 用于双酚 S 检测的比色传感器原理图

空间位阻作用,使得整个反应体系的过氧化物酶活性显著降低,溶液中产生了较少的 OxTMB,溶液颜色变为浅蓝色,通过溶液的颜色实现检测 BPS 的目的。

3.2 FeZr-MOF 形貌表征

FeZr-MOF 通过水热法合成,将 Zr^{4+} 和 FeTCPP 作为该材料的金属源,BDC 作为有机配体,通过扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)表征 FeZr-MOF 的形貌,如图 2 所示。FeZr-MOF 晶体呈现出典型的八面体形貌。

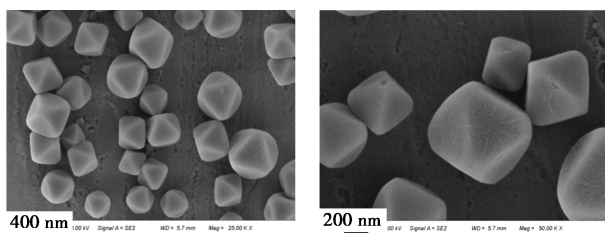
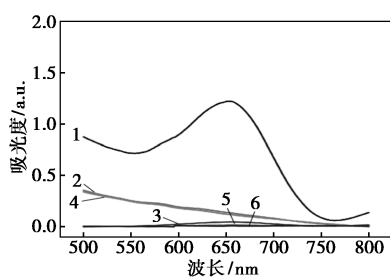


图 2 FeZr-MOF 的扫描电镜图(SEM)

3.3 方法可行性验证

以 TMB 为显色剂,考察 FeZr-MOF 的过氧化物酶活性。如图 3 所示,只有 FeZr-MOF+TMB+ H_2O_2 体系在 652 nm 处出现了 TMB 氧化产物的特征吸收峰,其他反应体系下,都没有在 652 nm 处观察到紫外特征峰。这是因为 FeZr-MOF 具有类过氧化物酶的性质,能够高效催化 H_2O_2 分解,产生具有强氧化性的羟基自由基,这些自由基可进一步氧化 TMB,产生特征吸收峰。

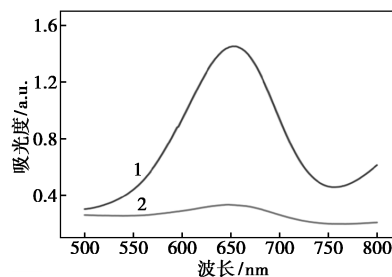


1—FeZr-MOF+TMB+ H_2O_2 ; 2—FeZr-MOF+TMB;
3—TMB+ H_2O_2 ; 4—FeZr-MOF; 5—TMB; 6— H_2O_2

图 3 不同反应体系下的紫外-可见吸收光谱图

可行性分析结果如图 4 所示。当体系没有 BPS 时,FeZr MOF 催化 TMB- H_2O_2 氧化还原反应,紫外-可见吸收光谱在 652 nm 出现了 TMB 氧化产物的特征吸收峰;当反应体系中存在 BPS 时,BPS 会抑制 FeZr-MOF 的酶活性,紫外-可见吸收光谱在 652 nm 处的吸收峰强度减弱。通过观察溶液颜色变化或测量反应体系在 652 nm 处的紫外吸收峰强

度,可实现对 BPS 的检测。



1—FeZr-MOF; 2—FeZr-MOF+双酚 S

图 4 比色传感器的可行性分析

3.4 实验条件优化

3.4.1 FeZr-MOF 浓度优化

如图 5 所示,FeZr-MOF 浓度对 ΔA_{652} 的影响呈现先上升后下降的趋势。随着 FeZr-MOF 浓度的增加, ΔA_{652} 逐渐升高,在浓度为 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时达到最大值。然而,当浓度超过 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 后, ΔA_{652} 开始下降,这可能是由于纳米酶浓度过高导致 TMB 过度氧化所致。因此,30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 被确定为 FeZr-MOF 的最优浓度,为实现高灵敏度检测提供了最佳条件。

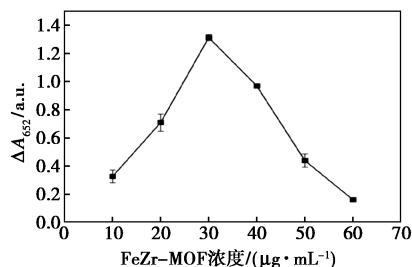


图 5 FeZr-MOF 浓度对 ΔA_{652} 的影响

3.4.2 TMB 浓度优化

TMB 浓度对 ΔA_{652} 的影响如图 6 所示,随着 TMB 浓度的增加, ΔA_{652} 逐渐上升,并在 160 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 时达到峰值。当 TMB 浓度超过 160 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 时, ΔA_{652} 不再发生显著变化。因此,160 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 被确定为 TMB 的最优浓度。

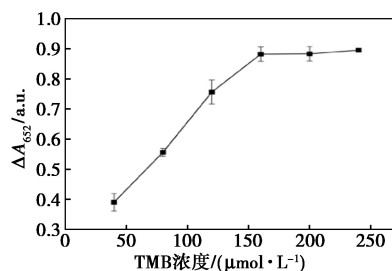


图 6 TMB 浓度对 ΔA_{652} 的影响

3.4.3 H_2O_2 浓度优化

H_2O_2 浓度对 FeZr-MOF 过氧化物酶活性的影

响如图 7 所示,随着 H₂O₂ 浓度的增加,吸光度逐渐升高,当 H₂O₂ 浓度进一步增至 800 μmol/L 时,吸光值达到峰值,此后即使继续提高 TMB 浓度,吸光度上升的幅度无显著变化。最终确定 800 μmol/L 为最佳 H₂O₂ 浓度,为检测 BPS 提供了最佳催化环境。

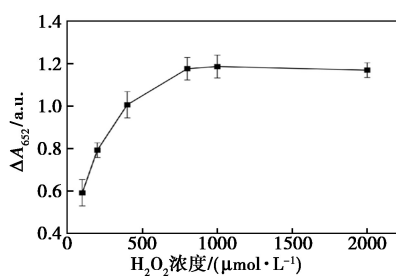


图 7 H₂O₂ 浓度对 FeZr-MOF 过氧化物酶活性的影响

3.4.4 缓冲液 pH 的优化

pH 对 FeZr-MOF 过氧化物酶活性的影响如图 8 所示,随着 pH 的增加,吸光度逐渐上升,当 pH 为 4.0 之后逐渐下降。这表明酸性环境更适合 FeZr-MOF 催化 TMB-H₂O₂ 氧化还原反应。因此选择 pH 为 4.0 的缓冲液作为比色传感器的最优反应缓冲液,以使其在检测 BPS 方面具有较好的稳定性、灵敏度和响应性能。

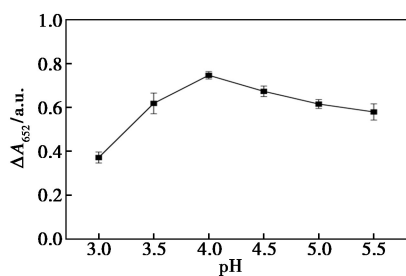


图 8 缓冲液 pH 对 FeZr-MOF 过氧化物酶活性的影响

3.5 双酚 S 检测的线性范围和检测限

在最佳实验条件下,使用构建的比色传感器对 BPS 进行检测,实验结果如图 9 所示,BPS 浓度越大,ΔA₆₅₂ 越大,颜色从蓝色变为无色。此外,BPS 浓

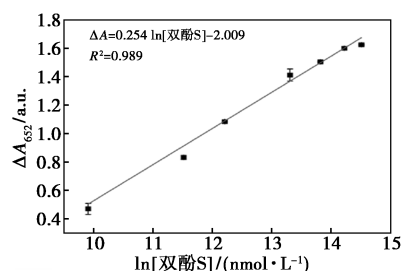
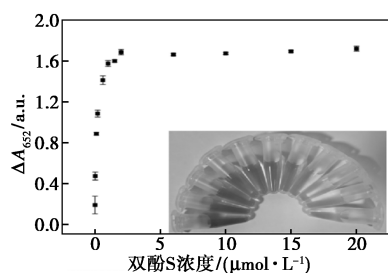


图 9 比色传感器对不同浓度双酚 S 的响应

度 20~2 000 μmol/L 范围内,BPS 浓度的对数和 ΔA₆₅₂ 呈现良好的线性关系,对应的线性方程为 ΔA₆₅₂ = 0.254ln [C_{BPS}] - 2.009 (R² = 0.989)。此外,经计算得到该比色传感器检测限 (LOD) 为 7.29 nmol/L。

3.6 特异性分析

为评估比色传感器对 BPS 检测的特异性,选择 BPS 的结构类似物 (BP、BPZ、苯酚和苯甲酸) 以及其他内分泌干扰物 (OTC、ENR、NFLX) 进行比色传感器的特异性检测。实验结果如图 10 所示,在相同浓度条件下,只有 BPS 能够显著引起吸光度的变化,ΔA₆₅₂ 值明显增大,吸光度变化明显高于其他物质。这表明该比色传感器对 BPS 具有较好的特异性。

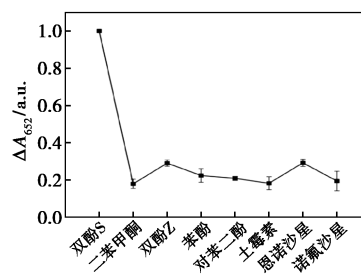


图 10 比色传感器对双酚 S 的特异性

3.7 实际样品检测

在最佳实验条件下,将不同浓度的 BPS 加入到农夫山泉塑料瓶装水中并使用所构建的比色传感器对其进行检测,实验结果如表 1 所示,比色法的回收率在 98.85%~100.69% 范围内,表明所构建的传感器可用于相关实际样品中 BPS 的检测。

表 1 塑料瓶装水中双酚 S 的检测

| 样品 | 加标量 / (μmol·L ⁻¹) | 实际检测值 / (μmol·L ⁻¹) | 回收率 / % |
|----|--------------------------------|----------------------------------|---------|
| 1 | 100 | 101.16 | 98.85 |
| 2 | 200 | 198.61 | 100.69 |
| 3 | 600 | 601.97 | 99.67 |
| 4 | 1000 | 1009.89 | 99.02 |

4 结论

利用 FeZr-MOF 的过氧化物酶活性和其良好的吸附性构建了用于双酚 S 检测的比色传感器。比色传感器的线性范围为 20~2 000 $\mu\text{mol/L}$, 检测限为 7.29 nmol/L, 并且对 BPS 具有较好的特异性。此外, 该传感器成功地应用于塑料瓶装水中 BPS 的检测, 为实现对塑料瓶装水中 BPS 含量的精确监测提供了一种可行的方法。该比色传感检测方法不需要使用大型昂贵的分析仪器, 通过肉眼直接观察即可实现对 BPS 的检测, 检测步骤简单并且在 10 min 内就可完成检测, 检测时间短。因此, 基于 FeZr-MOF 的比色传感器在 BPS 检测领域具有广阔的应用潜力和前景, 能够满足环境监测、食品安全等多个领域的实际需求。

参考文献

- [1] 左莹, 吕庆, 罗婵, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食品接触材料中双酚 S 的迁移[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(20): 7460-7465.
- [2] Wu L H, Zhang X M, Wang F, *et al.* Occurrence of bisphenol S in the environment and implications for human exposure: A short review[J]. Science of the Total Environment, 2018, 615: 87-98.
- [3] Berni M, Gigante P, Bussolati S, *et al.* Bisphenol S, a Bisphenol A alternative, impairs swine ovarian and adipose cell functions[J]. Domestic Animal Endocrinology, 2019, 66: 48-56.
- [4] Yang X, Liu R M, Sun A L, *et al.* Vortex-assisted liquid-liquid microextraction of bisphenol S prior to its determination by HPLC with UV detection [J]. Microchim Acta, 2015, 182 (15/16): 2593-2600.
- [5] Vinas P, Campillo N, Martinez-Castillo N, *et al.* Comparison of two derivatization-based methods for solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometric determination of bisphenol A, bisphenol S and biphenol migrated from food cans[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 397(1): 115-125.
- [6] 韩沐珂, 尹杰, 张晶, 等. 复合免疫亲和柱-高效液相色谱-串联质谱法测定植物源食品中的双酚 A、双酚 F 和双酚 S[J]. 中国食品卫生杂志, 2021, 33(6): 673-679.
- [7] 李志刚, 戴鸽. 纺织品中双酚 S 的液相色谱串联质谱法测定[J]. 印染助剂, 2018, 35(12): 57-60.
- [8] Wang Y, Zhu Y, Binyam A, *et al.* Discovering the enzyme mimetic activity of metal-organic framework (MOF) for label-free and colorimetric sensing of biomolecules[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 86(15): 432-438.
- [9] Han Y Y, Ren J S, Qi X G. Nanozymes: Classification, catalytic mechanisms, activity regulation, and applications[J]. Chemical Reviews, 2019, 119(6): 4357-4412.
- [10] Khan W M, Zhang Y B, Xu K, *et al.* Plasmonic metal-organic framework nanocomposites enabled by degenerately doped molybdenum oxides[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 588(15): 305-314.
- [11] Shen B X, Zhang X, Ding J N, *et al.* Lysosome targeting metal-organic framework probe LysFP@ZIF-8 for highly sensitive quantification of carboxylesterase 1 and organophosphates in living cells[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 407(5): 124342-124366.
- [12] Sun Y, Sun L, Feng D, *et al.* An in situ one-pot synthetic approach towards multivariate zirconium MOFs [J]. Angewandte Chemie, 2016, 128(22): 6581-6585. ■

ELIX 树脂材料通过欧洲塑料回收认证

近日, ELIX Polymers 旗下 ELIX ABS HH 3110 树脂材料通过欧洲塑料回收认证组织 (RecyClass) 技术认证, 成为首款获此认证的产品。

该款材料采用聚苯乙烯-马来酰亚胺共聚物改性制成, 具有优异的耐热性, 适用于对材料性能要求严苛的尾灯外壳、扰流板等汽车外饰件, 中控台饰板、门组件、仪表盘部件等汽车内饰件, 以及插座、开关等电子电气领域。第三方专业机构依据《汽车和电子电气设备树脂可回收

性评估协议》对该款材料进行全面测试, 认定其与汽车和电子电气设备领域 ABS 回收体系完全兼容。

凭借测试中的优异表现, ELIX ABS HH 3110 还被纳入 RecyClass 可回收性评估体系作为基准材料, 用于评估其他 ABS 材料的回收价值等。此举将帮助相关行业在材料选择方面作出更科学的决策, 推动循环经济发展。

(ELIX Polymers)