

doi: 10.12452/j.fxcxb.26032803

基于铁卟啉氢键有机框架纳米酶的饲料中四环素快速比色传感器研究

郑冬梅^{1*}, 韩倩², 孟琳¹, 刘建立¹

(1. 河北省产品质量监督检验研究院, 河北 石家庄 050227; 2. 河北医科大学 药学院, 河北 石家庄 050017)

摘要: 该研究以四羧基苯基卟啉铁为前驱体制备纳米金负载的铁卟啉氢键有机框架纳米材料, 经修饰四环素核酸适配体后, 基于其类过氧化物纳米酶活性, 在 H_2O_2 存在的条件下催化氧化3, 3', 5, 5'-四甲基联苯胺(TMB)显色, 核酸适配体的修饰增强了纳米酶的催化活性和方法选择性, 可实现四环素的高灵敏、高选择性检测。实验结果表明, 利用分光光度法和智能手机取色可实现四环素的快速比色检测。采用智能手机取色在四环素浓度0.000 5~800 $\mu\text{mol/L}$ 范围内有良好的线性关系, 回归系数 $r^2=0.996$, 检出限($S/N=3$)为0.49 nmol/L。该方法表现出良好的选择性, 加标回收率为85.3%~100%。其操作简单、成本低, 为饲料中四环素的快速、可视化检测提供了新方法, 具有潜在的实际应用价值。

关键词: 四环素; 铁卟啉氢键有机框架纳米酶; 核酸适配体; 比色传感器; 饲料

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)09-2052-08

A Colorimetric Sensor Based on Iron Porphyrin Hydrogen-bonded Organic Framework Nanozymes for Rapid Detection of Tetracyclines in Feed

ZHENG Dong-mei^{1*}, HAN Qian², MENG Lin¹, LIU Jian-li¹

(1. Hebei Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Shijiazhuang 050227, China; 2. School of Pharmacy, Hebei Medical University, Shijiazhuang 050017, China)

Abstract: Iron tetracarboxyphenylporphyrin was used as a precursor to prepare an iron-porphyrin-based hydrogen-bonded organic framework that was further modified with gold nanoparticles and a tetracycline-specific aptamer. Relying on the peroxidase-like nanozyme activity of this material, 3, 3', 5, 5'-tetramethylbenzidine (TMB) was catalytically oxidized to produce a color response in the presence of H_2O_2 . The modification of the aptamer enhanced both the catalytic activity of the nanozyme and the selectivity of the assay, enabling highly sensitive and selective detection of tetracycline. The experimental results showed that rapid colorimetric detection of the target analyte could be achieved using ultraviolet-visible spectrophotometry and smartphone-based color acquisition. Smartphone-assisted color reading enabled intelligent visual detection of tetracycline. The developed method exhibited a good linear relationship with tetracycline concentrations in the range of 0.000 5~800 $\mu\text{mol/L}$, with a regression coefficient (r^2) of 0.996 and a limit of detection ($S/N=3$) of 0.49 nmol/L. Moreover, it demonstrated favorable selectivity, with spiked recoveries ranging from 85.3% to 100%. Owing to its simple operation and low cost, this method provides a novel strategy for rapid visual detection of tetracycline in feed, demonstrating potential for practical applications.

Key words: tetracyclines; iron porphyrin hydrogen-bonded organic frameworks; aptamers; colorimetric sensors; feed

四环素(TC)是中国早期开始使用和制造的抗生素品种之一, 是一类具有广谱抗菌活性的抗生素^[1]。四环素类抗生素因成本低、效果显著, 在畜牧业中被广泛用于促生长、疾病预防及治疗。但有部分养殖户为提高饲料转化率和缩短出栏周期, 超量或超范围使用, 也有部分养殖户为应对密集养殖环境中

收稿日期: 2026-03-28; 修回日期: 2026-06-25

基金项目: 河北省市场监督管理局科研计划项目(2024ZD10)

* 通讯作者: 郑冬梅, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 化工产品检测分析技术, E-mail: 624445646@qq.com

网络首发日期: 2026-08-01

的疾病风险, 长期超剂量添加。抗生素的滥用造成了不容忽视的影响: 一是被滥用的抗生素通过动物的消化、吸收, 转入到动物体内, 并在人类食用后转入人体; 二是过量使用抗生素使细菌逐渐产生耐药性, 造成疾病治疗疗效降低、疗程延长、复发率升高等; 三是饲料中的抗生素通过代谢随粪便等排泄物排出, 动物粪便常常会作为有机肥料广泛应用于农业生产, 进而对土壤和表层水体等生态环境带来不良影响^[2-3]。当前针对四环素的检测手段包括高效液相色谱法、薄层色谱法、毛细管电泳色谱法、微生物抑制法、酶联免疫法以及比色传感法等^[4-5]。其中, 色谱法所用仪器设备昂贵、维护保养成本高、操作程序复杂、需要一定的实验空间场所, 不适合快速检测^[6]。微生物抑制法灵敏度欠佳, 而酶联免疫法容易受到检测基质的干扰, 存在交叉反应且假阳性率较高, 更适合用于初步筛查^[7-8]。比色传感法操作简便、成本低廉、无需复杂仪器, 在便携性和实时检测方面优势明显, 适合现场快速可视化检测。因此, 开发简便、经济且高效, 能够可视化快速检测四环素的方法很有必要。

氢键有机框架(HOF)是一种通过氢键将有机分子自组装成多孔框架晶体的材料, 具有生物相容性好、结构可定制、比表面积高、合成条件温和等优势^[9-10]。2011年陈邦林等^[11]成功合成多孔HOF并实际应用后该材料的发展迎来了新纪元, 逐渐应用于荧光传感器、生物医学、膜领域、生物传感器等领域^[12-13]。核酸适配体与靶标物质共存时可通过碱基对的静电作用、氢键作用、范德华力等与靶标特异性结合, 发生三维空间结构变化, 如形成发卡、G-四链体结构等, 从而实现靶标检测, 具有亲和力高、特异性强、靶分子范围广、易于制备和修饰等优势, 目前已应用于分子传感器、药物释放、体内治疗等领域^[14-15]。将四环素的核酸适配体修饰于HOF材料以提高检测的特异性目前尚未有研究报道。

本研究合成了纳米金(AuNPs)负载5, 10, 15, 20-四(4-羧基苯基)铁卟啉(FeTCPP)的氢键有机框架(FeHOF@Au), 并进一步修饰特异性识别TC的核酸适配体(Apt), 形成氢键有机框架复合纳米酶(FeHOF@Au-Apt), 用于TC的快速比色检测。金纳米负载于铁卟啉氢键有机框架的表面和孔道中, 巯基功能化的四环素核酸适配体和纳米金通过Au—S共价键连接, 同时纳米金通过协同催化效应增强3, 3', 5, 5'-四甲基联苯胺(TMB)氧化显色, 实验原理见图1。不存在TC的情况下, FeHOF@Au-Apt的过氧化物酶特性可以在H₂O₂存在下催化底物TMB氧化, 生成浅蓝色产物氧化态TMB(oxTMB)。当TC存在时, TC通过与核酸适配体特异性识别作用, 与FeHOF@Au-Apt形成复合材料, 增强其对H₂O₂的催化活性, 促进TMB的氧化, 溶液颜色变成深蓝色。随着TC含量的增加, 颜色梯度逐渐加深, 基于此可实现对TC的定量检测。基于此, 本研究利用所构建的适配体功能化FeHOF@Au协同增强型纳米酶比色传感新体系, 基于核酸适配体的特异性识别作用实现了四环素的快速、可视化定量检测, 兼具优异选择性与实际样品检测可靠性。

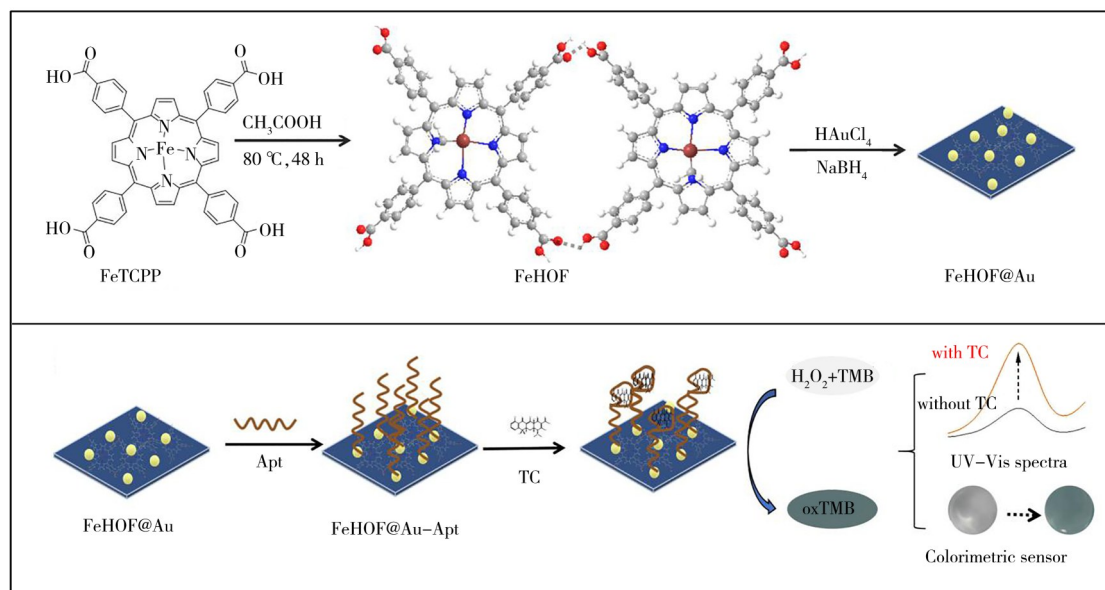


图1 负载纳米金和核酸适配体的铁卟啉氢键有机框架纳米酶比色传感器检测TC的实验原理图

Fig. 1 Schematic of the colorimetric sensor based on gold nanoparticles and aptamer-functionalized iron porphyrin hydrogen-bonded organic framework nanozyme for TC detection

1 实验部分

1.1 材料与方法

FeTCPP(95.0%, 上海楷树化学科技有限公司), 氯金酸(HAuCl_4 , 99.0%)、3, 3', 5, 5'-四甲基联苯胺(TMB, 99.0%)、N, N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.5%)、四环素(TC, 98.0%)(上海阿拉丁生化科技有限公司), 冰醋酸(CH_3COOH , 99.5%, 天津富宇精细化工有限公司), 氯霉素(98.0%, 上海沪析实业有限公司), H_2O_2 (30%)、枸橼酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、氢氧化钠(分析纯)(天津市科密欧化学试剂有限公司)。巯基功能化四环素核酸适配体(5'-HS- $\text{C}_6\text{CGTACGGAATTCGCTAGCCCCCGGCAGGCCACGGCTTGGGTTGCTCCCACTGCGCGTGGATCCGAGCTCCACGTG}$ -3', HS-Apt), 由上海生工生物有限公司合成, 经HPLC纯化。

1.2 仪器设备

TG16型高速离心机(上海卢湘仪离心机仪器有限公司), UV-2700型UV-Vis分光光计(日本岛津公司), KQ-300DV型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司), Shimadzu FTIR-8400S型傅里叶变换红外光谱仪(日本岛津公司), Talos F200X型高分辨透射电镜、K-Alpha型X射线光电子能谱仪(美国Thermo Scientific), SmartlabSE型X射线衍射仪(日本Rigaku)。

1.3 纳米材料的制备及核酸适配体修饰

将30.0 mg FeTCPP溶解于9.0 mL CH_3COOH , 超声均一后, 置于15 mL带盖玻璃瓶中, 80 °C反应2 d。离心洗涤后通过冷冻干燥得到FeHOF粉末。称取5.0 mg FeHOF, 超声分散于5.0 mL蒸馏水中。称取19.0 mg NaBH_4 溶于5.0 mL蒸馏水中, 配制成0.1 mol/L的 NaBH_4 , 冷藏备用。用移液枪准确量取250 μL 1%的 HAuCl_4 , 加入到FeHOF分散液中搅拌1 min后, 取出冷藏的 NaBH_4 , 加入上述混合溶液, 待颜色变红后继续搅拌5 min停止反应。所得产物在10 000 r/min条件下离心洗涤3次得到FeHOF@Au复合材料, 冷冻干燥备用。准确称取5.0 mg FeHOF@Au粉末, 分散于5.0 mL蒸馏水中, 配制为1.0 mg/mL的FeHOF@Au储备液。取1.5 mL储备液与100 μL 的1 $\mu\text{mol/L}$ 核酸适配体溶液混合, 4 °C搅拌过夜。修饰完成后, 离心洗涤, 将沉淀重新分散于2.0 mL醋酸-醋酸钠缓冲溶液中, 得到FeHOF@Au-Apt分散液。

1.4 比色传感体系的构建

首先将FeHOF@Au-Apt(750 μL , 0.7 mg/mL)依次加入到24孔板中, 然后将不同浓度的TC溶液(200 μL)加入到上述溶液中, 再依次加入1 mL的TMB溶液(0.01 mol/L)和200 μL 的 H_2O_2 (40 mmol/L), 反应3 min后观察颜色变化。每组实验进行3次平行测定。

1.5 饲料样品前处理

称取约2 g饲料, 精确至0.002 g, 置于50 mL离心管中。精确加入20.0 mL EDTA-McIlvaine缓冲液(0.1 mol/L, pH 4.0), 涡旋混合10 min, 超声提取10 min后在10 000 r/min下离心10 min, 转移上清液至另一离心管; 残渣分别用20.0 mL和10.0 mL EDTA-McIlvaine缓冲液重复提取两次; 合并3次上清液, 混匀; 用EDTA-McIlvaine缓冲液定容至50.0 mL, 经0.22 μm 滤膜过滤后供比色传感测定。向制备好的饲料稀释液中加入不同浓度的TC溶液, 用于检测实际样品的加标回收率。

2 结果与讨论

2.1 纳米材料的表征

对FeHOF与FeHOF@Au材料的微观形貌结构进行了表征。扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)显示两者均为尺寸约1 μm 的均匀结构。从SEM图(图2A)中可以看出FeHOF呈现规整的片状结构。原位合成AuNPs后, 可清晰看到FeHOF方片上分布有AuNPs颗粒(图2B)。通过SEM-mapping研究了FeHOF@Au的组成, 可以看出该材料由C、O、N、Au、Fe五种元素组成, 且各元素呈均匀分布(图2C、D)。能量色散X射线光谱(EDX)图谱(图2E)分别呈现了各元素的百分含量, 从图中可以看出该材料C、N、O、Fe、Au原子的百分占比分别为78.12%、9.00%、12.06%、0.47%、0.34%。FeHOF与FeHOF@Au的TEM表征(图2F、2G)结果显示, FeHOF材料呈规则的片状结构, FeHOF@Au表面分布

有金纳米颗粒, 且表面相对粗糙, 形貌结果与SEM结果一致。

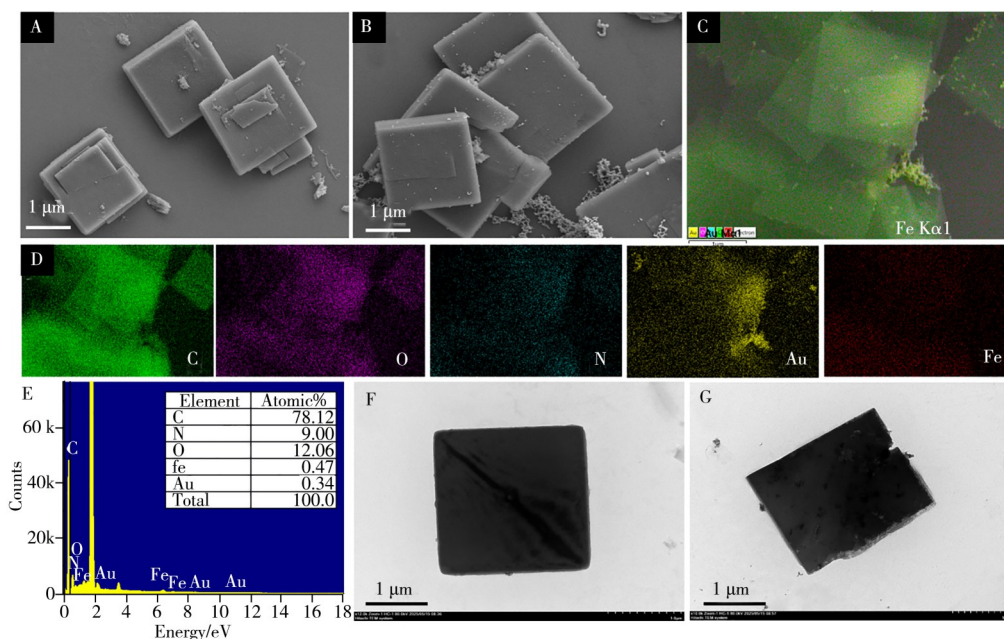


图2 FeHOF(A)、FeHOF@Au(B)的SEM图; FeHOF@Au的SEM-mappings图(C); FeHOF@Au中碳、氧、氮、金和铁元素的分布图(D); FeHOF@Au的EDX图(E); FeHOF(F)、FeHOF@Au(G)的TEM图

Fig. 2 Scanning electron microscopy (SEM) images of FeHOF(A) and FeHOF@Au(B); SEM-mapping plot of FeHOF@Au(C) and C, O, N, Au, and Fe in FeHOF@Au(D); energies and elemental contents of FeHOF@Au determined using energy-dispersive X-ray spectroscopy(E); and transmission electron microscopy images of FeHOF(F) and FeHOF@Au(G)

通过紫外-可见光谱法(UV-Vis)和傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)对纳米材料的光学性质进行表征。卟啉类化合物在紫外-可见光区具有特征吸收, 图3A中a曲线为FeTCPP的紫外吸收图, FeHOF(b曲线)在420 nm处出现了强Sort带吸收峰^[16], FeHOF@Au(曲线c)的Sort带相较于FeHOF发生了明显的蓝移, 且在575 nm处显现了AuNPs的特征吸收峰, 证明AuNPs负载于FeHOF表面^[16]。图3B为材料的FT-IR光谱表征结果, FeTCPP(曲线a)在1 634.7 cm⁻¹处的吸收峰很强, 归因于FeTCPP中芳香族单元(如苯环、吡啶环)的骨架伸缩振动, 3 431.1 cm⁻¹处的吸收峰为羧基的O—H伸缩振动。FeHOF(曲线b)在3 400~3 200 cm⁻¹的宽峰复现, 仅强度轻微变化, 为羧基间氢键(O—H...O氢键)的伸缩振动, 峰位红移和峰形宽化, 表明氢键框架形成。2 921.8 cm⁻¹处的弱峰, 可能源于合成过程中残留的醋酸根C—H伸缩振动。图3C为FeHOF的X射线光电子能谱(XPS), 结果显示C 1s、N 1s、O 1s和Fe 2p特征峰出现在FeHOF的XPS光谱中, 符合铁基氢键有机框架的典型元素组成, 结合FT-IR中O—H...O氢键伸缩振动的证据, 进一步证实了氢键框架的形成^[16]。从X射线衍射图(XRD)(图3D)中可以看出FeTCPP峰宽且强度低, 代表非晶态或低结晶度结构, FeHOF具有尖锐的衍射峰, 表明其为晶态结构。

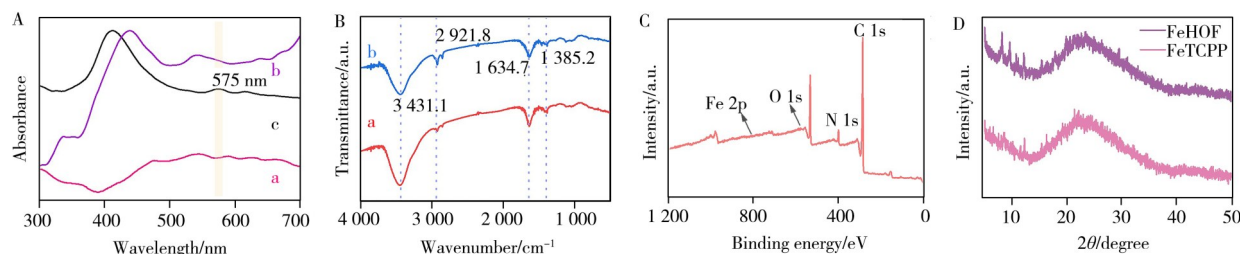


图3 FeTCPP(a)、FeHOF(b)和FeHOF@Au(c)的UV-Vis光谱图(A); FeTCPP(a)和FeHOF(b)的FT-IR光谱图(B); FeHOF的XPS图谱(C); FeTCPP和FeHOF的XRD图谱(D)

Fig. 3 UV-Vis spectra(A) of FeTCPP(a), FeHOF(b), and FeHOF@Au(c); Fourier-transform infrared spectra(B) of FeTCPP(a) and FeHOF(b); X-ray photoelectron survey spectra of FeHOF(C); and X-ray diffraction patterns of FeTCPP and FeHOF(D)

2.2 比色增强机制研究

图4A为不同体系的UV-Vis图,结果显示,FeHOF@Au可有效催化TMB-H₂O₂反应生成oxTMB。当体系中存在TC时,FeHOF@Au-Apt可进一步提升催化效率,表现为652 nm处吸收峰的强度显著增加,为TC的比色检测提供了依据。图4B为纳米酶的米氏常数图,在最优实验条件下,分析了不同TMB浓度下的动力学参数,结果显示,FeHOF@Au-Apt对TMB的 $K_m=0.407$ mmol/L, FeHOF@Au-Apt在TC(100 μ mol/L)存在下对TMB的 $K_m=0.350$ mmol/L。 K_m 值越低,表明纳米酶与底物之间的亲和力越高,FeHOF@Au-Apt结合TC后, K_m 值更低,对底物具有更高的亲和力,与底物TMB的结合能力更强。图4C为TC、FeHOF@Au-Apt、FeHOF@Au-Apt@TC的Zeta电位图,Zeta电位是表征胶体分散体系稳定性的重要指标,反映颗粒表面电荷。在醋酸-醋酸钠缓冲溶液条件下TC带部分正电荷^[17],负电性FeHOF@Au-Apt在结合正电荷TC后,负电性显著减弱,证实两者间发生了有效相互作用。图4D为该比色传感体系的显色增强机制示意图,核酸适配体修饰的FeHOF@Au具有类过氧化物酶活性,主要来源于FeHOF骨架中的Fe³⁺活性位点,在酸性条件下,Fe³⁺通过类芬顿反应活化H₂O₂。而FeHOF@Au-Apt结合TC后,发生构象变化,从松散线性转变为稳定折叠结构,减少了空间位阻,同时,带部分正电荷的TC中和了适配体的部分负电荷,降低了底物接近活性位点的静电壁垒,使纳米酶对底物TMB的亲和力增强,催化效率提升,进一步增强了oxTMB在652 nm处的吸光度,最终实现TC的高灵敏检测。

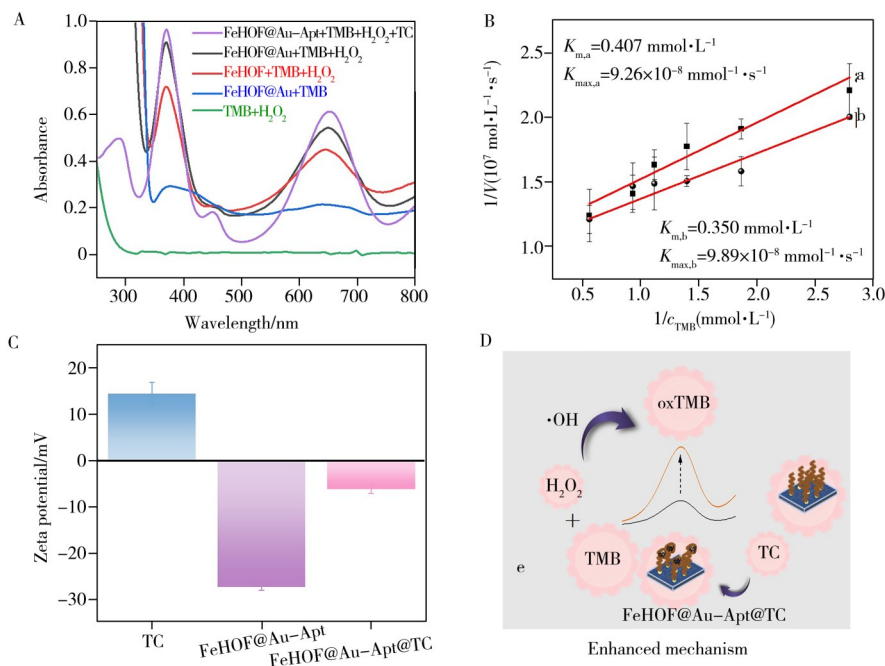


图4 不同体系的UV-Vis图(A); FeHOF@Au-Apt(a)和FeHOF@Au-Apt在TC(100 μ mol/L)存在时(b)对TMB的米氏常数图(B); TC、FeHOF@Au-Apt、FeHOF@Au-Apt@TC的Zeta电位图(C); 基于FeHOF@Au-Apt的比色传感器显色增强机制示意图(D)

Fig. 4 UV-Vis spectra of different systems(A); Michaelis-Menten constant plot of TMB for FeHOF@Au-Apt(a) and FeHOF@Au-Apt in the presence of TC(100 μ mol/L)(b)(B); zeta potential plots of TC, FeHOF@Au-Apt, and FeHOF@Au-Apt@TC(C); and schematic of the color-enhancement mechanism of the colorimetric sensor based on FeHOF@Au-Apt(D)

2.3 四环素含量的分光光度法检测

加入不同浓度的TC,测试反应溶液的紫外-可见吸光度(图5A),从UV-Vis图可以看出随着TC浓度升高,特征吸收峰的吸光度显著增强。以TC浓度为横坐标,652 nm处吸光度为纵坐标作图得到图5B,在0.01~500 μ mol/L范围内,吸光度随TC浓度升高整体呈上升趋势,但低浓度段和高浓度段线性关系不同。将低浓度段和高浓度段分别拟合方程,在TC浓度0.01~1 μ mol/L的线性关系为 $y_1=0.1929c+0.2721$, $r^2=0.997$,计算得检出限($S/N=3$)为0.82 nmol/L,适用于低浓度TC的定量检测。在TC浓度1~500 μ mol/L的线性关系为 $y_2=3.917 \times 10^{-4}c+0.4752$, $r^2=0.993$,计算得检出限为0.41 μ mol/L,适用于高浓度TC的定量检测。

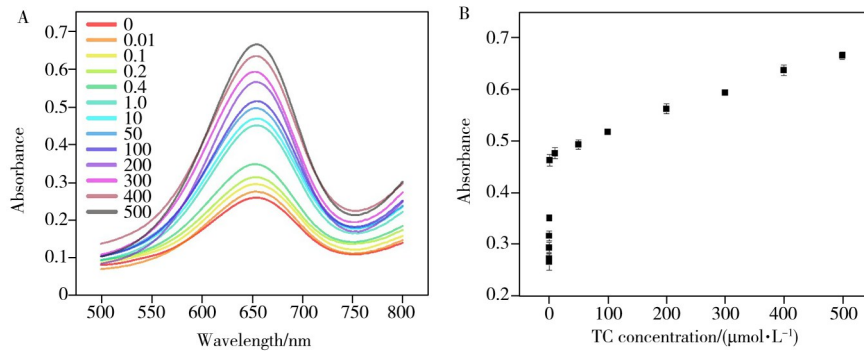


图5 比色传感器对不同浓度四环素检测的UV-Vis图(A); 传感器在652 nm处的吸光度与TC浓度的关系曲线(B)
Fig. 5 UV-Vis spectra of the colorimetric sensor for tetracycline (TC) at varying concentrations(A); plot of absorbance of the sensor at 652 nm vs. TC concentration(B)

2.4 四环素含量的智能手机RGB值法检测

智能手机比色技术利用反应后溶液颜色的变化进行定性或定量分析, 进一步扩展了可视化检测的实用性。本文通过智能手机捕捉颜色变化, 再结合软件提取溶液照片的RGB, 建立线性关系。如图6A所示, 在0.000 5~800 $\mu\text{mol/L}$ TC浓度范围内, 溶液颜色随着TC浓度的增加逐渐由浅蓝色变为深蓝色。用手机取色R+G+B值与TC浓度的对数值作图得到图6B, 从图中可以看出R+G+B值与TC浓度的对数值呈线性关系, 线性回归方程为 $y=349.7-19.82\lg c$ ($r^2=0.996$), 经计算可得检出限($S/N=3$)为0.49 nmol/L。与其他方法进行比较(表1)可见, 本文构建的检测方法具有线性范围宽、检出限低的优点。

2.5 方法选择性评价

为了考察所建立比色传感器对TC的选择性, 实验选择氯霉素(CAP)、土霉素(OTC)、氟苯尼考(FF)3种常见抗生素药物, 以及氯化镁(MgCl_2)、硫酸钙(CaSO_4)等盐类物质作为可能干扰物进行实验。浓度均为100 $\mu\text{mol/L}$ 的TC、氯霉素、土霉素、氟苯尼考、氯化镁、硫酸钙分别按“1.4”步骤进行比色反应, 随后, 溶液颜色使用智能手机取色R+G+B值。如图6C所示, 该比色传感法仅对TC展示了高响应性, R+G+B值为316, 而对其他干扰物质的R+G+B值均 ≥ 500 , 证实了所建比色传感器对TC的特异性。

表1 本研究与其他方法检测TC的性能比较

Table 1 Comparison of analytical performance of the proposed method for TC detection with other reported methods

Detection technique	Linear range	Limit of detection	Reference
PEC	0.1~1 000 $\mu\text{mol/L}$	0.92 $\mu\text{mol/L}$	[18]
LC	10~500 pmol/L	2.67 pmol/L	[19]
ECL	0.224~1.953 pg/mL	0.08 pg/mL	[20]
CV	0.1~10 000 nmol/L	9.79 pmol/L	[21]
FL	0~42.86 $\mu\text{mol/L}$	0.42 $\mu\text{mol/L}$	[22]
COL	0.000 5~800 $\mu\text{mol/L}$	0.49 nmol/L	This work

2.6 饲料样品测定

为了验证方法的可靠性, 本文选择不同浓度的TC标准溶液加标于5个饲料样品中, 饲料样品为市售商品鸡饲料、鱼饲料、通用饲料, 主要成分为豆粕、麸皮及维生素与矿物质等。分别用本方法和农业农村部公告第282号-2020《饲料中土霉素、四环素、金霉素、多西环素的测定 液相色谱-串联质谱

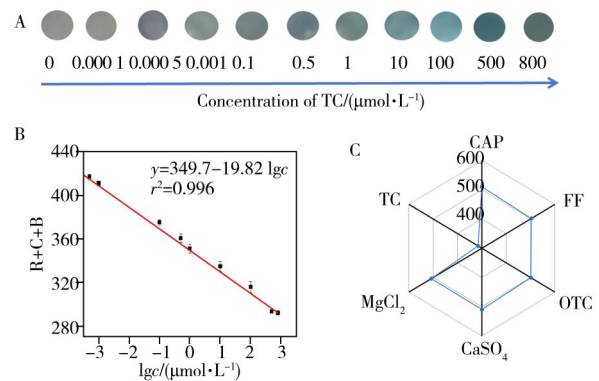


图6 加入不同浓度TC反应液的手手机拍照取色图(A); 传感器手机拍照R+G+B值与TC浓度对数值的线性关系图(B); 方法选择性实验(C)

Fig. 6 Smartphone colorimetric images of the reaction solutions with varying concentrations of TC(A); linear relationship between the R+G+B values from smartphone images and the logarithm of the TC concentration(B); and selectivity investigation of the proposed method(C)

法》^[23]中的液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)进行检测,对比结果如表2所示。通过实验结果可以得出本传感器对饲料样品的检测结果与现行标准液相色谱-串联质谱法的检测结果一致,回收率为85.3%~100%,优于现行标准液相色谱-串联质谱法的加标回收率。

表2 饲料样品加标实验结果

Table 2 Results of feed samples spiked-recovery

Sample		The sensor in this work			LC-MS/MS		
Number	Added/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Found/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery/%	RSD/%	Found/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery/%	RSD/%
1	1.00	0.89	89.3	5.3	0.92	91.9	2.4
	0.100	0.094	93.7	3.8	0.099	98.9	1.9
2	1.00	0.90	90.3	0.60	0.82	81.5	1.1
	0.100	0.091	90.6	1.7	0.083	82.9	1.8
3	1.00	1.00	100	2.3	0.98	97.9	0.70
	0.100	0.095	94.6	3.7	0.106	106	0.40
4	1.00	0.96	96.3	4.3	0.99	98.7	0.80
	0.100	0.100	100	12	0.101	101	0.20
5	1.00	0.85	85.3	5.8	1.01	101	3.3
	0.100	0.087	87.3	3.5	0.104	104	0.70

3 结 论

本研究制备了一种负载纳米金和核酸适配体的铁卟啉氢键有机框架纳米酶(FeHOF@Au-Apt),并基于TC增强该纳米酶过氧化物酶活性的发现,研发了TC比色传感器并用于饲料中TC的快速、灵敏、特异性检测。通过结合智能手机拍照功能和手机取色RGB值,实现了对TC的智能手机可视化检测,具有较好的应用价值,可为环境、饲料中四环素的残留快速筛查提供新型高效检测策略,也为高性能纳米酶传感平台与智能化检测结合技术的实际应用提供了重要思路。

参考文献:

- [1] Li D R, Niu Z H, Bao R G, Wan D J, Liu Y D, Zhang L B. *Chin. J. Environ. Eng.* (李道荣, 牛振华, 包瑞格, 万东锦, 刘永德, 张良波. 环境工程学报), **2017**, 11(4): 2227-2232.
- [2] Wang C Y, Li X R, Quan K, Liu M, Wang J H, Chen Q J, Zhang B. *Food Mach.* (王晨宇, 李肖然, 全珂, 刘妙, 王建辉, 陈启杰, 张博. 食品与机械), **2024**, 40(11): 200-210.
- [3] Zhou J L. *China Food Ind.* (周京丽. 中国食品工业), **2023**, (15): 82-85.
- [4] Wei Y, Xu R, Wang X, Wu T, Zheng J, Bao Y, Gui Y, Wang Y, Li M, Li Y, Guo X, Qin G. *Sens. Actuators B*, **2025**, 423: 136800.
- [5] Qiao Y L, Xiao G T, Zhou S X. *J. Instrum. Anal.* (乔亚丽, 肖国涛, 周双喜. 分析测试学报), **2025**, 44(8): 1704-1711.
- [6] Huang Z W, Li H B, Liu L X, Zhao P P, Feng J. *China Feed* (黄志伟, 李洪波, 刘利晓, 赵盼盼, 冯晋. 中国饲料), **2021**, (21): 75-79.
- [7] Gao Y F. *Rapid Detection of Antibiotics Based on Colorimetric Microarray Aptamer Sensors*. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology (高羽菲. 基于比色微阵列适配体传感器的抗生素快速检测方法研究. 石家庄: 河北科技大学), **2024**.
- [8] Li Y H, Ma Q Q, Gong H L, Gu J J, Qin H B, Liu T T, Wang X D. *Environ. Chem.* (李宇浩, 马勤勤, 公海龙, 顾婧婧, 秦宏兵, 刘婷婷, 王学东. 环境化学), **2025**, 44(5): 1779-1791.
- [9] Wang X N. *Development of Hydrogen-bonded Organic Framework Fluorescence Intelligent Sensors and Their Application in the Detection of Biomarkers*. Jishou: Jishou University (王香妮. 氢键有机框架荧光智能传感器研制及其对生物标志物检测应用. 吉首: 吉首大学), **2025**.
- [10] Li Y L. *Synthesis and Properties Research of Hydrogen Bonded Organic Frameworks*. Haikou: Hainan University (李玉麟. 氢键有机框架材料的合成及其性能研究. 海口: 海南大学), **2019**.
- [11] He Y B, Xiang S C, Chen B L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(37): 14570-14573.
- [12] Zhang X X, Li Z Y. *Shandong Chem. Ind.* (张新昕, 李忠月. 山东化工), **2022**, 51(19): 75-78.
- [13] Zhang B F, Qu Z Q, Liu X H, Yao X P, Cui X Y, Zhao K, Zhang B Z. *Micronanoelectron. Technol.* (张博飞, 曲正全, 刘西红, 晁熙鹏, 崔晓营, 赵柯, 张宝忠. 微纳电子技术), **2025**, 62(11): 7-20.
- [14] Qi M Y, Zhang Y, Lü D Y, Wang D Y, Cao Y. *Acad. J. Naval Med. Univ.* (戚敏钰, 张颖, 吕狄亚, 王冬尧, 曹岩. 海军军医大学学报), **2026**, 47(1): 97-104.

- [15] Tang S, Zhou X Y, Kuang J Y, Zhang J H, Hu T, He J, Tang L X, Shen W. *J. Jiangsu Univ. Sci. Technol.: Nat. Sci. Ed.* (唐盛, 周雪艳, 邝敬宇, 张景慧, 胡涛, 何静, 唐良秀, 沈薇. 江苏科技大学学报: 自然科学版), **2024**, 38(2): 93-100.
- [16] Li C, Song M, Wu S, Wang Z, Duan N. *Talanta*, **2023**, 251: 123739.
- [17] Yang C, Chen X H, Wang H, Cheng Y, Hu B B. *China Water Wastewater*(阳春, 陈晓虹, 王瀚, 成玉, 胡碧波. 中国给水排水), **2023**, 39(21): 78-85.
- [18] Zhang Z, Zhai L, Li M, Wu J, Li L. *Chem. Phys. Lett.*, **2023**, 814: 140291.
- [19] Duong D S T, Jang C H. *Anal. Chim. Acta*, **2023**, 1270: 341459.
- [20] Wang X Y, Zhu K D, Zhu J, Ding S N. *Anal. Chem.*, **2021**, 93(5): 2959-2967.
- [21] Liang N, Hu X, Zhang X, Li W, Guo Z, Huang X, Li Z, Zhang R, Shen T, Zou X, Shi J. *J. Agric. Food Chem.*, **2023**, 71(19): 7584-7592.
- [22] Venugopalan P, Vidya N. *Spectrochim. Acta A*, **2023**, 286: 122024.
- [23] No 282-2-2020 Announcement. Ministry of Agriculture and Rural Affairs. Determination of Oxytetracycline, Tetracycline, Chlortetracycline, Doxycycline in Feeds-LC-MS/MS(农业农村部公告第282号-2-2020. 饲料中土霉素、四环素、金霉素、多西环素的测定-液相色谱-串联质谱法).

(责任编辑: 盛文彦)