DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260416001
引用格式: 李勇军, 黄昊文. 基于 AuRu 双金属纳米酶“抑制-解除抑制”机制的自来水中汞离子检测[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(17): 204–215.
Li Yongjun, Huang Haowen. Detection of mercury ions in tap water based on “inhibition-release inhibition” mechanism of AuRu bimetallic nanozyme [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(17): 204–215. (in Chinese with English abstract).

基于 AuRu 双金属纳米酶“抑制-解除抑制”机制的自来水中汞离子检测

李勇军, 黄昊文*

(湖南科技大学化学化工学院, 湘潭 411201)

摘 要: 目的 利用 AuRu 双金属纳米酶(AuRu bimetallic nanozymes, AuRuNPs)的类过氧化物酶催化活性, 实现自来水中汞离子(Hg^{2+})的快速精准检测。**方法** 以 $AuCl_3$ 和 $RuCl_3$ 为前驱体, 在乙醇溶剂中室温避光静置反应 12 h, 一步合成 AuRuNPs; 向体系中加入 *L*-半胱氨酸(cysteine, Cys), 与 AuRuNPs 共孵育以抑制其类过氧化物酶活性; 将 Hg^{2+}与上述体系混合, 使 Hg^{2+}与 Cys 特异性络合, 解除抑制; 加入底物 3,3’,5,5’-四甲基联苯胺和 H_2O_2, 室温反应 40 min 后, 测定 652 nm 处吸光度, 根据标准曲线方程定量 Hg^{2+}浓度。**结果** 经条件优化后, 该方法对 Hg^{2+}的检测线性范围为 1~100 μmol/L, 检出限为 3.03 μmol/L, 且对常见干扰离子具有良好的选择性; 在自来水实际样品检测中, 加标回收率达到 97.16%~98.50%, 相对标准偏差小于等于 4.75%。**结论** 该方法操作简便、成本低廉、抗干扰能力强, 为自来水中 Hg^{2+}的现场快速筛查提供了新策略。

关键词: 汞离子; 双金属纳米酶; 自来水; 抑制-解除抑制
中图分类号: X832 **文献识别码:** A **文章编号:** 2095–0381(2026)17–0204–12

Detection of mercury ions in tap water based on “inhibition-release inhibition” mechanism of AuRu bimetallic nanozyme

LI Yong-Jun, HUANG Hao-Wen*

(*School of Chemistry and Chemical Engineering*, *Hunan University of Science and Technology*, *Xiangtan* 411201, *China*)

ABSTRACT: Objective To achieve rapid and accurate detection of mercury ions (Hg^{2+}) in tap water by utilizing the peroxidase-like catalytic activity of AuRu bimetallic nanozymes (AuRuNPs). **Methods** Using $AuCl_3$ and $RuCl_3$ as precursors, the AuRuNPs was synthesized in one step by allowing the reaction to stand in ethanol solvent at room temperature in the dark for 12 h. Then, the *L*-cysteine (Cys) was added to the system and co-incubated with the AuRuNPs to inhibit its peroxidase-like activity. Subsequently, the water sample to be tested was mixed with the above inhibition system, allowing Hg^{2+} to specifically chelate with Cys to release inhibition. Finally, the substrates

收稿日期: 2026-04-16
基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2025JJ70086)
第一作者: 李勇军(1989—), 男, 硕士, 主要研究方向为分析化学。E-mail: 837626898@qq.com
***通信作者:** 黄昊文(1969—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为分析化学。E-mail: hhw@hnust.edu.cn

3,3’,5,5’-tetramethylbenzidine and H_2O_2 were added. After a 40 min reaction at room temperature, the absorbance at 652 nm was measured, and the concentration of Hg^{2+} was quantified using a standard curve. **Results** Following condition optimization, a linear detection range of 1–100 μmol/L was achieved for Hg^{2+}, with a limit of detection of 3.03 μmol/L. Good selectivity toward common interfering ions was demonstrated. In tests performed on actual tap water samples, spiked recoveries ranged from 97.16% to 98.50%, with a relative standard deviation was less than or equal to 4.75%. **Conclusion** This method is simple to operate, low in cost and strong anti-interference ability, providing a new strategy for the on-site rapid screening of Hg^{2+} in tap water.

KEY WORDS: mercury ion; bimetallic nanozyme; tap water; inhibition-release inhibition

0　引　言

汞离子(Hg^{2+})具有极强的生物累积性与环境持久性, 可通过水体、土壤、大气及食物链等多种途径进入人体并长期蓄积[1]。过量 Hg^{2+}能够对大脑、肾脏、心血管、神经与内分泌系统造成不可逆损伤, 即便在痕量水平下仍可对机体健康构成严重威胁, 已引起全球范围内的高度关注。在饮用水领域, 汞可通过工业废水排放、管网腐蚀等途径进入自来水, 经饮水途径直接危害人体健康[2], 因此发展快速、灵敏、便捷的 Hg^{2+}检测方法对保障自来水水质安全具有重要现实意义[3–4]。目前, 原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法等是 Hg^{2+}检测的传统检测方法, 虽准确度高, 但普遍存在仪器昂贵、操作复杂、前处理烦琐、检测周期长等问题, 难以满足现场快速筛查和大批量样品实时检测的需求[5–6], 因此开发操作简便、成本低廉、可用于现场快速检测的新型检测方法具有重要的应用价值。

近年来, 纳米酶凭借兼具纳米材料理化特性与类酶催化活性的优势, 为构建低成本、高稳定性的比色传感体系提供了新思路[7–9]。在众多纳米酶材料中, 单金属纳米粒子, 如金纳米颗粒(gold nanoparticles, AuNPs), 虽具有一定的类酶催化活性, 但其催化过程主要依赖有限的表面活性位点及固定的电子结构, 导致其在催化效率、底物亲和性及抗干扰能力方面仍存在明显不足, 难以满足痕量目标物高灵敏与高选择性检测的需求[10–11]。与单一元素纳米粒子(如 AuNPs)相比, 双金属纳米粒子可在原子尺度上调控表面电子结构与能带分布, 产生显著的协同效应: 一方面, 不同金属间的电荷转移可优化催化反应路径, 降低反应能垒; 另一方面, 多组分界面可显著增加表面活性位点数量并改善底物吸附行为, 从而在催化活性、反应动力学及选择性等方面均优于单金属纳米酶[12–13]。因此, 构建结构可控的双金属纳米酶被认为是提升纳米酶性能的有效策略[14–16]。然而, 均匀且结构稳定的双金属纳米粒子的可控制备仍面临挑战, 传统合成方法通常依赖高温高压或强还原条件, 难以实现温和、可控化制备。贵金属的自催化还原特性为解决上述问题提供了新的思路[17–18]。其中, Au 具有较高电负性及优异的自催化还原能力, 可在温和条件下诱导第二金属前驱体还原并形成合金结构[19–20], 相关研究已在金银(Au-Ag)、金铂(Au-Pt)合金中得到证实, 这为温和条件下制备 Au 基双金属纳米酶奠定了基础[21–22]。钌(Ru)作为一种过渡金属, 具有独特的带电子结构与优异的催化特性, 引入 Ru 可进一步放大双金属协同效应[23]。目前, 已有 Au-Ru 双金属纳米材料的合成报道, 但多数仍需外加强还原剂或加热条件, 未能充分利用 Au 的自催化特性, 且常存在粒径不均、合金化程度低的问题[24]。

本研究直接利用 Au 的自催化还原特性, 在室温无强还原剂条件下, 一步合成了尺寸均一、分散性良好的 AuRu 双金属纳米酶(AuRu bimetallic nanozymes, AuRuNPs), 为其绿色可控合成提供了新途径。Ru 本身具有优异的催化活性, 与 Au 形成双金属纳米颗粒后, 不仅可通过 Au 的自催化作用实现温和条件下的均匀合成, 还能在界面处形成电子重排效应, 显著调控表面电子密度分布, 提高活性位点利用率并增强对过氧化物底物的催化能力。与单一 AuNPs 相比, AuRuNPs 在类过氧化物酶催化活性、反应速率及体系稳定性方面均表现出显著优势, 更适用于构建高效比色传感体系。AuRuNPs 可催化氧化 3,3’,5,5’-四甲基联苯胺(3,3’,5,5’-tetramethylbenzidine, TMB)显色; *L*-半胱氨酸(cysteine, Cys)的巯基与 AuRuNPs 活性中心作用并还原氧化态 TMB, 从而抑制其类过氧化物酶活性; 而 Hg^{2+}能与 Cys 特异性络合使其丧失抑制能力, 实现 AuRuNPs 催化活性的恢复, 由此建立了 Hg^{2+}的检测方法。本研究为温和条件下双金属纳米酶的制备提供了新思路, 也为自来水中 Hg^{2+}的快速、精准筛查提供了新策略。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

三氯化钌($RuCl_3$)、三氯化金($AuCl_3$)(分析纯, 阿拉丁生化科技股份有限公司); Cys(纯度 99%)、Hg^{2+}标准溶液(纯度 5%)、过氧化氢(H_2O_2)(纯度 30%)、无水乙醇(纯度 99.5%)、盐酸(HCl)(纯度 36%)、氯化镁($MgCl_2$)、氯化钾(KCl)、氯化钠(NaCl)、TMB、氯化钙($CaCl_2$)、氯化锌($ZnCl_2$)、硝酸铅[$Pb(NO_3)_2$]、氯化钯($PdCl_2$)(分析纯, 国药集团化学

试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

Heraeus Pico 17 微量离心机、K-alpha X 射线光电子能谱仪、FEI Talos 200X/Talos F200i 透射电子显微镜(美国赛默飞世尔科技公司); Spark 20M 多功能酶标仪(瑞士帝肯公司); UV-2600 紫外-可见分光光度计、IR affinist-1 傅里叶变换红外光谱仪(岛津企业管理中国有限公司); Nano-ZS90 马尔文纳米粒度电位仪(英国马尔文帕纳科公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 金钌纳米材料的制备

分别配制浓度为4 mmol/L的$RuCl_3$乙醇溶液和4 mmol/L的$AuCl_3$乙醇溶液。将两种溶液按体积比 1:1 充分混合后, 置于暗处静置反应 12 h。将所得混合物在 10000 r/min 下离心 5 min, 弃去上清液。收集的沉淀依次用 60 ℃热水、无水乙醇、60 ℃热水交替洗涤 3 次。最后, 将洗涤干净的产物在 60 ℃下真空干燥 2 h, 得到 AuRuNPs 纳米材料, 备用。

1.3.2 材料合成条件优化

为获得最佳催化性能的 AuRuNPs 材料, 以材料的过氧化物模拟酶活性(催化 TMB-H_2O_2体系在 652 nm 处的吸光度 A_{652})为评价指标, 对以下合成条件进行单因素优化: (1)反应体系 pH。固定 $AuCl_3$和 $RuCl_3$浓度均为 4 mmol/L, 在室温(20 ℃)下避光静置反应 12 h, 考察不同 pH (3.0、5.0、7.0、9.0、11.0)对材料活性的影响, 用 HCl 或 NaOH 溶液调节混合液 pH。(2) $AuCl_3$和 $RuCl_3$浓度比值。固定 $RuCl_3$浓度为 4 mmol/L, pH 7.0, 在室温(20 ℃)下避光静置反应 12 h, 考察不同 $AuCl_3$和 $RuCl_3$浓度比值(0.1、0.2、0.5、1.0、1.5)对材料活性的影响, $AuCl_3$和 $RuCl_3$按体积比 1:1 混合。(3)反应时间。固定 $AuCl_3$和 $RuCl_3$浓度均为 4 mmol/L, pH 7.0, 在室温(20 ℃)下避光静置反应, 考察不同反应时间(2、4、8、12、16 h)对材料活性的影响。(4)反应温度。固定 $AuCl_3$和 $RuCl_3$浓度均为 4 mmol/L, pH 7.0, 在不同温度(5、10、20、30、40 ℃)下避光静置反应 12 h, 考察反应温度对材料活性的影响。

1.3.3 稳态动力学分析

通过稳态动力学实验评估 AuRuNPs 材料的过氧化物模拟酶活性。在动力学测定中, 分别以 TMB 和 H_2O_2为底物进行试验。首先, 固定 H_2O_2浓度(3 mmol/L), 改变 TMB 浓度(0~1 mmol/L); 或固定 TMB 浓度(0.6 mmol/L), 改变 H_2O_2浓度(0~6 mmol/L)。向上述溶液中加入 10 μL AuRuNPs (17 mg/L), 立即使用酶标仪记录反应体系在 652 nm 处吸光度随时间的变化曲线。根据米氏方程: $v=V_{max}\times[S]/(K_m+[S])$ $v=V_{max}\times[S]/(K_m+[S])$计算米氏常数($K_m$)和最大反应速率($V_{max}$), 其中 v 为初始反应速率(mmol • L^{-1} • min^{-1}), $[S]$为底物浓度(mmol/L)。

1.3.4 Hg^{2+}检测

基于Hg^{2+}与 Cys 的特异性结合, 建立“开关”型比色传感方法检测 Hg^{2+}。首先, 将 80 μL 的 Cys 溶液(32 μmol/L)与 80 μL 不同浓度的 Hg^{2+}标准溶液(或水样)混合, 在室温下孵育 10 min, 使 Hg^{2+}与 Cys 充分结合。随后, 向上述混合液中依次加入 100 μL TMB 溶液(1.25 mmol/L)、100 μL H_2O_2溶液(6 mmol/L)和 100 μL AuRu 纳米材料溶液(17 mg/L), 启动显色反应。室温下反应 40 min 后, 立即用酶标仪测量反应液在 652 nm 处的吸光度值(A_{652})。以 Hg^{2+}浓度为横坐标(X, μmol/L), 对应的 A_{652}为纵坐标(Y)绘制标准曲线。

1.3.5 检测条件优化

为获得最佳检测性能, 以 A_{652}为评价指标, 对以下检测条件进行单因素优化: (1)反应体系 pH。固定其他条件, 考察不同 pH (1.0、3.0、5.0、7.0、9.0)对显色反应的影响, 用 HCl 或 NaOH 溶液调节缓冲液 pH。(2) TMB 反应时间。固定其他条件, 考察不同显色时间(5、10、20、30、50、60 min)对 A_{652}的影响。(3) TMB 浓度。固定其他条件, 考察不同 TMB 浓度(0.10、0.20、0.50、1.25、1.50 mmol/L)对 A_{652}的影响。(4) Hg^{2+}孵育时间。固定其他条件, 在 Hg^{2+}检测流程中, 考察 Hg^{2+}与 Cys 的不同孵育时间(1、2、5、10、20 min)对 A_{652}的影响。

1.3.6 特异性研究

选择 Mg^{2+}、K^+、Na^+、Ca^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Pd^{2+}以及混合离子进行特异性验证。其中单一干扰离子的浓度为 30 μmol/L, 混合离子中干扰离子浓度均为 300 μmol/L, Hg^{2+}浓度为 30 μmol/L(即干扰离子浓度为 Hg^{2+}的 10 倍)。操作方法同 1.3.4, 将 Hg^{2+}分别用上述干扰离子代替, 测定反应 A_{652}, 并以空白组作为对照, 评估该传感方法对 Hg^{2+}的特异性识别能力及抗干扰性能。

1.3.7 实际样品预处理与加标回收实验

采集实验室自来水作为实际水样。水样采集后经 0.22 μm 滤膜过滤以除去悬浮颗粒物, 无需其他复杂前处理。采用标准加入法, 向处理后的水样中分别添加不同浓度的 Hg^{2+}标准溶液(0、30、50、100 μmol/L), 计算加标回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD), 评估该方法在实际水样检测中的准确性与可靠性。

1.4 数据处理

采用 Excel 2021 进行数据收集整理, 采用 Origin 2021 软件进行绘图, 所得试验数据均以平行测定的平均值±标准偏差表示。

2 结果与分析

2.1 AuRuNPs 的制备及表征

基于 Au 的自催化还原策略, 在温和条件下成功制备了 AuRu 双金属纳米颗粒。无需高温、高压或强还原剂, 依靠 Au 的自催化还原特性驱动反应进行。制备流程如图 1 所示。以乙醇为溶剂, 可有效避免金属氯化物的电离, 促

进前驱体分子间的直接反应, 通过 Au 的强自催化还原能力驱动 Au、Ru 双金属的成核与生长, 获得 AuRuNPs。AuRuNPs 的具体制备机制可分为 3 步: 第 1 步为单体形成, 体系中作为前驱体的 $AuCl_3$ 与 $RuCl_3$ 混合后, $AuCl_3$ 凭借其独特的类卤素特性, 可从 $RuCl_3$(作为电子供体)的最高占据分子轨道获取电子, 发生自催化还原反应, Au^{3+}被还原为金属态 Au^0, 同时 $RuCl_3$发生价态变化, Au^0 与 Ru 形成 Au-Ru 复合单体, 反应过程中 Au-Cl 键与 Ru-Cl 键断裂, 释放出 Cl_2; 第 2 步为元素结合, 还原生成的 Au^0 因自身特性可带部分负电荷, 通过静电引力吸附体系中剩余的 Ru^{3+}阳离子, 实现 Au 与 Ru 元素的初步结合, 同时 Cl^-吸附于阳离子表面以维持体系电荷中性; 第 3 步为成核与生长, Au-Ru 复合单体通过自催化键合作用相互聚集形成纳米晶核, 晶核进一步生长, 最终形成尺寸均一的 AuRu 双金属合金纳米颗粒。

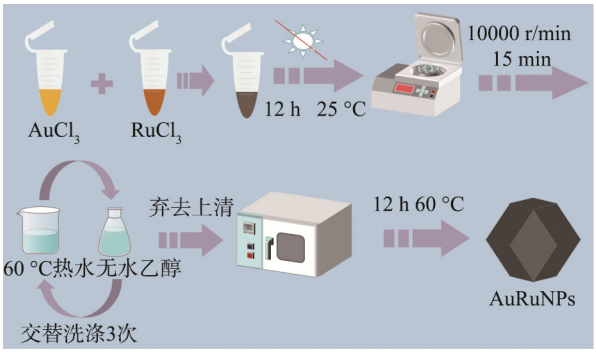


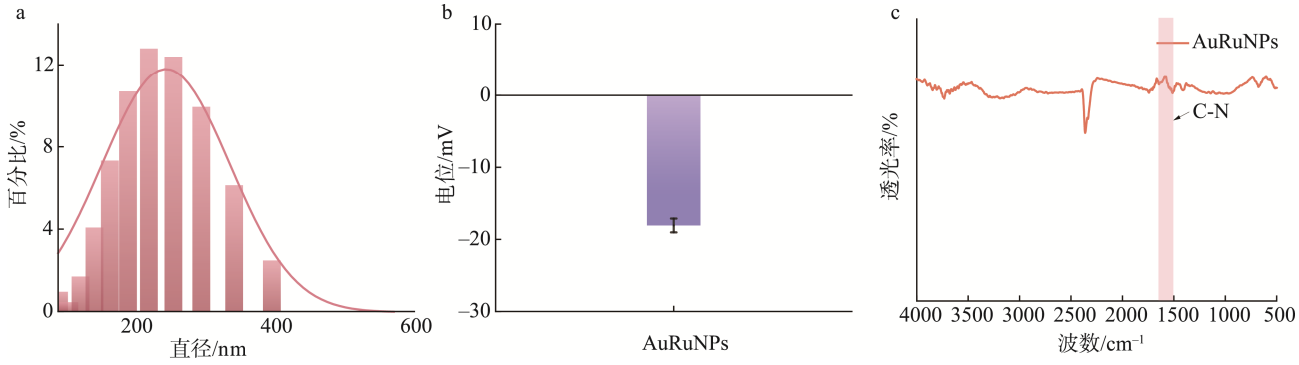
图 1　AuRuNPs 的制备过程示意图

Fig.1　Schematic diagram of the preparation process of AuRuNPs

动态光散射(dynamic light scattering, DLS)结果显示, AuRuNPs 的粒径分布曲线呈现出单峰窄分布特征, 其平均水合粒径约为 220 nm(图 2a)。说明温和条件下的自催化还原策略可有效避免颗粒团聚与尺寸不均问题, 实现 AuRuNPs 的可控合成。Zeta 电位结果表明, AuRuNPs 的表面电位约为–18 mV(图 2b), 呈现出明显的负电性。这种负的表面电位源于纳米颗粒表面有机配体的电离或吸附, 可通过静电排斥力有效抑制颗粒间的聚集, 显著提升其在水溶液中的稳定性。由 AuRuNPs 红外光谱图(图 2c)可知, 3430 cm^{-1} 处出现宽而强的吸收峰, 归属于羟基(-OH)的伸缩振动, 该峰的出现主要源于纳米颗粒表面吸附的水分子, 表明 AuRuNPs 具有良好的亲水性。1580 cm^{-1} 和 1478 cm^{-1} 处的吸收峰, 是反应过程中残留的 Cl^-离子与金属阳离子的弱相互作用特征峰, 进一步证实反应过程中 Cl^-离子的存在, 金属氯化物反应后会残留少量 Cl^-离子吸附于纳米颗粒表面。这些表面吸附的 Cl^-离子不仅可维持 AuRuNPs 的表面负电位, 增强其胶体稳定性。

透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)结果显示, AuRuNPs 呈现出规则的六边形纳米结构, 边缘清晰(图 3a)。高分辨透射电镜(high-resolution transmission electron microscope, HRTEM)图像中清晰可见晶格条纹, 测得的晶面间距为 0.220 nm, 对应于 AuRu 合金的(111)晶面(图 3b), 证实了双金属合金结构的成功形成, 而非单金属的简单混合。此外, 能量色散 X 射线光谱(energy dispersive spectroscopy, EDS)分析表明, Au 和 Ru 两种元素在纳米颗粒中均匀分布(图 3c~f), 说明通过 Au 的自催化还原策略成功实现了双金属元素的原子级混合。

随后, 进一步通过光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对 AuRuNPs 的成分及离子状态进行了分析, 在其全光谱中检测到了 C、O、Au、Ru、Cl 等元素(图 4a)。同时, Au 4f 谱的两个特征峰, 分别对应 Au 4f7/2 和 Au 4f5/2(图 4b), 表明 Au 主要以金属态(Au^0)存在 Ru 3p 谱中, 462.8 eV 和 485.0 eV 处的特征峰分别对应 Ru 3p3/2 和 Ru 3p1/2(图 4c), Ru 3d 谱中 280.1 eV 和 284.3 eV 处的特征峰对应 Ru 3d5/2 和 Ru 3d3/2(图 4d), 证实 Ru 主要以金属态(Ru^0)存在, 且 Au 4f 和 Ru 3d 的特征峰均出现轻微偏移,



注: a. DLS 粒径分布图; b. Zeta 电位图; c. 红外光谱图。

图 2　AuRuNPs 形貌及结构分析表征

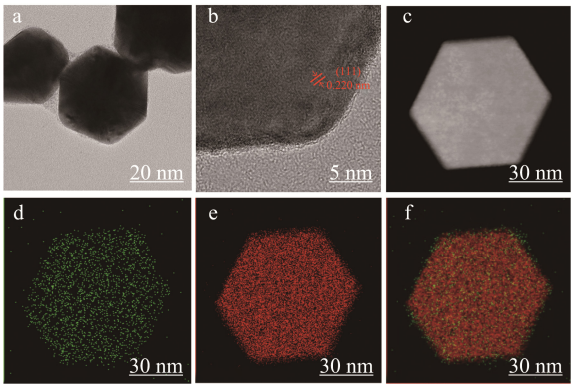
Fig.2　Analysis and characterization of AuRuNPs morphology and structure

表明 Au 与 Ru 之间存在明显的电子相互作用，这种电子转移效应是双金属协同效应的核心，可有效调控 AuRuNPs 的表面电子云密度，增加类过氧化物酶活性位点的数量与活性。

2.2 AuRuNPs 的类过氧化物酶活性探究

如图 5 所示，在 TMB 和 H_2O_2 存在下，当 AuRuNPs 的质量浓度为 0 μg/mL 时，溶液未发生颜色变化，随着 AuRuNPs 的质量浓度逐渐增大(5~50 μg/mL)，随着 AuRuNPs 质量浓度的逐渐增大，体系颜色呈现出明显的梯度变化，从浅蓝逐渐加深至深蓝，同时 652 nm 处的特征吸收峰强度也随之显著增强，且吸光度与 AuRuNPs 质量浓度在一定范围内呈现良好的线性关系。

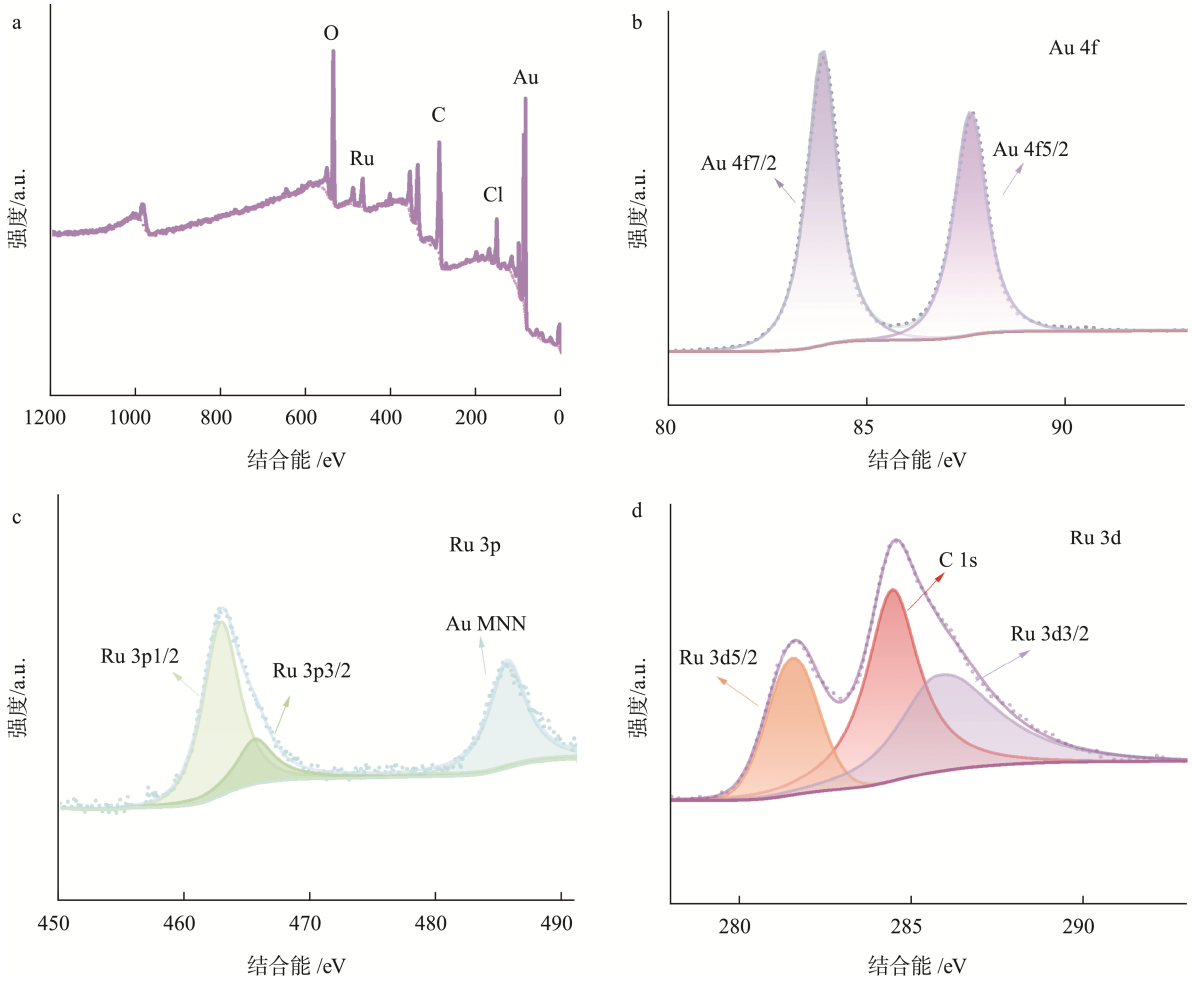
为进一步评估 AuRuNPs 的类过氧化物酶催化动力学特性，探究其与底物的亲和能力及催化效率，采用米氏方程对酶促反应动力学数据进行拟合，并通过 Lineweaver-Burk 双倒数图对动力学参数进行验证，结果如图 6 所示。K_m 反映纳米酶与底物的亲和能力，K_m 值越小，亲和性越强；V_{max} 反映纳米酶的最大催化效率，值越大，催



注: a. TEM 图像; b. 晶格距离图像; c. 放大 TEM 图; d. Au 元素, e. Ru 元素, f. Au 与 Ru 的叠加。

图 3 AuRuNPs 的形貌与元素分布表征

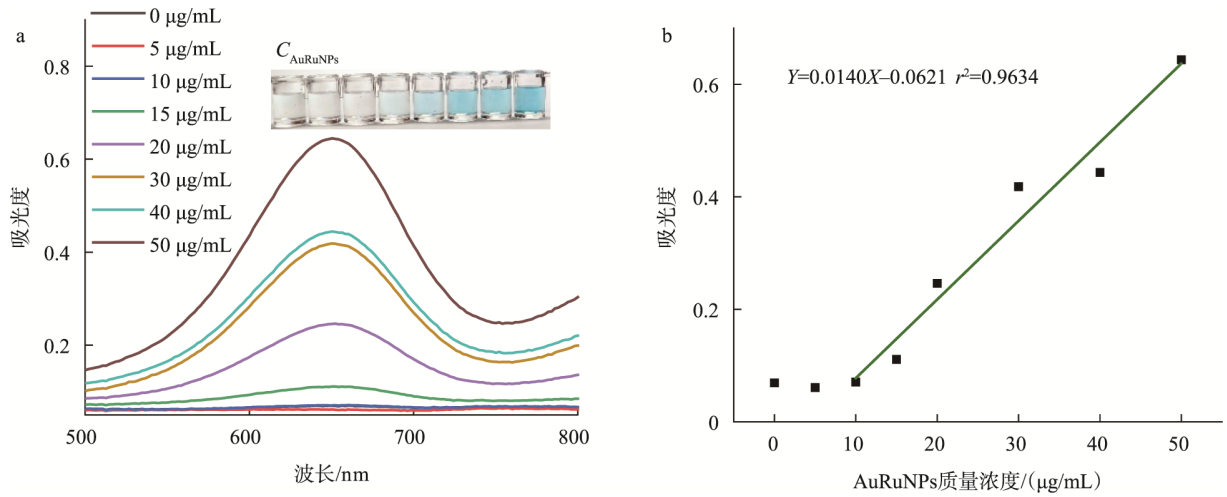
Fig.3 Characterization of AuRuNPs morphology and elemental distribution



注: a. XPS 全谱扫描图; b. Au 4f; c. Ru 3p; d. Ru 3d。

图 4 AuRuNPs 的 XPS 光谱图

Fig.4 XPS spectrogram of AuRuNPs

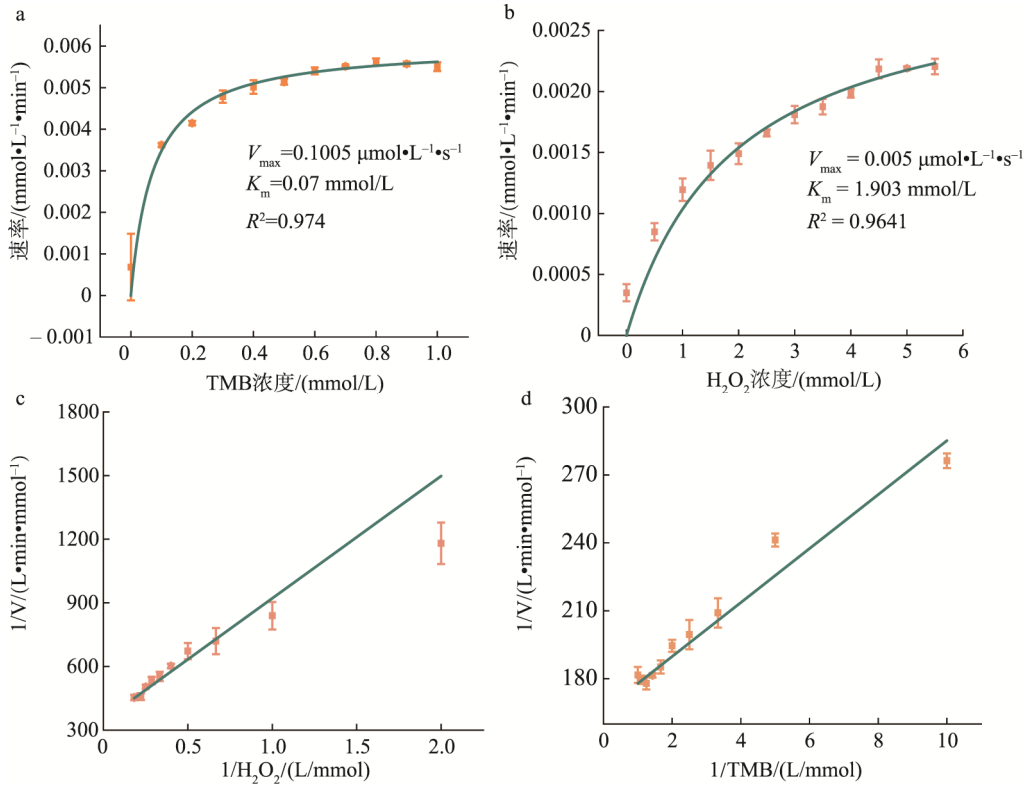


注: a. 紫外-可见吸收光谱图, 插图为不同 AuRuNPs 质量浓度下(0~50 μg/mL), TMB 与 H_2O_2 体系颜色变化; b. 吸光度值与浓度的标准曲线。

图 5　AuRuNPs 的类过氧化物酶活性验证

Fig.5　Verification of the peroxidase-like activity of AuRuNPs

化能力越强。随着 TMB 底物浓度的逐渐升高, AuRuNPs 催化的酶促反应速率呈现先快速上升、后趋于平缓的趋势, 符合米氏动力学规律。由图 6c、d 的双倒数图可见, $1/V$ 与 $1/[S]$呈现良好的线性关系, 表明反应遵循典型的米氏酶促动力学机制。基于拟合直线计算得到 AuRuNPs 对 TMB 的 K_m 为 0.07 mmol/L, 表明其与底物 TMB 具有较高的亲和力, 在较低底物浓度下即可有效结合; 但其最大反应速率 V_{max} 相对较低, 说明整体催化效率有限。相比之下, AuRuNPs 与 H_2O_2 底物的 K_m 为 1.903 mmol/L, 亲和力较弱, 需要更高的底物浓度才能达到最大反应速率的一半, 但其 V_{max} 显著提高, 反映出更强的底物转化能力。双倒数图的线性拟合结果进一步验证了动力学参数的可靠性, 为 AuRuNPs 类过氧化物酶催化特性的分析提供了依据。



注: a. AuRuNPs 催化氧化 TMB 的米氏动力学曲线; b. AuRuNPs 催化 H_2O_2 的米氏动力学曲线; c. AuRuNPs 催化氧化 TMB 的 Lineweaver-Burk 双倒数图; d. AuRuNPs 催化 H_2O_2 的 Lineweaver-Burk 双倒数图。

图 6　AuRuNPs 的类过氧化物酶催化动力学特性分析

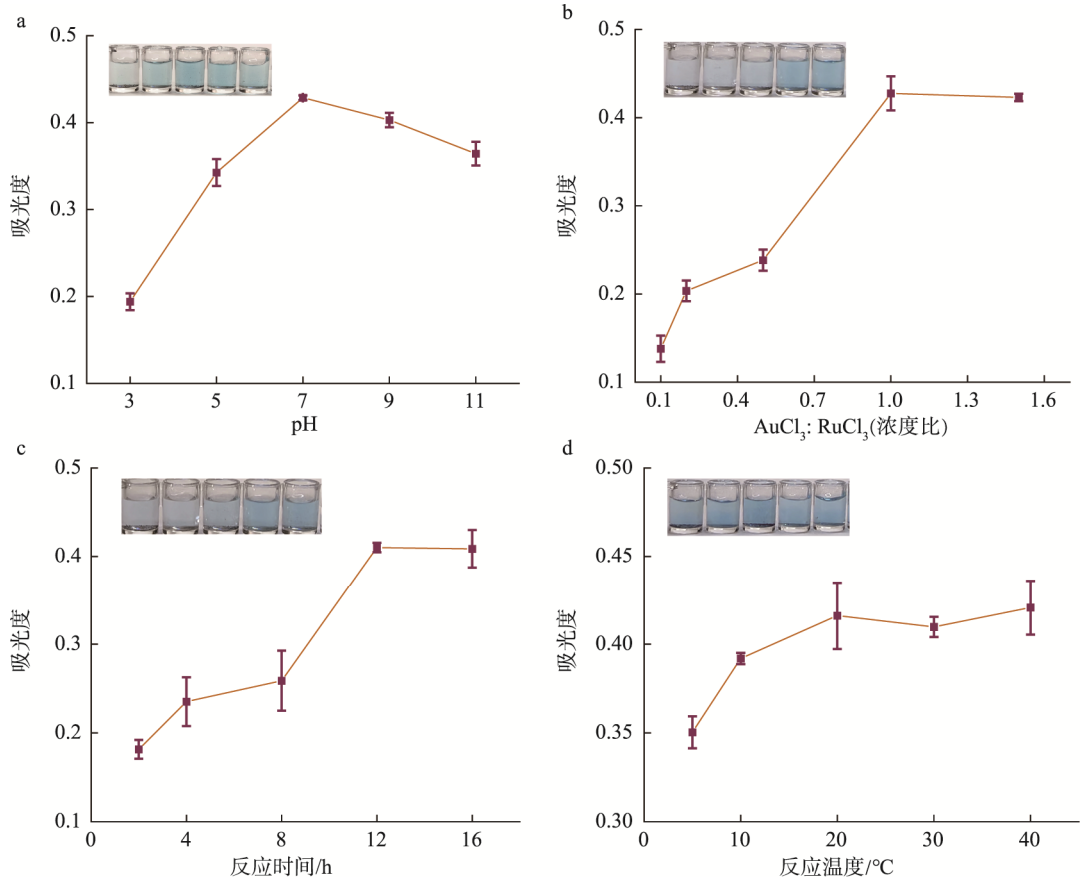
Fig.6　Analysis of peroxidase-like catalytic kinetics characteristics of AuRuNPs

为进一步阐明 AuRuNPs 类过氧化物酶活性增强的原因，对其双金属协同催化机制进行了分析。在 AuRu 双金属体系中，Au 与 Ru 之间存在显著的电子相互作用，Ru 的引入调控了 Au 表面的电子密度分布，优化了活性位点对 H_2O_2 和 TMB 底物的吸附与活化能力，降低了催化反应的能垒。同时，双金属结构的形成改变了表面原子的配位环境，引入了更多缺陷位点与活性中心，为催化反应提供了更多反应位点，从而显著提升了类过氧化物酶活性。结合 XPS、TEM 及动力学参数结果，AuRuNPs 表现出更高的催化效率，证实了双金属电子协同效应在提升类酶活性中的关键作用。

2.3 AuRuNPs 的制备优化

系统考察了 pH、$AuCl_3$ 与 $RuCl_3$ 浓度比、反应时间及反应温度对 AuRuNPs 催化活性的影响。如图 7a 所示，随着 pH 的增大，体系吸光度值增大，当 pH=7 时，吸光度值达到最高，随后随着 pH 的增大而逐渐降低。酸性条件下，金属活性位点易被 H^+质子化，抑制 H_2O_2 分解与 TMB 结合；碱性条件下，过量 OH^-会破坏合金表面结构，导致活性位点氧化失活，均降低催化效率。如图 7b 所示，随着 $AuCl_3$ 与 $RuCl_3$ 浓度比从 0.1 增至 1.0，催化活性持续增强并达到最大值，后续趋于稳定。Au 作为自催化还原核心，浓度过低会导致 Au^0 生成不足、活性位点匮乏，浓度过高则引发颗粒团聚，破坏双金属协同效应，均不利于催化活性提升。反应时间优化结果显示(图 7c)。催化活性随反应时间延长逐步升高，12 h 时达到峰值，16 h 时保持稳定。反应未完全进行(小于 12 h)时，纳米颗粒成核生长不充分，尺寸不均且活性位点暴露不

足；12 h 时反应达到平衡，Au 与 Ru 充分结合，催化活性达最佳。综合考虑催化活性与效率，选择 12 h 为最佳反应时间。温度影响呈现先升高、后趋于平缓的趋势(图 7d)。5~20 ℃时，催化活性随温度升高显著增强，20~40 ℃时提升幅度减缓。低温限制自催化还原反应与颗粒生长，20 ℃时反应速率与颗粒均匀性达到最优；高温(30~40 ℃)可能引发金属氧化与颗粒团聚，抵消反应速率提升的优势。20 ℃接近室温，无需额外加热设备，兼顾活性与操作简便性，确定为最佳制备温度。综上所述，通过优化实验，确定 AuRuNPs 的最佳制备条件为：pH=7、$AuCl_3$ 与 $RuCl_3$ 的浓度比为 1.0、反应时间 12 h、反应温度 20 ℃。



注：插图为不同条件下反应溶液的颜色变化，图 9~11 同。

图 7 AuRuNPs 制备条件的优化

Fig.7 Optimization of preparation conditions for AuRuNPs

2.4　Hg^{2+}比色检测方法

2.4.1　检测方法探究

Cys 分子中还原性极强的巯基(-SH)具有较强的电子给体能力, 可与 AuRuNPs 表面的活性中心发生相互作用。其巯基会将电子转移给 AuRuNPs 表面的 Au^0 与 Ru^0 活性中心, 导致活性中心被还原钝化, 进而抑制 AuRuNPs 催化 TMB 氧化的反应进程。此外, Cys 分子中的巯基还可与 AuRuNPs 表面的 Au^0 形成 Au-S 键合作用, 进一步稳定活性中心的钝化状态。同时, Cys 会还原 AuRuNPs 催化变色的 ox-TMB 变为蓝色 TMB, 从而显著抑制了其类过氧化物酶活性, 导致体系显色信号减弱。由此, 可以对 Cys 类巯基化合物完成检测。Hg^{2+}的检测基于其与 Cys 之间的特异性络合作用。Cys 分子中的巯基(-SH)与氨基(-NH_2)可协同与 Hg^{2+}发生特异性络合反应, 形成稳定的 Hg-S 配位复合物, 且该络合作用的结合常数远高于 Cys 与 AuRuNPs 活性中心的相互作用强度, 使 Cys 失去还原性, 无法还原 ox-TMB 变为蓝色 TMB, 同时无法再与 AuRuNPs 活性中心结合并钝化活性位点, AuRuNPs 催化 TMB 氧化生成的 ox-TMB, 显色信号重新增强。这一“抑制-解除抑制”的响应机制赋予了方法对 Hg^{2+}的高特异性识别能力, 实现了对 Hg^{2+}的精准定量检测(图 8)。

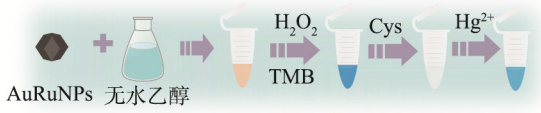


图 8　基于 AuRuNPs 类过氧化物酶活性的 Cys 和 Hg^{2+}比色检测方法示意图

Fig.8　Schematic illustration of the colorimetric detection principle for Cys and Hg^{2+} based on the peroxidase-like activity of AuRuNPs

2.4.2　检测可行性探究

如图 9 所示, 在 TMB、H_2O_2、TMB+H_2O_2、AuRuNPs+TMB 组中, 在 652 nm 处未观察到显著的吸收峰, 溶液均保持无色透明。这一现象表明, 单独的 TMB、H_2O_2 无法发生显色反应, 且 AuRuNPs 单独存在时, 无法直接催化 TMB 氧化, 进一步说明 AuRuNPs 的催化活性依赖于 H_2O_2 的存在, 验证了其类过氧化物酶特性, 需在 H_2O_2 存在下, 才能发挥催化作用。当向 AuRuNPs+TMB 体系中加入 H_2O_2 后, 体系吸光度值达到最大, 652 nm 处出现强特征吸收峰, 溶液呈现明显的深蓝色, 这一结果进一步证实了 AuRuNPs 具有优异的类过氧化物酶活性。随后加入 Cys 后, 体系颜色从深蓝色迅速变浅, 甚至接近无色, 652 nm 处的特征吸收峰强度明显下降, 吸光度大幅降低。在加入 Cys 的抑制体系中进一步加入 Hg^{2+}后, 图 9 中小图体系颜色从浅蓝加深至深蓝色, 同时 652 nm 处的特征吸收峰强度显著回升。因此, 以上研究结果充分验证了基于 AuRuNPs 类过氧化物酶特性的 Cys 和 Hg^{2+}比色检测方法的可行性。

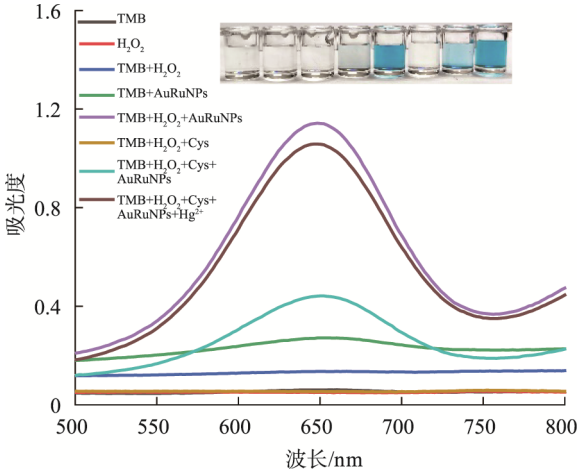


图 9　基于 AuRuNPs 类过氧化物酶活性的 Cys 和 Hg^{2+}比色检测方法可行性验证

Fig.9　Feasibility verification of the colorimetric detection method for Cys and Hg^{2+} based on the peroxidase-like activity of AuRuNPs

2.5　Hg^{2+}的检测

为进一步提升本方法对 Hg^{2+}的检测性能, 对检测体系关键参数进行系统优化(图 10)。通过单因素实验考察了 TMB 反应时间、TMB 浓度、反应体系 pH 及 Hg^{2+}与 Cys 孵育时间对检测信号响应的影响。结果表明, 当 TMB 反应时间为 50 min、TMB 浓度为 1.25 mmol/L、Hg^{2+}与 Cys 孵育时间为 15 min、反应体系 pH 为 3.0 时, 检测体系吸光度信号稳定且响应灵敏度最优, 故确定为 Hg^{2+}比色检测的最佳参数组合。

加入不同浓度的 Hg^{2+}可以使 Cys 与其发生不同的结合, 从而重新激活 AuRuNPs 对相关反应的催化性能。因此, 在优化的试验条件下, 考察了基于 AuRuNPs 类过氧化物酶活性的“抑制-解除抑制”调控机制对 Hg^{2+}的精准定量检测。图 11 结果显示, 在 1~100 μmol/L 范围内, 体系的吸光度值与 Hg^{2+}浓度呈正相关, 浓度越高, 吸光度值越大, 且 Hg^{2+}浓度与吸光度值之间的标准曲线回归方程为 A=0.00328$C_{Hg^{2+}}$+0.2950, 决定系数 r^2=0.9793, 检出限为 3.03 μmol/L。

为了验证本方法检测 Hg^{2+}的特异性, 选用 Mg^{2+}、K^+、Na^+、Ca^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Pd^{2+}等常见的金属离子作为干扰离子, 并与单独的 Hg^{2+}和含有 Hg^{2+}及其他金属离子的混合样品进行比较, 分别测定它们的信号响应。图 12 显示了吸光度值信号检测 Hg^{2+}的特异性, 可以看出, 只有当目标物

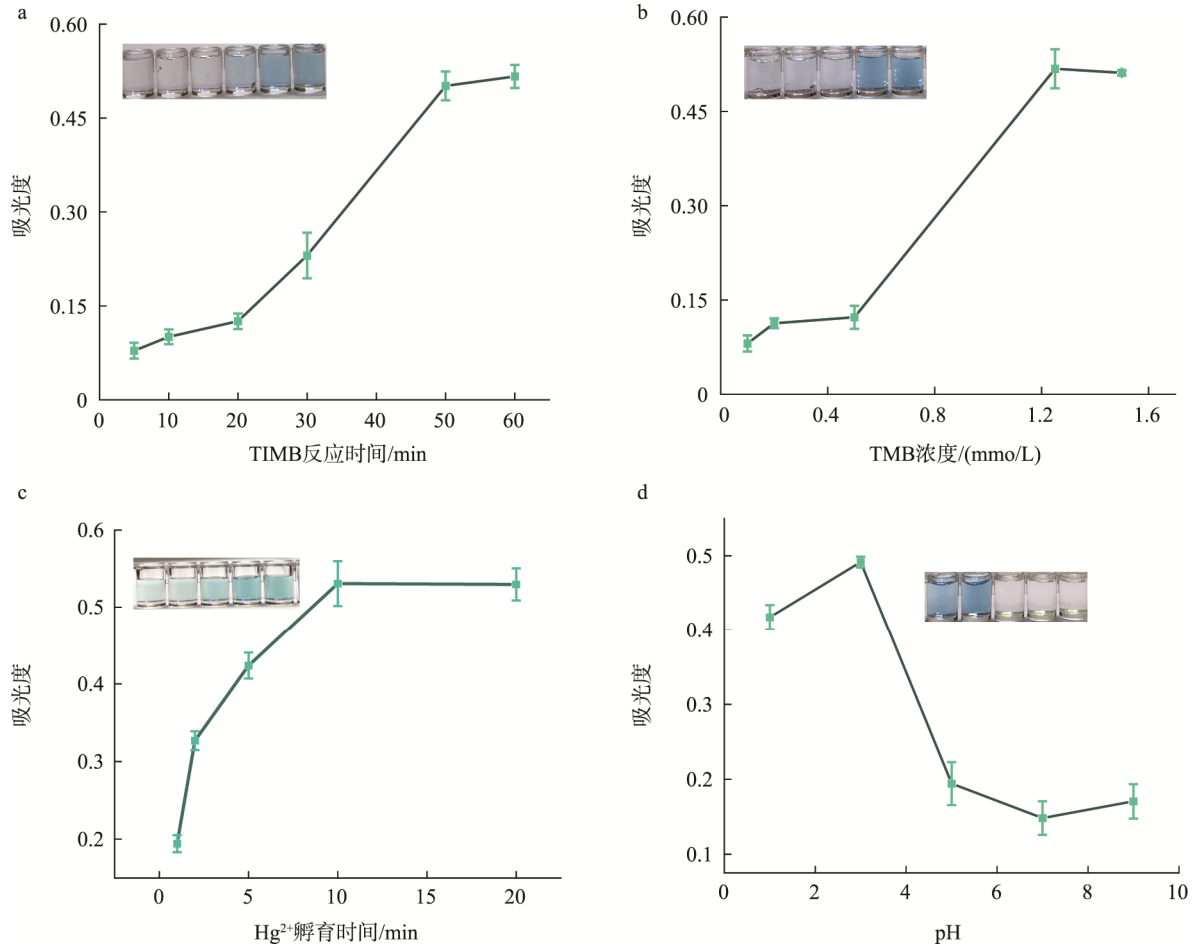


图 10 Hg^{2+}比色检测条件优化

Fig.10 Optimization of colorimetric detection conditions for Hg^{2+}

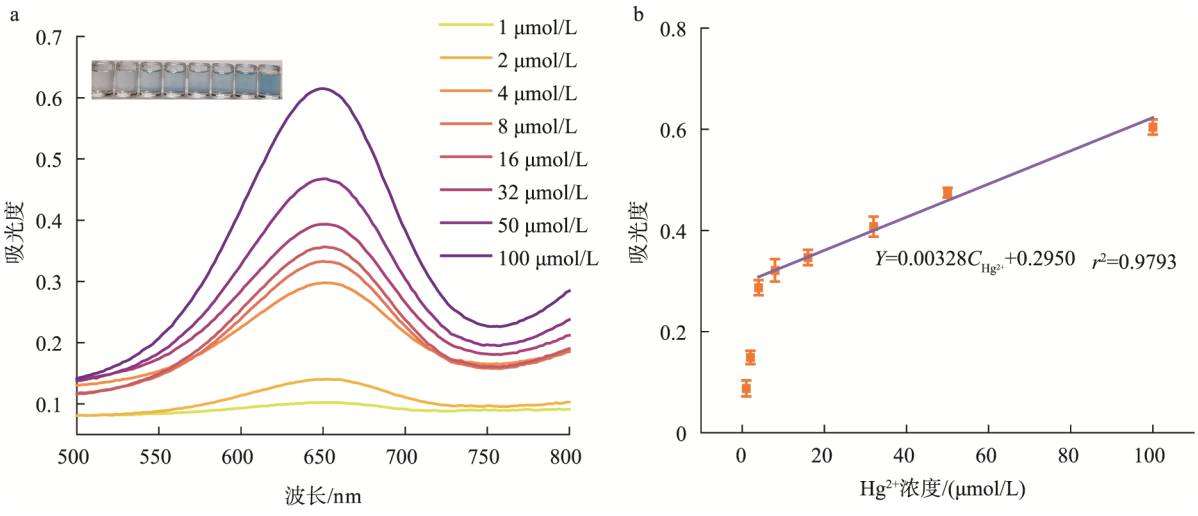


图 11 基于 AuRuNPs 类过氧化物酶活性的 Hg^{2+}比色检测性能分析(1~100 μmol/L)

Fig.11 Colorimetric detection performance analysis of Hg^{2+} based on the peroxidase-like activity of AuRuNPs (1–100 μmol/L)

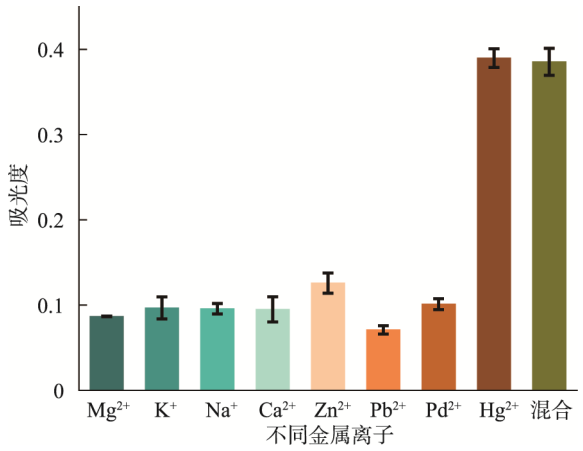


图 12　Hg^{2+}检测特异性分析

Fig.12　Specificity analysis of Hg^{2+} detection

为 Hg^{2+}时, 溶液的吸光度值显著增加, 而当目标物为其他干扰物时, 溶液的吸光度值变化不明显。混合样品中 Hg^{2+}的信号值与单独的 Hg^{2+}样品基本保持一致, 说明本方法能够特异地识别 Hg^{2+}, 并且具有良好的抗干扰性能。

2.6　实际样品检测

本研究选取了实验室自来水作为检测对象。由于所采集的实际水样中 Hg^{2+}本底浓度较低, 难以直接用于方法验证, 本研究采用标准加入法进行加标回收实验。在自来水样的加标回收实验结果如表 1 所示。由表 1 可知, Hg^{2+}的加标回收率范围在 97.16%至 98.50%之间, 所有加标浓度的回收率均在 90%~110%的可接受范围内, 表明本方法在不同实际水样基质中均具有良好的准确度。从精密度来看, 3 个加标浓度下的 RSD 范围均低于 6%, 符合痕量分析对方法重复性的基本要求(通常 RSD<10%)。这一结果表明, 本方法在实际样品检测中具有良好的重现性和稳定性, 检测结果受基质干扰的影响较小。

表 1　使用标准加法在真实样品中检测 Hg^{2+}浓度的回收率

Table 1　Recoveries of Hg^{2+} concentration detected in real samples via standard addition method

样品	加标浓度/(μmol/L)	检测浓度/(μmol/L)	回收率/%	RSDs/%
自来水	30	29.15	97.16	3.97
	50	49.25	98.50	4.75
	100	98.35	98.35	3.82

为了进一步评估本方法的检测性能, 将本研究构建的比色传感平台与近年来报道的同类 Hg^{2+}比色检测方法进行了对比, 结果如表 2 所示。从对比结果可以看出, 本方法的检出限为 3.03 μmol/L, 在已报道的同类比色方法中处于中等水平, 能够满足水体中较高浓度汞污染的快速筛查需求。线性范围为 1~100 μmol/L, 覆盖了常见水体中 Hg^{2+}的污染浓度区间。相较于部分依赖复杂材料合成或多步修饰的方法, 本方法基于温和条件下制备的 AuRu 双金属纳米酶, 利用“Cys 抑制-Hg^{2+}解除抑制”的特异性机制构建传感体系, 具有制备简便、操作快捷、无需大型仪器的优势, 更适合现场快速筛查场景。同时也应看到, 本方法的检出限尚未达到部分基于拉曼散射、荧光或电化学策略的痕量检测水平, 且目前仅在自来水基质中完成验证, 与拓展至河水、废水等复杂基质的方法相比, 应用场景仍有局限。

表 2　不同纳米材料/纳米酶检测 Hg^{2+}的性能对比

Table 2　Comparison of performance of different nanomaterial/nanozyme-based methods for Hg^{2+} detection

材料	线性范围/(μmol/L)	检出限/(μmol/L)	策略	应用场景	参考文献
AgNPs	15~120	11.15	比色	商业饮用水	[25]
PVP-AgNPs/天冬氨酸	0~100	13.784	比色	废水	[26]
PVP-AgNPs/*L*-精氨酸	0~200	11.402	比色	废水	[26]
Cu-PVA/PAAc	1~1000	10	比色	水溶液	[27]
Chl-AgNPs	0.1~200.0	2.7	比色	河水	[28]
AgNWs/HPMC/CS/脲酶	5~25	3.94	电化学	商业饮用水	[29]
Au@AgPtNPs	1~100	0.52	比色	自来水、河水、湖水	[30]
	10^{-3}~10	0.28×10^{-3}	拉曼		
ZnS/CeQDs	10~100	0.82	荧光	实验室水样	[31]

注: 聚乙烯吡咯烷(polyvinylpyrrolidine, PVP); 聚丙烯酸(polyacrylic acid, PAAc); 叶绿素(chlorophyll, Chl); 银纳米线/羟甲基丙基纤维素/壳聚糖(silver nanowires/hydroxypropyl methylcellulose/chitosan, AgNWs/HPMC/CS); 银-铂纳米颗粒(silver-platinum nanoparticles, AgPtNPs); 铈量子点(cerium quantum dots, CeQDs)。

3 结 论

本研究成功利用 Au 的自催化还原特性, 在温和条件下制备出具有类过氧化物酶活性的 AuRuNPs。基于 Cys 对 AuRuNPs 催化活性的抑制作用, 以及 Hg^{2+}与 Cys 特异性络合以解除抑制的机制, 构建了 Hg^{2+}比色传感平台。该平台实现了对 Hg^{2+}的高选择性检测, 适用于水体中汞污染的快速定性筛查、较高浓度污染水样的半定量检测及污染事故应急初筛。在自来水实际样品检测中, 加标回收率达 97.16%~98.50%, RSD≤4.75%, 展现出良好的准确性与稳定性。该方法无需复杂仪器, 操作简便、成本低廉, 为自来水中 Hg^{2+}的现场快速筛查提供了可靠技术方案, 也为双金属纳米酶在食品相关传感领域的应用提供了新思路。同时, 本研究也存在一定局限性: 方法检出限(3.03 μmol/L)尚未达到 GB 5749—2022《生活饮用水卫生标准》中汞的痕量限值要求, 灵敏度有待进一步提升, 目前应用场景主要集中于较高浓度汞污染水体的快速筛查。实际样品验证仅针对自来水开展, 未考察食品、复杂环境水样等基质的影响, 应用场景相对单一。未来将通过优化材料结构、引入信号放大策略进一步降低检出限, 并拓展至食品及复杂环境水样等多种基质的适用性考察, 同时结合智能手机成像技术实现现场半定量检测, 进一步提升方法在环境与食品安全现场快速检测中的应用价值。

参考文献

[1] da Silveira Tortolero Araujo Lourenço M, Debruyne D, Di Maggio R M, et al. Mercury contamination in Brazil related to (historical) artisanal and small-scale gold mining activity: a narrative review with quantitative synthesis [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2025, 48(1): 45.

[2] 李丽, 孙琪, 孟江, 等. 硫氮双掺杂氧化石墨烯材料对水体中汞离子的吸附性能[J]. 净水技术, 2025, 44(8): 78–84, 172.
Li Li, Sun Qi, Meng Jiang, et al. Performance of sulfur-nitrogen co-doped graphene oxide materials for mercury ions adsorption in water body [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(8): 78–84, 172.

[3] Ismael M, Mokhtar A, Adil H, et al. Appraisal of heavy metals exposure risks via water pathway by using a combination pollution indices approaches, and the associated potential health hazards on population, Red Sea State, Sudan [J]. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A, 2022, 127: 103153.

[4] Lai Liqing, Yan Fang, Chen Geng, et al. Recent progress on fluorescent probes in heavy metal determinations for food safety: a review [J]. Molecules, 2023, 28(15): 5689.

[5] Hasan A, Nanakali N M Q, Salihi A, et al. Nanozyme-based sensing platforms for detection of toxic mercury ions: an alternative approach to conventional methods [J]. Talanta, 2020, 215: 120939.

[6] Tukur F, Tukur P, Hunyadi-Murph S E, et al. Advancements in mercury detection using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) and ion-imprinted polymers (IIPs): a review [J]. Nanoscale, 2024, 16(24): 11384–11410.

[7] 王玲, 胡逸飞, 刘霞. Fe_3O_4@SA 纳米酶凝胶微球比色法检测植物性食用油过氧化值[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(1): 82–91.
Wang Ling, Hu Yifei, Liu Xia. Determination of peroxide value in vegetable edible oils by Fe_3O_4@SA nanozyme gel microspheres colorimetric method [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(1): 82–91.

[8] 周欢, 罗浩, 童宇, 等. 基于 Fe_2O_3/氮掺杂碳纳米材料类氧化酶活性的抗坏血酸比色检测[J]. 分析化学, 2025, 53(3): 346–355.
Zhou Huan, Luo Hao, Tong Yu, et al. Colorimetric detection of ascorbic acid based on oxidase-like activity of Fe_2O_3/nitrogen-doped carbon nanomaterials [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2025, 53(3): 346–355.

[9] 赵凤霞, 李丹靓, 陈果, 等. 复合纳米酶传感器可视化检测水中汞离子[J]. 分析试验室, 2023, 42(10): 1299–1303.
Zhao Fengxia, Li Danliang, Chen Guo, et al. Visual detection of mercury ions based on composite nano-enzyme sensor [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2023, 42(10): 1299–1303.

[10] Tan Runan, Jiang Panpan, Gao Nan, et al. Bioactive metallic nanozymes-based electrochemical biosensors for biomarker detection: progress and prospects [J]. Nano Materials Science, 2025. DOI: 10.1016/j.nanoms.2024.07.005.

[11] Mao Lanqun. Sensing at the single atom [J]. ACS Sensors, 2024, 9(4): 1620–1621.

[12] Munde A V, Mulik B B, Dighole R P, et al. Urea electro-oxidation catalyzed by an efficient and highly stable Ni–Bi bimetallic nanoparticles [J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(11): 13172–13182.

[13] Pietrzak M, Ivanova P. Bimetallic and multimetallic nanoparticles as nanozymes [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 336: 129736.

[14] 唐明硕, 周俊昕, 黄国鹏, 等. 基于功能化双金属有机骨架纳米酶比色检测肌氨酸[J]. 分析化学, 2024, 52(11): 1687–1696.
Tang Mingshuo, Zhou Junxin, Huang Guopeng, et al. Colorimetric detection of sarcosine based on functionalized bimetallic organic framework nanozyme [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2024, 52(11): 1687–1696.

[15] 刘冰冰, 李瑾, 束召芹, 等. 金银双金属纳米粒子的制备及其对 4-硝基苯酚的催化还原性能[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2026, 56(4): 49–59.
Liu Bingbing, Li Jin, Shu Zhaoqin, et al. Synthesis of gold-silver bimetallic nanoparticles and catalytic reduction of 4-nitrophenol [J]. Periodical of Ocean University of China, 2026, 56(4): 49–59.

[16] 常温卓, 宋丽君, 罗明月, 等. 空心多孔金纳米酶的制备及其对 Hg^{2+}和 Ag^{+}的比色检测[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2024, 60(6): 69–77.
Chang Wenzhuo, Song Lijun, Luo Mingyue, et al. Preparation of hollow porous gold nanozymes and its colorimetric detection for $Hg^{2+}$and Ag^{+} [J]. Journal of Northwest Normal University (Natural Science), 2024, 60(6): 69–77.

[17] Wu Yunyun, Tian Xin, Jiang Yuan, et al. Advances in bimetallic materials and bimetallic oxide nanozymes: synthesis, classification, catalytic mechanism and application in analytical chemistry [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2024, 176: 117757.

[18] Gong Cheng, Zhou Ziwei, Zhou Haijun, et al. Vacuum-assisted synthesis of tiny Au nanoparticles entrapped into mesoporous carbon matrix with

superior catalytic activity for 4-nitrophenol reduction [J]. Advanced Powder Technology, 2019, 30(3): 649–655.

[19] 王琪, 王依婷, 臧浩, 等. 金纳米颗粒负载多金属氧酸盐纳米带类过氧化物酶用于灭线磷的比色检测[J]. 分析化学, 2025, 53(8): 1238–1249.
Wang Qi, Wang Yiting, Zang Hao, et al. Peroxidase-like nanozyme based on gold nanoparticle supported polyoxometalate nanoribbons for colorimetric detection of organophosphorus pesticide ethoprophos [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2025, 53(8): 1238–1249.

[20] 刘全艺, 房琦, 魏辉, 等. 氮掺杂碳载钌金属原子纳米酶用于黄嘌呤氧化酶活性分析及其抑制剂的比色检测[J]. 分析化学, 2025, 53(4): 516–524.
Liu Quanyi, Fang Qi, Wei Hui, et al. Nitrogen-doped carbon-supported ruthenium metal atom nanozyme for colorimetric determination of xanthine oxidase inhibitors [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2025, 53(4): 516–524.

[21] Yu Xiaomei, Ke Yihu, Wang Xue, et al. MOFs-derived MnxOyCz supported bimetallic Au–Pt catalyst for the catalytic oxidation of glycerol to glyceric acid [J]. Chemistry of Materials, 2024, 36(3): 1737–1752.

[22] Babuji P, Abu-Taher M, Dar M H, et al. Surface-enhanced Raman scattering studies of Au-Ag bimetallic nanoparticles with a tunable surface plasmon resonance wavelength synthesized by picosecond laser irradiation [J]. Photonics, 2023, 10(12): 1345.

[23] Mukhopadhyay S, Gupta S, Guadagnoli N, et al. Advances in the synthesis of isoquinolines using an alkyne coupling partner via transition-metal-catalyzed C─H activation [J]. ChemistrySelect, 2025, 10(2): e202405198.

[24] Begum T, Agarwal S, Borah P, et al. Phytogenic synthesis of gold-ruthenium (Au-Ru) bimetallic nanoparticles using Aloe vera gel and evaluation of their anticancer potential [J]. RSC Advances, 2025, 16(1): 439–452.

[25] Talodthaisong C, Sangiamkittikul P, Chongwichai P, et al. Highly selective colorimetric sensor of mercury (II) ions by andrographolide-stabilized silver nanoparticles in water and antibacterial evaluation [J]. ACS Omega, 2023, 8(44): 41134–41144.

[26] Pandey S, Sharma S K, Gupta S M. Detection of mercury ions using PVP-capped AgNPs for wastewater analysis [C]. Khan Z H, Jackson M, Salah N A. Recent advances in nanomaterials. Singapore: Springer Nature Singapore, 2024: 383–388.

[27] Ghobashy M M, Mohamed T M. Radiation preparation of conducting nanocomposite membrane based on (copper/polyacrylic acid/poly vinyl alcohol) for rapid colorimetric sensor of mercury and silver ions [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2018, 28(6): 2297–2305.

[28] Demirezen-Yılmaz D, Aksu-Demirezen D, Mıhçıokur H. Colorimetric detection of mercury ion using chlorophyll functionalized green silver nanoparticles in aqueous medium [J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 22: 100840.

[29] Saenchoopa A, Klangphukhiew S, Somsub R, et al. A disposable electrochemical biosensor based on screen-printed carbon electrodes modified with silver nanowires/HPMC/chitosan/urease for the detection of mercury (II) in water [J]. Biosensors, 2021, 11(10): 351.

[30] Song Chunyuan, Li Jinxiang, Sun Youzhi, et al. Colorimetric/SERS dual-mode detection of mercury ion via SERS-Active peroxidase-like Au@AgPtNPs [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 310: 127849.

[31] Chu Hongtao, Yao Dong, Chen Jiaqi, et al. Double-emission ratiometric fluorescent sensors composed of rare-earth-doped ZnS quantum dots for Hg^{2+} detection [J]. ACS Omega, 2020, 5(16): 9558–9565.

(责任编辑: 韩晓红　蔡世佳)