伍思琪, 陈思思, 左星宇, 等. 基于金纳米星/铂类氧化物模拟酶的白菜中有机磷比色检测 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(3): 275−283. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025010077

WU Siqi, CHEN Sisi, ZUO Xingyu, et al. Colorimetric Detection of Organophosphate Pesticides in Cabbage Sample with Gold Nanostar/Pt as an Oxidase Mimic[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(3): 275−283. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025010077

· 分析检测 ·

基于金纳米星/铂类氧化物模拟酶的白菜中有机磷比色检测

伍思琪[1], 陈思思[1], 左星宇[1], 郑枳亭[1], 余宣炳[2,3], 洪诚毅[1,*], 张凯龙[2,*], 陈全胜[1]

(1.集美大学海洋食品与生物工程学院, 福建省食品微生物与酶工程重点实验室, 福建厦门 361021;
2.龙岩学院生命科学学院, 预防兽医学与生物技术福建省高等学校重点实验室, 福建龙岩 364000;
3.福建师范大学生命科学学院, 福建福州 350117)

摘　要: 针对有机磷农药（OPs）残留对环境和人体健康的严重威胁，开发一种快速、灵敏且无需天然酶的检测方法，以解决现有技术依赖生物酶、成本高及操作复杂等问题是非常重要的。本研究通过种子生长法合成金纳米星（AuNS），并在其表面负载铂纳米颗粒，制备金纳米星/铂双金属纳米材料（AuNS@Pt）。系统研究其类氧化酶活性及催化机制，利用有机磷农药对 AuNS@Pt 催化位点的抑制作用，构建基于吸光度变化的比色检测体系。AuNS@Pt 可高效催化 TMB 氧化生成蓝色产物（特征吸收峰 652 nm），有机磷农药（乐果、氧乐果、马拉硫磷）的吸附会抑制其催化活性，吸光度值与有机磷农药浓度在一定的范围内呈线性关系，检出限分别为 0.015、0.022 和 0.050 μg/mL。白菜样品加标回收率为 85.6%~103.2%，相对标准偏差低于 5.18%，且与气相色谱-质谱法结果一致。本研究提出的 AuNS@Pt 比色检测方法为有机磷农药残留的快速检测提供了新策略，适用于复杂基质样品的实际应用。

关键词: 有机磷, 双金属纳米材料, 氧化酶活性, 比色检测

中图分类号: O657.3; TS207.3　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)03−0275−09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025010077

本文网刊:

Colorimetric Detection of Organophosphate Pesticides in Cabbage Sample with Gold Nanostar/Pt as an Oxidase Mimic

WU Siqi[1], CHEN Sisi[1], ZUO Xingyu[1], ZHENG Zhiting[1], YU Xuanbing[2,3], HONG Chengyi[1,*], ZHANG Kailong[2,*], CHEN Quansheng[1]

(1.Fujian Provincial Key Laboratory of Food Microbiology and Enzyme Engineering, College of Ocean Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;
2.Fujian Province Universities Key Laboratory of Preventive Veterinary Medicine and Biotechnology, College of Life Science, Longyan University, Longyan 364000, China;
3.School of Life Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China)

Abstract: In view of the serious threat of organophosphorus pesticide (OPs) residues to the environment and human health, it is important to develop a rapid, sensitive and enzyme-free detection method to solve the problems of existing technologies that rely on biological enzymes, high cost and complex operation. In this study, gold nanostars (AuNS) were synthesized by seed-mediated growth method, and platinum nanoparticles were loaded on their surface to prepare AuNS/Pt nanocomposites (AuNS@Pt). The synthesized AuNS@Pt exhibited oxidase-like activity, whose catalytic mechanism was

收稿日期: 2025−01−09

基金项目: 福建省自然科学基金项目（No.2022J01803; 2024J01862）; 厦门市自然科学基金项目（No.3502Z20227061）; 龙岩市新罗区奇迈科技创新基金项目（No.XLQM008）。

作者简介: 伍思琪（1998−）, 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品质量与安全, E-mail: 1445321448@qq.com。

*** 通信作者:** 洪诚毅（1990−）, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品质量与安全, E-mail: cyhong@jmu.edu.cn。
张凯龙（1991−）, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 生物医药与食品分析, E-mail: klzhang@lyun.edu.cn。

elucidated through kinetic analyses. Capitalizing on the inhibitory effect of OPs on the active sites of AuNS@Pt, a novel colorimetric detection platform was developed. AuNS@Pt could efficiently catalyze the oxidation of TMB to generate blue products (characteristic absorption peak 652 nm). The adsorption of OPs (dimethoate, omethoate, malathion) inhibited its catalytic activity. The absorbance value was linearly related to the concentration of OPs within a certain range, and the limit of detection were 0.015, 0.022 and 0.050 μg/mL, respectively. The recoveries of spiked cabbage samples ranged from 85.6% to 103.2%, with relative standard deviation below 5.18%, which was consistent with the results of gas chromatography-mass spectrometry. The proposed method provides a new strategy for the rapid detection of OPs and is suitable for practical application in complex matrix samples.

Key words: organophosphate pesticides; bimetallic nanomaterials; oxidase-like activity; colorimetric detection

有机磷(Organophosphorus pesticides, OPs)是一类广泛应用于农业中的杀虫剂, 因其成本低廉而应用广泛。随着农业生产中为提高杀虫效率而不断增加的 OPs 使用量, 农药残留问题日益严峻[1−2]。这些有毒物质在环境中的累积不仅污染了土壤和水源, 还通过食物链进入人体, 对人体健康构成严重威胁, 引发急性或慢性的中毒[3]。传统的检测方法如气相色谱法[4]、高效液相色谱法[5]、质谱法[6] 等, 虽然检测结果准确, 但往往需要用到昂贵的仪器, 分析时间也较长。利用基于抑制天然酶活性而建立的有机磷检测方法也广为报道。例如通过设计乙酰胆碱酯酶-胆碱酯酶-金纳米棒的体系[7], OPs 通过对乙酰胆碱酶活性的抑制作用, 使得金纳米棒发生不同程度的刻蚀, 通过溶液的多色变化检测 OPs。OPs 也可对碱性磷酸酶的活性产生抑制, 引起对氨基苯酚还原银离子的反应变化, 进而实现 OPs 的比色检测[8]。但这些方法中使用到的天然酶稳定性不高、易受环境因素影响且成本较高。因此, 开发有效、快速、灵敏的 OPs 检测方法, 对于保障食品安全、维护生态平衡和保护人类健康至关重要[9−10]。

近年来, 一些具有天然酶活性的纳米材料, 如贵金属、金属氧化物、金属有机骨架、双金属纳米结构等, 因具有传统天然酶的高催化特性和底物专一性, 并且能有效克服天然酶对环境敏感及合成成本高昂的局限[11−12], 受到研究者的广泛关注和研究。金铂核壳纳米材料是以金纳米粒子为核, 铂纳米颗粒为壳的一种具有高催化活性的纳米酶, 它不但拥有金纳米粒子独特的光学性质、稳定性、易于表面改性等优点, 其铂纳米颗粒还提供了丰富的催化位点。金铂双金属纳米酶通过两种金属间的协同作用, 在光学性能和催化性能上均展现出更为卓越的表现, 在检测时间、检测浓度范围、材料稳定性等方面相较于单金属纳米酶均有显著的提升。鉴于这些优点, 金铂双金属纳米酶在环境保护[13]、生物传感[14−15] 及食品安全检测[16−17] 等多个领域已展现出广阔的应用前景。

本文利用金纳米星(AuNS)作为载体, 氯铂酸为原料, 通过抗坏血酸的还原作用在金纳米星(AuNS)表面合成铂纳米颗粒, 形成 AuNS@Pt 纳米材料。研究发现 AuNS@Pt 纳米材料具有良好的类氧化酶催化活性, 能够高效催化溶解氧与 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)的氧化反应, 使溶液由无色变为蓝色, 在 652 nm 处出现特征吸收峰。利用 AuNS@Pt 对 OPs 进行灵敏检测的原理如图 1 所示, OPs 可吸附在 AuNS@Pt 的表面, 使得其氧化酶活性位点被遮蔽[18−19], 抑制了 AuNS@Pt 纳米材料的催化活性, 根据 OPs 浓度不同所产生的颜色变化差异来实现 OPs 的快速、灵敏检测, 方法也成功应用于实际样品中 OPs 的检测。

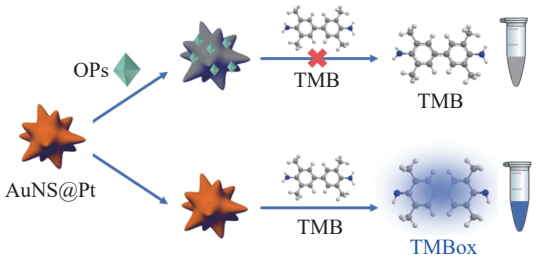


图 1 基于 AuNS@Pt 纳米材料的类氧化酶活性比色检测 OPs 原理图

Fig.1 Schematic diagram of colorimetric OPs detection based on oxidase-like activity of AuNS@Pt

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

醋酸、醋酸钠、氯金酸($HAuCl_4$)、乙酸锌($C_4H_6O_4Zn{\cdot}2H_2O$)、葡萄糖 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、氯铂酸(H_2PtCl_6) 分析纯, 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 分析纯, 西陇科学股份有限公司; 柠檬酸钠($C_6H_5Na_3O_7$)、抗坏血酸(AA)、蔗糖、甘氨酸、色氨酸、邻苯二胺(OPD) 分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)、2,2-联氮-二(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS) 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 白菜 购自当地超市。

SpectraMax plus 384 酶标仪 美国美谷分子仪器有限公司; FE28pH 计 梅特勒-托利多仪器上海有限公司; AL104 电子分析天平 奥豪斯仪器(常州)有限公司; Tecnai G2 F30 场发射透射电子显微镜、Talos L120C 透射电子显微镜 美国 FEI 公司; MS-H-Pro 磁力搅拌器 大龙兴创实验仪器(北京)有限公司; Arium bagtank 50 超纯水设备 德国赛多利斯仪器系统有限公司; TS300 微孔板恒温振荡器 杭州瑞诚仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 AuNS 的合成与表征　参考 Liu 等[20] 报道的种子生长法合成 AuNS。首先，将 10 mL 1 mmol/L 的 $HAuCl_4$ 溶液加入三颈瓶中，升温至 130 ℃ 后，快速加入 1 mL 38.8 mmol/L 的柠檬酸钠溶液，继续反应 15 min 后结束加热。待制备的金纳米粒子（Gold nanoparticle，AuNP）溶液冷却后与 1 mmol/L 的 PVP 溶液等体积混合，室温下搅拌 24 h，对 AuNP 进行功能化处理得到 PVP-AuNP 溶液，最后将 PVP-AuNP 离心并分散在 2 mL 乙醇溶液中备用。在 DMF 溶解的 15 mL 10 mmol/L PVP 溶液中加入 82 μL 50 mmol/L $HAuCl_4$ 溶液，混匀。然后快速加入上述制备的 43 μL PVP-AuNP 溶液，搅拌反应 15 min 后反应结束，得到 AuNS。将合成的 AuNS 用 8000 r/min 转速离心 15 min 并用乙醇洗涤两次，最后分散于 5 mL 超纯水中，于 4 ℃ 下保存备用。将样品用超纯水稀释 10 倍后，滴加到 300 目的碳膜铜网，利用透射电子显微镜电压调节 120 kV，放大倍数 120000 倍拍摄 AuNS 的透射电镜图像。用酶标仪测定 AuNS 在 400~900 nm 波长范围内的紫外可见吸收光谱。

1.2.2 AuNS@Pt 的合成与表征　AuNS@Pt 参考 Chi 等[21] 报道的方法合成。向圆底烧瓶中依次加入 3 mL AuNS 溶液、12 mL 超纯水和 5 mL 2 mmol/L 的 H_2PtCl_6 溶液，将混合溶液加热至 80 ℃，加入 5 mL 5 mmol/L 抗坏血酸溶液继续反应 30 min，反应结束，得到 AuNS@Pt。将合成的 AuNS@Pt 用 10000 r/min 转速离心 20 min，离心水洗 3 次后分散在 5 mL 超纯水中，于 4 ℃ 下保存备用。利用场发射透射电子显微镜电压调节 200 kV，放大倍数 38000 倍拍摄 AuNS@Pt 的透射电镜图像。用酶标仪测定 AuNS@Pt 在 400~900 nm波长范围内的紫外可见吸收光谱。

1.2.3 AuNS@Pt 类氧化酶活性探究　将 10 μL AuNS@Pt 溶液、20 μL 2.5 mmol/L TMB 溶液加入 220 μL 0.2 mol/L 的 HAc-NaAc 缓冲液（pH4.0）中，45 ℃ 下反应 10 min。用酶标仪测定反应体系在 400~750 nm 波长范围内的紫外可见吸收光谱，记录 652 nm 处的吸光度值并拍照记录颜色变化，根据吸光度数值的大小判断 AuNS@Pt 的类氧化酶活性。采用 OPD 与 ABTS 试剂作为显色底物重复上述操作进行氧化酶活性探究[22]。

1.2.4 AuNS@Pt 催化条件优化　将 10 μL AuNS@Pt 溶液、20 μL 2.5 mmol/L TMB 溶液加入 220 μL 0.2 mol/L 的 HAc-NaAc 缓冲液（pH4.0）中，于不同温度（4、15、25、35、45、55、65、75 ℃）下反应 10 min，用酶标仪记录 652 nm 处的吸光度值，将最优条件下的吸光度值设置为 100%，计算不同温度下吸光度值与最大吸光度值的比值，绘制酶活性变化趋势曲线。用 1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节 HAc-NaAc 溶液的 pH 为 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12，将 10 μL AuNS@Pt 溶液、20 μL 2.5 mmol/L TMB 溶液加入 220 μL 上述不同 pH 的溶液中，45 ℃ 下反应 10 min。用酶标仪记录 652 nm 处的吸光度值，将最优条件下的吸光度值设置为 100%，计算不同 pH 下吸光度值与最大吸光度值的比值，绘制酶活性变化趋势曲线。

1.2.5 AuNS@Pt 酶促动力学分析　将 10 μL AuNS@Pt 溶液和 20 μL 不同浓度（0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.8、1 mmol/L）的 TMB 溶液加入到 220 μL 0.2 mol/L 的 HAc-NaAc 缓冲液（pH4.0）中，每 10 s 测定一次溶液在 652 nm 处的吸光度值。动力学参数 K_m 值和 V_{max} 值由 Michaelis-Menten 方程与 Lineweaver-Burk 双倒数图确定[23]。公式为：

$$V = \frac{V_{max} \cdot [S]}{K_m + [S]}$$

式中：K_m、V_{max}、V 和 [S] 分别表示米氏常数、最大反应速度、反应初始速度和底物 TMB 的浓度。

1.2.6 比色法检测有机磷　将 100 μL 不同浓度（0、0.02、0.05、0.1、0.5、1、5、10、50、100、200、500、1000 μg/mL）的乐果溶液分别与 10 μL AuNS@Pt 溶液在室温下混合 30 min，然后向混合液中依次加入 120 μL 0.2 mol/L HAc-NaAc 缓冲液（pH4.0）和 20 μL 2.5 mmol/L TMB 溶液。在最优条件下反应 10 min 后，用酶标仪测定溶液在 450~750 nm 范围内的吸收光谱，记录 652 nm 处的吸光度值。当检测氧乐果和马拉硫磷时，两种有机磷设置的浓度均为 0、0.05、0.1、0.5、1、5、10、50、100、200、500、1000 μg/mL。

选择在食品中可能存在的干扰物质研究方法的选择性。将 100 μL 的葡萄糖、蔗糖、Gly、Trp、Na^+ 和 Zn^{2+} 分别与 10 μL AuNS@Pt 溶液在室温下混合 30 min，随后加入 120 μL 0.2 mol/L HAc-NaAc 缓冲液（pH4.0）与 20 μL 2.5 mmol/L TMB 溶液，利用相同的测定方法考察这些干扰物质对检测的影响。

1.2.7 白菜样品中有机磷检测　选择白菜作为实际样品，参考已报道的文献进行样品前处理[24]。首先对白菜样品均质化处理，处理后称取 5 g 均质样品加入 30 mL PBS 缓冲液，室温下搅拌 1 h 后，95 ℃ 水浴加热 10 min。将溶液用滤纸过滤收集滤液，滤液用 8000 r/min 离心 10 min，收集上清液并用 0.22 μm 的滤膜进一步除去杂质。向处理好的实际样品溶液中加入已知浓度的乐果溶液，混合均匀后按 1.2.6 的实验步骤进行检测。气相色谱质谱联用法参考国家标准 GB 23200.113-2018[25] 中的方法进行。

1.3 数据处理

所有实验重复三次，采用 Excel 2019 软件进行数据处理，所得数据通过 Origin 9.0 进行作图。

2 结果与分析

2.1 AuNS@Pt 的表征

利用透射电镜和紫外吸收光谱表征所合成的

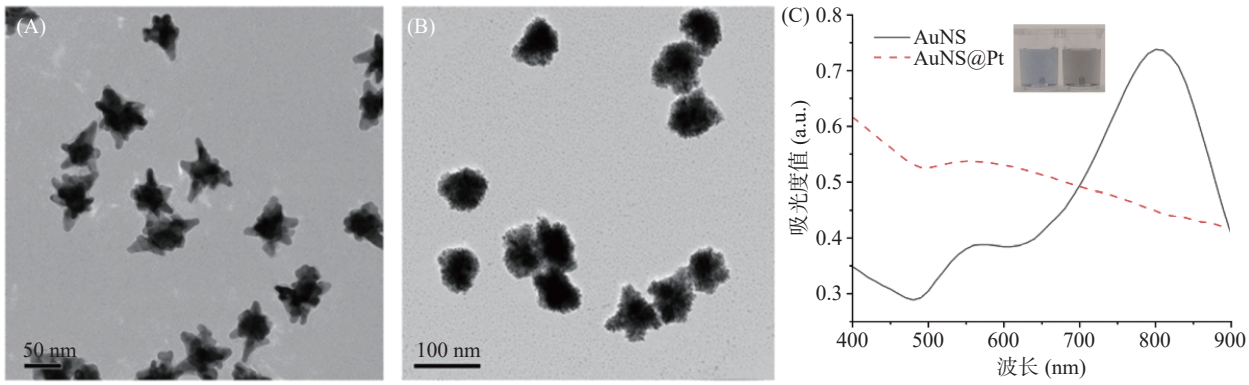


图 2　AuNS 的 TEM 图(A)、AuNS@Pt 的 TEM 图(B)、AuNS 和 AuNS@Pt 的紫外吸收光谱图(C)

Fig.2　TEM images of AuNS (A) and AuNS@Pt (B), and UV-Vis absorption spectra of AuNS and AuNS@Pt (C)

AuNS@Pt 纳米材料。从 AuNS 的 TEM 图中可以看出 AuNS 呈现多分支状的结构，尺寸在 60 nm 左右(图 2A)。当 Pt 纳米颗粒被还原在 AuNS 表面后，AuNS 的分支结构消失，AuNS@Pt 纳米材料的尺寸比 AuNS 有所增大，呈近似球状(图 2B)。AuNS 与 AuNS@Pt 的紫外吸收光谱和溶液颜色如图 2C 所示，AuNS 在 550 nm 处表现出弱的横向表面等离子体吸收峰，820 nm 处显示出强的纵向表面等离子体吸收峰，溶液颜色为蓝色。当 Pt 纳米颗粒被还原在 AuNS 表面后，横向表面等离子体吸收峰变宽，而纵向表面等离子体吸收峰消失，溶液颜色变为灰色。

2.2　AuNS@Pt 的类氧化酶活性探究

为了探究 AuNS@Pt 纳米材料的氧化酶活性，本文首先选择 TMB 作为显色底物。如图 3A 所示，溶液中只有 TMB(图 3A，黑线)或 AuNS@Pt(图 3A，红线)时，紫外可见吸收光谱图中没有明显特征吸收峰，溶液颜色为无色透明；与 AuNS 和 TMB 溶液(图 3A，绿线)的颜色相比，AuNS@Pt 与 TMB 溶液混合后(图 3A，蓝线)，溶液呈现明显的蓝色，在 652 nm 的吸光度值也显著增加。这一结果表明 AuNS@Pt 纳米材料具有氧化酶的活性。同时，选择另外两种显色底物 OPD 和 ABTS 进行验证，如图 3B 所示，与 OPD(图 3B，紫线)的紫外吸收曲线相比，在 OPD 溶液中加入 AuNS@Pt 后，在 450 nm 处出现 oxOPD 的特征吸收峰(图 3B，黄线)，溶液变为黄色。用 ABTS(图 3C，蓝线)作为显色底物的实验也得到类似的结论，体系中加入 AuNS@Pt(图 3C，绿线)后，能有效地催化氧化 ABTS，在 420 nm 处出现特征吸收峰，ABTS 溶液也变为绿色。以上实验结果表明 AuNS@Pt 纳米材料具有优良的类氧化酶活性。

2.3　AuNS@Pt 催化条件优化

纳米材料的类氧化酶活性与催化反应温度、缓冲液 pH 等参数密切相关[26−27]。在确定了 AuNS@Pt 纳米材料具有优异的类氧化酶活性后，为了实现最佳的实验效果，分别探究催化反应温度和缓冲液 pH 对催化反应的影响。将改变单因素实验下获得的 652 nm 处最大吸光度设置为 100%，以此为标准

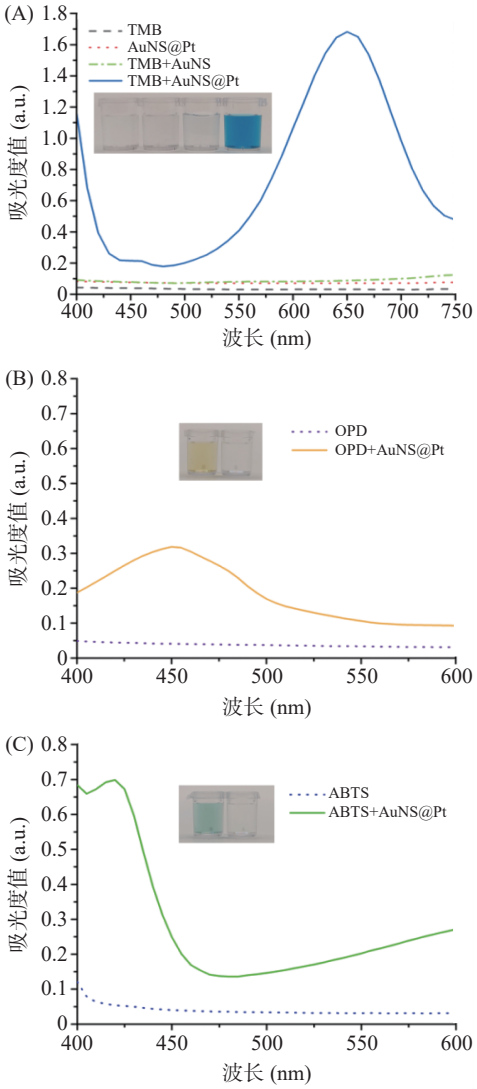


图 3　以 TMB(A)、OPD(B)、ABTS(C)作为底物研究 AuNS@Pt 的类氧化物酶活性

Fig.3　Oxidase-like activity of AuNS@Pt using TMB (A), OPD (B), ABTS (C) as substrates

计算其余吸光度值的相对百分比。如图 4A 所示，AuNS@Pt 纳米材料在 4~75 ℃ 均有较强的催化活性，在 4~45 ℃ 范围内随着温度的上升，AuNS@Pt 的催化性能逐渐增大，当温度达到 45 ℃ 时，溶液的吸光度值达到最高，而 45~75 ℃ 的范围内随着温度

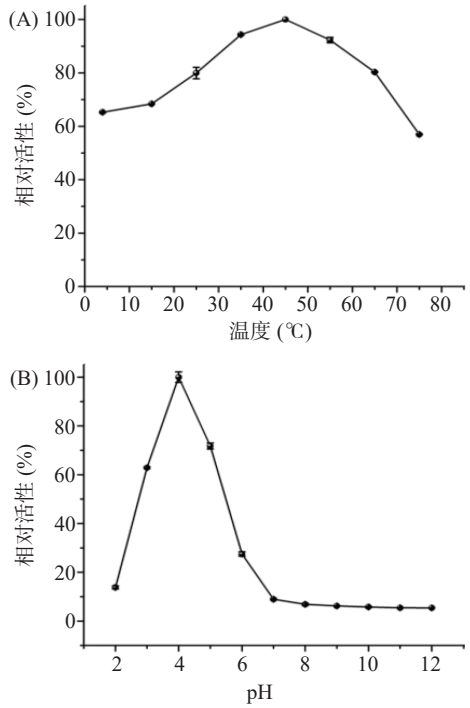


图 4　不同温度(A)和不同 pH(B)对 AuNS@Pt 催化活性的影响

Fig.4　Effect of temperature (A) and pH (B) on the catalytic activity of AuNS@Pt

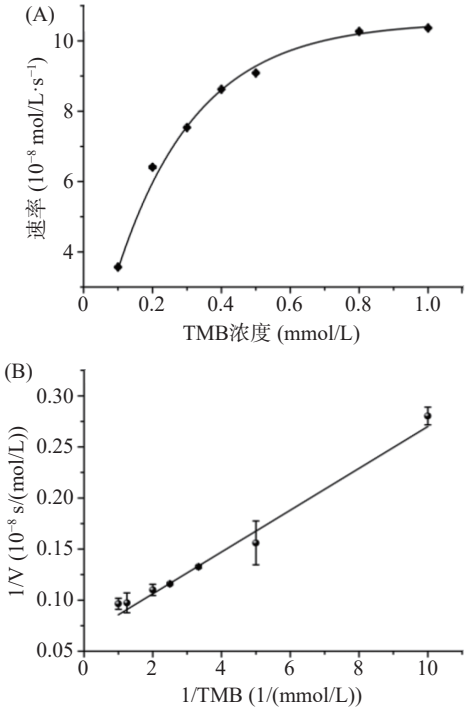


图 5　以 TMB 作为底物的 Michaelis-Menten 图(A)和 Lineweaver-Burk 图(B)

Fig.5　Michaelis-Menten diagram (A) and Lineweaver-Burk diagram (B) of TMB as substrate

的上升吸光度值有所下降，原因可能是较高的温度下氧化型 TMB 不稳定易分解，因此选择 45 ℃ 作为最佳的反应温度。图 4B 为优化缓冲液 pH 的实验结果，由图 4B 可知，当缓冲液 pH 为 4 时，AuNS@Pt 催化效果达到最佳。因此，选择温度 45 ℃ 且缓冲液的 pH4 为最佳催化条件完成后续实验。

2.4　AuNS@Pt 的酶促反应动力学分析

为了进一步研究 AuNS@Pt 的催化性能，实验中改变底物 TMB 溶液浓度，得到不同 TMB 浓度下反应溶液在 652 nm 处的吸光度值随时间变化的数据，以初始反应速度与 TMB 的终浓度绘制曲线，从而计算出 Michaelis-Menten 常数(K_m)和最大反应速率(V_{max})，如图 5A 和图 5B 分别为 AuNS@Pt 的 Michaelis-Menten 曲线和 Lineweaver-Burk 双倒数图。图 5A 显示典型的米氏曲线，证明初始速度随着 TMB 浓度的增加而增加。由图 5B 可知，由初始速度与底物 TMB 的浓度倒数值之间的线性关系求得 K_m 值与 V_{max} 值。K_m 值与 V_{max} 值如表 1，与其他无机纳米材料相比，以 TMB 为底物时，AuNS@Pt 的 K_m 值较小，说明 AuNS@Pt 对底物 TMB 具有较强的亲和力，说明只需要较低的 TMB 浓度就能使催化反应的速率达到最大。

表 1　AuNS@Pt 与其他纳米酶的动力学参数比较

Table 1　Comparison of kinetic parameters of AuNS@Pt with other nanomaterials

材料	底物	K_m(mmol/L)	V_{max}(10^{-8} mol/L/s)	参考文献
Fe-N-C	TMB	1.81	0.0601	[28]
Co-His-GQD-G		0.66	38	[29]
Fe-PPOP		1.098	4.85	[30]
CeO_2		3.8	70	[31]
MnO_2		0.781	66.8	[32]
$Ag@Ag_3PO_4$		0.11	632	[33]
AuNS@Pt		0.31	15.3	本实验

2.5　标准曲线的建立

OPs 对纳米材料的吸附作用会造成催化的活性位点被遮蔽，进而导致催化能力下降。因此，本研究利用 AuNS@Pt 纳米材料的高催化活性，设计了一种通过颜色变化的比色传感方法检测 OPs。由图 6A 所示，选择乐果作为有机磷的代表物之一，考察不同浓度(0~1000 μg/mL)的乐果溶液与 AuNS@Pt 纳米材料混合之后对其催化性能的影响。氧化型 TMB 吸收峰的高度随着乐果浓度的增加而逐渐降低，溶液颜色由深蓝色逐渐变为浅蓝色。在浓度 0.02~1 μg/mL 的范围内，652 nm 处的吸光度值与乐果浓度呈现负相关关系，A_{652}=−0.1174lg$C_{乐果}$+1.4922，R^2=0.9890，检出限为 0.015 μg/mL(图 6B)。同理，在研究氧乐果和马拉硫磷对 AuNS@Pt 纳米材料催化的抑制作用时也得到相类似的结果，如图 7A 所示，在氧乐果浓度在 0.05~10 μg/mL 的范围内，652 nm 处的吸光度值与氧乐果浓度呈现良好的线性关系(图 7B)，线性方程为 A_{652}=−0.0801lg$C_{氧乐果}$+1.5766，R^2=0.9928，检出限为 0.022 μg/mL；如图 8A 所示，在马拉硫磷浓度在 0.05~5 μg/mL 的范围内，652 nm 处的吸光度值与马拉硫磷浓度呈现良好的线性关系(图 8B)，线性方程为 A_{652}=−0.0358lg$C_{马拉硫磷}$+1.6436，

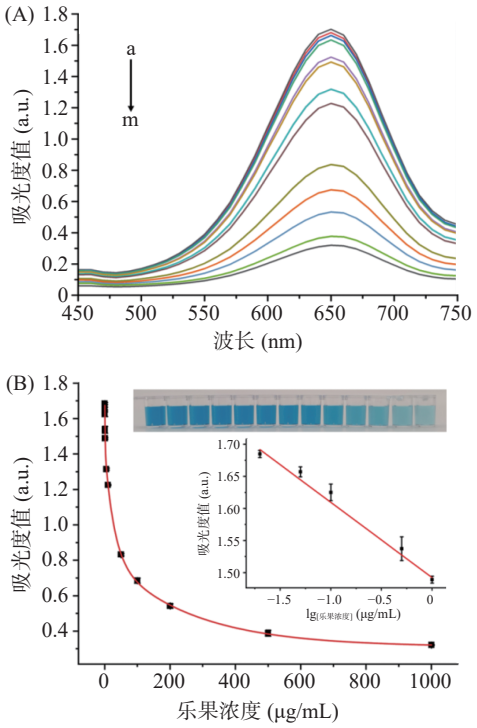


图 6　不同浓度乐果溶液的紫外吸收光谱图(A)、乐果浓度与 652 nm 处吸光度值的关系图(B)

Fig.6　UV-vis absorption spectra of solutions of different concentrations of dimethoate (A) and plot of dimethoate concentration versus absorbance value at 652 nm (B)

注：从 a 到 m，分别为 0、0.02、0.05、0.1、0.5、1、5、10、50、100、200、500、1000 μg/mL。

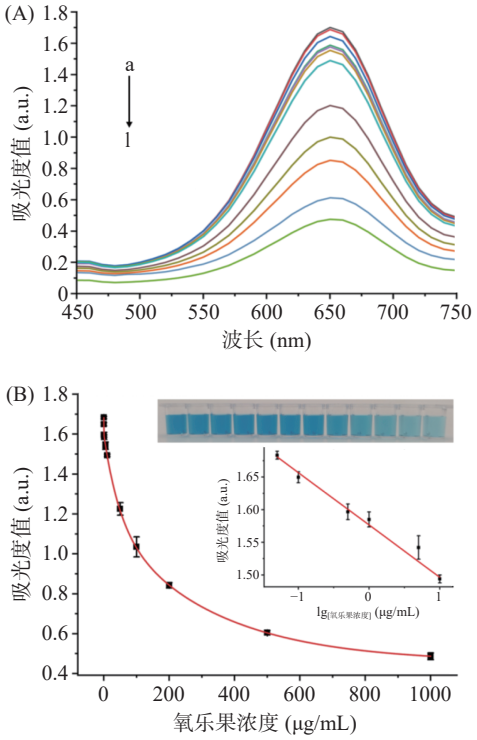


图 7　不同浓度氧乐果溶液的紫外吸收光谱图(A)、氧乐果浓度与 652 nm 处吸光度值的关系图(B)

Fig.7　UV-vis absorption spectra of solutions of different concentrations of omethoate (A) and plot of omethoate concentration versus absorbance value at 652 nm (B)

注：从 a 到 l，分别为 0、0.05、0.1、0.5、1、5、10、50、100、200、500、1000 μg/mL。

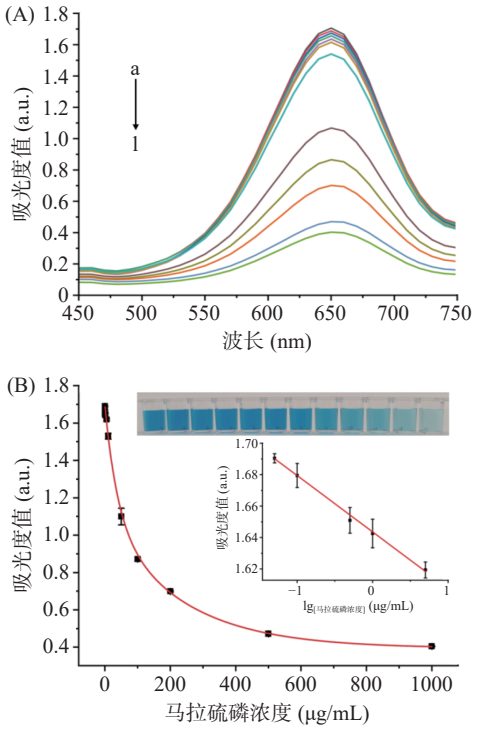


图 8　不同浓度马拉硫磷溶液的紫外吸收光谱图(A)、马拉硫磷浓度与 652 nm 处吸光度值的关系图(B)

Fig.8　UV-vis absorption spectra of solutions of different concentrations of malathion (A) and plot of malathion concentration versus absorbance value at 652 nm (B)

注：从 a 到 l，分别为 0、0.05、0.1、0.5、1、5、10、50、100、200、500、1000 μg/mL。

R^2=0.9982，检出限为 0.050 μg/mL，通过比较可以发现，乐果对 AuNS@Pt 纳米材料的抑制更灵敏，检出限更低，而方法对氧乐果检测的检测范围更宽。将本研究得到的 OPs 检测线性范围和检出限与文献报道方法比较(表 2)，本方法具有相对较优的检出限和线性范围，有望用于 OPs 的灵敏检测。

2.6　抗干扰试验

为验证检测体系的选择性和抗干扰能力，本研究选取食品基质中常见的葡萄糖、蔗糖、甘氨酸、色氨酸、Zn^{2+}和 Na^{+}作为干扰物质进行测试(图 9)。实验结果表明在相同浓度下，上述干扰物质对 AuNS@Pt 催化活性的抑制较小，溶液的吸光度值没有明显的降低，而乐果、氧乐果和马拉硫磷对 AuNS@Pt 催化活性的抑制明显，这一实验结果可归因于乐果、氧乐果和马拉硫磷分子中的硫代磷酸酯基团(图 10)与 AuNS@Pt 表面 Pt 活性位点的强配位作用，对活性位点起到遮蔽作用，使得 AuNS@Pt 催化性能降低。上述结果证明，本研究构建的比色检测体系能够有效区分 OPs 与其他常见干扰物，为实际样品分析提供了可靠的选择性保障。

2.7　白菜样品中加标回收试验

为了验证该分析方法的实用性，对两份白菜样品中有机磷农药的残留量进行测定。如表 3 所示，两份白菜样品中均未检测出有机磷，因此选择向处理之

表 2　不同检测方法检出限与线性范围对比

Table 2　Comparison of detection limits and linear ranges for different detection methods

材料	方法	标准曲线	决定系数(R^2)	检出限(μg/mL)	线性范围(μg/mL)	分析物	参考文献
MIPs@CsPbBr$_3$	荧光	–	0.9970	1.88×10^{-2}	0.05~0.4	氧乐果	[34]
β-CD@AgNPs	荧光	y=2366.1x+18198	0.9564	0.01	0.1~25	马拉硫磷	[35]
Rhodamine B /AuNPs	荧光	–	0.9970	0.089	0.969~3.635	灭线磷	[36]
AuNPs/MOF	比色	y=0.00595x+0.126	0.9920	0.438	0.438~10.915	敌百虫	[37]
Cysteamine/ AuNPs	比色	–	–	5.8×10^{-3}	0.0116~0.0928	对硫磷	[38]
MoS$_2$ Nanosheet	比色	–	0.9930	0.087	0.4~2.0	草甘膦	[39]
AuNS@Pt	比色	y=−0.1174lg[x]+1.4922	0.9890	0.015	0.02~1.0	乐果	本实验
		y=−0.0801lg[x]+1.5766	0.9928	0.022	0.05~10	氧乐果	
		y=−0.0358lg[x]+1.6436	0.9982	0.050	0.05~5.0	马拉硫磷	

表 3　白菜样品中有机磷加标回收实验结果

Table 3　Results of OPs recovery test in cabbage samples

样品	加标浓度(μg/mL)	本方法		RSD(n=3, %)	气相色谱质谱联用法		RSD(n=3, %)
		检出值(μg/mL)	回收率(%)		检出值(μg/mL)	回收率(%)	
白菜I	0	未检出	–	–	–	–	–
	0.1	0.093	93.0	2.26	0.098	98.0	2.14
	0.5	0.428	85.6	5.18	0.493	98.6	5.44
	1.0	0.922	92.2	3.62	1.039	103.9	3.03
白菜II	0	未检出	–	–	–	–	–
	0.1	0.102	102.1	3.50	0.963	96.3	4.67
	0.5	0.516	103.2	4.15	4.882	97.6	2.53
	1.0	0.946	94.6	3.87	9.590	95.9	2.42

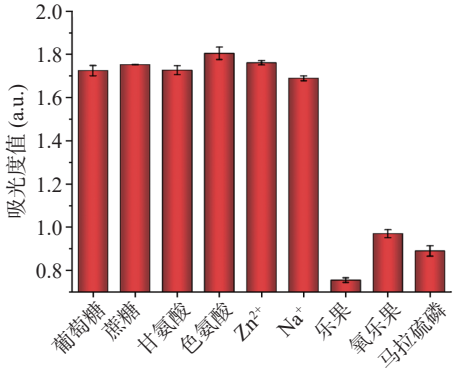


图 9　选择性实验

Fig.9　Selective experiment

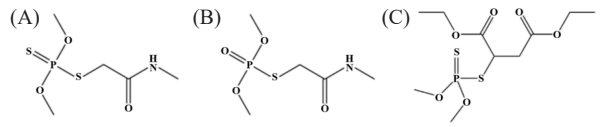


图 10　乐果(A)、氧乐果(B)、马拉硫磷(C)的结构式

Fig.10　Structural formula of dimethoate (A), omethoate (B), and malathion (C)

后的白菜处理液中加入终浓度为 0.1、0.5、1.0 μg/mL 的乐果溶液，两份样品中乐果的加标回收率为 85.6%~103.2%，测定结果的相对标准偏差为 2.26%~5.18%。同时，检测的结果与利用气相色谱质谱联用法检测的结果对比基本一致，表明该方法准确可靠，有望应用于实际样品中有机磷残留的检测。

3　结论

本研究通过在 AuNS 表面还原 Pt 纳米颗粒，成功构建 AuNS@Pt 纳米材料。该材料展现出优异的氧化酶活性，能够高效地催化 TMB 氧化为 oxTMB。当体系存在 OPs 时，AuNS@Pt 的催化效能显著下降。温度 45 ℃、pH4 的最优条件下，以乐果、氧乐果、马拉硫磷作为 OPs 的代表物质，检出限可分别达到 0.015、0.022、0.050 μg/mL，根据 GB 2763-2021 要求，本实验中马拉硫磷的检出限已经高于国家标准要求，而乐果与氧乐果的检出限基本达到国家标准的检测要求。同时，方法也成功应用于白菜中乐果含量的检测，而且能够有效应对实际样品复杂基质的干扰。然而，本研究仅针对单一农药进行，未探究多种 OPs 共存时的交叉干扰及检测能力，便携式检测器件的开发仍需进一步优化。同时，可以利用核酸适体特异性地识别不同 OPs，增加方法的特异性，从而实现高选择性、现场化的 OPs 检测。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] YE Langjie, LI Jianhua, GONG Shuai, et al. Established and emerging organophosphate esters (OPEs) and the expansion of an environmental contamination issue: A review and future directions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 459: 132095.

[2] GUO Ying, LIANG Chan, ZENG Mengxiao, et al. An overview of organophosphate esters and their metabolites in humans: Analytical methods, occurrence, and biomonitoring[J]. Science of the Total Environment, 2022, 848: 157669.

[3] MALI H, SHAH C, RAGHUNANDAN B H, et al. Organophosphate pesticides an emerging environmental contaminant: Pollution, toxicity, bioremediation progress, and remaining challenges[J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 127: 234−250.

[4] LI Ling, ZHOU Shanshan, JIN Lixia, et al. Enantiomeric separation of organophosphorus pesticides by high-performance liquid chromatography, gas chromatography and capillary electrophoresis and their applications to environmental fate and toxicity assays[J]. Journal of Chromatography B, 2010, 878(17-18): 1264−1276.

[5] PÉREZ-RUIZ T, MARTÍNEZ-LOZANO C, TOMÁS V, et al. High-performance liquid chromatographic assay of phosphate and organophosphorus pesticides using a post-column photochemical reaction and fluorimetric detection[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 540(2): 383−391.

[6] HERNÁNDEZ F, SANCHO J V, POZO O, et al. Rapid direct determination of pesticides and metabolites in environmental water samples at sub-μg/L level by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2001, 939(1-2): 1−11.

[7] LIU Yong, LÜ Bingjing, LIU Anran, et al. Multicolor sensor for organophosphorus pesticides determination based on the bi-enzyme catalytic etching of gold nanorods[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 265: 675−681.

[8] LÜ Bingjing, WEI Min, LIU Yuanjian, et al. Ultrasensitive photometric and visual determination of organophosphorus pesticides based on the inhibition of enzyme-triggered formation of core-shell gold-silver nanoparticles[J]. Microchimica Acta, 2016, 183(11): 2941−2948.

[9] TIAN Y X, CHEN H Y, MA J, et al. A critical review on sources and environmental behavior of organophosphorus flame retardants in the soil: Current knowledge and future perspectives[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 452: 131161.

[10] XUE Jiaqi, MAO Kang, CAO Haorui, et al. Portable sensors equipped with smartphones for organophosphorus pesticides detection[J]. Food Chemistry, 2024, 434: 137456.

[11] NIU Jingsheng, ZHAO Chuanqi, LIU Chun, et al. Bio-inspired bimetallic enzyme mimics as bio-orthogonal catalysts for enhanced bacterial capture and inhibition[J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(20): 8052−8058.

[12] HONG Chengyi, WU Siqi, CHEN Sisi, et al. Highly sensitive colorimetric method for the detection of organophosphorus pesticides based on H_2O_2 etching of silver-coated gold nanostars[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2025, 425: 137004.

[13] JENCY A D, PARIMALADEVI R, AMALI J A A, et al. Colloidal design of Au@Pt nanoflowers with good catalytic activity and SERS investigations on river soil[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 554: 218−226.

[14] JIAO Lei, ZHANG Lianhua, DU Wenwen, et al. Au@Pt nanodendrites enhanced multimodal enzyme-linked immunosorbent assay[J]. Nanoscale, 2019, 11(18): 8798−8802.

[15] WU J, QIN Kang, YUAN Dan, et al. Rational design of Au@Pt multibranched nanostructures as bifunctional nanozymes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(15): 12954−12959.

[16] WANG Yidan, XIANYU Y. Tuning the plasmonic and catalytic signals of Au@Pt nanoparticles for dual-mode biosensing[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2023, 237: 115553.

[17] WEI Dali, ZHANG Xuyun, CHEN Bin, et al. Using bimetallic Au@Pt nanozymes as a visual tag and as an enzyme mimic in enhanced sensitive lateral-flow immunoassays: Application for the detection of streptomycin[J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1126: 106−113.

[18] SINGH S, TRIPATHI P, KUMAR N, et al. Colorimetric sensing of malathion using palladium-gold bimetallic nanozyme[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 92: 280−286.

[19] LIU Peng, LI Xin, XU Xuechao, et al. Analyte-triggered oxidase-mimetic activity loss of Ag_3PO_4/UiO-66 enables colorimetric detection of malathion completely free from bioenzymes[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 338: 129866.

[20] LIU Yahua, PAN Min, WANG Wenxiao, et al. Plasmonic and photothermal immunoassay via enzyme-triggered crystal growth on gold nanostars[J]. Analytical Chemistry, 2019, 91(3): 2086−2092.

[21] CHI Hui, CUI Xiaoqian, LU Yongzhuang, et al. Colorimetric determination of cysteine based on Au@Pt nanoparticles as oxidase mimetics with enhanced selectivity[J]. Microchimica Acta, 2021, 189(1): 13.

[22] LUO Linpin, XI Changyu, ZHUO Junchen, et al. A portable dual-mode colorimetric platform for sensitive detection of Hg^{2+} based on $NiSe_2$ with Hg^{2+}-Activated oxidase-like activity[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2022, 215: 114519.

[23] DONG Le, LI Ruyu, WANG Liqiu, et al. Green synthesis of platinum nanoclusters using lentinan for sensitively colorimetric detection of glucose[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 172: 289−298.

[24] WANG Xiaoyang, YU Huajie, LI Qiuhong, et al. Development of a fluorescent sensor based on TPE-Fc and GSH-AuNCs for the detection of organophosphorus pesticide residues in vegetables [J]. Food Chemistry, 2024, 431: 137067.

[25] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局. GB 23200.113-2018 食品安全国家标准 植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018. [National Health Commission, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, State Administration for Market Regulation. GB 23200.113-2018 National food safety standard-Determination of 208 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin-Gas chromatography-tandem mass spectrometry method [S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.]

[26] PAN Jialu, LI Man, ZHANG Feng, et al. Synthesis of hollow Co-N/C nanocage with superior oxidase-like activity for colorimetric sensing analysis and catalytic mechanism[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 393: 134228.

[27] LI Shijia, PANG Ernan, GAO Chao, et al. Cerium-mediated photooxidation for tuning pH-dependent oxidase-like activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 397: 125471.

[28] WU Yu, JIAO Lei, LUO Xin, et al. Oxidase-like Fe-N-C single-atom nanozymes for the detection of acetylcholinesterase activity[J]. Small, 2019, 15(43): 1903108.

[29] LI Nana, LI Ruiyi, WANG Qinsheng, et al. Colorimetric detection of chlorpyrifos in peach based on cobalt-graphene nanohybrid with excellent oxidase-like activity and reusability[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 415: 125752.

[30] LIAO Linhong, GUO Ding, LUO Xiaogang, et al. Facile fabrication of iron porphyrin-based porous organic polymer with excellent oxidase-like activity for colorimetric detection of sulfide[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 651: 129727.

[31] ASATI A, SANTRA S, KAITTANIS C, et al. Oxidase-like

activity of polymer-coated cerium oxide nanoparticles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(13): 2308−2312.

[32] CHEN Lijuan, GAO Haiyan, BAI Yan, et al. Colorimetric biosensing of glucose in human serum based on the intrinsic oxidase activity of hollow MnO_2 nanoparticles[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(35): 15066−15070.

[33] CHAI Dongfeng, MA Zhuo, QIU Yunfeng, et al. Oxidase-like mimic of $Ag@Ag_3PO_4$ microcubes as a smart probe for ultrasensitive and selective Hg^{2+} detection[J]. Dalton Transactions, 2016, 45(7): 3048−3054.

[34] HUANG Shuyi, GUO Manli, TAN Jiean, et al. Novel fluorescence sensor based on all-inorganic perovskite quantum dots coated with molecularly imprinted polymers for highly selective and sensitive detection of omethoate[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(45): 39056−39063.

[35] WANG Miao, SU Kun, CAO Jing, et al. "Off-On" non-enzymatic sensor for malathion detection based on fluorescence resonance energy transfer between β-cyclodextrin@Ag and fluorescent probe[J]. Talanta, 2019, 192: 295−300.

[36] LI Xiaoxia, CUI Haixin, ZENG Zhanghua. A simple colorimetric and fluorescent sensor to detect organophosphate pesticides based on adenosine triphosphate-modified gold nanoparticles[J]. Sensors, 2018, 18(12): 4302.

[37] YANG Huanyu, SUN Zhiping, QIN Xinguang, et al. Ultrasmall Au nanoparticles modified 2D metalloporphyrinic metal-organic framework nanosheets with high peroxidase-like activity for colorimetric detection of organophosphorus pesticides[J]. Food Chemistry, 2022, 376: 131906.

[38] SHAH M M, REN Wen, IRUDAYARAJ J, et al. Colorimetric detection of organophosphate pesticides based on acetylcholinesterase and cysteamine capped gold nanoparticles as nanozyme [J]. Sensors, 2021, 21(23): 8050.

[39] CHEN Qingai, CHEN Huan, LI Zhihong, et al. Colorimetric sensing of glyphosate in environmental water based on peroxidase mimetic activity of MoS_2 nanosheets[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2017, 17(8): 5730−5734.