



# 基于限域稳定COF-Pt纳米酶的比色传感阵列实现有机磷农药高通量多元识别

孔海霞, 钟雪英, 陈伟智, 陈诗瑶, 吴倩, 王焱\*

活性物质生物技术教育部工程研究中心, 绿色催化材料与技术重庆市重点实验室, 重庆师范大学化学学院, 重庆 401331

\*通讯作者, E-mail: ywang@cqnu.edu.cn

收稿日期: 2025-02-15; 接受日期: 2025-03-26; 网络版发表日期: 2025-05-27

重庆市自然科学基金创新发展联合基金(编号: CSTB2024NSCQ-LZX0111)、重庆师范大学博望学者领军人才项目(编号: BWLJ2023009)和国家级大学生创新创业训练计划项目(编号: 202310637004)资助

**摘要** 有机磷农药(OPs)残留对人类健康和环境构成潜在威胁. 本文成功构建了一种基于共价有机框架负载铂纳米粒子(COF-Pt)的比色传感阵列, 实现了对毒死蜱、草甘膦和乐果三种常见有机磷农药的高效检测与区分. 利用COF的高比表面积和限域效应保证Pt纳米粒子的高度分散性/稳定性和优异的类过氧化物酶催化活性, 通过COF对不同OPs差异化吸附导致的催化活性抑制, 产生独特的比色响应模式并实现阵列传感. 结合主成分分析和层次聚类分析, 该传感阵列不仅能区分单一OPs, 还能有效识别其二元和三元混合物. 实际蔬果样品中OPs的鉴别应用验证了该传感阵列在复杂环境中的优异潜力. 本研究为快速、灵敏且可靠地检测与区分OPs提供了一种新方法, 具有重要的食品安全和环境监测应用价值.

**关键词** 有机磷农药, 比色传感阵列, 主成分分析, 纳米酶

## 1 引言

有机磷农药(organophosphorus pesticides, OPs)作为农业生产中广泛使用的杀虫剂和除草剂, 对保障粮食安全具有重要意义<sup>[1]</sup>. 然而, 其化学性质稳定、难以降解的特性导致OPs在环境和农产品中长期残留, 并通过食物链富集威胁人类健康. 研究表明, 长期暴露于低浓度OPs可引发头痛、呕吐等急性中毒症状, 甚至导致神经损伤. 欧盟等监管机构已明确规定, 饮用水中单种农药残留的最高限量为0.1 mg/L<sup>[2]</sup>, 根据中国国家标准规定, 乐果(DM)、草甘膦(GLY)和毒

死蜱(DB)等OPs在不同蔬果中的最大残留限量分别为0.01~0.05 mg/kg、0.1~0.5 mg/kg和0.01~3 mg/kg (GB 2763-2021). 这进一步凸显了开发高效、精准的OPs检测技术的迫切需求. 目前, 气相色谱-质谱联用(GC-MS)<sup>[3~5]</sup>、高效液相色谱(HPLC)<sup>[6~8]</sup>、电化学<sup>[9,10]</sup>、表面增强拉曼散射(SERS)<sup>[11,12]</sup>等方法技术已在农产品OPs检测中得到应用, 部分策略基于“锁-钥”特异性识别机制可实现高灵敏度和特异性检测, 但仍然难以区分化学结构高度相似的OPs, 且还存在依赖昂贵仪器和专业操作等不足, 限制了其在现场快速检测中的应用. 近年来, 基于非特异性交叉响应的比色

引用格式: Kong H, Zhong X, Chen W, Chen S, Wu Q, Wang Y. Colorimetric sensing array based on confinement-stabilized COF-Pt nanozymes for high-throughput multivariate identification of organophosphorus pesticides. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 2161–2172, doi: 10.1360/SSC-2025-0028

传感阵列为解决这一难题提供了新思路. 该方法通过多个识别元件与目标物的相互作用产生差异化信号, 结合线性判别分析(LDA)<sup>[13,14]</sup>、主成分分析(PCA)<sup>[15,16]</sup>、层次聚类分析(HCA)<sup>[13,17]</sup>等多元统计方法和深度学习, 可实现对复杂体系中多种农药残留的同步识别. 例如, Tian等<sup>[18]</sup>筛选了三种铜基纳米粒子作为识别元件构建传感阵列, 通过不同农药对其类过氧化物酶活性的差异性调控, 成功实现了6种农药的区分; Zhu等<sup>[19]</sup>设计了三种杂原子掺杂石墨烯, 利用不同农药对活性位点的竞争性屏蔽效应, 实现了对5种农药的鉴别. 然而, 此类方法需筛选大量识别元件以获取足够的信号差异性, 显著增加了材料制备成本与实验复杂度, 制约了其实际应用.

为突破这一瓶颈, 研究者致力于开发基于单一识别元件的高效传感阵列. 其中, 纳米酶因其可调的催化活性和纳米材料的表面效应备受关注<sup>[20-25]</sup>. 铂纳米颗粒(Pt NPs)作为一种典型纳米酶, 具有优异的类酶催化活性和多功能性<sup>[26-28]</sup>, 但其高表面能导致的易聚集问题严重削弱了催化稳定性. 例如, Li等<sup>[29]</sup>利用Pt NPs的类氧化酶活性差异, 实现了基于单一纳米酶的农药识别与监测, 但其未解决Pt NPs在复杂基质中稳定性不足的问题. 共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)作为一类多孔晶态材料, 可通过孔隙限域效应锚定Pt NPs (表示为COF-Pt), 抑制其聚集并提升分散性<sup>[28,30,31]</sup>. 此外, COFs的高比表面积和有机亲和性可增强对结构类似OPs的差异化吸附, 从而通过单一材料构建多通道响应信号<sup>[32,33]</sup>. 因此, 设计兼具高稳定性、强吸附能力与可调控催化活性的COF-Pt复合材料, 有望为构建高性能比色传感阵列提供新策略.

基于此, 本文提出一种基于COF-Pt纳米酶的比色传感阵列: 以1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(TAPB)和2,5-二甲氧基-1,4-二醛(DMTP)缩合制备的COF为载体, 通过原位还原法负载高分散Pt NPs, 利用COF的孔隙限域效应稳定Pt NPs并增强对OPs的差异化吸附(图1a). 通过监测COF-Pt催化类过氧化物酶底物3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)显色过程中多时间点(10, 20, 30 min)的吸光度变化, 结合PCA与HCA算法, 构建了针对DB、GLY和DM的响应指纹图谱. 该方法不仅实现了单一OPs的定量检测, 还可对混合农药进行有效区分, 并在苹果、卷心菜和西蓝花等实际样品中验证了其可靠性

(图1b). 本研究为复杂体系中OPs的高通量鉴别提供了创新解决方案, 在食品安全与环境污染监测领域具有重要应用价值.

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

2,5-二甲氧基对苯甲醛(DMTP)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP,  $M_w \approx 55000$ )购自Sigma-Aldrich (圣路易斯, 美国). 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(TAPB)、邻苯二胺(OPD)和3,3',5,5'-四甲基联苯胺二盐酸盐(TMB)、毒死蜱(DB)、草甘膦(GLY)和乐果(DM)均购自Aladdin有限公司(上海, 中国). 氯铂酸六水合物( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ )购自国药集团化学试剂有限公司(上海, 中国). 过氧化氢( $H_2O_2$ , 质量分数为30%)、四氢呋喃(THF)、乙腈(ACN)、硼氢化钠( $NaBH_4$ )和乙醇从科龙化学有限公司(成都, 中国)订购. 乙酸(HAC)购自川东化工有限公司(重庆, 中国). 所有实验试剂均为分析纯级别, 实验用水均为超纯水( $18.2 M\Omega \text{ cm}$ ).

使用Techcomp UV2310 II双光束紫外-可见-近红外分光光度计(UV-vis-NIR, 中国)记录反应溶液的吸收光谱, 用Hitachi Regulus 8220场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本)以10 kV的加速电压进行SEM成像, 用FEI Tecnai G2 F30透射电子显微镜(TEM, 美国)以200 kV的加速电压进行TEM成像, 红外光谱用PerkinElmer Spectrum-Two傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 美国)记录, 通过岛津Lab XRD-6100型多功能X射线衍射仪(XRD, 日本)用Cu  $K\alpha$ 辐射( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ )进行晶体结构分析. 以5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物为捕获剂用布鲁克A300-10/12型电子顺磁共振仪(EPR, 德国)检测反应体系中产生的羟基自由基.

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 COF-Pt的合成

准确称取0.02812 g TAPB和0.02330 g DMTP加入到10 mL ACN中, 超声分散均匀, 再加入0.3 mL HAC迅速振荡30 s, 室温静置72 h后, 产物以6500 r/min离心5 min, 用THF/乙醇( $v/v=1:1$ )混合液洗涤3次, 然后在45°C真空干燥箱中干燥10 h, 得到淡黄色的TPB-DMTP-COF粉末. 然后, 准确称取0.01 g TPB-DMTP-COF和0.03 g PVP加入到含5 mL乙醇、4.5 mL  $H_2O$ 和

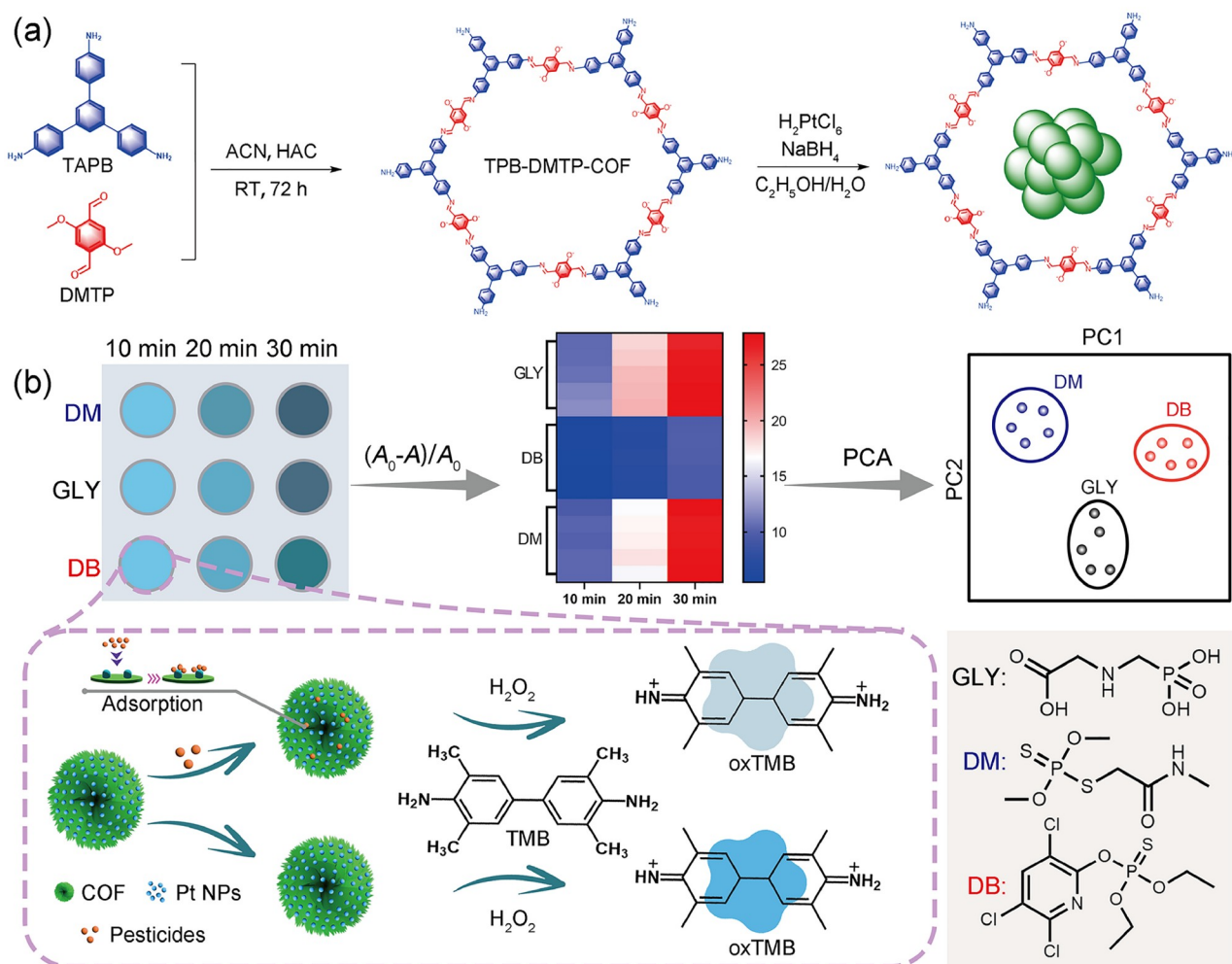


图 1 (网络版彩图) (a) COF-Pt纳米酶的合成示意图; (b) 基于COF-Pt纳米酶传感阵列比色检测和区分OPs示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of (a) the COF-Pt nanzyme synthesis, and (b) the colorimetric sensing array for OPs detection and discrimination based on COF-Pt nanzyme.

0.5 mL  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (0.1 mol/L)的混合液中, 室温搅拌2 h后, 在剧烈搅拌下快速加入1 mL新制备的冰 $\text{NaBH}_4$  (0.1 mol/L), 持续搅拌15 h, 产物以6500 r/min离心10 min, 用乙醇/ $\text{H}_2\text{O}$  (v/v=1:1)混合液洗涤3次, 在45°C真空干燥箱中干燥10 h, 得到绿色的COF-Pt粉末。

## 2.2.2 COF-Pt类酶活性研究

利用底物TMB和OPD研究COF-Pt的类过氧化物酶活性。将TMB或OPD (0.3 mmol/L)分别加入到含有COF-Pt分散液(0.8  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )、0.5 mL  $\text{HAc-NaAc}$ 缓冲液(pH=4.0)、0.5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 mmol/L)的混合溶液中。将得到的混合物(总体积为2.5 mL)在室温下摇床孵育

30 min, 用UV-vis-NIR光谱仪测量反应溶液的吸收光谱。

## 2.2.3 三种OPs的定量检测

分别准确称取30 mg 毒死蜱(DB)、草甘膦(GLY)、乐果(DM)加入14.25 mL蒸馏水和0.75 mL乙醇的混合液中, 用5%的乙醇进行稀释, 分别得到不同浓度梯度的三种OPs标准溶液。以DB的定量检测为例, 将COF-Pt分散液(0.8  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )、 $\text{HAc-NaAc}$ 缓冲溶液(pH=4)、 $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 mmol/L)、TMB (0.3 mmol/L)和不同浓度(1.5~200  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )的DB标准溶液的混合液(总体积为2.5 mL)置于摇床中(25°C, 1000 r/min)反应不同时

间(0, 10, 20, 30 min), 用UV-vis-NIR光谱仪监测各反应液在波长652 nm处的吸光度值随时间的变化情况, 每个浓度平行测定五组. 对GLY和DM的定量检测方法与DB类似.

## 2.2.4 混合OPs的区分

分别对不同摩尔比的二元和三元OPs混合物进行区分. 在COF-Pt分散液(0.8  $\mu\text{g/mL}$ )、HAc-NaAc缓冲溶液(pH=4)、 $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 mmol/L)、TMB (0.3 mmol/L)的混合液中, 分别加入不同摩尔比的混合OPs溶液(DM: DB=1:9, 2:8, 5:5, 6:4, 7:3; GLY:DB=1:9, 2:8, 5:5, 6:4, 7:3; DM:GLY=1:9, 2:8, 5:5, 6:4, 7:3; DM:DB:GLY=1:3:6, 2:3:5, 7:1:2, OPs总浓度均为50  $\mu\text{g/mL}$ ), 溶液总体积为2.5 mL, 置于摇床中(25 $^\circ\text{C}$ , 1000 r/min)反应不同时间(0, 10, 20, 30 min), 用UV-vis-NIR光谱仪监测各反应液在波长652 nm处的吸光度值随时间的变化情况, 每个OPs混合物平行测定5组. 将不同组合混合物测得的吸光度通过 $(A-A_0)/A_0$ 运算得到训练矩阵数据, 进一步利用Origin软件通过PCA将复杂的矩阵数据转换为2D典型得分图, 并使用HCA进行数据验证.

## 2.2.5 实际样中OPs的区分

分别对苹果、西蓝花和卷心菜进行农药喷洒处理, 后用ACN/ $\text{H}_2\text{O}$  ( $v/v=1:20$ )混合液对实际样品进行洗脱. 将洗脱液、COF-Pt分散液(0.8  $\mu\text{g/mL}$ )、HAc-NaAc缓冲溶液(pH=4)、 $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 mmol/L)、TMB (0.3 mmol/L)的混合液(总体积为2.5 mL)置于摇床中(25 $^\circ\text{C}$ , 1000 r/min)反应不同时间(0, 10, 20, 30 min), 用UV-vis-NIR光谱仪监测各反应液在波长652 nm处的吸光度值随时间的变化情况, 每个样品平行测定五组. 将测得的吸光度通过 $(A-A_0)/A_0$ 运算得到训练矩阵数据, 进一步利用Origin软件通过PCA将复杂的矩阵数据转换为2D典型得分图, 并使用HCA进行数据验证.

# 3 结果与讨论

## 3.1 COF-Pt的表征与结构分析

通过TAPB和DMTP两个有机结构单元在冰醋酸催化下发生席夫碱缩合反应, 成功合成了由亚胺键连接的TPB-DMTP-COF. 随后, 以 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体、 $\text{NaBH}_4$ 为还原剂, 在COF的孔隙和表面原位生长

Pt NPs, 最终获得COF-Pt复合材料. 利用SEM和TEM分别对COF和COF-Pt的形貌和结构进行了详细表征. SEM图像显示COF呈现类球形纳米花形貌(图S1a, 网络版补充材料), 其表面光滑且结构完整. 负载了Pt NPs后, COF的形貌没有发生显著变化, 但表面变得略微粗糙, 平均粒径约为531.3 nm (图2a, b). TEM图像进一步显示, Pt NPs均匀分布在COF的孔道及表面, 无明显团聚现象, 其平均粒径约为2.9 nm (图2c, 图S1b). 这一结果表明, COF的限域效应有效提升了Pt NPs的分散性和稳定性. 此外, 通过能量色散X射线光谱(EDS)分析, 证实了COF-Pt中C、N、Pt元素的存在, 进一步验证了Pt NPs的成功负载(图S2). FTIR分析表明, 与单体TAPB和DMTP相比, COF中DMTP位于2956和2871  $\text{cm}^{-1}$ 处的-C-H伸缩振动峰以及位于1672  $\text{cm}^{-1}$ 处的-C=O伸缩振动峰消失, 同时TAPB位于3419和3343  $\text{cm}^{-1}$ 的-N-H伸缩振动峰也消失, 而在1618  $\text{cm}^{-1}$ 处出现新的-C=N伸缩振动特征峰, 表明亚胺键成功形成, 证实了COF材料的成功制备(图2d). 此外, 负载Pt NPs后形成的COF-Pt与COF的FT-IR光谱无明显差异, 表明COF骨架在Pt NPs形成过程中保持完整. X射线粉末衍射(XRD)进一步研究了COF和COF-Pt的晶体结构. 如图2e所示, COF的衍射峰与文献报道一致<sup>[28,34]</sup>, 且衍射峰尖锐、强度高, 表明COF具有良好的结晶性. COF-Pt的XRD谱图中出现了位于39.75 $^\circ$ , 46.50 $^\circ$ , 67.69 $^\circ$ 和82.09 $^\circ$ 的衍射峰, 分别对应于Pt的(111)、(200)、(220)和(311)晶面, 证实了Pt NPs以晶态形式负载于COF中. 同时, COF位于小角度的衍射峰强度有所降低, 主要是由于Pt NPs位于COF孔道中, 导致部分孔道被堵塞. 综上所述, 通过系统的结构表征和分析, 证实了COF-Pt复合材料的成功制备, 且Pt NPs均匀分布在COF的孔道和表面, 同时保持了COF骨架的结构完整性和稳定性.

## 3.2 COF-Pt的类过氧化物酶活性研究

为探究COF-Pt复合材料的类酶催化性能, 采用常用的酶催化显色底物TMB和OPD进行实验研究. 如图3a所示, 当体系中同时存在COF-Pt、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和TMB时, 反应液在652 nm处呈现显著吸收峰, 表明COF-Pt可高效催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解产生具有强氧化能力的活性氧(ROS), 从而氧化TMB生成蓝色产物(oxTMB). 相比之下, 在仅含 $\text{H}_2\text{O}_2$ +TMB或COF-Pt+TMB的对照组中, 未

观察到明显的信号变化, 证明其催化活性依赖于 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的氧化协同作用. 类似地, 以OPD为显色底物时, 仅在同时存在COF-Pt、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和OPD条件下, 才能催化生成

黄色氧化产物, 并在450 nm处出现明显的吸收峰(图3b), 进一步证实了其类过氧化物酶活性. 通过EPR对反应体系中的自由基进行捕获分析, 以DMPO为捕

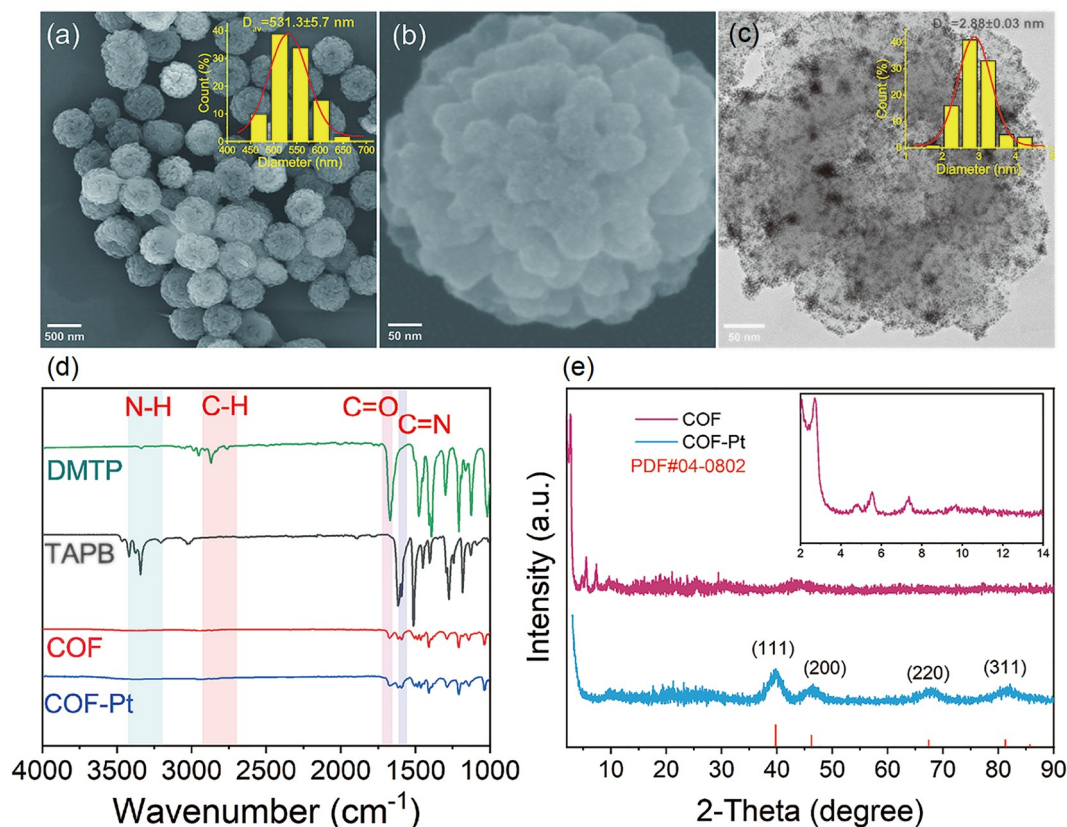


图2 (网络版彩图) COF-Pt纳米酶形貌和结构表征: (a, b) SEM图像及COF-Pt的尺寸分布图(内嵌); (c) TEM图像及Pt NPs的尺寸分布图(内嵌); (d) FTIR光谱图; (e) XRD谱图

Figure 2 (Color online) Morphology and structural characterizations of COF-Pt nanozyme: (a, b) SEM images and size distribution diagram of COF-Pt (inset); (c) TEM image and size distribution diagram of Pt NPs (inset); (d) FTIR spectra; (e) XRD patterns.

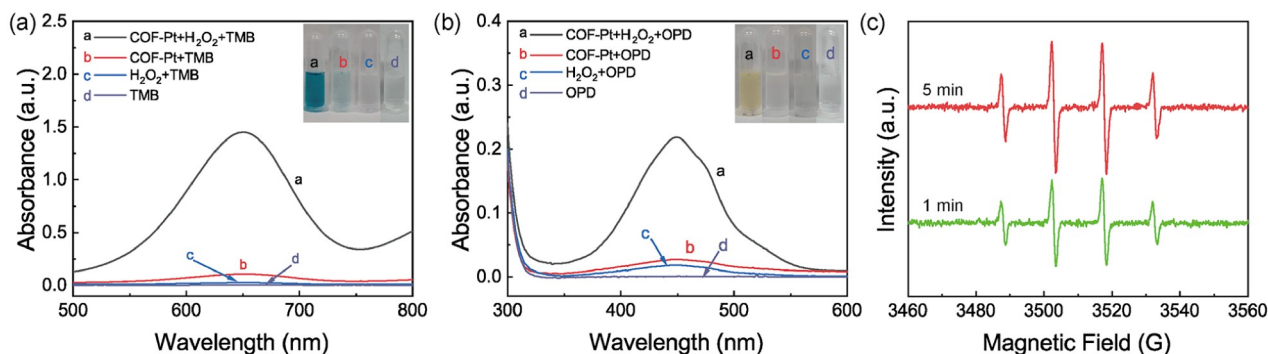


图3 (网络版彩图) COF-Pt的类过氧化物酶性质: (a) 不同条件下COF-Pt催化氧化TMB的吸收光谱图和溶液照片(内嵌); (b) 不同条件下COF-Pt催化氧化OPD的吸收光谱图和溶液照片(内嵌); (c) 羟基自由基的电子自旋共振谱图

Figure 3 (Color online) Peroxidase-like properties of COF-Pt: (a) Absorption spectra and photos (inset) of TMB catalytically oxidized by COF-Pt under different conditions; (b) absorption spectra and photos (inset) of OPD catalytically oxidized by COF-Pt under different conditions; (c) EPR spectra of  $\cdot\text{OH}$ .

获剂, 检测到典型的 $\cdot\text{OH}$ 自由基特征信号(1:2:2:1四重峰), 且信号强度随反应时间延长而增强(图3c), 表明COF-Pt通过催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解生成 $\cdot\text{OH}$ 从而驱动底物氧化. 除此之外, 为探究COF-Pt对Pt NPs稳定性的提升效果, 对比了新制的COF-Pt和Pt NPs水溶液及其储存5天后的类过氧化物酶催化活性. 如图S3所示, Pt NPs在存储5天后活性下降至初始值的51.3%左右, 而COF-Pt的催化活性仍保持初始值的89.9%, 说明COF的限域效应有效抑制了Pt NPs的氧化和团聚, 显著提升了其催化稳定性. 为定量评估COF-Pt的类过氧化物酶催化效率, 通过稳态动力学实验对其催化性能进行了系统研究. 如图S4和表S1(网络版补充材料)所示, COF-Pt催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和TMB的最大反应速率( $V_{\max}$ )分别为 $6.78 \times 10^{-8}$ 和 $8.18 \times 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$ , 对应的米氏常数( $K_m$ )分别为8.68和0.326 mM. 与多数其他已报道的Pt基纳米酶的动力学参数相比, COF-Pt对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和TMB展现出较高的催化效率. 上述结果证实, COF-Pt复合材料具有优异的类过氧化物酶活性和催化稳定性, 为其作为传感元件奠定了基础.

### 3.3 基于COF-Pt的比色传感阵列性能验证

鉴于DB、GLY和DM三种OPs在农业生产中的广泛应用, 开发一种能够同时实现其区分和检测的方法具有重要意义. 为此, 我们构建了一种基于COF-Pt的比色传感阵列, 利用其类过氧化物酶催化活性作为识别机制. 在该传感平台中, COF-Pt能催化无色底物TMB氧化为蓝色的oxTMB, 从而引起显著的颜色变化. 当存在目标农药时, COF-Pt会吸附农药分子, 导致部分Pt NPs失活, 进而降低其类过氧化物酶催化活性, 最终减弱反应体系的颜色. 由于COF-Pt对不同农药的吸附能力存在差异, 当添加不同类型的农药时, 反应体系会表现出不同的反应动力学行为(图S5). 因此, 通过提取反应体系在10、20和30 min时652 nm处的吸光度值, 而后利用PCA统计算法通过线性变换将多维传感数据转换为二维空间, 有望实现对DB、GLY和DM三种OPs的精确识别.

首先, 测试了构建的比色传感阵列对三种OPs线性响应浓度范围. 将不同浓度的单种农药分别添加到反应体系中, 记录体系在10、20和30 min时的吸光度值. 通过公式 $(A-A_0)/A_0$  (其中 $A$ 为反应一定时间后测得的吸光度值,  $A_0$ 为反应时间为0 min的吸光度值)对数

据进行标准化处理, 形成 $3 \times 7 \times 5$ 的数据矩阵(3个时间点 $\times$ 7种浓度 $\times$ 5次重复). 随后, 利用PCA将复杂的数据转换为2D典型得分图. 以GLY为例, 通过数据标准化得到的热图显示, 相同浓度的5次平行实验得到的数据呈现出相似的颜色, 而不同浓度之间则表现出明显的颜色差异(图4a). 在PCA得分图中, 每个数据点代表单个浓度GLY的响应模式, 可以发现同种浓度5次重复的数据点聚集在同一区域, 而不同浓度的数据点则分散于不同的区域(图4b). 这表明所构建的传感阵列能清楚地区分同种农药的不同浓度. 值得注意的是, 在2D PCA得分图中, 高浓度的GLY (100和200  $\mu\text{g/mL}$ )和低浓度的DB (5和10  $\mu\text{g/mL}$ )的数据点分布较为接近, 甚至出现部分重叠. 为此, 将主成分数量增加为3个进一步验证区分效果. 如图S6所示, 在3D PCA得分图中, 高浓度GLY和低浓度DB的数据点被完全区分, 展现了更清晰的聚类效果. 除此之外, 不同浓度GLY在PCA图中形成的簇呈现出规律性分布, 且与主成分因子1 (PC1)表现出良好的相关性. 如图4c所示, PC1与GLY浓度的对数在10~200  $\mu\text{g/mL}$ 范围内表现出良好的线性关系, 分别通过公式 $3\sigma/S$ 和 $10\sigma/S$ 计算出检测限(LOD)和定量限(LOQ)为1.93和9.03  $\mu\text{g/mL}$  ( $\sigma$ 为空白样品PC1值的标准偏差,  $S$ 为校准曲线的斜率). 类似地, DB和DM的热图也显示浓度依赖的颜色变化, 并且在5~200  $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内表现出良好的线性关系, LOD分别为1.19和1.49  $\mu\text{g/mL}$ , LOQ分别为1.80  $\mu\text{g/mL}$ 和3.80  $\mu\text{g/mL}$  (图4d~i). 与其他检测农药的方法相比, 具有更宽的线性范围和高通量检测能力(表S2). 综上所述, 所构建的比色传感阵列能够实现对GLY、DB和DM三种OPs的定量检测, 并表现出优异的浓度分辨能力.

在确定了每种农药的检测范围后, 进一步评估了所构建的比色传感阵列对不同种类OPs的区分能力. 实验分别在5、100和200  $\mu\text{g/mL}$ 三种浓度下进行, 以验证传感阵列对GLY、DB和DM的区分能力. 以5  $\mu\text{g/mL}$ 为例, 通过实验得到 $3 \times 3 \times 5$ 的数据矩阵(3个时间点 $\times$ 3种OPs $\times$ 5次重复), 每种OP均表现出独特的反应模式, 并且在热图中同种类型OP的五次平行实验呈现出高度相似的颜色, 而不同类型的OPs之间表现出显著的颜色差异(图5a, b). 通过PCA, 数据点清晰地分为三个独立的簇, 每个簇对应一种OP五次平行测试的数据点, 且不同种类OPs的簇彼此之间完全分离, 没有出现错

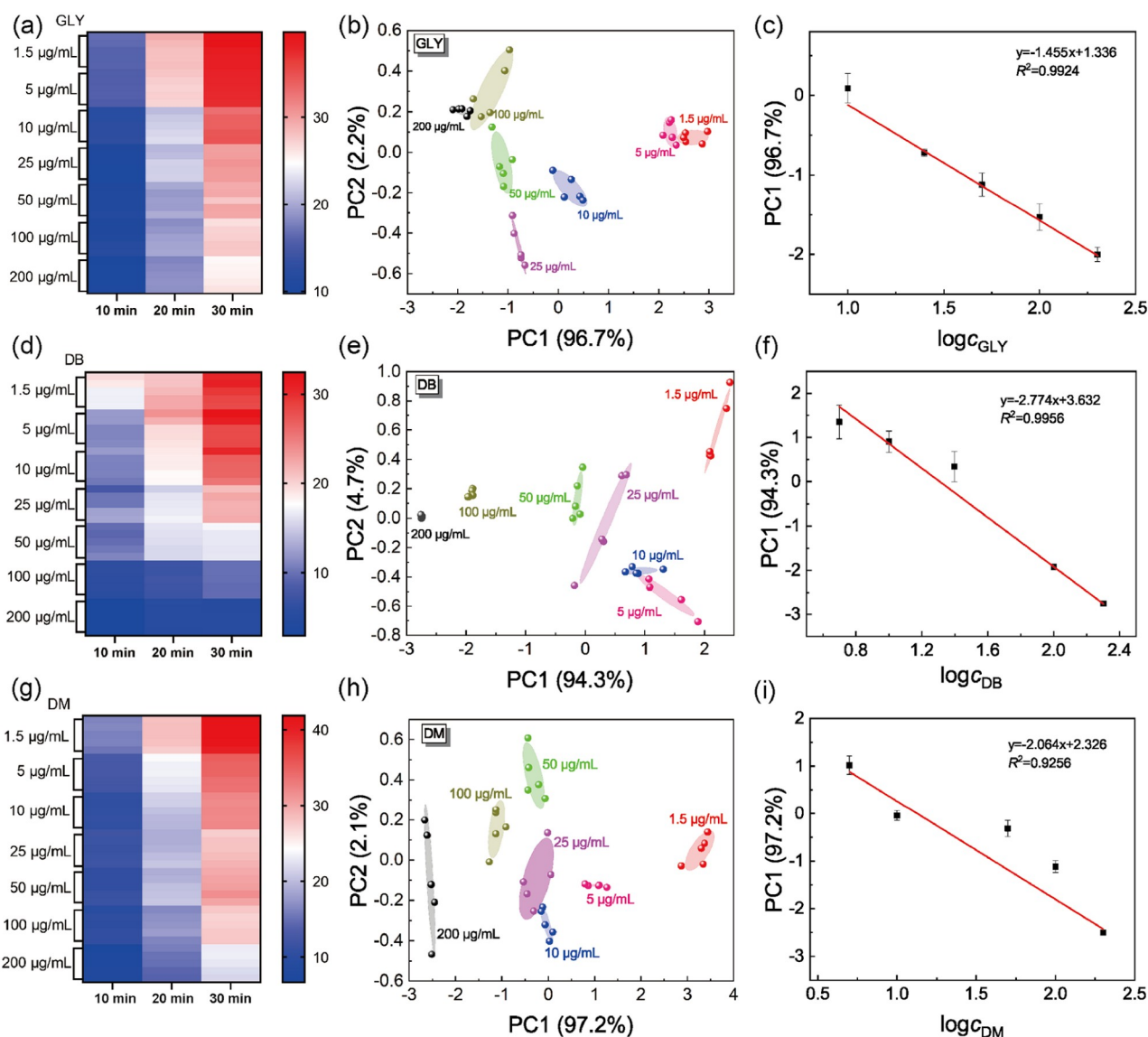


**图 4** (网络版彩图) COF-Pt比色传感阵列对三种OPs的定量检测: (a, d, g) 三种不同浓度OPs响应的热图; (b, e, h) 2D PCA得分图; (c, f, i) PC1-logc线性校准图

**Figure 4** (Color online) Quantitative detection of three OPs based on COF-Pt colorimetric sensing array: (a, d, g) Heat maps responses to three different concentrations of OPs; (b, e, h) 2D PCA score plots; (c, f, i) PC1-logc linear calibration plots.

误分类的情况(图5c)。类似地, 在其他100和200 µg/mL浓度下, 该比色传感阵列同样表现出优异的区分能力(图5d-i)。值得注意的是, 随着OPs浓度的降低, 不同种类OPs显示出的响应模式差异逐渐减小, 表明该阵列的鉴别能力具有一定的浓度依赖性。以上结果表明, 所构建的比色传感阵列能够有效区分不同浓度下的GLY、DB和DM, 展现出良好的可靠性。

相较于识别单一OP, 区分OPs混合物更具挑战性。

为此, 进一步评估了该传感阵列用于区分不同种类、不同摩尔比的OPs二元混合物(DM:DB/GLY:DB/DM:GLY=1:9, 2:8, 5:5, 6:4和7:3)的能力。以DM和DB二元混合物的区分为例, 通过实验得到3×5×5数据矩阵(3个时间点×5种混合比例×5次重复), 不同比例的DM和DB混合物显示出独特的响应模式, 并在PCA得分图中被完全分离(图6a, b)。为验证该方法的可靠性, 使用另一种统计分类方法——HCA进行数据验证。HCA基于数

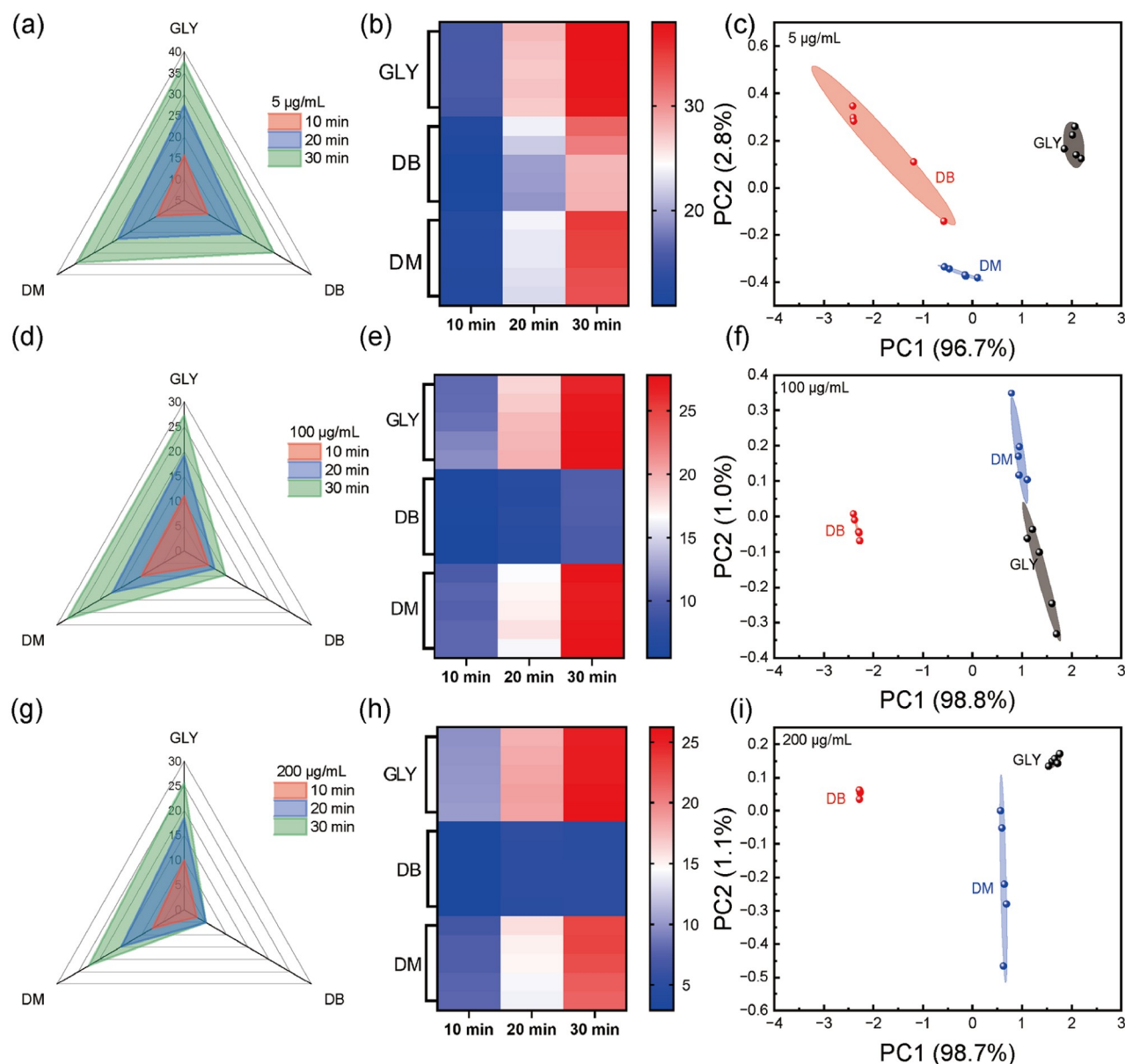


**图 5** (网络版彩图) COF-Pt比色传感阵列对三种不同浓度OPs的区分: (a, d, g) 雷达图; (b, e, h) 热图; (c, f, i) PCA得分图  
**Figure 5** (Color online) Differentiation of three OPs with different concentrations by COF-Pt colorimetric sensing array: (a, d, g) Radar charts; (b, e, h) Heat maps; (c, f, i) PCA score plots.

据点在空间中的欧几里得距离来分析物进行逐步聚类<sup>[35]</sup>。HCA树状图清楚地显示出5个不同比例混合物的簇,进一步证实了该传感阵列对DM:DB二元混合物的高区分能力(图6c)。类似地,该传感阵列对于GLY:DB和DM:GLY二元混合物也同样展现出优秀的多重鉴别能力(图6d~i)。更令人满意的是,该阵列还能进一步区分不同摩尔比的三元混合物(DM:GLY:DB=1:3:6,

2:3:5和7:1:2)(图6j~l)。综上所述,所构建的比色传感阵列不仅能够有效区分单一OP,还能够实现对OPs二元混合物甚至三元混合物的精确识别,展现了其在复杂体系中区分多种OPs的潜力和可靠性。

### 3.4 实际蔬果样品中OPs的区分应用

为验证该传感阵列的实际应用能力,研究了在苹

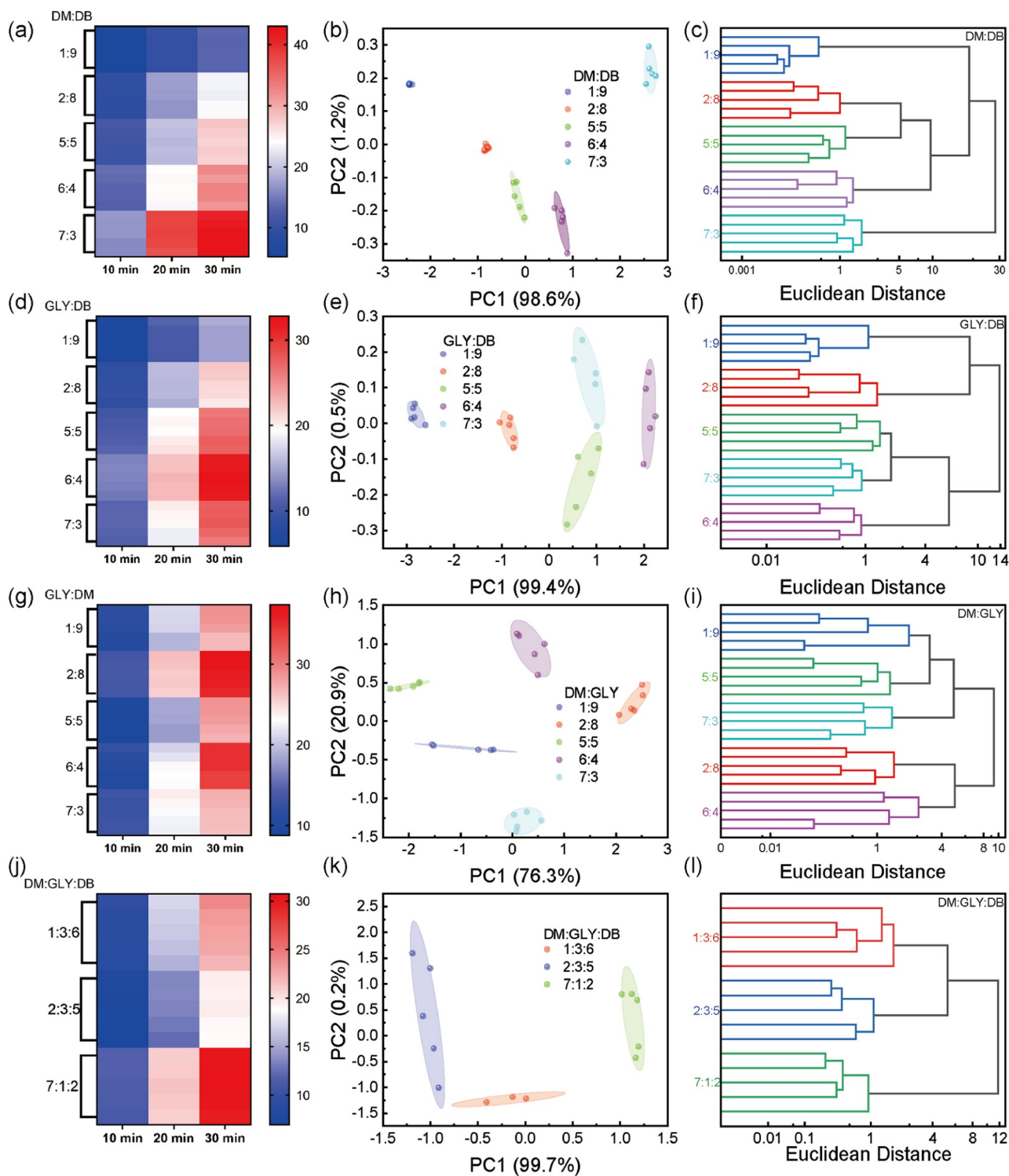


图 6 (网络版彩图) COF-Pt 比色传感阵列对不同摩尔比二元和三元 OPs 混合物的区分: (a, d, g, j) 热图; (b, e, h, k) PCA 得分图; (c, f, i, l) HCA 树状图

Figure 6 (Color online) Differentiation of binary and ternary OPs mixtures with different molar ratios by COF-Pt colorimetric sensing array: (a, d, g, j) Heat maps; (b, e, h, k) PCA score plots; (c, f, i, l) HCA dendrogram.

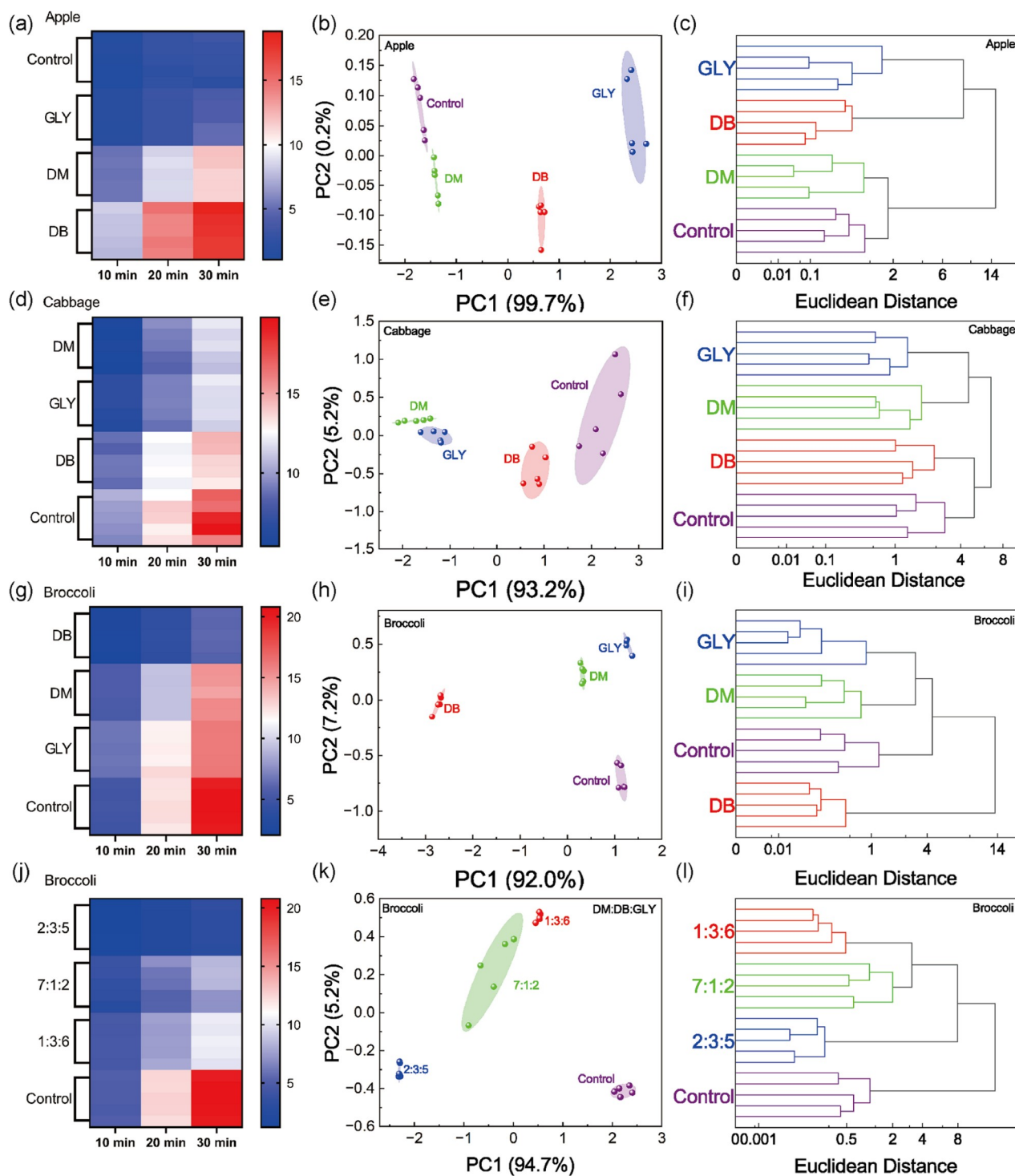


图 7 (网络版彩图) (a~i) COF-Pt比色传感阵列对实际蔬果样品(苹果、卷心菜和西蓝花)表面OPs的识别: (a, d, g) 热图; (b, e, h) PCA得分图; (c, f, i) HCA树状图。COF-Pt比色传感阵列对西蓝花表面混合OPs的区分: (j) 热图; (k) PCA得分图; (l) HCA树状图

**Figure 7** (Color online) (a~i) Identification of OPs on the surfaces of actual fruit and vegetable samples (apples, cabbages and broccolis) by the COF-Pt colorimetric sensing array: (a, d, g) Heat maps; (b, e, h) PCA score plots; (c, f, i) HCA dendrograms. (j~l) Discrimination of mixed OPs on the surface of broccoli by the COF-Pt colorimetric sensing array: (j) Heat map; (k) PCA score plot; (l) HCA dendrogram.

果、卷心菜和西蓝花等实际蔬果样品中区分OPs的可行性. 首先, 用50  $\mu\text{g/mL}$ 的GLY、DM和DB分别喷洒于蔬果样品表面, 随后用乙腈与水的混合液( $v/v=1:20$ )对样品进行洗涤以获得洗脱液, 最后利用所构建的传感阵列对洗脱液中的OPs成分进行分析. 如图7a~i所示, 苹果、卷心菜和西蓝花洗脱液中三种OPs及空白组(Control组)表现出独特的差异化比色响应模式, PCA得分图中的数据点清晰地聚类成4组, 分别对应于样品表面的三种OPs和Control组. 同时, HCA树状图也显示出4个独立的簇, 进一步证实了所构建的传感阵列在实际样品中对单一OPs的高效区分能力. 此外, 进一步在西蓝花表面喷洒了不同摩尔比的GLY、DM和DB三元混合物(DM:DB:GLY=1:3:6, 2:3:5和7:1:2)以验证传感阵列在实际样中的多重鉴别能力. 如图7j~l所示, 不同比例的混合物在PCA得分图和HCA树状图中被完全分离, 且未出现错误的分类现象. 综上所述, 所构建

的传感阵列能够在实际蔬果样品中实现对OPs及其混合物的精确识别, 展现了其在实际复杂环境中广泛应用的潜力.

## 4 结论

在本研究中, 我们成功开发了一种基于COF-Pt的比色传感阵列, 用于OPs的区分和检测. 该传感阵列利用COF-Pt的优异吸附能力和类过氧化物酶催化活性, 通过差异化吸附导致的催化活性抑制, 产生独特的比色响应模式. 结合PCA和HCA等统计分类方法, 该传感阵列不仅能区分单一OPs, 还能有效识别其二元和三元混合物. 实际蔬果样品(苹果、卷心菜和西蓝花)中的应用验证了其在复杂环境中的优异潜力. 本研究为快速、灵敏且可靠的OPs检测提供了一种新方法, 在食品安全和环境监测领域具有重要的应用价值.

## 补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

## 参考文献

- Pundir CS, Malik A, Preety A. *Biosens Bioelectron*, 2019, 140: 111348
- Niu L, Xu C, Zhu S, Liu W. *Environ Pollution*, 2016, 219: 315–322
- Pico Y, Alfarhan AH, Barcelo D. *TrAC Trends Anal Chem*, 2020, 122: 115720
- Amendola L, Botrè F, Carollo AS, Longo D, Zoccolillo L. *Anal Chim Acta*, 2002, 461: 97–108
- Zhu F, Ruan W, He M, Zeng F, Luan T, Tong Y, Lu T, Ouyang G. *Anal Chim Acta*, 2009, 650: 202–206
- Liu X, Liu Z, Bian L, Ping Y, Li S, Zhang J, Wang J, Schepdael A, Wang X. *Food Chem*, 2022, 387: 132915
- Jackson Ellington J, Evans JJ, Prickett KB, Champion Jr. WL. *J Chromatogr A*, 2001, 928: 145–154
- Boontongto T, Santaladchaiyakit Y, Burakham R. *Talanta*, 2024, 270: 125536
- Umapathi R, Ghoreishian SM, Sonwal S, Rani GM, Huh YS. *Coord Chem Rev*, 2022, 453: 214305
- Wan Y, Liu J, Pi F, Wang J. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2023, 63: 8850–8867
- Xu Q, Guo X, Xu L, Ying Y, Wu Y, Wen Y, Yang H. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 241: 1008–1013
- Mondal S, Subramaniam C. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 7639–7648
- Fahimi-Kashani N, Hormozi-Nezhad MR. *Anal Chem*, 2016, 88: 8099–8106
- Huang SZ, Tang YZ, Hu JH, Yi HL, Hu HY, Liu C, Wang HX, Tao Z, Xiao X, Huang Y. *Sens Actuat B-Chem*, 2024, 420: 136508
- Kong H, Zhang P, Jiang ZW, Xie X, Zhang W, Gong X, Wang Y. *MicroChem J*, 2024, 201: 110669
- Tahir HE, Xiaobo Z, Xiaowei H, Jiyong S, Mariod AA. *Food Chem*, 2016, 206: 37–43
- Bernard M, Boutry S, Guibal R, Morin S, Lissalde S, Guibaud G, Saut M, Rebillard JP, Mazzella N. *J Agric Food Chem*, 2023, 71: 3152–3163
- Song D, Tian T, Yang X, Wang L, Sun Y, Li Y, Huang H. *Food Chem*, 2023, 424: 136477
- Zhu Y, Wu J, Han L, Wang X, Li W, Guo H, Wei H. *Anal Chem*, 2020, 92: 7444–7452
- Jiao J, Fan K, Hu Z, Yan X, Du P. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1442–1453 (in Chinese) [焦健, 范克龙, 胡志刚, 阎锡蕴, 杜鹃. 中国科学: 化学, 2019, 49: 1442–1453]

- 21 Chen Q, Zhang X, Li S, Tan J, Xu C, Huang Y. *Chem Eng J*, 2020, 395: 125130
- 22 Tang Y, Chen Y, Wu Y, Xu W, Luo Z, Ye HR, Gu W, Song W, Guo S, Zhu C. *Nano Lett*, 2023, 23: 267–275
- 23 Jiang ZW, Gong X, Wang Y, Li YF, Huang CZ. *TrAC Trends Anal Chem*, 2024, 178: 117862
- 24 Wei H, Wang E. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 6060–6093
- 25 Wei G, Liu S, Peng Y, Wei H. *Chin J Chem*, 2024, 42: 1515–1522
- 26 Zhang LN, Deng HH, Lin FL, Xu XW, Weng SH, Liu AL, Lin XH, Xia XH, Chen W. *Anal Chem*, 2014, 86: 2711–2718
- 27 Li M, Li DY, Li ZY, Hu R, Yang YH, Yang T. *Biosens Bioelectron*, 2022, 209: 114241
- 28 Zhang L, Han C, Zhang P, Fu W, Nie Y, Wang Y. *Nanoscale*, 2021, 13: 18665–18676
- 29 Li F, Jiang J, Peng H, Li C, Li B, He J. *Sens Actuat B-Chem*, 2022, 369: 132334
- 30 Zhang L, Zhang W, Nie Y, Wang Y, Zhang P. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 636: 568–576
- 31 Li T, Wang Y, Liu W, Fei H, Guo C, Wei H. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202212438
- 32 Feng S, Yan M, Xue Y, Huang J, Yang X. *Chem Commun*, 2022, 58: 6092–6095
- 33 Troyano J, Çamur C, Garzón-Tovar L, Carné-Sánchez A, Imaz I, MasPOCH D. *Acc Chem Res*, 2020, 53: 1206–1217
- 34 Ma W, Zheng Q, He Y, Li G, Guo W, Lin Z, Zhang L. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 18271–18277
- 35 Ji H, Wu L, Pu F, Ren J, Qu X. *Adv Healthcare Mater*, 2018, 7: 1701370

## Colorimetric sensing array based on confinement-stabilized COF-Pt nanozymes for high-throughput multivariate identification of organophosphorus pesticides

Haixia Kong, Xueying Zhong, Weizhi Chen, Shiyao Chen, Qian Wu, Yi Wang<sup>\*</sup>

Engineering Research Center for Biotechnology of Active Substances (Ministry of Education), Chongqing Key Laboratory of Green Catalysis Materials and Technology, College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

<sup>\*</sup>Corresponding author (email: [ywang@cqnu.edu.cn](mailto:ywang@cqnu.edu.cn))

**Abstract:** Residues of organophosphorus pesticides (OPs) pose potential threats to human health and the environment. In this work, a colorimetric sensor array based on covalent organic frameworks loaded with platinum nanoparticles (COF-Pt) was successfully constructed, enabling the efficient detection and differentiation of three common OPs: chlorpyrifos, glyphosate, and dimethoate. By leveraging the high specific surface area and confinement effect of COF to ensure the high dispersion/stability of Pt nanoparticles and their excellent peroxidase-like catalytic activity, the differential adsorption of COF for various OPs leads to the inhibition of catalytic activity, resulting in unique colorimetric response patterns and achieving array sensing. Combined with principal component analysis and hierarchical cluster analysis, the sensor array can not only distinguish individual OPs but also effectively identify their binary and ternary mixtures. The application of OPs identification in actual fruit and vegetable samples has verified the excellent potential of the sensor array in complex environments. This study provides a new method for the rapid, sensitive, and reliable detection and differentiation of OPs, which is of great value for food safety and environmental monitoring.

**Keywords:** organophosphorus pesticides, colorimetric sensing array, principal component analysis, nanozyme

doi: [10.1360/SSC-2025-0028](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0028)