

基于金属有机骨架材料Zn-MOF的纳米电化学传感器快速测定食品中的花青素

朱浩, 常丁鑫, 蔚凡, 刘金桃, 李书国*
(河北科技大学食品与生物学院, 河北石家庄 050018)

摘要: 该文以羧基化多壁碳纳米管 (MWCNTs-COOH)、锌-有机骨架材料 (Zn-MOF) 为复合修饰材料制备了 Zn-MOF/MWCNTs-COOH/GCE 纳米电化学传感器, 以矢车菊素-3-O-葡萄糖苷 (C3G) 为研究对象, 并建立了一种快速检测食品中花青素的方法。采用扫描电镜技术、循环伏安法及电化学交流阻抗技术对该纳米电化学传感器进行了表征, 其循环伏安图表明, C3G 在玻碳电极、MWCNTs-COOH/GCE 和 Zn-MOF/MWCNTs-COOH/GCE 传感器上电化学反应过程中均出现一个良好的氧化峰, 但未发现还原峰, 表明其电化学氧化还原反应是不可逆的, 其氧化峰电流值分别为 8.31、54.41 和 71.04 μA , 分别增加了 6.5 倍和 8.5 倍。用线性伏安法对实验条件进行优化, 结果如下: pH 值为 3.0 的柠檬酸缓冲液为电解质缓冲液, MWCNTs-COOH 和 Zn-MOF 的复合修饰材料的修饰量为 6 μL , 二者体积比为 3:1。在此条件下, C3G 在该传感器上的氧化峰电流响应值与其浓度在 5~80 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度之间具有良好的线性关系, 最低检出限为 $1.9\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (S/N=3), 该方法用于黑米花青素的检测, 其结果与 pH 示差法基本一致, 其加标回收率为 105.29%~110.54%, 且具有简便快速、精度高、抗干扰性好等优点, 因此该法可用于食品中花青素的快速检测。

关键词: 黑米花青素; 纳米电化学传感器; 金属有机骨架材料; 快速检测

文章编号: 1673-9078(2026)5-367-375 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.5.0356

Development of a Zn-MOF/MWCNTs-COOH/GCE Electrochemical Nanosensor for Rapid Determination of Anthocyanin Content in Food

ZHU Hao, CHANG Dingxin, YU Fan, LIU Jintao, LI Shuguo*
(College of Food & Biology, Hebei University of Science & Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: To rapidly detect the anthocyanin content in food, a Zn-MOF/MWCNTs-COOH/GCE electrochemical nanosensor was fabricated using carboxylated multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs-COOH) and zinc-based metal-organic frameworks (Zn-MOFs) as composite modifiers. By employing cyanidin-3-O-glucoside (C3G) as the target analyte, a rapid detection method for anthocyanins in food matrices was established. The nano-electrochemical sensor was characterized using scanning electron microscopy, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy. In the cyclic voltammogram, during the electrochemical reaction on the glassy carbon electrode (MWCNTs-COOH/GCE) and Zn-MOF/MWCNTs-COOH/GCE sensor, a well-defined oxidation peak of C3G was observed, while no reduction peak was detected, which indicates that the electrochemical

引文格式:

朱浩,常丁鑫,蔚凡,等.基于金属有机骨架材料Zn-MOF的纳米电化学传感器快速测定食品中的花青素[J].现代食品科技, 2026,42(5):367-375.

ZHU Hao, CHANG Dingxin, YU Fan, et al. Development of a Zn-MOF/MWCNTs-COOH/GCE electrochemical nanosensor for rapid determination of anthocyanin content in food [J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(5): 367-375.

收稿日期: 2025-03-12 ; 修回日期: 2025-04-29 ; 接受日期: 2025-05-01
基金项目: 河北省重点研发计划项目 (21327111D)
作者简介: 朱浩 (1998-) 男, 硕士研究生, 研究方向: 功能性食品研究, E-mail: 1425874089@qq.com
通讯作者: 李书国 (1969-) , 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品科学与安全, E-mail: shuguolee@126.com

redox reaction is irreversible. The oxidation peak current of C3G on the GCE was 8.31 μA , while those on the MWCNTs-COOH/GCE and Zn-MOF/MWCNTs-COOH/GCE sensor were 54.41 and 71.04 μA , representing 6.5-fold and 8.5-fold increases, respectively. Linear sweep voltammetry was then employed to determine the optimal experimental conditions: a citric acid buffer at pH 3.0 should be used as the electrolyte buffer, along with 6 μL of the composite modifiers (MWCNTs-COOH and Zn-MOF) in a 3:1 volume ratio. Under these conditions, the oxidation peak current of C3G showed an excellent linear relationship, with a concentration between 5 and 80 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and a detection limit of 1.9×10^{-7} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($S/N=3$). The developed method was used to determine the anthocyanin content in black rice, and the results were in good agreement with those of the pH differential method, with recoveries ranging from 105.29% to 110.54%. The method has the advantages of simple operation, rapid response, high precision, and excellent anti-interference performance, making it practical for the rapid determination of anthocyanin content in food matrices.

Key words: black rice anthocyanins; electrochemical nanosensors; metal-organic frameworks; rapid detection

黑米作为米中珍品,是一种药、食兼用的大米,有“世界米中之王”和“黑珍珠”的美称^[1]。黑米富含花青素、蛋白质、必需氨基酸、维生素以及人体必需的矿物质元素等^[2,3];具有抗氧化、抗衰老、改善视力、抗癌等生物活性^[4-6]。研究表明,黑米保健功效主要源于皮层花色苷而非膳食纤维等常规营养素^[7]。花青素在自然界中极少以游离形式存在,通常与糖基(如葡萄糖、鼠李糖)或芳香酸(如阿魏酸、对羟基苯甲酸)结合形成糖苷或酯化形式的配糖体,这种糖基化修饰显著提高了其稳定性和生物利用度,但也导致不同食物中的花青素种类和含量存在显著差异。黑米中含有六种不同的花色苷,而矢车菊素-3-O-葡萄糖苷(C3G)是主要活性单体,占80%以上^[8-10]。此外,在黑莓、紫米、黑豆皮、桑葚等食品中同样含有较高的C3G,而蓝莓、葡萄、紫薯等食品中主要的花青素类型为飞燕草素,樱桃、李子等食品中则是以芍药素为主。不同种类的花青素在植物中通常以共存的方式存在,例如黑米中同时存在C3G和少量芍药素糖苷,这种共存通过抗氧化协同和代谢调节等来增强其生物活性。

目前,测定花青素的方法有紫外分光光度法^[11,12]、pH示差法^[13]、高效液相色谱法^[14,15]、超高效液相色谱法^[16]。其中,紫外分光光度法和pH示差法操作简单、设备成本价格低、但两者受其他杂质颜色的影响较大、稳定性、准确性和抗干扰性都低于色谱法而且pH示差法所需要的试剂种类多;色谱技术虽准确性高却存在前处理繁琐、设备昂贵等局限。相较而言,电化学分析法兼具高灵敏度、快速响应及强抗干扰等优势^[17]。

多壁碳纳米管(MWCNTs)因其良好的导电性,不仅能加快电极表面的电子转移,还能提升灵敏度^[18],是一种极好的电化学修饰材料。金属有机框架(MOFs)作为一种新型多孔晶体材料,凭借其独特的

化学和物理性能,已被广泛应用于各个领域^[19-21]。锌金属框架(Zn-MOF)具有高导电性、热稳定性^[22]、高比表面积、吸附性较好、结构可调性且原料便宜,性价比高等优点,在电化学检测领域展现出显著优势,尤其在生物医学监测(汗液、尿酸)、环境污染物去除(染料、重金属)及生物分子检测(miRNA、药物残留)中已取得突破性进展。在本文基于黑米花色苷电化学氧化还原特征,将Zn-MOF/羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH)固定于玻碳电极(GCE)制备纳米电化学传感器、并对试验条件进行优化,旨在一种用于黑米花青素快速定量检测的电化学分析方法,为食品中花青素的快速检测提供一种新的思路和方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

磷酸、硼酸、乙酸、柠檬酸、乙酸钠、柠檬酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、氢氧化钠、乙醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)(均为分析纯),天津永大化学试剂有限公司;盐酸、硫酸(均为分析纯),烟台市双双化学试剂有限公司;1,3,5-苯三甲酸、二水合醋酸锌、无水氯化锂,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;黑米(原粮产地广西东兰),巴马瑶家特产有限公司;C3G标准品,上海源叶生物科技有限公司;MWCNTs-COOH,北京德科岛金科技有限公司;三氧化二铝粉,上海辰华仪器有限公司;双纯水,实验室自制。

1.2 仪器与设备

Reference 3000 电化学工作站,美国 GAMRY 公司;3 mm GCE、铂丝电极(CHI115)、Ag/AgCl(CHI111)、10 mL 电解杯,上海辰华仪器有限公司;TGL-10B 飞鸽牌系列离心机,上海安亭科学仪器厂;ST3100 pH计,奥豪斯(常州)仪器有限公司;UV-5500PC 紫外分光

光度计,上海元析仪器有限公司;KQ3200 超声清洗仪,昆山超声仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液的配制

配置 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 C3G 标准品母液:准确称取 0.002 4 g C3G 标准品,在 5 mL 甲醇溶液中溶解,超声分散 3 min 后避光储存于 -20°C 冰箱。配置 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸缓冲液,用 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸将其 pH 值分别调制 3.0、4.0、5.0、6.0。

1.3.2 GCE预处理

采用氧化铝 ($0.05 \mu\text{m}$) 抛光粉对 GCE 表面进行镜面抛光处理,依次经离子水和体积分数为 50% 乙醇超声清洗 (各 2 min)。随后在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中,以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速于 $-0.5 \sim 0.8 \text{ V}$ 电位区间进行循环伏安 (CV) 扫描 (15 圈),直至得到稳定的 CV 图。电极经离子水冲洗后氮气吹干备用。

1.3.3 MWCNTs-COOH和Zn-MOF修饰液的制备

MWCNTs-COOH 分散液的配置:将 0.03 g MWCNTs-COOH 分散于 10 mL DMF 中,经 30 min 超声处理,获得均质黑色分散液 ($3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

Zn-MOF 的合成与分散液的制备:按照唐祝兴等^[23]的方法稍作修改。将 0.06 g NaOH 和 0.1 g 1,3,5-苯三甲酸溶于 22 mL DMF/乙醇/水 (2:15:5, V/V/V) 混合溶剂中, 30°C 超声辅助溶解 30 min。随后加入 0.2 g 二水合醋酸锌,持续反应 1.5 h 后 $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心收集产物,经水和乙醇交替洗涤 3 次, 40°C 真空干燥 2 h 得白色粉末。取 0.02 g Zn-MOF 分散于 10 mL 去离水中,得到 $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Zn-MOF 修饰液。

1.3.4 Zn-MOF/MWCNTs-COOH/GCE传感器制备

Zn-MOF/MWCNTs-COOH/GCE 传感器制备过程如图 1 所示。以预处理的 GCE 为工作电极,铂丝和 Ag/AgCl 分别为对电极和参比电极。先滴涂 MWCNTs-COOH 修饰液在 GCE 表面并用红外灯进行干燥,再将

Zn-MOF 修饰液滴涂在同一电极表面,再次干燥后形成 Zn-MOF/MWCNTs-COOH/GCE 电化学传感器。然后再将 C3G 标准品滴涂在电极表面,静置吸附 3 min 后进行电化学测量。

1.3.5 电化学测试

以 C3G 标准品为分析对象,采用 CV 法表征其在 GCE 上的电化学行为。将不同修饰电极浸入 pH 值为 3 的柠檬酸缓冲液中,在 $0.2 \sim 1.0 \text{ V}$ 电位范围内进行单圈 CV 扫描 (扫速 $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$),分析 C3G 的电化学特性。进一步通过线性扫描伏安法 (LSV) 系统优化检测参数,包括电解质类型、pH 值、修饰材料体积比及滴涂量等。基于 LSV 法,建立 C3G 氧化峰电流与其浓度的线性关系,拟合标准曲线用于实际样品中 C3G 的定量分析。

1.3.6 标准曲线

将 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 C3G 母液用甲醇梯度稀释至 5、10、20、40、80 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 系列标准溶液。在优化后的电化学参数下,测定各浓度对应的氧化峰电流值。以 C3G 浓度 (X) 为自变量,氧化峰电流值 (Y) 为因变量,拟合线性回归方程。

1.3.7 样品前处理与C3G含量的测定

1.3.7.1 样品前处理

称取 1.0 g 黑米粉末,加入 10 mL 80% 乙醇和 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸混合液 (85/15, V/V),在超声清洗仪中避光提取 30 min,超声功率 200 W、超声温度 50°C ,每隔 10 min 进行手动振摇一次;置于离心机以 $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,收集上清液于 4°C 冰箱避光保存。

1.3.7.2 实际样品中 C3G 的测定及其加标回收试验

用 1.3.5 节方法 LSV 法对经 1.3.7.1 节前处理后的样品进行扫描检测,记录其电化学响应电流值。将所得电流值带入 1.3.6 节建立的 C3G 标准曲线线性回归方程,计算黑米样品中 C3G 的含量。为验证方法可靠性,向样品中添加不同浓度的 C3G 标准溶液进行加标回收试验,通过实测回收率及相对标准偏差 (RSD) 值以验证方法的准确性和可靠性。



图 1 电化学传感器制备流程

Fig.1 Electrochemical sensor preparation process

1.4 数据处理

所有试验均进行三次平行测定,结果以平均值表示。采用 SPSS 软件对数据进行统计分析,并使用 Origin Pro 9.0 软件绘制图。

2 结果与分析

2.1 电化学传感器的表征

2.1.1 修饰材料的表征

利用扫描电镜 (SEM) 对 MWCNTs-COOH、Zn-MOF 和 Zn-MOF/MWCNTs-COOH 的形貌进行结构表征。由图 2a 可以看出, MWCNTs-COOH 为中空纤维状结构,由 2b 看出 Zn-MOF 呈现为柱状长条的结构,较为均匀,分散性较好,图 2c、2d 显示, MWCNTs-COOH 的空心管结构缠绕附着在 Zn-MOF 表面,增加了比表面积且提供了更多的接触位点,促进了电子传输效率的提升,从而增强了传感器的电化学响应信号,进一步提高了检测灵敏度。

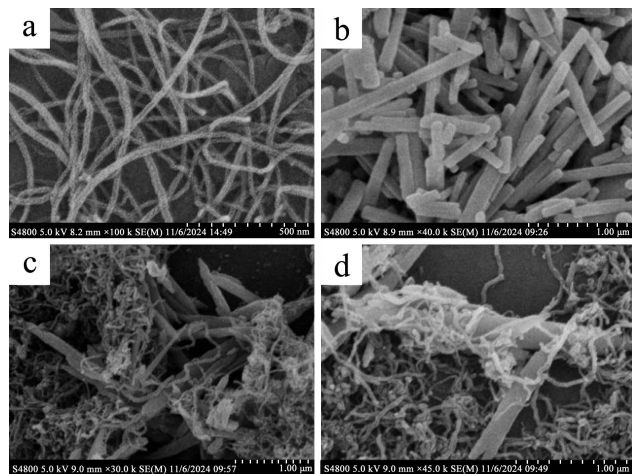


图 2 不同修饰材料的 SEM 图

Fig.2 SEM images of different modification materials

注: a 为 MWCNTs-COOH 的 SEM 图; b 为 Zn-MOF 的 SEM 图; c、d 为 Zn-MOF/MWCNTs-COOH 在不同倍数下的 SEM 图。

2.1.2 纳米电化学传感器的电化学表征

电化学阻抗谱 (EIS) 通过分析界面阻抗变化表征传感器的电荷传输特性,其 EIS 图像中半圆直径与电荷转移电阻呈正相关。本文采用了电化学阻抗法测试了不同修饰电极的 EIS 图谱 (图 3)。结果显示,电阻的大小按 GCE、MWCNTs-COOH/GCE、Zn-MOF/MWCNTs-COOH/GCE 的顺序递减。与裸电极相比, MWCNTs-COOH 修饰使电阻显著降低,这归因于其高比表面积提供了丰富的吸附位点,降低了传质阻力

并加速了电子转移。进一步修饰 Zn-MOF 后,复合电极的电阻进一步下降,这说明 MWCNTs-COOH 可有效促进电子传递速率, Zn-MOF 具有多孔隙结构和较大的比表面积,对 C3G 分子具有良好的吸附富集作用,所以复合修饰材料对 C3G 的氧化峰电流有增敏效果。

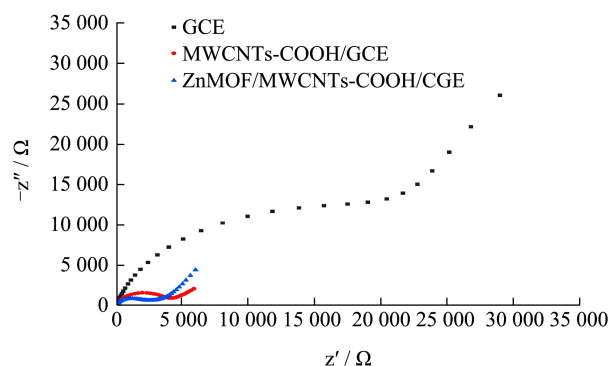


图 3 不同修饰电极的交流阻抗图

Fig.3 Ac impedance diagram of different modified electrodes

2.1.3 C3G 在不同修饰电极上的电化学行为

采用 CV 法探究 C3G 在不同修饰电极上的电化学行为。结果如图 4 所示: 在没有 C3G 标品添加的空白溶液中, Zn-MOF/MWCNTs-COOH/GCE 未检测到明显的氧化还原峰 (曲线 a), 表明该复合材料在测试电位区间内无固有电活性, 且对背景信号具有良好抑制作用。这一特性证明了修饰电极对 C3G 检测的特异性, 避免了非目标反应的干扰。

当 C3G 在未经过修饰的 GCE (曲线 b) 上, 在 0.5 V 左右出现了一个明显的氧化峰, 电流值为 8.31 μA , 这是因为在电极表面, C3G 分子中 (图 5) 带有酚羟基在酸性或中性条件下首先失去质子 (H^+) 形成去质子化的酚氧自由基中间体, 随后进一步失去电子 (e^-), 形成带正电荷的自由基阳离子 (如醌式结构的中间体), 通过施加电位导致自由基阳离子进一步失去电子, 形成一些不易被氧化的物质 (如稳定醌类氧化产物), 从而使 C3G 在电极上会发生不可逆的氧化峰, 然而其表现的电流响应信号相对较弱, 这可能是因为 C3G 本身的电活性较低, 而裸电极的电化学活性和表比面积有限, 不利于 C3G 的电化学转化。当 MWCNTs-COOH 修饰电极时, 电信号明显增强 (曲线 c), 在 0.57 V 左右出现氧化峰, 此时电流值为 54.41 μA , 是未进行修饰的裸电极电流响应值提高了 6.54 倍, 表明 MWCNTs-COOH 具有良好的导电性和较强的吸附力, 可以有效的提高 C3G 的电化学响应信号, 氧化峰电位明显右移则可能是因为修饰后电极表面带有更多的负电荷, 电极表面附近的阳离子浓度会相对增加, 从而引起电极电位的正向偏移。当 Zn-

MOF/MWCNTs-COOH 修饰电极时, 电化学信号进一步增大 (曲线 d), 在 0.58 V 左右出现氧化峰, 此时电流值为 71.04 μA , 是未进行修饰的裸电极提高了 8.54 倍, 主要是因为 Zn-MOF 具有较高的比表面积、独特的孔道结构和功能化的内部表面, 通过富集效应, 使更多的 C3G 分子聚集在电极表面, 以及锌离子或不饱和位点作为活性中心, 加速电子从 C3G 转移到电极表面降低反应的过电位, 两者的协同作用进一步促进 C3G 分子的电子传递, 从而增强电极表面的电子传导能力, 进而促进反应活性, 提高检测灵敏度。

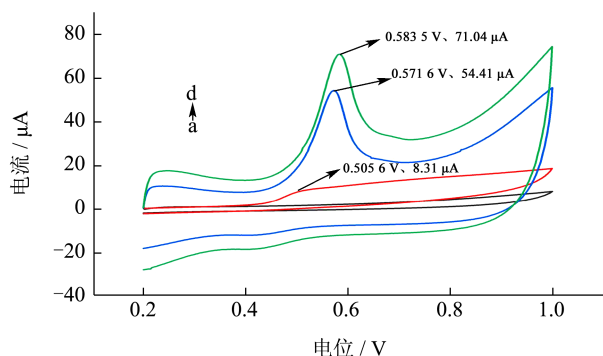


图 4 C3G 在不同电极上的 CV 图

Fig.4 Cyclic voltammetry of C3G on different electrodes

注: a 为空白溶液; b 为 GCE; c 为 MWCNTs-COOH/GCE; d 为 Zn-MOF/MWCNTs-COOH/GCE。

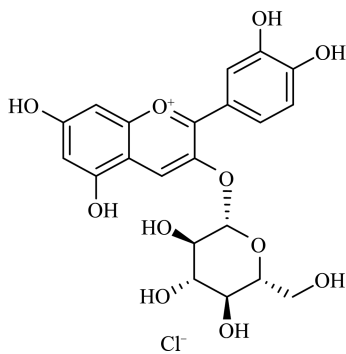


图 5 矢车菊素-3-O-葡萄糖苷的化学结构图

Fig.5 Chemical structure diagram of cyanidin-3-O-glucoside

2.2 扫描速度对 C3G 电化学行为的影响

为了进一步了解 C3G 的电化学氧化机理, 利用 CV 法探究了扫描速率对 C3G 氧化峰电流的影响, 绘制了在不同扫描速率 (30~130 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 下 C3G 的 CV 图。

如图 6a 所示扫描区间在 0.2~1.0 V 时, 随着扫描速度的逐渐提升, 氧化峰出现了轻微的正向偏移, 同时氧化峰电流值也呈现增长趋势, 且氧化峰电流 (I_p) 和扫描速度 (v) 也具有较好的线性关系, 如图 6b 所示, 回归方程为 $I_p = 0.99441v + 4.4275$, $R^2 = 0.9971$, 这

表明 C3G 在 Zn-MOF/MWCNTs-COOH/GCE 表面的氧化过程为受吸附控制的不可逆氧化反应。

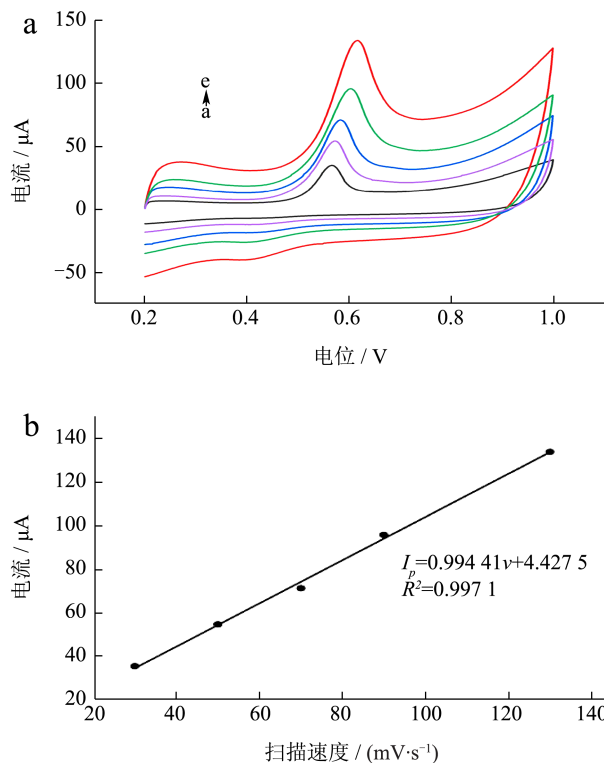


图 6 扫描速度对 C3G 电化学行为的影响

Fig.6 Effect of scanning speed on electrochemical behavior of C3G

注: a 为 C3G 在不同扫描速度下 (a-e: 30~130 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 的 CV 图; b 为 C3G 的氧化峰电流与扫描速度的线性关系图。

2.3 不同因素对 C3G 氧化峰电流的影响

2.3.1 电解质溶液对 C3G 氧化峰电流的影响

固定修饰材料 MWCNTs-COOH 和 Zn-MOF 都为 3 μL , 选定 3 μL C3G 标准品浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 只改变电解质溶液种类的条件, 利用 LSV 法对不同电解质溶液对 C3G 氧化电流影响进行探讨。由图 7 可知, C3G 在 5 种常见的电解质溶液中均有氧化峰电流, 在 PBS 缓冲液和无水氯化锂溶液中 pH 呈中性, 氧化峰电流较小, 可能是因为 C3G 在中性溶液中不稳定形成查尔酮结构^[24]; 而在另外三种酸性溶液中, 氧化峰电流相对较高, 这可能是因为缓冲液中阴、阳离子的移动加快了电子的传递速率, 且 C3G 在酸性溶液中更稳定^[25]。其中, 柠檬酸缓冲液体系表现出最高的氧化峰电流值, 故本研究最终选定其为优化后的电解质溶液。

2.3.2 pH 值对 C3G 氧化峰电流的影响

电解质溶液用 0.15 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液调节 pH 值, 只改变电解质溶液的 pH 值来探究不同 pH 值对 C3G

氧化峰电流的影响。结果如图 8 所示, 电流值随着氢离子浓度增加而上升, 原因可能是 C3G 在酸性条件下更稳定, 但它仍然可以发生氧化还原反应, 在接近于中性条件下 C3G 会发生部分去质子化, 形成无色的查尔酮^[24]结构, 这种结构及其不稳定, 从而使氧化电流值降低。因柠檬酸缓冲液通常 pH 值在 3~6.6 之间, 故本实验选用 pH 值为 3 的柠檬酸缓冲液。

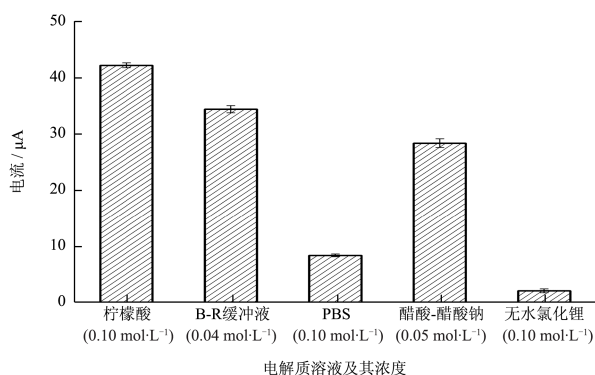


图 7 不同电解质溶液对 C3G 氧化峰电流的影响

Fig.7 Effect of different electrolyte solutions on oxidation peak current of C3G

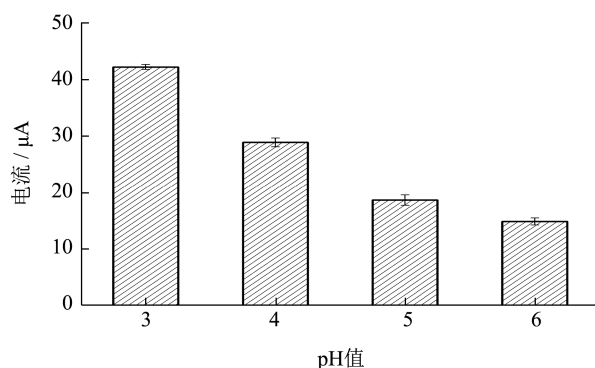


图 8 电解质溶液的不同 pH 值对 C3G 氧化峰电流的影响

Fig.8 Effect of different pH values of electrolyte solution on oxidation peak current of C3G

2.3.3 复合材料修饰量对C3G氧化峰电流的影响

固定 MWCNTs-COOH 和 Zn-MOF 的比例为 1:1, 其他条件不变, 只改变修饰材料的滴涂量来研究不同滴涂量对 C3G 氧化峰电流的影响。由图 9 可知, 随着修饰量从 2 μL 增至 6 μL , 氧化峰电流呈现显著的上升趋势, 这可能是由于适量的增加材料修饰, 可以增强电子的传递与电极的导电能力, 电极表面的活性位点同步增加, 有助于反应的进行从而氧化峰电流会增大; 当修饰液体积达到 6 μL 时, 电流响应值达到峰值, 表面此时电极表面达到传质与电荷传输的动态平衡。进一步增加修饰液体积则导致电流下降, 这可能是由于修饰材料过多形成的厚膜阻碍了电子传导路径, 并可

能引起活性位点覆盖或传质阻力在更加, 故最终确定 6 μL 为最佳修饰体积。

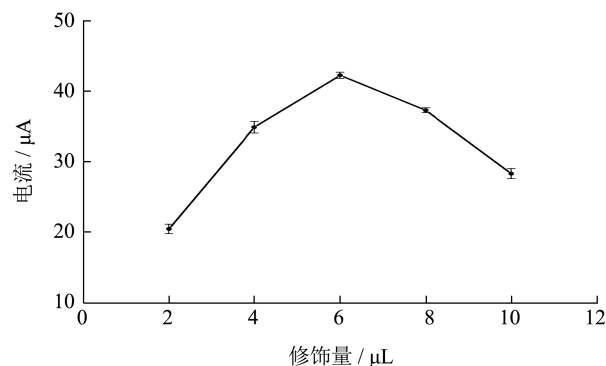


图 9 复合材料修饰量对 C3G 氧化峰电流的影响

Fig.9 Effect of the amount of modified droplet coating on the oxidation peak current of C3G

2.3.4 修饰材料体积比对C3G氧化峰电流的影响

在 MWCNTs-COOH 和 Zn-MOF 的总修饰量为 6 μL 的固定条件下, 采用 LSV 法进一步探究了 MWCNTs-COOH 和 Zn-MOF 不同修饰比对 C3G 氧化峰电流的影响。结果如图 10 所示, 当两者体积比为 3:1 时, 电流响应值达到最高。然而, 当 MWCNTs-COOH 修饰材料比例过多时, 氧化峰电流降低, 这是因为过量的 MWCNTs-COOH 导致表面膜增厚, 阻碍了活性物质扩散及电荷传输效率。基于此优化结果, 最终选定 3:1 为 MWCNTs-COOH 与 Zn-MOF 的最佳修饰配比。

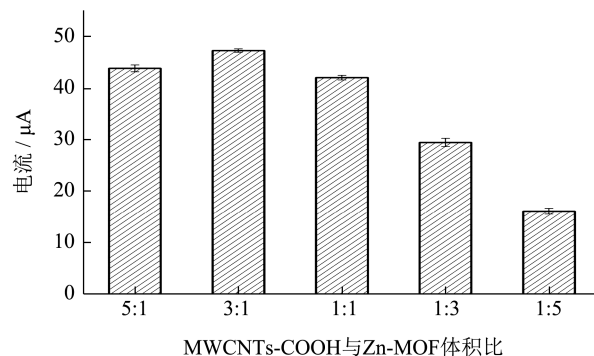


图 10 复合修饰材料的比例对 C3G 氧化峰电流的影响

Fig.10 Effect of the drop coating ratio of the modified material on the oxidation peak current of C3G

2.4 C3G浓度对其氧化峰电流的影响

在 2.3 节优化条件下, 采用最佳优化条件, 基于 LSV 法测定 C3G 标准溶液 (5~80 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 探究 C3G 浓度对氧化峰电流的关系, 结果如图 11a 所示, 氧化峰电流随 C3G 浓度升高呈线性增长趋势。以 C3G 浓度 (C_{C3G}) 为横坐标、氧化峰电流 (I_p) 为纵坐标构

建标准曲线（图 11b），在 5~80 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈现出良好的线性关系，其回归方程为 $I_p=0.428\ 75C_{\text{C3G}}+1.126\ 7$ ， $R^2=0.999\ 7$ ，最低检出限（S/N=3）为 $1.9\times10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。结果表明该传感器具备高灵敏度和宽线性检测范围，适用于 C3G 的快速定量分析。

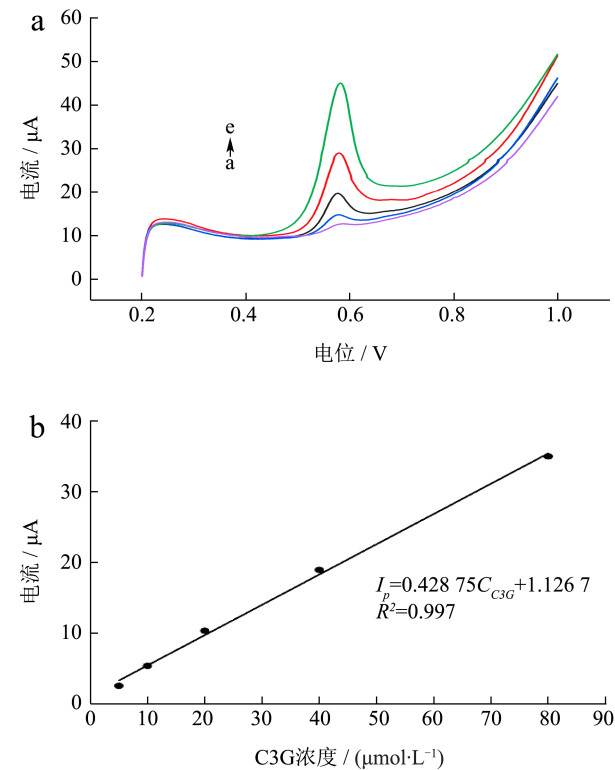


图 11 不同 C3G 浓度对其氧化峰电流的影响

Fig.11 Effect of different C3G concentration on oxidation peak current

注：a 为不同浓度（a~e：5~80 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）C3G 的 CV 图；b 为 C3G 浓度与氧化峰电流的线性关系图。

2.5 黑米中花青素的测定及其加标回收试验

按 1.3.6 对黑米样品进行预处理，采用 Zn-MOF/

MWCNTs-COOH/GCE 电化学传感器测定黑米样品中花青素的含量，并以 pH 示差法为参比验证方法可靠性（表 1）。三次平行试验结果显示，电化学法测得的平均含量为 $51.03\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，与 pH 示差法测定值的相对偏差为 +1.57%，表明两种方法具有良好一致性。

进一步通过加标回收实验评估方法准确性（表 2），结果显示加标回收范围为 105.29%~110.54%，RSD 为 1.78%~2.54%，表明该电化学传感器法具有较高的精度和稳定性，适用于实际样品中花青素的定量检测。

与现有检测技术对比（表 3），传统方法如色谱法、分光光度法及 pH 示差法虽广泛用于 C3G 定量分析，但电化学传感技术在食品中花青素检测的应用报道较少。通过与常规测定方法对比发现，本文建立的方法中线性范围和检出限具有一定的优势，为花青素的快速检测提供了参考依据。

表 1 不同分析方法检测样品中花青素的含量

Table 1 The contents of anthocyanins in samples were determined by different analytical methods		
样品	Zn-MoF/MWCNTs-COOH/GCE 电化学	pH 示差法
黑米花青素/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	51.24	49.92
	50.87	50.54
	50.98	50.25

表 2 黑米样品中C3G加标回收率

Table 2 Recovery of C3G plus standard in black rice samples (n=3)				
样品	加标量 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%
黑米花青素	0	51.243 7	—	—
	10	62.297 8	110.54	2.54
	20	72.512 3	106.34	1.78
	40	93.361 2	105.29	2.15

表 3 不同方法检测样品中C3G的对比

Table 3 Comparison of C3G in samples detected by different methods					
检测方法	样品	线性范围	检出限	回收率/%	参考文献
分光光度法	黑米	2~50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.058 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	—	[26]
高效液相色谱法	黑米	0.2~50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	96.5~100.7	[27]
超高效液相色谱法	紫米	1~50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.08 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	95.54~97.62	[28]
分子印迹传感器	蛋白粉末	1×10^{-3} ~10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$6\times10^{-10}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	96.4~102.8	[29]
pH 示差法	黑糯米酒	11.39~221.72 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	—	98.28~99.01	[30]
电化学免疫传感器	黑米	5~80 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$1.9\times10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	105.29~110.54	本法

注：—，缺失数据。

2.6 方法学验证

2.6.1 修饰电极的抗干扰能力

以柠檬酸缓冲液(pH 值 3)为电解质,固定 C3G 浓度为 $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,分别添加不同浓度的干扰物质,系统评估了常见的阴、阳离子及有机化合物对 Zn-MOF/MWCNTs-COOH/GCE 传感器检测性能的干扰效应。结果如图 12 所示:

在扫描范围内,除 C3G 自身的氧化峰外,未观察到其他物质产生的显著氧化峰,证明该传感器对非目标物质的响应较低,添加 125 倍浓度($5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 K^{+} 、 Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 以及 10 倍浓度($4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的 GABA、生育酚、Vc 对 C3G 电流响应值的影响较小,变化均低于 1%;而 10 倍浓度($4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的蔗糖导致电流值偏移 2.54%,但仍低于 5% 的干扰阈值。以上结果表明,该传感器在复杂基质中对 C3G 检测具有较高的抗干扰性,可以满足实际样品的检测分析。

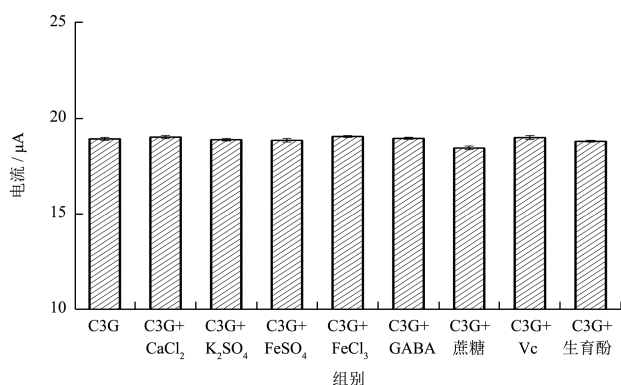


图 12 不同干扰物质对 C3G 氧化峰电流的影响

Fig.12 Influence of different interfering substances on oxidation peak current of C3G

2.6.2 重复性与稳定性

将制备好的电化学传感器在相同条件下对固定浓度 C3G 溶液进行 10 次重复测定,测得氧化峰电流响应值 RSD 为 2.32%,表明重复性良好。将制备好的修饰电极置于 4°C 冰箱冷藏保存后,电极电化学响应电流略有下降,保存一周后,氧化峰电流约为之前的 95.85%,第二周约为 93.21%,第三周约为 86.48%,第四周约为 81.32%。上述结果表明,Zn-MOF/MWCNTs-COOH 修饰电极兼具优异的重复性与稳定性,适用于食品样品中花青素的快速检测分析。

3 结论

本研究以羧基化多壁碳纳米管、锌金属有机骨架为修饰材料,采用滴涂法将多壁碳纳米管及金属有机

骨架材料固定化于 GCE 表面制备了高效、灵敏的纳米电化学传感器。通过利用羧基化多壁碳纳米管的良好导电性和延展性以及锌金属有机骨架的高比表面积和独特的孔道结构使更多的 C3G 分子富集于纳米电化学传感器,从而增大电子在电极表面的转移速率来提高检测灵敏度。CV 法分析表明,C3G 在修饰电极表面发生受吸附控制的不可逆氧化反应,且制备的复合修饰材料对其电催化氧化具有显著增敏效应。在优化条件下,传感器在 $5 \sim 80 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈现优异的线性响应,最低检出限为 $1.9 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实际样品的检测中,加标回收率为 105.29%~110.54%,回收效果较好,也具有较好的稳定性和重复性。该传感器相比于 pH 示差法,具有检测速度快,准确度高、抗干扰能力强等优点。本文成功建立了一种快速检测黑米花青素的电化学分析方法,为食品中花青素的快速检测提供新的技术方法。

参考文献

- [1] 葛翠莲,黄春辉,徐小彪.果实花青素生物合成研究进展[J].园艺学报,2012,39(9):1655-1664.
- [2] MAITRAYEE D, UMA D, SHEKHAR S M, et al. Black rice: A comprehensive review on its bioactive compounds, potential health benefits and food applications [J]. Food Chemistry Advances, 2023, 3: 100462.
- [3] ITO C V, LACERDA G L. Black rice (*Oryza sativa* L.): A review of its historical aspects, chemical composition, nutritional and functional properties, and applications and processing technologies [J]. Food Chemistry, 2019, 301(C): 125304.
- [4] VERMA K D, SRIVASTAV P P. Bioactive compounds of rice (*Oryza sativa* L): Review on paradigm and its potential benefit in human health [J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 97: 355-365.
- [5] DOKKAEW A, PUNVITTAYAGUL C, INSUAN O, et al. Protective effects of defatted sticky rice bran extracts on the early stages of hepatocarcinogenesis in rats [J]. Molecules, 2019, 24(11): 2142.
- [6] OTEIZA P, FRAGA C, MILLS D, et al. Flavonoids and the gastrointestinal tract: Local and systemic effects [J]. Molecular Aspects of Medicine, 2018, 61: 41-49.
- [7] 李丽君,刘传光,周新桥,等.有色稻米的保健功能及研究现状[J].广东农业科学,2012,39(12):11-13.
- [8] PEDRO C A, GRANATO D, ROSSO D N. Extraction of anthocyanins and polyphenols from black rice (*Oryza sativa* L) by modeling and assessing their reversibility and stability [J]. Food Chemistry, 2016, 191: 12-20.
- [9] SAM Y P, SUN J K, HYO I C. Isolation of anthocyanin from black rice (*Heugjinjubyee*) and screening of its antioxidant activities [J]. Korean Journal of Microbiology and Biotechnology, 2008, 36(1): 55-60.
- [10] MIKI H, EUNMI K, E A M. Influence of cooking on anthocyanins in black rice (*Oryza sativa* L. *japonica* var. SBR) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(5): 1908-1914.

- [11] COSTA D S D, BRAGOTTO A P A, CARVALHO D M L, et al. Analysis of polyphenols, anthocyanins and toxic elements in Açai juice (*Euterpe oleracea* Mart.): Quantification and *in vivo* assessment of the antioxidant capacity of clarified Açai juice [J]. Measurement: Food, 2024, 14: 100149.
- [12] GUARANDA C I, ZAVALA M M, QUEVEDO A, et al. Changes in GC-MS metabolite profile, antioxidant capacity and anthocyanins content during fermentation of fine-flavor cacao beans from Ecuador [J]. Plos One, 2024, 19(3): e0298909.
- [13] 易渡,李凡,李锦晶,等. PH示差法和高效液相色谱法测定多种富含花青素植物中总花青苷含量的对比研究[J]. 中国食品工业, 2024, 4: 68-71.
- [14] 殷丽琴,彭云强,钟成,等. 高效液相色谱法测定8个彩色马铃薯品种中花青素种类和含量[J]. 食品科学, 2015, 36(18): 143-147.
- [15] ASMA S, SHABANA K, ADIL H, et al. Comparative variability of nutrients, minerals, phenolics and anthocyanins with antioxidant potentials during fruit development stages in five Mulberry (*Morus*) cultivars [J]. Journal of Berry Research, 2023, 13(4): 355-377.
- [16] SI T, ZENG X Y, LI J W, et al. Storage stability and *in vitro* release characteristics of black rice anthocyanins microencapsulated by pectin and sodium carboxymethyl cellulose [J]. LWT, 2024, 207: 116654.
- [17] ZHOU X, ZHANG Y, JIANG B. Extraction and electrochemical analysis of polyphenols in plant samples [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2019, 14(8): 7410-7422.
- [18] 邱善广,张胜健. 多壁碳纳米管/Pedot复合修饰电极的制备及对苯二酚的测定[J]. 山西化工, 2024, 44(1): 33-36.
- [19] LIU J T, HUANG J, ZHANG L, et al. Multifunctional metal-organic framework heterostructures for enhanced cancer therapy [J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50: 1188-1218.
- [20] FU J H, ZHONG Z, XIE D, et al. Sers-Active Mil-100(Fe) sensory array for ultrasensitive and multiplex detection of VOCs [J]. Angewandte Chemie, International Edition 2020, 59: 20489.
- [21] DONG J Q, HAN X, LIU Y, et al. Metal-Covalent Organic Frameworks (MCOFs): A bridge between Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks [J]. Angewandte Chemie (International ed. in English), 2020, 59(33): 13722-13733.
- [22] 张晨曦,吴国梅. 一种新型含锌金属有机框架材料的合成及荧光性能研究[J]. 大连民族大学学报, 2020, 22(1): 1-5.
- [23] 唐祝兴,侯金铭,宋宏权. 纳米复合材料 Fe_3O_4 @Zn-MOF对孔雀石绿的吸附[J]. 电镀与装饰, 2021, 43(12): 7-11.
- [24] 刘建国,司旭,田金龙,等. 花色苷的营养吸收及稳定性研究进展[J]. 中国果菜, 2020, 40(5): 7-13.
- [25] 马奕瑜,陈静慧,王洪新,等. 铁皮石斛花色苷稳定性及热降解动力学研究[J]. 食品工业科技, 2019, 40(16): 50-57.
- [26] 刘长姣,郑霞,熊湘炜,等. 分光光度法测定黑米花青素方法的建立[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(1): 73-77.
- [27] 夏辉,刘旭,蒋国振,等. 高效液相色谱法测定黑米花色苷矢车菊素-3-O-葡萄糖苷方法的建立[J]. 粮食与食品工业, 2024, 31(1): 68-72.
- [28] 贺江,李博恩,苗严龙,等. 有色大米中花青素UPLC测定方法的建立[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(10): 70-73.
- [29] WANG J J, QIN Y. Molecularly imprinted sensors for the determination of anthocyanins in food products [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2024, 19(8): 100673.
- [30] 梁振,张元,朱明坚,等. 黑糯米酒中总花色苷测定方法的研究[J]. 中国酿造, 2019, 38(8): 132-136.