文章编号:1674-2869(2025)04-0355-08

水样中邻苯二酚和间苯二酚的辣根过氧化物酶比色试纸测定

丁寅莹[1],严文煜[1],罗晓刚[*1,2]

1.武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),新型反应器与绿色化学工艺湖北省重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430205;
2.湖北三峡实验室,湖北 宜昌 443008

摘 要:开发现场高效的检测水体中邻苯二酚和间苯二酚的平台具有重要意义。以纤维素的溶解再生成膜为基础,化学修饰后引入活性生物酶,制备成具有生物活性的纤维素膜基比色试纸,以探究其在水生环境中的有毒有害物质的及时检测。以纤维素膜为载体,高碘酸钠氧化法成功将纤维素结构C2、C3位的羟基氧化为醛基,得到氧化纤维素膜。通过席夫碱反应将辣根过氧化物酶成功固定在羧基化纤维素膜表面。通过扫描电镜展现了纤维素纯膜、氧化纤维素膜、载酶纤维素膜的表面形貌与特征。能谱扫描仪、红外光谱等表征分析了三种膜的表面元素构成和官能团类型。设计了一系列应用实验,包括实验条件的优化、标准溶液检测、检测时间的探究等,系统研究了纤维素膜基比色试纸对环境水样中邻苯二酚和间苯二酚的检测性能。实验证明本项工作制备的纤维素膜基比色试纸对邻苯二酚和间苯二酚的最低检测限分别为0.45、0.09 mmol/L,具有较好的稳定性、便利的及时检测性,在生物传感和环境监测领域具有广阔的应用前景。

关键词:纤维素膜;生物活性试纸;比色检测

中图分类号:O636.1[+]1 **文献标志码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202303032

Horseradish peroxidase-immobilized colorimetric test strips for detection of catechol and resorcinol in water samples

***DING Yinying*[1], *YAN Wenyu*[1], *LUO Xiaogang*[*1,2]**

1. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education(Wuhan Institute of Technology), Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology(Wuhan Institute of Technology), School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 2. Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443008, China

Abstract: Developing an efficient on-site detection platform for catechol and resorcinol in water is crucial for environmental monitoring. Using dissolution and regeneration of cellulose membranes, we introduced active biological enzymes after chemical modification to prepare enzyme-immobilized cellulose membrane-based colorimetric test strips for rapid detection of toxic substances in aquatic environments. The cellulose membrane was functionalized by oxidizing the hydroxyl groups at the C2 and C3 positions to aldehyde groups using sodium periodate oxidation, yielding oxidized cellulose membranes. Horseradish peroxidase (HRP) was then immobilized on the carboxylated cellulose membrane surface via Schiff base reaction. Scanning electron microscopy (SEM) revealed the surface morphology of native cellulose, oxidized cellulose, and HRP-immobilized membranes. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and Fourier-transform infrared

收稿日期:2023-03-25

基金项目:国家自然科学基金(51773159)

作者简介:丁寅莹,硕士研究生。Email:876679589@qq.com

***通信作者**:罗晓刚,博士,教授。Email:xgluo0310@hotmail.com

引文格式:丁寅莹,严文煜,罗晓刚.水样中邻苯二酚和间苯二酚的辣根过氧化物酶比色试纸测定[J].武汉工程大学学报,2025,47(4):355-362.

spectroscopy (FT-IR) characterized the elemental composition and functional groups of these membranes. We conducted systematic experiments including optimization of detection conditions, calibration with standard solutions, and response time evaluation. The test strips demonstrated detection limits of 0.45 mmol/L for catechol and 0.09 mmol/L for resorcinol, with excellent stability and rapid response, showing great potential for biosensing and environmental monitoring applications.

Keywords: cellulose membrane; biological activity test strip; colorimetric detection

邻苯二酚(catechol, CT)和间苯二酚(resorcinol, INTER)是同分异构体,邻苯二酚别名儿茶酚,具有重要的生物学意义:促花作用、抗氧化和抗病毒作用[1],已广泛用于染料、药品、农药、化妆品和皮革的生产[2-4]。由于它们很容易作为工业废物释放,因此会对生态和物理环境造成严重损害。特别是对地下水资源和土壤的污染,已经威胁到水生生物和植物[5]。即使低浓度的CT对人体健康也极为有害,其在生态学中的降解也非常困难[6-7]。目前,CT和INTER的检测方法有传统、耗时且需要专业人员操作的分光光度法,色谱法[8-9];近些年电化学和生物传感器结合的方法也有广泛报道[10-12]。但因为它们拥有相似的结构,使得很难同时区分它们,并且做不到现场的及时检测。因此,需要开发低成本、快速和灵敏的方法来检测和定量CT和INTER。

比色法和生物传感器相结合的检测方法是一种可以用肉眼观察的新型、快速、灵敏的检测方法。一般不要求操作人员具有丰富的操作经验或专业设备知识。然而,生物酶的固定化仍存在一些需要解决的问题,生物酶的活性需要在特定的温度和pH范围内才能保持稳定。目前已报道的方法有沉积法[13]、包埋法[14]、共价耦联法[15]等。而纤维素膜(cellulose membrane, CM)拥有高比表面积、优异的生物相容性和良好的机械稳定性等特性,可以满足生物酶活性稳定的需要,是理想的活性酶载体[16]。基于纤维素制作的材料由于具有生物相容性、化学稳定性、生物可降解性、良好的机械性能等优点而备受关注[17],并且由于侧链羟基的存在,使得纤维素基的材料易于进行化学修饰,易于与氨基酸以共价键结合用于酶的固定化。纤维素材料的相互连通的多孔性质也发挥着重要作用,为物质、溶液的停留和通过提供空间或途径[18]。故纤维素是良好的固定生物酶的材料,且可以在不伤害其活性的情况下固定[19-20]。

1 实验部分

1.1 材 料

纤维素[棉短绒纸浆;α-纤维素质量分数>95%,湖北化纤集团有限公司(中国湖北)提供],HRP[生工生物工程(上海)],CT(Sigma Aldrich),INTER、过氧化氢(H_2O_2,30%)(上海沪试)。其他分析级试剂均购自中国上海(国药集团化学试剂有限公司)。实验中所用水都是超纯水。

1.2 纤维素基试纸的制备

根据已有的工作报道中的方法,将干燥的棉短绒加入-12.5 ℃的NaOH/尿素溶液中,快速搅拌8 min使其完全溶解,流延法制备厚度约为1.0 mm的CM[21]。使用高碘酸钠氧化法氧化CM[22]。将湿CM(10 g)浸泡在Na_5IO_6溶液(质量分数4%)中,在室温条件下反应2 h,整个过程在室温避光条件下进行。之后,加入乙醇淬灭氧化反应,以除去过量的IO^{4-}和Na^+,再用去离子水清洗3遍,得到氧化纤维素膜(oxidized cellulose membranes, OCM)。配制0.1 mol/L, pH=6的磷酸缓冲溶液(phosphate buffer solution, PBS)。将OCM浸入HRP(0.1 mg/mL)溶液中,4 ℃下反应2 h。去离子水洗涤后将其冷冻干燥得到纤维素膜基试纸条(cellulose membrane-based strip, CBS)。

1.3 表征测试

用场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FESEM, JSW-5510LV)观察CM、OCM和CBS的表面形貌和结构,并用X射线能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS, FALCCON60)测量了元素浓度。采用傅里叶变换红外光谱仪(fourier transform infrared spectrometer, FT-IR, 170-SX,美国Thermo尼科莱有限公司)表征3种膜的傅里叶变换红外光谱。将干燥的CBS剪切成粉末,采用溴化钾压片法进行预处理。

1.4 应用探索

1.4.1 pH条件优化 3-甲基-2-苯并噻唑酮腙(3-Methyl-2-benzothiazolinone hydrazone hydrochloride, MBTH)作为酚试剂,对溶液的pH具有较高的敏感度[23]。配制不同pH值(3.0, 4.0, 50, 6.0, 6.4, 7.0, 8.0, 9.0)的0.1 mol/L PBS缓冲溶液,将固体MBTH溶解于不同pH值的PBS缓冲溶液中,得到27 mmol/L的MBTH标准溶液。分别量取10 μL

H_2O_2（50 mmol/L）、CT（36 mmol/L）、INTER（36 mmol/L）和MBTH（27 mmol/L）标准溶液，滴在CBS表面，等待30 min后用相机拍照记录。然后使用ImageJ 1.35a软件进行颜色强度的分析，将图像的颜色信号转化为颜色强度的数据，余下应用实验拍照后均用相同方法分析。

1.4.2　H_2O_2和MBTH浓度的优化　为进一步确定测定时使用的H_2O_2和MBTH溶液最佳浓度，展开了优化实验。新配制不同浓度的H_2O_2（2.5，5.0，10.0，20.0，30.0，40.0，50.0 mmol/L）标准溶液、CT（45 mmol/L）标准溶液和MBTH（27 mmol/L）标准溶液。各取10 μL滴在CBS表面，等待30 min后用相机拍照记录。在MBTH优化研究过程，制备了不同浓度的MBTH（4.5，9.0，18.0，27.0，36.0，45.0 mmol/L）标准溶液。取50 mmol/L H_2O_2，CT（0.0，4.5，9.0，18.0，27.0，36.0，45.0 mmol/L）各10 μL滴在CBS上，等待30 min后用相机拍照记录。

1.4.3　标准溶液的测定　在CBS表面滴加10 μL不同浓度的CT（0.000，0.045，0.090，0.450，0.900，4.500，9.000，18.000，27.000，36.000，45.000 mmol/L）标准溶液，随后滴加10 μL H_2O_2溶液（10 mmol/L）和10 μL MBTH（27 mmol/L）。INTER（0.000，0.045，0.090，0.450，0.900，4.500，9.000，18.000，27.000，36.000，45.000 mmol/L）标准溶液的比色检测步骤同上。观察记录CBS颜色的变化需要通过相机进行记录，使用ImageJ 1.53a软件进行颜色强度的分析。

1.4.4　响应时间测试　为更直接地观察显色体系（CT，H_2O_2，MBTH溶液）与CBS反应后，CBS颜色的改变随时间的线性变化规律，在10 μL CT（45 mmol/L）、10 μL H_2O_2（50 mmol/L）和10 μL MBTH（27 mmol/L）溶液中研究了CBS对显色体系的响应时间。用相机记录了不同反应时间（0，1，3，5，10，15，20，30 min）时CBS随时间变化的颜色。

1.4.5　实际样品测试　取自来水，过滤其杂质和不溶物后用其配制不同浓度的CT（4.5，18.0，45.0 mmol/L）和INTER（4.5，18.0，45.0 mmol/L）溶液，使用CBS检测水样中CT和INTER浓度。

1.4.6　储存稳定性实验　储存稳定性是生物活性比色试纸的另一个重要性能。将CBS在4 ℃下储存，储存时间分别设定为0，3，7，14，28 d，在其表面滴加10 μL H_2O_2（50 mmol/L）、10 μL MBTH（27 mmol/L）和10 μL CT（45 mmol/L）标准溶液，混合均匀待30 min后用相机记录颜色。

2　结果与讨论

2.1　形态与结构表征

通过SEM和EDS能谱可以观察和分析CM、OCM和CBS的表面形貌和元素组成（图1）。CM呈现均匀蓬松的多孔结构，孔径约为0.5 μm。这些孔道相互贯通，形成相对稳定的三维网状结构，便于对其进行更大程度的化学修饰，同时也可以作为理想的生物反应器或载体[图1（a）][24]。通过高碘酸钠氧化法对CM的表面形貌进行化学改性[图1（b）]。在形貌上，OCM表面与CM相比有明显的孔径减小[25]，约为0.1 μm，溶剂与非溶剂交换更快。纤维素C2和C3的邻位羟基被高碘酸钠（Na_5IO_6）定位氧化更为活泼的醛基。通过席夫碱反应，辣根过氧化物酶被固定在孔的边缘，在CBS表面展示较少的孔[图1（c）]。通过EDS[图1（a）-（c），插图]分析CM、OCM和CBS表面的元素种类和含量。

红外光谱图可以进一步证明辣根过氧化物酶（horseradish peroxidase，HRP）被固定在CM上（见图2）。在3 000~3 623 cm^{-1}之间有一个宽峰，与纤维素分子结构中—OH的伸缩振动相关[26]。在波长为895 cm^{-1}处出现β-糖苷键，C1—O—C4的伸缩振动峰。4种样品均具有纤维素的特征峰。随着反应的继续进行，OCM与CM的差异主要位于1 740 cm^{-1}，对应氧化纤维素上醛基（C=O）的伸缩振动峰，因新生成了醛基与其相邻羟基之间的半

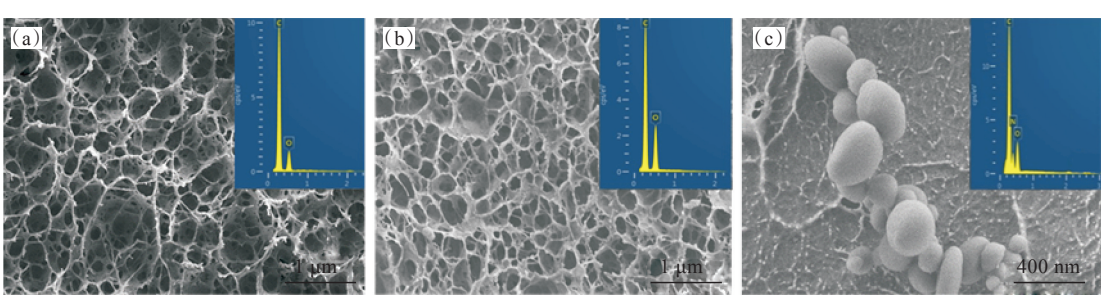


图1　（a）CM，（b）OCM（氧化4 h），（c）CBS的SEM图；插图：（a）CM，（b）OCM（氧化4 h），（c）CBS的EDS图谱

Fig. 1　SEM images of (a) CM, (b) OCM (oxidized for 4 h), (c) CBS; Inset: (a) EDS spectrum of CM, (b) OCM (oxidized for 4 h), (c) CBS

缩醛键，从而证明CM的羟基被高碘酸钠氧化为醛基[26]。由于醛基的高反应活性，可以与HRP的氨基发生席夫碱反应。CBS与OCM光谱相比，CBS的光谱在1 630 cm^{-1}处峰的强度增强，其对应于—C=N—伸缩振动峰，表明酶成功固定在OCM表面[24]。

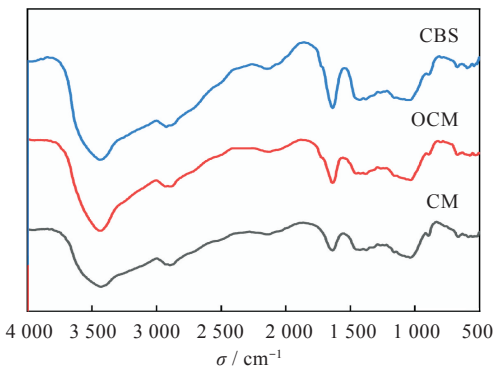


图2 纤维素纯膜及复合膜FT-IR光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of the CM, OCM and CBS

2.2 应用实验结果分析

2.2.1 实验pH的优化 酚试剂MBTH对于溶液体系的pH有较高的敏感度，故设计了该实验。在pH值不同的情况下，CBS检测同一浓度的CT或INTER的颜色深浅不一[图4(a)]。根据肉眼鉴别和颜色强度分析[图4(b,d)]可知，当pH为6时，颜色最深，CT显紫红色，INTER显橘红色。故后续实验的溶液体系pH为6。

2.2.2 H_2O_2和MBTH浓度的优化 为进一步确定本课题中所使用的H_2O_2和MBTH溶液最佳浓度设计了该实验。首先考虑到废水中存在的酚类物质最高浓度为45 mmol/L[21]，故选取该浓度进行实验。其次，过量的H_2O_2会抑制生物酶的活性[27]，为了确定CBS检测颜色强度最深时所需H_2O_2的最少量，使用MBTH浓度为27 mmol/L，在pH=6.0下，测定2.5~50.0 mmol/L的H_2O_2浓度范围。从图5(a)可以看出，50.0 mmol/L H_2O_2时颜色最深，颜色强度分析结果同样表面在该浓度下最强，故接下来实验使用该浓度。同样，MBTH的浓度也需要实验优化。如图5(c)所示，MBTH浓度低于9.0 mmol/L时，CT本身的淡黄色会影响紫红色的显色基团，使最终颜色偏红。MBTH浓度在9.0~45.0 mmol/L时，随着CT浓度的增加，颜色强度也随之增加[图5(d)]。但是高浓度的MBTH反应后颜色偏蓝，这样也会引起偏差。并且，MBTH较低时不利于检测时，颜色强度随CT浓度的变化。因此，后续实验中用浓度为27 mmol/L的MBTH进行实验。

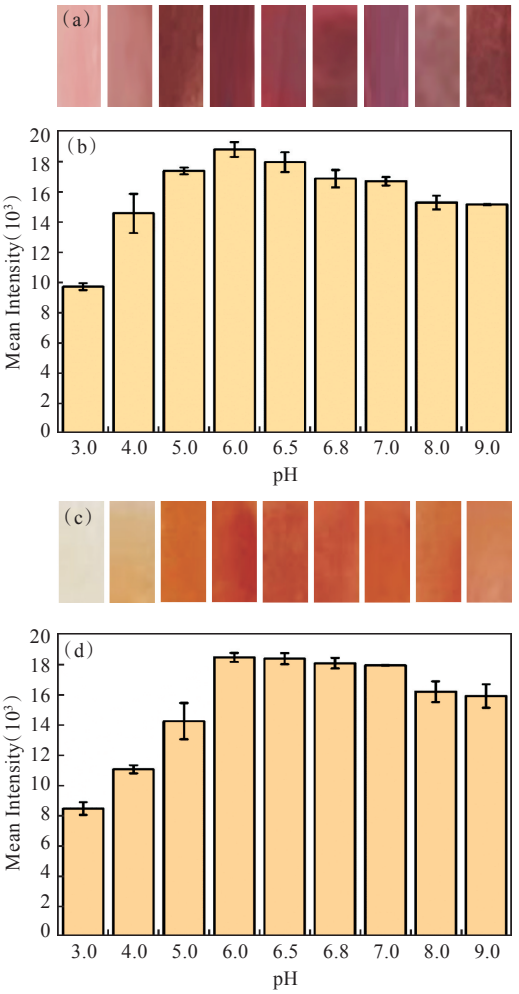


图4 不同溶液体系pH值下检测CT(a)和INTER(c)的照片及其颜色强度分析结果(b,d)

Fig. 4 Photographs of CT (a) and INTER (c) under different solution system pH, and their color intensity analysis results (b, d)

2.2.3 标准溶液的测定 为了验证所开发的用于检测CT和INTER的生物传感器的检测能力，根据前面优化后的实验条件，设计了该实验。如图6(a)和图7(a)所示，在CBS表面滴加不同浓度的CT和INTER，随着滴加的CT和INTER浓度的增加，CBS显示的颜色强度平稳增强。CT的颜色从黄色变深棕再到紫红，INTER的颜色从黄色变橘色到红色。通过Image J采集并分析颜色强度，得到平均颜色强度与检测物浓度之间的线性关系[图6(b,c)，图7(b,c)，CT的最低检测限为0.45 mmol/L，线性范围为0.9~45.0 mmol/L，线性相关性R^2为0.994 35；CBS对INTER更敏感，最低检测限为0.090 0 mmol/L，线性范围为0.900~45.000 mmol/L，线性相关性R^2为0.991 13。为二者半定量目视检测提供了可能性。

2.2.4 响应时间测试 由于比色检测中，检测时间是一个重要的参考因素，在本实验中探究了

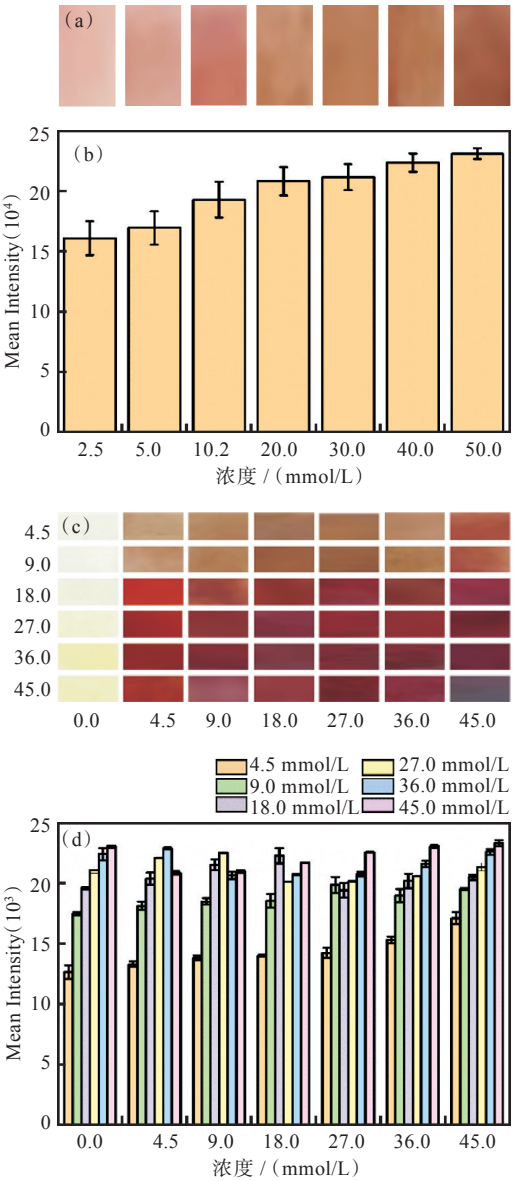


图5　不同浓度的H_2O_2(a)和MBTH(c)检测CT及其颜色强度分析结果(b,d)

Fig. 5　Photographs of H_2O_2 (a) and MBTH (c) concentration optimization experiment, and their color intensity analysis results (b, d)

CBS检测的响应时间。加入CT和INTER后立即用相机进行记录,CBS的颜色信号随时间的逐渐增强,如图8(a,c)所示。在10~20 min时,肉眼可见CBS的颜色基本不再变化趋于稳定。根据Image J颜色分析结果,图8(b,c)可知,30 min时颜色强度达到最强,分析原因应该是溶剂的完全挥发所致。由此说明,本项工作比色检测可在较短时间内完成,为现场的半定量检测提供效率保障。

2.2.5　实际样品测试　为考察CBS能否应用于实际水样,选取自来水作为实际样品。自来水样预处理后,分别用水样配制3种不同浓度的CT(4.5、18.0、45.0 mmol/L),INTER(4.5、18.0、45.0 mmol/L),

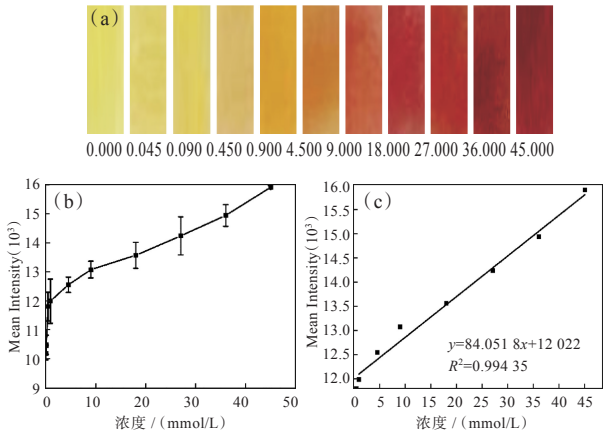


图6　(a)检测不同浓度CT(从右至左:0.000,0.045,0.090,0.450,0.900,4.500,9.000,18.000,27.000,36.000,45.000 mmol/L)的比色传感结果,(b)颜色强度和CT浓度的关系,(c)颜色强度与CT浓度的线性关系

Fig. 6　(a) Photographs of colorimetric sensing result of detecting different concentrations of CT (From right to left: 0.000, 0.045, 0.090, 0.450, 0.900, 4.500, 9.000, 18.000, 27.000, 36.000, 45.000 mmol/L), (b) Graphical representation of color intensity and CT concentration, (c) The linear relationship between color intensity and CT concentration

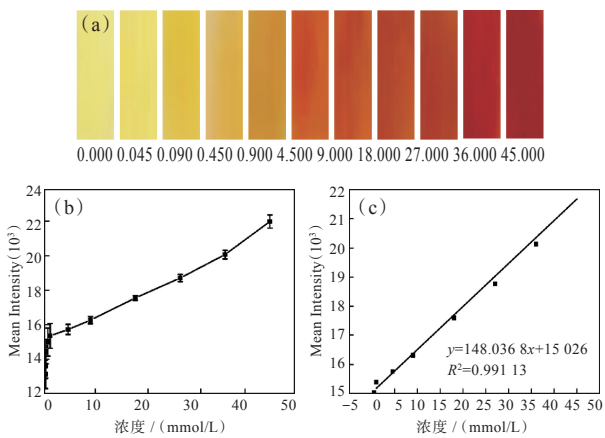


图7　(a)检测不同浓度INTER(从右至左:0.000,0.045,0.090,0.450,0.900,4.500,9.000,18.000,27.000,36.000,45.000 mmol/L)的比色传感结果,(b)颜色强度和CP浓度的关系,(c)颜色强度与INTER浓度的线性关系

Fig. 7　(a) Photographs of colorimetric sensing result of detecting different concentrations of INTER (From right to left: 0.000, 0.045, 0.090, 0.450, 0.900, 4.500, 9.000, 18.000, 27.000, 36.000, 45.000 mmol/L), (b) Graphical representation of color intensity and INTER concentration, (c) The linear relationship between color intensity and INTER concentration

其他检测步骤相同(见图9)。通过颜色的变化可以很容易地观察到快速定性和半定量的可视化检测已经完成。利用Image J对数字图像的颜色强度信息进行处理。

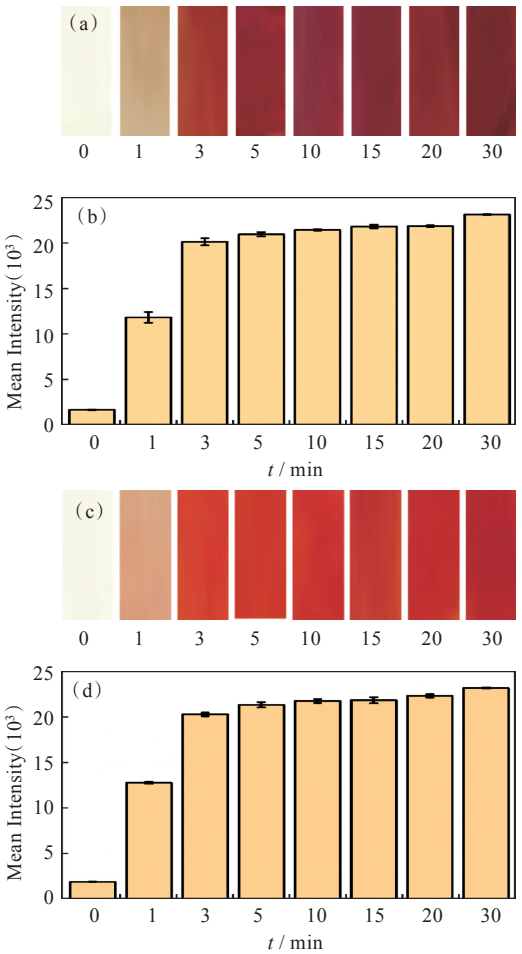


图8 不同检测时间下CBS的照片：CT(a)和INTER(c)的照片及其颜色强度分析结果(b,d)

Fig. 8 Photographs of CBS at different detection times: CT (a) and INTER (c), and their color intensity analysis results (b, d)

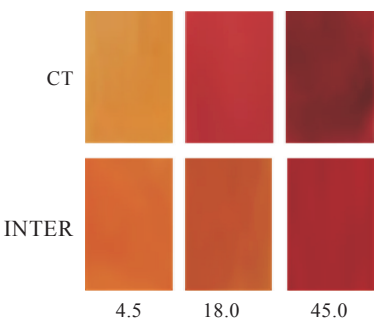


图9 CBS在自来水环境中的应用

Fig. 9 Application of CBS in tap water

水样品中CT的平均质量浓度由高到低分别为4.64、83.05和158.65 ng/g，自来水样品中CT的平均浓度由高到低分别为4.54、18.32、43.98 mmol/L；INTER的平均浓度由高到低分别为4.67、19.29、44.82 mmol/L。以此数据代入标准比色线性方程计算回收率(表1)。分析数据表明，平均回收率在90%以上。因此，本实验所制备的CBS可以定量检测CT和INTER，并初步应用于户外研究。且本工作制备的纤维素试纸对CT和INTER具有较宽的检测范围，颜色由无色到颜色稳定需要30 min。这可能是由于CBS在4 ℃下取出储存条件时需要孵育以恢复酶的活性。

表1 CBS检测实际样品中CT和INTER的分析结果

Table 1 Analytical results of the detection of CT and INTER in actual samples by using the CBS

样品	滴入浓度 /（mmol/L）	检测浓度 /（mmol/L）	回收率 / %
邻苯二酚	4.5	4.54	100.89
	18.0	18.32	101.78
	45.0	43.98	97.73
间苯二酚	4.5	4.67	103.78
	18.0	19.29	95.91
	45.0	44.82	92.84

2.2.6 储存稳定性实验 在本研究中，需考察CBS的稳定性，因为酶活性对于检测性能至关重要。将样品浸泡在4 ℃的PBS缓冲溶液(pH=6)中，图10为不同天数CBS的颜色强度变化。在相同的检测条件下，CBS响应显色体系的显色强度随着时间的延长略有下降，对于INTER的检测影

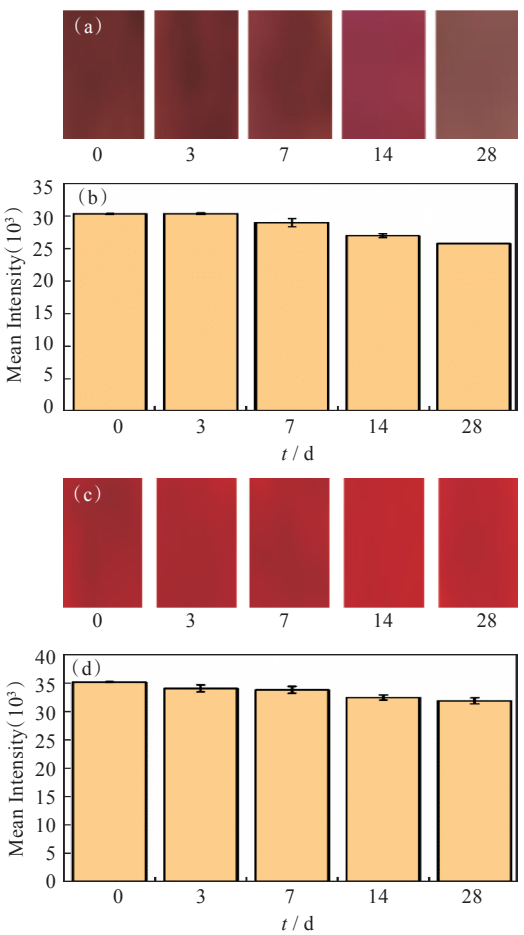


图10 CBS保质期实验(4 ℃保存)

Fig. 10 Shelf-life test of CBS (stored at 4 ℃)

响较小，但仍可目视检测到分析物以进行定性和半定量测定。主要原因可能是辣根过氧化物酶的储存条件受限；其活性易受周围环境的影响。结果表明，采用合适的储存方法，本研究制备的CBS可以储存28 d以上甚至更长时间。

3　结　论

以纤维素膜为载体，采用高碘酸钠氧化法成功将纤维素结构C2、C3位的邻羟基氧化为醛基，得到氧化纤维素膜。通过席夫碱反应将辣根过氧化物酶成功固定在羧基化纤维素膜表面。通过扫描电镜展现了纯纤维素膜、氧化纤维素膜、载酶纤维素膜的表面形貌与特征。能谱扫描仪、红外光谱等表征分析了3种膜的表面元素构成和官能团类型。设计了一系列应用实验，包括实验条件的优化、有机磷农药标准溶液检测、检测时间的探究、实际水样中邻苯二酚和间苯二酚的检测实验，系统研究了纤维素膜基比色试纸对环境水样中邻苯二酚和间苯二酚的检测性能。SEM、FT-IR等表征测试结果表明，CM具有三维网状连通多孔结构，氧化改性成功将CM的2、3号位邻羟基氧化为醛基，且酶成功固定在改性CM表面。应用实验表明，设计的CBS对CT和INTER的定性和半定量检测具有高选择性、长保质期和宽检测限，CT的最低检测限为0.45 mmol/L，线性范围为0.9~45.0 mmol/L，线性相关性R^2为0.994 35；CBS对INTER更敏感，最低检测限为0.09 mmol/L，其线性范围为0.9~45.0 mmol/L，线性相关性R^2为0.991 13。为二者半定量目视检测提供了可能性。此外，利用自来水样品实现了CT和INTER的实时比色检测。与滤纸基的对比实验表明，本研究制备的高纯度纤维素膜基试纸条为CT和INTER的及时检测提供了新的检测平台。

参考文献

[1] KIANI A, RAOOF J B, NEMATOLLAHI D, et al. Electrochemical study of catechol in the presence of dibuthylamine and diethylamine in aqueous media: part 1. electrochemical investigation [J]. Electroanalysis, 2005, 17(19): 1755-1760.

[2] ZHANG Y L, XIAO S X, XIE J L, et al. Simultaneous electrochemical determination of catechol and hydroquinone based on graphene-TiO_2 nanocomposite modified glassy carbon electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 204: 102-108.

[3] LAM S M, SIN J C, ABDULLAH A Z, et al. Photocatalytic degradation of resorcinol, an endocrine disrupter, by TiO_2 and ZnO suspensions [J]. Environmental Technology, 2013, 34(9): 1097-1106.

[4] JUNG C T, WICKETT R R, DESAI P B, et al. In vitro and in vivo percutaneous absorption of catechol [J]. Food and Chemical Toxicology, 2003, 41(6): 885-895.

[5] WANG H L, HU Q Q, MENG Y, et al. Efficient detection of hazardous catechol and hydroquinone with MOF-rGO modified carbon paste electrode [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 353: 151-157.

[6] YUAN X L, YUAN D S, ZENG F L, et al. Preparation of graphitic mesoporous carbon for the simultaneous detection of hydroquinone and catechol [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 129: 367-374.

[7] GAUTAM V, SINGH K P, YADAV V L. Multi-component template effects-preparation of highly porous polyaniline nanorods using crude lemon juice and its application for selective detection of catechol [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(2): 2256-2268.

[8] YE Q H, YAN F Y, KONG D P, et al. Constructing a fluorescent probe for specific detection of catechol based on 4-carboxyphenylboronic acid-functionalized carbon dots [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 250: 712-720.

[9] LI Z M, XI Y C, ZHAO A Q, et al. Cobalt-imidazole metal-organic framework loaded with luminol for paper-based chemiluminescence detection of catechol with use of a smartphone [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2021, 413(13): 3541-3550.

[10] RAHEMI V, TRASHIN S, HAFIDEDDINE Z, et al. Enzymatic sensor for phenols based on titanium dioxide generating surface confined ROS after treatment with H_2O_2 [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 283: 343-348.

[11] LIU L, ANWAR S, DING H Z, et al. Electrochemical sensor based on F, N-doped carbon dots decorated laccase for detection of catechol [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 840: 84-92.

[12] CAMARGO J R, BACCARIN M, RAYMUNDO-PEREIRA P A, et al. Electrochemical biosensor made with tyrosinase immobilized in a matrix of nanodiamonds and potato starch for detecting phenolic compounds [J]. Analytica Chimica Acta, 2018, 1034: 137-143.

[13] ARCIULI M, PALAZZO G, GALLONE A, et al. Bioactive paper platform for colorimetric phenols detection [J]. Sensors and Actuators B: Chemical,

2013，186：557-562.

[14] ALKASIR R S J，ORNATSKA M，ANDREESCU S. Colorimetric paper bioassay for the detection of phenolic compounds [J]. Analytical Chemistry，2012，84(22)：9729-9737.

[15] CAO R，GUAN L Y，LI M S，et al. A zero-step functionalization on paper-based biosensing platform for covalent biomolecule immobilization [J]. Sensing and Bio-Sensing Research，2015，6：13-18.

[16] KAVRUK M，ÖZALP V C，ÖKTEM H A. Portable bioactive paper-based sensor for quantification of pesticides [J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry，2013，2013(1)：932946.

[17] ROY D，SEMSARILAR M，GUTHRIE J T，et al. Cellulose modification by polymer grafting：a review [J]. Chemical Society Reviews，2009，38(7)：2046-2064.

[18] ZHANG H，LUAN Q，LI Y，et al. Fabrication of highly porous，functional cellulose-based microspheres for potential enzyme carriers [J]. International Journal of Biological Macromolecules，2022，199：61-68.

[19] TU H，ZHU M X，DUAN B，et al. Recent progress in high-strength and robust regenerated cellulose materials [J]. Advanced Materials，2021，33(28)：2000682.

[20] HUANG J，TAO C G，AN Q，et al. 3D-ordered macroporous poly (ionic liquid) films as multifunctional materials [J]. Chemical Communications，2010，46(6)：967-969.

[21] LUO X G，ZHANG H，CAO Z N，et al. A simple route to develop transparent doxorubicin-loaded nanodiamonds/cellulose nanocomposite membranes as potential wound dressings [J]. Carbohydrate Polymers，2016，143：231-238.

[22] LARSSON P A，GIMÅKER M，WÅGBERG L. The influence of periodate oxidation on the moisture sorptivity and dimensional stability of paper [J]. Cellulose，2008，15(6)：837-847.

[23] DABHADE A，JAYARAMAN S，PARAMASIVAN B. Colorimetric paper bioassay by horseradish peroxidase for the detection of catechol and resorcinol in aqueous samples [J]. Preparative Biochemistry & Biotechnology，2020，50(8)：849-856.

[24] LUO X G，XIA J，JIANG X Y，et al. Cellulose-based strips designed based on a sensitive enzyme colorimetric assay for the low concentration of glucose detection [J]. Analytical Chemistry，2019，91(24)：15461-15468.

[25] CHENG Y M，LU J T，LIU S L，et al. The preparation，characterization and evaluation of regenerated cellulose/collagen composite hydrogel films [J]. Carbohydrate Polymers，2014，107：57-64.

[26] LUO X G，LEI X J，CAI N，et al. Removal of heavy metal ions from water by magnetic cellulose-based beads with embedded chemically modified magnetite nanoparticles and activated carbon [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering，2016，4(7)：3960-3969.

[27] VALDERRAMA B，AYALA M，VAZQUEZ-DUHALT R. Suicide inactivation of peroxidases and the challenge of engineering more robust enzymes [J]. Chemistry & Biology，2002，9(5)：555-565.

本文编辑：张 瑞