文章编号:1000-5854(2026)05-0462-10

基于 ZIF-8 负载荧光核酸适配体的黄曲霉毒素 B_1 高灵敏度检测方法

曹　淼[1]，　李　泽[2]，　张志昆[2]

(1.河北省市场监督管理局专业技术能力提升中心,河北 石家庄　050000;
2.河北科技大学 化学与制药工程学院,河北 石家庄　050018)

摘　要:黄曲霉毒素 B_1(aflatoxin B_1,AFB_1)是一类毒性极强的霉菌毒素,实现食品中 AFB_1 的灵敏、准确检测具有重要意义.基于 5-羧基四甲基罗丹明(TAMRA)标记的核酸适配体与金属有机框架 ZIF-8 构建了一种新型荧光适配体传感器,用于食品中 AFB_1 的快速检测.在无 AFB_1 时,核酸适配体通过静电或 π-π 堆积作用固定于 ZIF-8 表面,导致荧光淬灭;当存在 AFB_1 时,核酸适配体与 AFB_1 结合,并转变为内环结构,从 ZIF-8 表面脱离,荧光信号得以恢复.该传感器检出限低至 1 nmol/L,对食品中常见干扰物质表现出良好的选择性.将该方法应用于玉米、黄豆、葵花籽实际样品中 AFB_1 的检测,验证了其可靠性和实用性,为食品中 AFB_1 的快速筛查提供了一种简便高效的技术手段.

关键词:黄曲霉毒素 B_1;ZIF-8;核酸适配体;荧光传感器

中图分类号:O 657.3　　**文献标志码**:A　　**DOI**:10.13763/j.cnki.jhebnu.nse.202603015

A highly sensitive detection method for aflatoxin B_1 based on ZIF-8 loaded fluorescent DNA aptamer

Cao Miao[1]，　Li Ze[2]，　Zhang Zhikun[2]

(1.Professional Technical Competency Enhancement Center,Hebei Administration for Market Regulation,Shijiazhuang Hebei　050000,China;
2.School of Chemical and Pharmaceutical Engineering,Hebei University of Science and Technology,Shijiazhuang Hebei　050018,China)

Abstract:Aflatoxin B_1 (AFB_1) is a class of extremely toxic fungal toxin,and it is of great significance to realize the sensitive and accurate detection of AFB_1 in food.A novel fluorescent aptamer sensor for rapid detection of AFB_1 in food was developed based on 5-carboxy tetramethylrhodamine(TAMRA) labeled aptamer and metal organic framework ZIF-8.In the absence of AFB_1,the aptamer is immobilized on the surface of ZIF-8 through electrostatic or π-π stacking,resulting in fluorescence quenching.When AFB_1 is present,the adapter binds to AFB_1 and transforms into an inner ring structure,detaching from the surface of ZIF-8 and restoring the fluorescence signal.The detection limit of this sensor is as low as 1 nmol/L,with the good selectivity for common interfering substances in food.The method is applied to the detection of AFB_1 in actual samples of corn,soybeans and sunflower seeds,showing its reliability and practicality,which provides a simple and efficient technical means for rapid screening of AFB_1 in food.

Key words:aflatoxin B_1;ZIF-8;aptamer;fluorescent sensor

收稿日期:2026-03-12;**修回日期**:2026-06-04

基金项目:河北省自然科学基金(21372411D)

作者简介:曹　淼(1986-),女,河北石家庄人,高级工程师,硕士,研究方向为分析化学.

通信作者:张志昆(1985-),男,讲师,硕士生导师,研究方向为分析化学.E-mail:zhikun.zhang@qq.com

黄曲霉毒素 B_1(aflatoxin B_1,AFB_1)是由曲霉菌和寄生曲霉菌产生的次级代谢产物,是最具毒性的霉菌毒素之一.AFB_1 污染食品后对人类和动物健康构成严重威胁[1-4].该毒素可诱发严重肝脏损伤,已被国际癌症研究机构列为 1 类人类致癌物.部分花生油样品中 AFB_1 含量高达 60 μg/kg,超出中国国家标准(20 μg/kg),表明市售花生油中存在 AFB_1 含量超标问题[3].目前,AFB_1 的检测方法主要包括液相色谱-质谱联用法[4]、气相色谱-串联质谱法[5]和高效液相色谱法[6]等.Fan 等[7]进一步改进了超高性能液相色谱-离子流动四极杆飞行时间质谱仪,用于水果样品中黄曲霉毒素的测定.这类方法虽准确度与精密度优异,但普遍存在仪器昂贵、样品前处理繁琐、难以实现现场快速检测等局限.因此,需要开发操作简便、灵敏度高的 AFB_1 检测技术,以实现复杂食品基质中的黄曲霉毒素污染的高效识别,从而保障公众健康与食品安全.

近年来,核酸适配体逐步发展为一类优良的生物识别元件,其相较于抗体、酶等蛋白质分子具有优异的稳定性[8]和对靶标分子的高亲和力[9-10].但天然线性适配体易受核酸酶降解,Kuai 等[11]证实环状二价适配体可显著提升抗酶解能力与结合亲和力,为复杂基质传感体系的构建提供了优化方向.同时,拆分型适配体可通过靶标诱导空间互补实现荧光激活,有效降低检测背景信号[12],进一步丰富了适配体传感器的构建策略.因此,基于适配体的生物传感器具有较强的实用性.目前已经开发出多种用于检测 AFB_1 的适配体传感器,如荧光[9]、比色[10]和电化学[13]等方法.

金属有机框架(metal-organic frameworks,MOFs)因其结构可调、比表面积大、可设计性强等优点,在吸附、分离、气体储存、催化和传感等领域展现出巨大的应用潜力[14-15].当 MOFs 被制备为纳米尺度颗粒时,往往具有较大的比表面积和表面张力,兼具纳米效应与多孔特性[16].其中,沸石咪唑骨架(zeolitic imidazolate framework,ZIF)作为 MOFs 的重要分支,是一类可便捷制备为纳米尺度的新型多孔材料,由过渡金属离子(Zn^{2+}等)与咪唑或其衍生物连接而成.其中,ZIF-8 由 2-甲基咪唑和 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 合成,具有良好的结构柔韧性、较高的化学和热稳定性.目前,ZIF-8 已被广泛应用于催化磁分离[17]、磁共振[18]、药物递送[19]和成像[20]等领域,但关于其作为荧光探针吸附淬灭载体的研究仍较少.在中性 pH 条件下,ZIF-8 中咪唑基团质子化后与 Zn^{2+} 配位,使材料表面带正电荷;核酸适配体为聚阴离子,可通过静电吸附作用与 ZIF-8 结合.同时,核酸适配体中芳香碱基可与 ZIF-8 中咪唑五元环发生 π-π 堆叠相互作用,从而有效淬灭所吸附的荧光基团.采用核酸适配体对 MOFs 进行功能化处理,可实现精准识别,从而增强 MOF-生物分子复合材料的生物活性、相容性及分子识别能力[21].

鉴于此,本文中,笔者利用 ZIF-8 的荧光淬灭效应,构建了一种新型荧光适配体传感器用于 AFB_1 检测.该传感器中,5-羧基四甲基罗丹明(TAMRA)标记的 AFB_1 特异性核酸适配体通过静电吸附作用固定于 ZIF-8 表面,同时 DNA 芳香碱基与 ZIF-8 咪唑五元环之间可能发生 π-π 堆叠相互作用,2 种作用力共同实现了对核酸适配体荧光的有效淬灭[22].体系中存在 AFB_1 时,其诱导核酸适配体转变为内环结构[23],从而使适配体从 ZIF-8 表面释放,荧光信号恢复.通过 ZIF-8、核酸适配体、AFB_1 样品的混合,即可实现对 AFB_1 的快速、灵敏检测,该方法检出限可达 1 nmol/L.该传感器对食品中其他干扰物质具有高度选择性,并在玉米、黄豆、葵花籽实际样品中进行了加标回收验证,其分析性能优于多种已报道的基于适配体的检测方法.该方法简化了操作流程,降低了成本,为食品中 AFB_1 的现场实时监测提供了具有应用潜力的技术工具.

1 实验部分

1.1 试剂与材料

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 购自天津市永大化学试剂有限公司,三羟甲基氨基甲烷缓冲盐水(Tris 缓冲液)、AFB_1、2-甲基咪唑、草甘膦(GLY)、1-萘乙酸钠(NA)、N6-异戊烯基腺嘌呤(iP)、毒死蜱(CPF)、缩节胺(DPC)、阿托拉津(ATR)、乙烯利(ETH)购自上海麦克林生化科技股份有限公司,玉米、黄豆、葵花籽样品购自当地农贸市场(中国河北),AFB_1 特异性核酸适配体由生工生物工程(上海)股份有限公司合成.

荧光标记核酸适配体序列(5′→3′):TAMRA-GTT GGG CAC GTG TTG TCT CTC TGT GTC TCG TGC CCT TCG CTA GGC CCA CA.

1.2 仪 器

采用 F97Pro 荧光分光光度计(上海棱光技术有限公司)记录荧光发射光谱,利用 Zetasizer Nano S90 型

高灵敏度纳米粒度分析仪(英国马尔文帕纳科公司)测定样品的 Zeta 电位与粒径分布.

1.3 ZIF-8 的制备

采用常温液相沉淀法制备 ZIF-8.分别称取 0.59 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 与 1.30 g 2-甲基咪唑,将 2 种固体各自溶于 20 mL 甲醇中.将 2 种溶液与 10 mL 甲醇混合,于室温下搅拌反应 1 h.反应结束后,将所得固液混合物置于离心机中,以5 000 r/min 转速离心 10 min,收集粉末产物.利用甲醇对固体物质进行洗涤,重复离心、洗涤 3 次后,将洗涤后的固体产物置于 80 ℃烘箱中干燥,得到 ZIF-8 样品.

1.4 ZIF-8/核酸适配体的制备

利用荧光标记的核酸适配体修饰 ZIF-8 表面.取 95.5 μL 超纯水和 20 μL 10 倍的 Tris 缓冲液(10× Tris)加入到 200 μL 离心管中,再加入 80 μL 1 000 μg/mL 的 ZIF-8 溶液,振荡 10 s 混匀后,继续加入4.5 μL 10 μmol/L 的核酸适配体溶液.将混合体系置于 40 ℃、转速 250 r/min 条件下振荡孵育 30 min,得到 ZIF-8/核酸适配体样品,于 4 ℃下储存、备用.

1.5 ZIF-8 浓度优化

将 10 mg ZIF-8 样品超声处理 30 min 后,分散于 10 mL 超纯水中,得到 1 000 μg/mL 的 ZIF-8 悬浮液.再将 175.5 μL 30～500 μg/mL 的 ZIF-8 标准溶液、4.5 μL 10 μmol/L 的核酸适配体溶液和 20 μL 10× Tris 缓冲液加入到 200 μL 离心管中.将体系置于 40 ℃、转速 250 r/min 条件下振荡孵育 30 min 后,测定样品的荧光强度,设置激发波长为 650 nm,同时在室温下收集 660～710 nm 的荧光发射光谱,每组实验平行测定 3 次.

1.6 传感平台灵敏度测试

将 4.5 μL 10 μmol/L 的核酸适配体溶液、80 μL 1 000 μg/mL 的 ZIF-8 悬浮液、20 μL 10×Tris 缓冲液和 95.5 μL 1～400 nmol/L 的 AFB_1 标准溶液混合于 200 μL 离心管中.将体系置于 40 ℃、转速 250 r/min 条件下孵育 60 min 后,测定其荧光强度,操作同 1.5.

1.7 传感平台特异性测试

以 GLY、SNA、NA、CPF、DPC、ATR、ETH 和无机盐离子(K^+、Ca^{2+}、Na^+、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Cl^-、Br^-)为对照,研究了该传感体系对 AFB_1 识别的特异性.将 4.5 μL 10 μmol/L 的核酸适配体溶液、80 μL 1 000 μg/mL 的 ZIF-8 悬浮液、80 μL 0.15 μg/mL 的 AFB_1 溶液或干扰物质(GLY、NA、iP、CPF、DPC、ATR、ETH)、15.5 μL 超纯水和 20 μL 10×Tris 缓冲液加入到 200 μL 离心管中.将体系置于 40 ℃、转速 250 r/min 条件下孵育 60 min 后,测定其荧光强度,操作同 1.5.

1.8 实际样品中 AFB_1 的测定

将 1 g 精细粉碎的玉米粉、黄豆粉、葵花籽粉置于 4 mL 超纯水中浸泡,30 ℃、转速8 000 r/min 条件下离心 10 min,取 1.5 mL 上清液,经 0.45 μm 一次性注射过滤器过滤.为降低基质干扰,用 10×Tris 缓冲液将滤液稀释至 3 mL.向稀释后的样品提取液中加入不同浓度 AFB_1 标准溶液进行加标处理,利用本研究构建的传感方法进行检测,每个样品平行测定 3 次.

2 结果与讨论

2.1 ZIF-8/核酸适配体传感器检测原理

本研究构建了一种基于 ZIF-8/核酸适配体的检测平台,如图 1 所示.在中性条件下,ZIF-8 表面带正电荷,而核酸适配体作为聚阴离子带负电荷,2 者通过静电吸附作用相结合.同时,核酸适配体中的芳香碱基可与 ZIF-8 中的咪唑五元环产生 π-π 堆叠相互作用.在上述 2 种作用力的协同驱动下,核酸适配体被固定于 ZIF-8 表面,进而导致其发生荧光淬灭.当体系中存在 AFB_1 时,AFB_1 能够与核酸适配体发生特异性结合,使核酸适配体转变为内环结构,并从 ZIF-8 表面脱离,阻碍了荧光基团与 ZIF-8 之间的静电吸附与 π-π 堆叠作用,荧光信号得以恢复.因此,通过检测核酸适配体荧光强度变化,即可实现对 AFB_1 含量的定量分析.

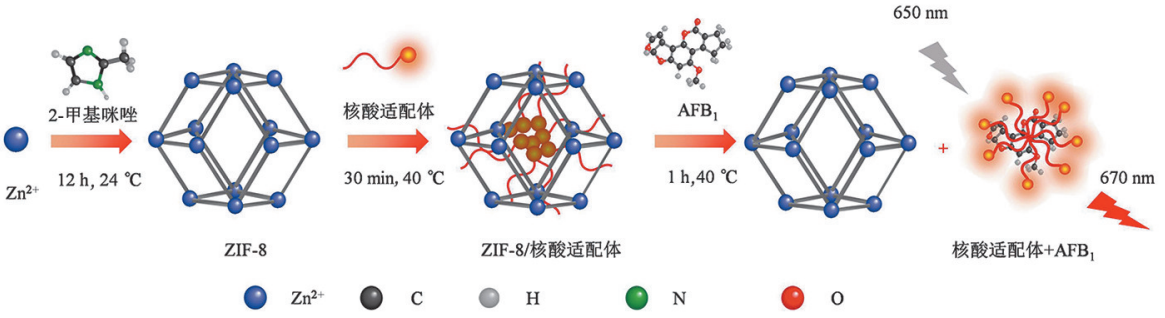


图 1　ZIF-8/核酸适配体的制备及其用于 AFB_1 荧光检测的示意图

Fig.1　Schematic illustration of the preparation of ZIF-8/aptamer and its application in fluorescence detection of AFB_1

为了验证所构建的传感平台对 AFB_1 的检测可行性，开展了 AFB_1 存在与否的对照实验，结果如图 2 所示.可以看到，当向核酸适配体溶液中加入 AFB_1 溶液时，体系荧光强度稍有降低；而向核酸适配体溶液中加入 ZIF-8 溶液时，体系荧光强度显著降低；ZIF-8/核酸适配体与 AFB_1 孵育后，体系荧光强度得到一定恢复.这可能归因于 AFB_1 与核酸适配体结合，从而削弱了核酸适配体与 ZIF-8 之间的静电引力与 π-π 堆叠作用，使核酸适配体从 ZIF-8 表面脱离.综上所述，该传感平台可通过监测荧光信号的变化实现对 AFB_1 的定量分析.

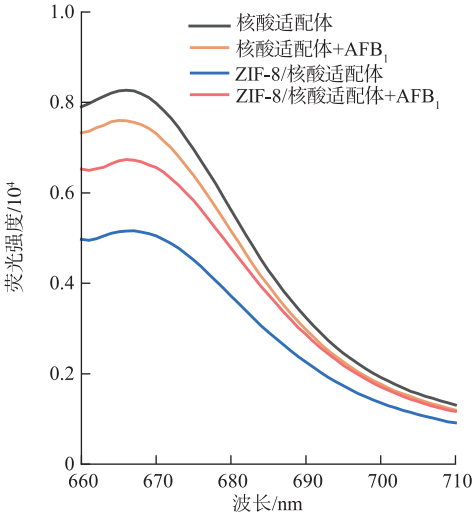


图 2　ZIF-8/核酸适配体在有无 AFB_1 条件下的荧光光谱

Fig.2　Fluorescence spectra of ZIF-8/aptamer in the absence or presence of AFB_1

2.2　ZIF-8/核酸适配体中的 ZIF-8 最佳浓度

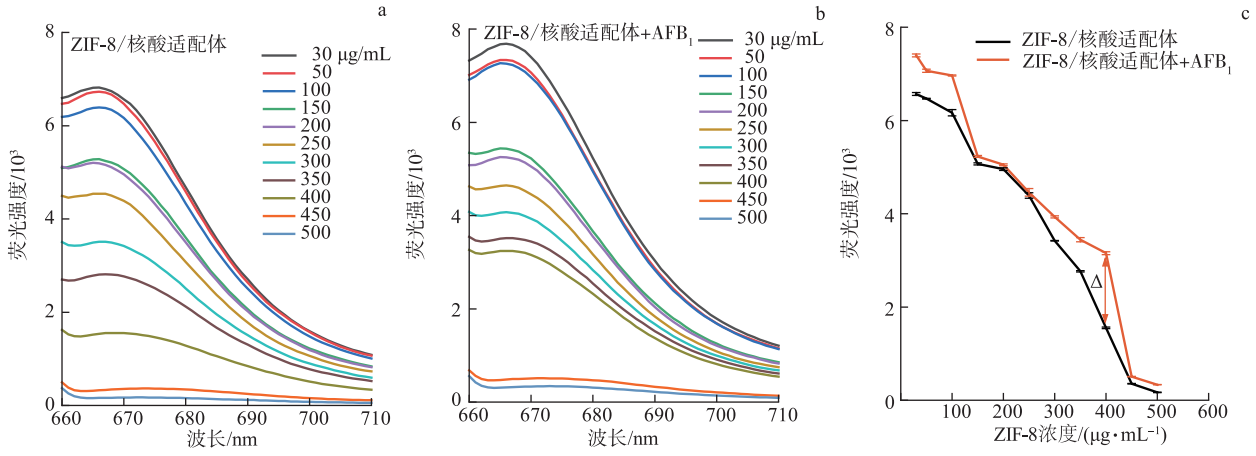
ZIF-8 作为荧光淬灭材料，其浓度对实验测定结果至关重要.为了构建灵敏度更高的 AFB_1 检测平台，固定核酸适配体浓度，考察了 ZIF-8 浓度(30～500 μg/mL)对 ZIF-8/核酸适配体荧光强度的影响.结果显示：ZIF-8/核酸适配体的荧光强度随 ZIF-8 浓度的增加而降低(图 3a)；在相同 ZIF-8 浓度下分别加入一定体积 200 nmol/L 的 AFB_1 溶液后，体系荧光强度有所恢复，同样荧光强度随着 ZIF-8 浓度的增加而降低(图 3b).当 ZIF-8 浓度过低(30 μg/mL)时，其可能无法与核酸适配体有效结合，荧光淬灭效果较差；而当 ZIF-8 浓度过高时(450、500 μg/mL)时，其与核酸适配体结合太过紧密，导致 AFB_1 无法使核酸适配体从 ZIF-8 表面脱离，荧光强度无法恢复.由图 3c 可知，当 ZIF-8 浓度为 400 μg/mL 时，荧光淬灭与恢复的信号差值最大，表明该条件下传感体系信号对比度最优，可实现更高信噪比，有利于 AFB_1 的高灵敏检测.因此，选择 400 μg/mL 作为 ZIF-8 的最佳工作浓度.

2.3　实验条件优化

为了在传感平台上实现更准确的 AFB_1 定量分析，对若干实验条件进行了优化.

2.3.1　Tris 缓冲液浓度优化

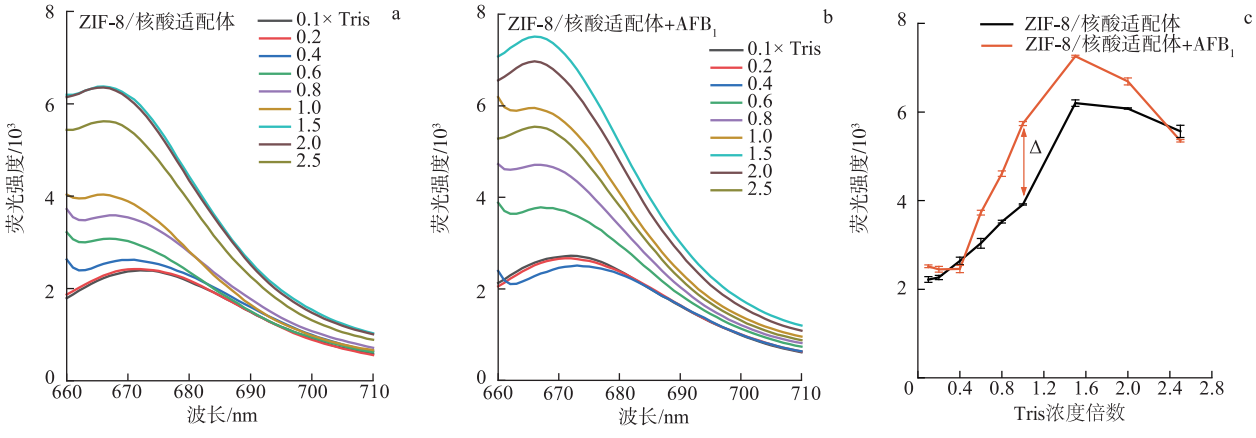
探究了 Tris 缓冲液浓度对体系荧光强度的影响，结果如图 4 所示.可以看到，ZIF-8/核酸适配体的荧光强度随 Tris 缓冲液浓度的增加呈先上升后下降趋势(图 4a).在浓度高于 1.5×Tris 缓冲溶液时，荧光强度下降可能是 Tris 缓冲液浓度升高使体系中离子浓度过高，破坏了核酸适配体的空间结构及活性，导致体系荧光发射能力减弱.当体系中存在 AFB_1 时，大部分体系荧光强度有所恢复(图 4b)，使用 1.0×Tris 缓冲液时，荧光淬灭与恢复的信号差值最大，表明该条件下传感器的响应性能最佳.因此，后续实验选用 1.0×Tris 缓冲液.



a.ZIF-8/核酸适配体的荧光光谱；b.存在 AFB_1 时 ZIF-8/核酸适配体的荧光光谱；c.荧光强度变化曲线.

图 3　不同 ZIF-8 浓度下传感体系的荧光响应特性

Fig.3　Fluorescence response characteristics of the sensing system under different concentrations of ZIF-8



a.ZIF-8/核酸适配体的荧光光谱；b.存在 AFB_1 时 ZIF-8/核酸适配体的荧光光谱；c.荧光强度变化曲线.

图 4　不同 Tris 缓冲液浓度下传感体系的荧光响应特性

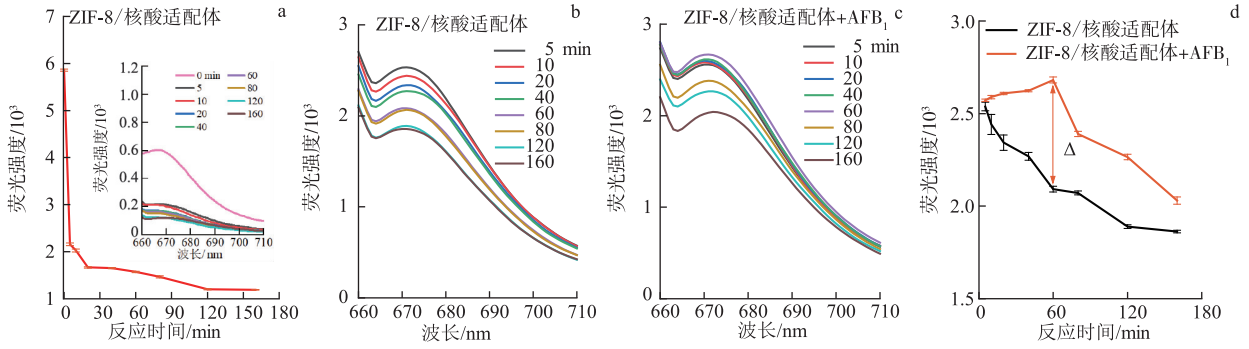
Fig.4　Fluorescence response characteristics of the sensing system under different concentrations of Tris buffer

2.3.2　反应时间优化

由图 5a 可知，ZIF-8 存在条件下，核酸适配体的荧光强度随孵育时间延长而逐渐降低，反应进行至 20 min 后，荧光衰减速率趋于平缓.因此，选择 20 min 作为核酸适配体荧光淬灭的最佳时间.对比 ZIF-8/核酸适配体在有无 AFB_1 时的荧光强度变化可知，ZIF-8/核酸适配体的荧光强度随孵育时间延长而降低(图 5b)；体系中存在 AFB_1 时，荧光强度随孵育时间呈先上升后下降趋势，60 min 时荧光信号达到峰值(图 5c).这可能是由于反应时间过长，已经转变为内环结构的核酸适配体被 ZIF-8 重新吸附，再次引发荧光淬灭.图 5d 显示，60 min 时荧光淬灭与恢复的信号差值最大，因此选择 60 min 作为传感平台检测 AFB_1 的最佳孵育时间.

2.3.3　反应温度优化

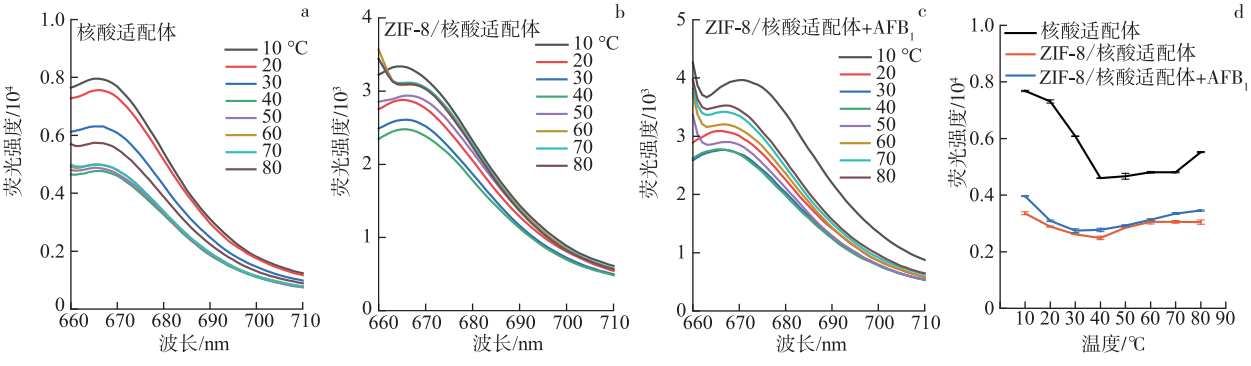
考察了不同温度(10～80 ℃)对体系荧光强度的影响，结果如图 6 所示.由图可知，随着温度升高，核酸适配体(图 6a)、ZIF-8/核酸适配体(图 6b)及加入 AFB_1 后的传感(图 6c)荧光强度均呈先下降后升高的趋势.当温度为 40 ℃时，ZIF-8/核酸适配体体系荧光淬灭程度最大，加入 AFB_1 后荧光恢复的信号差值最大(图 6d).因此，选择 40 ℃作为体系的孵育温度.



a.核酸适配体在 ZIF-8 中孵育不同时间的荧光强度变化曲线(插图为核酸适配体在 ZIF-8 中孵育不同时间的荧光光谱);b.ZIF-8/核酸适配体的荧光光谱;c.存在 AFB_1 时 ZIF-8/核酸适配体的荧光光谱;d.有无 AFB_1 时 ZIF-8/核酸适配体的荧光强度变化曲线.

图 5　核酸适配体在 ZIF-8 中孵育不同时间的荧光响应及 ZIF-8/核酸适配体在不同反应时间下的荧光响应特性

Fig.5　Fluorescence responses of aptamers incubated in ZIF-8 for different durations and fluorescence response characteristics of ZIF-8/aptamer under different reaction times



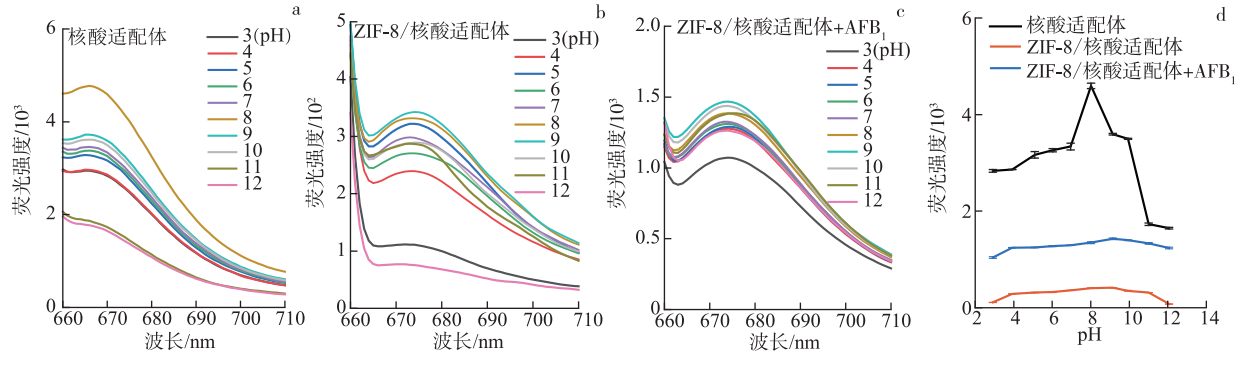
a.核酸适配体的荧光光谱;b.ZIF-8/核酸适配体的荧光光谱;c.存在 AFB_1 时 ZIF-8/核酸适配体的荧光光谱;d.荧光强度变化曲线.

图 6　传感体系在不同反应温度下的荧光响应特性

Fig.6　Fluorescence response characteristics of the sensing system under different reaction temperatures

2.3.4　Tris 缓冲液 pH 值优化

利用不同 pH 的 1.0×Tris 缓冲液构建传感体系,分别测定核酸适配体及 ZIF-8/核酸适配体在有无 AFB_1 时的荧光强度,结果如图 7 所示.随 pH 值逐渐升高,体系荧光淬灭程度与荧光恢复值较稳定,说明该检测平台具有良好的 pH 稳定性.由于核酸适配体在 pH=8 时荧光强度达到最大值,因此选用 pH=8 的 1.0×Tris 缓冲液.



a.核酸适配体的荧光光谱;b.ZIF-8/核酸适配体的荧光光谱;c.存在 AFB_1 时 ZIF-8/核酸适配体的荧光光谱;d.荧光强度变化曲线.

图 7　传感体系在不同 pH 条件下的荧光响应特性

Fig.7　Fluorescence response characteristics of the sensing system under different pH conditions

2.4 AFB_1 的定量检测

在最优实验条件下，评估了该传感方法对 AFB_1 的检测灵敏度.图 8a 显示，在 ZIF-8 淬灭核酸适配体荧光后，向体系中加入不同浓度(0～400 nmol/L)的 AFB_1，体系荧光强度随 AFB_1 浓度增加而逐渐增强.表明随着 AFB_1 加入量的增加，更多的核酸适配体转变为内环结构，并从 ZIF-8 表面脱离，使荧光信号得以恢复.进一步对荧光强度与 AFB_1 浓度进行非线性拟合，结果如图 8b 所示.可以看到，2 者之间符合 Logistic 模型，拟合方程 $I=2\ 980.06-2\ 735.44/(1+(C/83.37)^{2.69})$，其中 I 为荧光强度，C 为 AFB_1 浓度(nmol/L)，相关系数 $R^2=0.993$.表明所建立的方法在 0～400 nmol/L 内表现出良好的响应关系，且对 AFB_1 具备优异的检测能力，检出限低至 1 nmol/L.

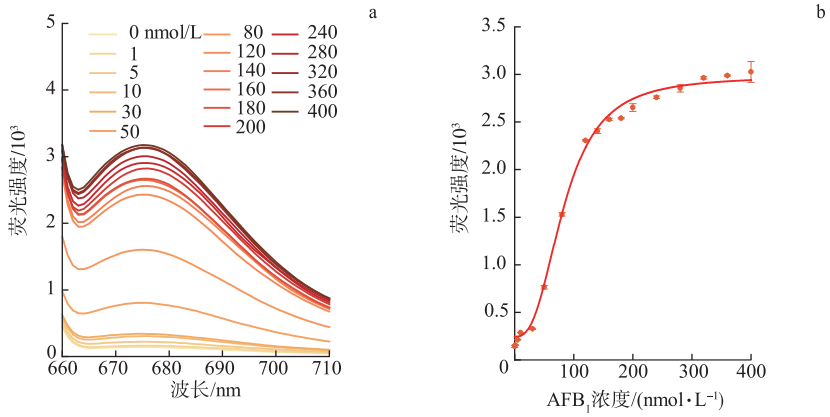


图 8　ZIF-8/核酸适配体在不同 AFB_1 浓度下的荧光光谱(a)和非线性拟合曲线(b)

Fig.8　Fluorescence spectra(a) and nonlinear fitting curve(b) of ZIF-8/aptamer under different concentrations of AFB_1

2.5 AFB_1 的选择性检测

为了验证该传感平台对 AFB_1 检测的特异性，开展了抗干扰实验，结果如图 9 所示.在与 0.06 μg/mL AFB_1 相同的实验条件下，分别加入同等浓度(0.06 μg/mL)的干扰物质(GLY、NA、iP、CPF、DPC、ATR、ETH、K^+、Ca^{2+}、Na^+、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Cl^- 和 Br^-).可以看到，体系在 AFB_1 作用下能够有效恢复荧光信号，其余干扰物质则无法触发荧光响应，AFB_1 的荧光信号可与各类干扰物质实现明显区分.该现象源于核酸适配体与 AFB_1 之间的特异性相互作用，证实了该传感体系具备优异的特异性识别能力与抗干扰能力.

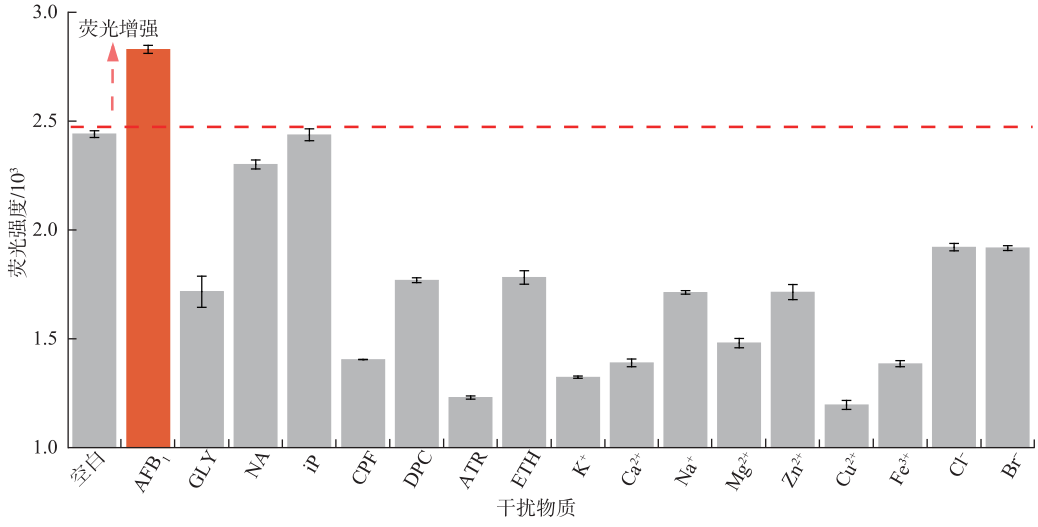


图 9　ZIF-8/核酸适配体在不同干扰物质存在下的荧光强度

Fig.9　Fluorescence intensity of ZIF-8/aptamer in the presence of different interferents

2.6 实际样品中 AFB_1 的检测

为了验证 AFB_1 检测传感平台的实用性与可靠性，采用标准加入法对玉米、大豆、葵花籽样品进行加标回收实验，结果见表 1.样品经前处理后，使用所建立方法测定样品中 AFB_1 含量.3 种样品的加标回收率为 98.03%～107.77%，相对标准偏差(relative standard deviation，RSD)为 0.72%～2.54%，说明该方法具有良好的可靠性，可应用于食品样品中 AFB_1 的实际检测.

表 1 ZIF-8/核酸适配体对实际样品中 AFB_1 的检测结果

Tab.1 Detection results of AFB_1 in real samples using ZIF-8/aptamer $n=3$

实际样品	添加量/(nmol·L^{-1})	检测值/(nmol·L^{-1})	回收率/%	相对标准偏差/%
玉米	10	9.803 12	98.03	1.29
	20	20.954 04	104.77	2.54
大豆	10	10.570 26	105.70	0.78
	20	19.940 78	99.70	0.88
葵花籽	10	10.709 45	107.09	0.72
	20	20.054 17	100.27	1.32

2.7 AFB_1 检测机制

2.7.1 Zeta 电位

由图 10 可知，核酸适配体的 Zeta 电位为负值，表明其分子表面带负电荷；AFB_1 的 Zeta 电位略低于核酸适配体，说明其在溶液中带有更多负电荷，该电荷差异与 AFB_1 分子结构及表面性质有关.作为典型的 MOFs 材料，ZIF-8 的 Zeta 电位呈正值，说明其表面带正电荷，有利于在中性 pH 条件下保持良好的分散稳定性.核酸适配体与 ZIF-8 结合后，Zeta 电位显著降低，表明 2 者的结合可能导致了电荷中和或转移，从而降低了整体的表面电荷.向该体系中加入 AFB_1 后，Zeta 电位略有降低，表明 AFB_1 与 ZIF-8/核酸适配体发生特异性结合，改变了复合物的表面电荷性质.

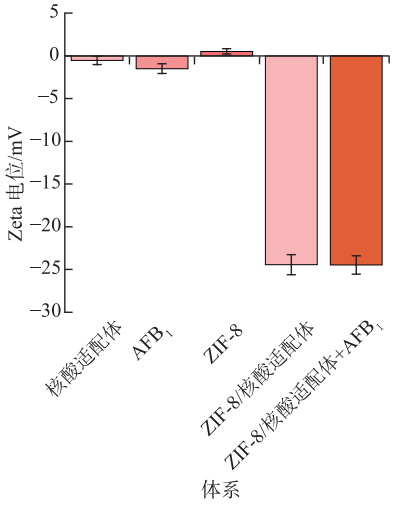


图 10 核酸适配体、AFB_1、ZIF-8 及有无 AFB_1 时 ZIF-8/核酸适配体的 Zeta 电位

Fig.10 Zeta potential of aptamer，AFB_1，ZIF-8，ZIF-8/aptamer in the absence or presence of AFB_1

2.7.2 粒径分析

图 11a、b 分别为 ZIF-8 和 ZIF-8/核酸适配体的粒径分布图.结果显示，粒径变化与分子间相互作用密切相关.ZIF-8 的粒径主要集中在 350 nm 附近，而与核酸适配体结合后，导致粒径分布向更大尺寸偏移.这归因于核酸适配体与 ZIF-8 结合后，复合物粒径增大，进一步证实了核酸适配体成功负载于 ZIF-8 表面.

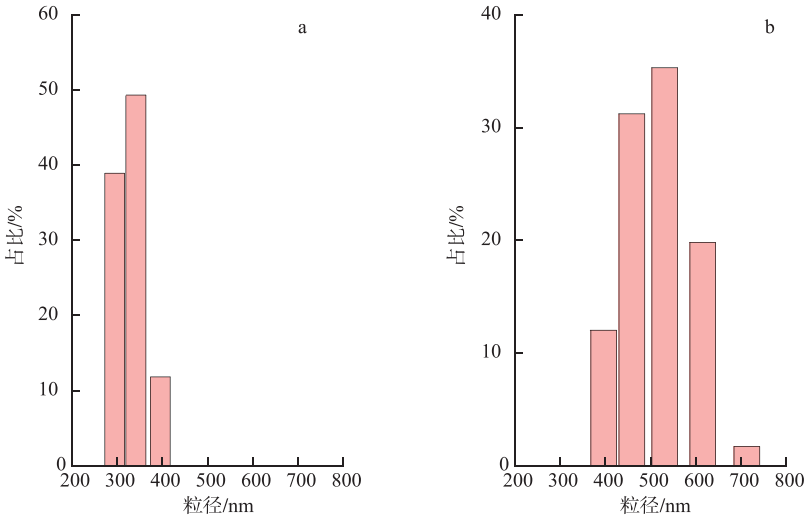


图 11　ZIF-8(a)和 ZIF-8/核酸适配体(b)的粒径分布图

Fig.11　Particle size distribution diagrams of ZIF-8(a) and ZIF-8/aptamer(b)

3　结　论

本研究基于核酸适配体与 ZIF-8 构建了一种用于检测 AFB_1 的荧光适配体传感器.该传感器的检测机制如下:ZIF-8 能有效淬灭核酸适配体的荧光信号,当 ZIF-8/核酸适配体中加入 AFB_1 后,AFB_1 与核酸适配体特异性结合,诱导核酸适配体转变成内环结构,并从 ZIF-8 表面脱离,荧光信号得以恢复.该传感平台对 AFB_1 的检出限低至 1 nmol/L,且对其他常见干扰物质表现出良好的选择性.同时,将该方法应用于玉米、黄豆、葵花籽实际食品样品的加标回收实验,验证了该方法的实用性.综上,该荧光适配体传感器具有操作简便、成本低、灵敏度高和选择性好等优点,为食品中 AFB_1 的快速筛查提供了一种可行的技术手段,同时在食品安全快速检测中展现出良好的应用潜力.

参考文献:

[1] Lai Y T, Kandasamy K, Chen Y C. Magnetic graphene oxide-based affinity surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry for screening of aflatoxin B1 from complex samples[J]. Analytical Chemistry, 2021, 93(19): 7310-7316. DOI: 10.1021/acs.analchem.1c00878.

[2] Ayeni K I, Seki D, Pjevac P, et al. Biomonitoring of dietary mycotoxin exposure and associated impact on the gut microbiome in Nigerian infants[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(5): 2236-2246. DOI: 10.1021/acs.est.3c07786.

[3] Qin M, Cheng L, Li Y, et al. Disease burden contributed by dietary exposure to aflatoxins in a mountainous city in Southwest China[J]. Frontiers in Microbiology, 2023, 14: 1215428. DOI: 10.3389/fmicb.2023.1215428.

[4] Annunziata L, Stramenga A, Visciano P, et al. Simultaneous determination of aflatoxins, T-2 and HT-2 toxins, and fumonisins in cereal-derived products by QuEChERS extraction coupled with LC-MS/MS[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2017, 409(21): 5143-5155. DOI: 10.1007/s00216-017-0462-z.

[5] Rodríguez-Carrasco Y, Moltó J C, Mañes J, et al. Development of a GC-MS/MS strategy to determine 15 mycotoxins and metabolites in human urine[J]. Talanta, 2014, 128: 125-131. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.04.072.

[6] Irakli M N, Skendi A, Papageorgiou M D. HPLC-DAD-FLD method for simultaneous determination of mycotoxins in wheat bran[J]. Journal of Chromatographic Science, 2017, 55(7): 690-696. DOI: 10.1093/chromsci/bmx022.

[7] Fan Y Y, Liu F J, He W Z, et al. Screening of multi-mycotoxins in fruits by ultra-performance liquid chromatography coupled to ion mobility quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2022, 368: 130858. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130858.

[8] Dou X L, Wu G, Ding Z Y, et al. Construction of a nanoscale metal-organic framework aptasensor for fluorescence ratiometric sensing of AFB1 in real samples[J]. Food Chemistry, 2023, 416: 135805. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.135805.

[9] Zhang J J, Li Z M, Zhao S C, et al. Size-dependent modulation of graphene oxide-aptamer interactions for an amplified fluo-

rescence-based detection of aflatoxin B1 with a tunable dynamic range[J]. Analyst, 2016, 141(13): 4029-4034. DOI: 10.1039/c6an00368k.

[10] Seok Y, Byun J Y, Shim W B, et al. A structure-switchable aptasensor for aflatoxin B1 detection based on assembly of an aptamer/split DNAzyme[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 886: 182-187. DOI: 10.1016/j.aca.2015.05.041.

[11] Kuai H L, Zhao Z L, Mo L T, et al. Circular bivalent aptamers enable in vivo stability and recognition[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(27): 9128-9131. DOI: 10.1021/jacs.7b04547.

[12] Wang Z J, Luo Y, Xie X D, et al. In situ spatial complementation of aptamer-mediated recognition enables live-cell imaging of native RNA transcripts in real time[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 130(4): 984-988. DOI: 10.1002/ange.201707795.

[13] Yang X S, Shi D M, Zhu S M, et al. Portable aptasensor of aflatoxin B1 in bread based on a personal glucose meter and DNA walking machine[J]. ACS Sensors, 2018, 3(7): 1368-1375. DOI: 10.1021/acssensors.8b00304.

[14] 庄景果,过容利,侯文平,等.钛族金属对苯二甲酸框架材料对水溶液中染料和金属离子的吸附性能[J].河北师范大学学报(自然科学版),2021,45(3):290-297.DOI:10.13763/j.cnki.jhebnu.nse.202103010.
Zhuang Jingguo, Guo Rongli, Hou Wenping, et al. ⅣB metal-terephthalic acid MOF for adsorption of dyes and metal ionic [J]. Journal of Hebei Normal University(Natural Science), 2021, 45(3): 290-297.

[15] Anderson S L, Boyd P G, Gladysiak A, et al. Nucleobase pairing and photodimerization in a biologically derived metal-organic framework nanoreactor[J]. Nature Communications, 2019, 10: 1612. DOI: 10.1038/s41467-019-09486-2.

[16] 魏雨,李巧玲,武克忠,等.纳米微粒的性质及制备[J].河北师范大学学报(自然科学版),1998,22(2):243-246.DOI:10.13763/j.cnki.jhebnu.nse.1998.02.029.
Wei Yu, Li Qiaoling, Wu Kezhong, et al. Character and preparation of nanoparticles[J]. Journal of Hebei Normal University(Natural Science), 1998, 22(2): 243-246.

[17] Pang F, He M Y, Ge J P. Controlled synthesis of Fe_3O_4/ZIF-8 nanoparticles for magnetically separable nanocatalysts[J]. Chemistry-A European Journal, 2015, 21(18): 6879-6887. DOI: 10.1002/chem.201405921.

[18] Li Y, Jiang L L, Qiao Y X, et al. Yolk-shell magnetic composite Fe_3O_4@Co/Zn-ZIF for MR imaging-guided chemotherapy of tumors in vivo[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(9): 4326-4334. DOI: 10.1039/d0nj05723a.

[19] Sahu K P, Singh S, Singh A K, et al. Nanomaterials via ZIF-8: preparations, catalytic and drug delivery applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 508: 160663. DOI: 10.1016/j.cej.2025.160663.

[20] Liang M M, Zhou W X, Zhang H F, et al. Tumor microenvironment responsive T_1-T_2 dual-mode contrast agent Fe_3O_4@ZIF-8-Zn-Mn NPs for in vivo magnetic resonance imaging[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2023, 11(19): 4203-4210. DOI: 10.1039/d3tb00068k.

[21] Li Y, Dong X, Wu T T, et al. Zirconium based metal-organic frameworks with aggregation-induced electrochemiluminescence for sensitive analysis of aflatoxin B1 by signal dual-amplification strategy[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 500: 157308. DOI: 10.1016/j.cej.2024.157308.

[22] Yang Z Q, Qian Y, Yang F, et al. Investigating adsorption/desorption of DNA on ZIF-8 surface by fluorescently labeled oligonucleotides[J]. Langmuir, 2019, 35(49): 16290-16296. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b02692.

[23] Jia Y M, Wu F, Liu P L, et al. A label-free fluorescent aptasensor for the detection of aflatoxin B1 in food samples using AIEgens and graphene oxide[J]. Talanta, 2019, 198: 71-77. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.01.078.

（责任编辑　张　会）