

基于二维材料的亲和型电化学传感器在 食品安全分析中的应用

胡源苓, 吴齐粤, 李永辉, 王 坤, 顾 颖*

(昆明理工大学食品科学与工程学院, 昆明 650504)

摘 要: 食品安全关系“国计民生”。快速、灵敏、特异性的食品安全分析是食品领域的研究热点。亲和型电化学传感器结合了亲和受体的特异性识别性能和电化学换能器的高检测灵敏度、短响应时间以及易于小型化等优势, 在食品安全分析中有良好的应用前景。近年来, 二维材料的开发与应用为电化学传感器的构建带来了新机遇。二维材料具有较大的比表面积, 其独特的电学、物理、化学特性, 为电化学信号放大和传感策略的设计提供了更多可能。本文综述了基于二维材料的亲和型电化学传感器在食品安全分析中应用的最新进展, 总结了常见的二维材料及其制备方法、二维材料在电化学传感器制备中的应用及基于二维材料的亲和型电化学传感器在食品安全危害因子检测中的应用, 讨论了电化学传感器在食品安全分析中存在的挑战及未来发展趋势。

关键词: 食品安全分析; 电化学传感器; 二维材料; 食品安全危害因子; 亲和检测

Application of affinity electrochemical sensors based on two-dimensional materials in food safety analysis

HU Yuan-Ling, WU Qi-Yue, LI Yong-Hui, WANG Kun, GU Ying*

(Faculty of Food Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650504, China)

ABSTRACT: Food safety concerns national economy and the livelihood of people. Fast, sensitive and specific food safety analysis is a research hotspot in food field. Affinity electrochemical sensors combine the specific recognition of affinity receptors with the high sensitivity, short detection period, and ease of miniaturization of electrochemical transducers, possessing good application prospects in food safety analysis. In recent years, the development and application of two-dimensional materials have brought new opportunities for electrochemical sensors. Two-dimensional materials have large specific surface areas, unique electrical, physical, and chemical properties, which offers more possibilities for electrochemical signal amplification and the design of sensing strategies. This paper reviewed the latest progress in the application of two-dimensional materials-based affinity electrochemical sensors in food safety analysis, summarized common two-dimensional materials and their preparation methods, two-dimensional materials for the construction of affinity electrochemical sensors, and the application of two-dimensional materials-assisted affinity ele

基金项目: 国家自然科学基金项目(32102073)、云南省应用基础研究计划项目(202101BE070001-052、CB22052C183A)、云南省重点研发计划项目(202102AE090021, 202202AG050009)、云南省教育厅科学研究基金项目(2021J0058)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (32102073), the Yunnan Fundamental Research Projects (202101BE070001-052, CB22052C183A), the Yunnan Science and Technology Planning Project (202102AE090021, 202202AG050009), and the Scientific Research Fund Project of Yunnan Provincial Department of Education (2021J0058)

***通信作者:** 顾颖, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全检测与品质成分分析。E-mail: guying@kust.edu.cn

***Corresponding author:** GU Ying, Ph.D, Associate Professor, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650504, China. E-mail: guying@kust.edu.cn

electrochemical sensors in the detection of food safety hazard factors, discussed the challenges and future development trends of electrochemical sensors in food safety analysis.

KEY WORDS: food safety analysis; electrochemical sensors; two-dimensional materials; food safety hazard factors; affinity detection

0 引言

食品安全是世界性的公共安全问题。世界卫生组织(World Health Organization, WHO)收集的上报数据表明, 全球每年会发生至少 6 亿例食源性疾病病例和 42 万例相关死亡病例^[1]。食品安全危害因子是导致食品安全问题的重要因素, 其中, 化学和生物危害因子的检测是食品安全分析的重点。化学危害因子包括天然毒素, 农药残留, 兽药残留, 非法添加物或超剂量使用的添加剂, 或加工、储存过程中产生的危害物。生物危害因子则是指引起食品污染的微生物, 如细菌、病毒等^[2]。这些危害因子通过食物链富集于人体, 对人类健康构成了严重的威胁。因此, 建立灵敏、快速、可靠的食品安全分析方法对食品安全的控制和监管有重要意义。

电化学传感器是一种常见的传感器, 可将识别元件和目标分析物作用后产生的化学/物理的变化转化为电信号的变化, 从而达到定量分析的目的^[3]。由于电化学传感检测方法具有检测高灵敏度、响应时间短以及易于小型化等优势, 在食品安全分析中的应用越来越广泛。电极表面的设计和制备是电化学传感器构建的核心, 而识别元件和信号放大策略的选择和设计是制备电极表面的关键。识别元件关系到传感器的选择性, 一般依赖于对指定分析物具有特异性识别性能的亲和受体(抗体、适配体、分子印迹聚合物等)。信号放大策略可根据检测需要进行灵活设计, 以进一步提高传感器的灵敏度。随着材料科学的发展, 新型纳米材料的开发为电化学传感器提供了更多元的信号放大手段, 例如 WEI 等^[4]利用目标物 Hg(II) 引发胸腺嘧啶标记的银纳米粒子(T-AgNPs)在电化学传感器表面的聚集, 并通过记录 AgNPs 的电化学信号定量 Hg(II), 该方法可同时实现目标物的测定及传感信号的有效放大。二维材料是近年兴起的一类新型纳米材料, 自 2004 年首次分离出石墨烯以来, 各种不同的二维材料不断涌现且在催化、能源、生物成像、传感检测等多个领域表现突出^[5]。二维材料优越的化学、物理、生物、光学性能为传感策略的设计提供了更多的可能性, 为实现灵敏、快速的食品安全电化学传感检测做出了重要贡献。

本文综述了近几年基于二维材料的亲和型电化学传感器在食品安全分析中的进展, 总结了常见的二维材料及制备方法、二维材料在电化学传感器制备中的应用, 并根据不同亲和受体类型对亲和型电化学传感器进行了分类介绍, 分析了现存的挑战及未来发展趋势, 为基于二维材料的亲和型电

化学传感器的构建及在食品安全分析中的应用提供参考。

1 二维材料简述

二维材料是一大类材料的统称, 指在一个维度上材料尺寸减小到极限的原子层厚度, 而在其他两个维度尺寸相对较大的材料^[6]。二维材料每个平面内的原子通过化学键连接, 各层之间则是通过弱相互作用堆叠在一起, 一般呈板状或薄片状, 具有极高的平面强度和刚度以及弯曲的灵活性和原子厚度^[7]。二维材料具备的高电导率、快电子转移速率、大表面积和易于功能化等特点能够赋予电化学传感器更优异的响应速度、精度、灵敏度。近年来, 以石墨烯纳米片^[8]、六方氮化硼(hexagonal boron nitride, hBN)^[9]、过渡金属硫化物(transition-metal dichalcogenides, TMDs, 如 MoS₂, WS₂)^[10]、石墨相氮化碳(graphitized carbon nitride, g-C₃N₄)^[11]、层状双氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)^[12]、金属碳化物和氮化物(MXenes, 如 Ti₃C₂)^[13]等为代表的二维材料在电化学传感器领域受到了广泛关注。二维材料常见的合成方法主要有自上而下制备法和自下而上制备法。自上而下制备法通常通过各种驱动力(机械、液相、剥离)来打破较大尺寸材料的层状结构中层间微弱的范德华力相互作用, 包括机械剥离^[14]、液相剥离^[15]等。自下而上制备法包括化学气相沉积^[16]、湿化学合成法^[17]等, 与上述剥离策略不同, 自下而上方法中使用的前驱体不需要分层结构, 通常从小的有机或无机分子/原子开始, 通过晶体生长或组装生成二维有序结构。不同制备方法合成的二维材料性能有所差异, 进而会对传感分析性能产生一定影响。因此, 研究者通常会根据传感设计的需要选择合适的材料及合成方法。

2 二维材料在电化学传感器制备中的应用

二维材料可通过不同的方法固定于电化学传感器的电极表面。一些导电性佳的二维材料能够通过降低过电势、增加电流密度来提高传感器的电化学响应, 起传感信号放大的作用。此外, 二维材料具备高比表面积、良好的生物相容及易于功能化的优势, 还可与金属或金属氧化物纳米材料、碳纳米管、量子点或其他二维材料一同制备成复合材料或负载其他功能材料, 从而进一步提高二维材料的相关理化性能、拓宽其应用范围。通常, 二维材料及其复合材料可作为电极修饰层或信号探针, 在电化学传感器的构建及信号放大中起重要作用。

2.1 电极修饰层

二维材料及其复合材料作为电极修饰层来增加电流响应以实现信号放大^[18]。不仅如此,亲和受体还可通过不同的连接方式固定于二维材料电极修饰层上,用于构建亲和型电化学传感器。因此,二维材料及其复合材料在电化学传感器电极表面的固定决定了电化学传感器的分析稳定性、准确性和灵敏度,是构建电化学传感器的重要步骤。二维材料在电极表面固定的常用方法主要包括滴涂法和电化学法。

2.1.1 滴涂法

滴涂法是报道最为广泛的一种二维材料的电极修饰方法。该方法通过将事先合成好的二维材料溶解于分散剂/成膜剂中并滴涂于电极表面,待分散剂/成膜剂蒸发或烘干后便可在电极表面形成一层修饰膜,可通过调节分散剂的浓度和涂覆量来控制二维材料在电极表面的负载量。直接将二维材料分散液滴涂于电极表面的操作虽然简便,但可能存在材料在电极表面上修饰均匀性差、结合牢固性不足的问题。因此,一些研究者将壳聚糖、Nafion、海藻酸盐溶液等具有优越的成膜性、生物相容性、机械性能和良好的透水性的试剂作为成膜剂,借助成膜剂后的二维材料滴涂于电极界面能够明显提高二维材料的修饰均匀性和结合牢固性。LIN 等^[19]采用 Nafion 溶液(0.05 wt%)分散 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ 并滴涂于玻碳电极,在此基础上构建了用于检测苹果和小白菜中毒死蜱的适配体传感器。在最优条件下,该传感器的最低检出限(limit of detection, LOD)为 0.036 ng/mL。DEVI 等^[20]将 MoS_2 溶于壳聚糖醋酸溶液制备 MoS_2/Ch 复合物,随后将金纳米颗粒还原于 MoS_2/Ch 复合物合成 $\text{Au}@\text{MoS}_2/\text{Ch}$, 并通过滴涂法将 $\text{Au}@\text{MoS}_2/\text{Ch}$ 修饰于玻碳电极,在此基础上构建了电化学免疫传感器,用于检测蔬菜汤中的谷氨酸钠(加标回收率>90%)。需要注意的是,在选择成膜剂时,还应考察成膜剂的使用对修饰电极的电化学性能的影响,兼顾材料修饰层的结合牢固性和传感检测的灵敏度。

2.1.2 电化学法

电化学法是指利用特定的电化学技术,通过控制电压和电流使溶液中的前体物质发生氧化还原反应,从而原位合成特定材料并在电极表面形成均一、稳定的材料修饰层的一种方法。金属纳米粒子如纳米金(AuNPs)、纳米银(AgNPs)等通过电化学方法还原并修饰于电极表面的相关应用已屡见不鲜^[21]。在二维材料中,还原氧化石墨烯的电化学制备是目前报道最为广泛且制备技术最为成熟的制备方法。氧化石墨烯可通过循环伏安法还原于电极表面形成还原氧化石墨烯修饰层^[22],并在此基础上构建电化学传感器。KARTHIKA 等^[23]通过循环伏安法电压范围 0~1.700 V,扫速 100 mV/s,在碳酸氢钠缓冲溶液中扫描 10 圈,制备了还原氧化石墨烯修饰电极,并在此基础上构建了双酚 A 分子印迹电化学传感器。所构建传感器的 LOD 为 0.2 nmol/L,在饮用水和牛奶的加标回收实验中回收率为 80%~99%。除此之外,研究者们还不断尝试将电化学方法用于制备其他

二维材料。JABERI 等^[24]发现层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)材料也可通过电化学方法修饰于电极表面,并在玻碳电极表面制备了 NiAl LDH。电化学法可通过调节电化学和电解液参数控制二维材料的尺寸、厚度等性能,同时实现材料的合成和在电极表面的修饰,能够大大提高传感器的构建效率。

综上所述,滴涂法与电化学法各有优缺点。与电化学法相比,滴涂法操作简单且可用于几乎所有二维材料修饰电极的制备,但存在固定牢固程度和均匀性较差的问题。采用电化学固定二维材料比采用滴涂法更牢固、高效,但目前采用电化学法制备和修饰二维材料的报道仍较少,开发二维材料的电化学制备及修饰方法是未来的重要研究方向之一。

2.2 信号探针

除了作为电极修饰层,二维材料也能与其他功能材料/分子一同组成信号探针。信号探针是指在电极表面直接或间接标记的元素,可通过一定的传感策略产生可用的电化学信号并用于目标分析物的分析。二维材料具备良好的设计灵活性,可根据传感策略和检测需求的不同,设计不同的信号探针和相应的信号转导方式。GAO 等^[25]利用硫氨酸(thiamine, Thn)和石墨烯纳米片(graphene, GR)作为信号探针,构建了一种检测 Pb(II)的无标记、高灵敏电化学适配体传感器。在最佳实验条件下,所构建 Pb(II)传感器的 LOD 为 3.2×10^{-14} mol/L。HE 等^[26]报道了一种检测苹果汁中棒曲霉素的电化学适配体传感器。该传感器采用了基于硫氨酸标记的 Fe_3O_4 纳米粒子/还原氧化石墨烯($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NP}$ s/rGO)和四面体 DNA 纳米结构的信号放大策略。所构建传感器显示出良好的特异性、稳定性和重现性,在最优条件下,最低 LOD 为 30.4 fg/mL。

3 基于二维材料的亲和型电化学传感器在食品安全分析中的应用

在食品安全分析中,除了高灵敏的检测需求以外,特异性也是实现准确分析不可或缺的性能。在电化学传感器构建中引入亲和受体是实现特异性检测的常用手段。亲和受体可通过受体和配体间的亲和作用达到对目标分析物选择性检测的目的。目前报道较多的亲和受体有抗体、适配体、分子印迹聚合物材料等。亲和受体一般通过化学键合、自组装、静电吸附等方式固定于二维材料修饰的电极表面。基于二维材料的电化学亲和型传感器结合了二维材料优异的理化和生物性能,亲和受体的高选择性以及电化学换能器分析快速、可扩展性和可控性强的优势,可满足高灵敏和特异性食品安全分析的检测要求。

3.1 电化学免疫传感器

电化学免疫传感器是基于抗原-抗体间高特异性结合的一类亲和型传感器。在传感器构建中将抗体或抗原作为识别受体,通过免疫相互作用将前后目标分析物的浓度与

电信号变化间的关系进行定量检测。电化学免疫传感器的检测方法可分为直接法^[27]、夹心法^[28]和竞争法^[29]。直接法和夹心法适用于大分子目标分析物的检测。直接法是将抗体固定于电极, 并加入分析物与之结合, 通过结合后电流、电导率、介电常数、阻抗等电化学信号的变化实现定量分析。夹心法是指主要基于分析物与两个抗体之间的作用形成夹心结构复合物的检测策略。这类方法是在电极表面固定抗体来特异性结合目标分析物, 再加入抗体二与目标分析物结合, 形成类似夹心的结构。通常, 夹心法需要在抗体上标记酶或具有酶催化活性的纳米材料, 通过催化相应的基质(如苯醌、 H_2O_2)获得电化学氧化还原信号。竞争法一般用于小分子目标分析物的检测, 分为直接竞争法和间接竞争法, 一般检测到的标记物的信号大小与目标分析物的量成反比关系。直接法和竞争法能够实现无标记电化学检测, 可直接利用识别受体与目标物特异性识别前后引起的电化学信号变化实现定性或定量检测。由于蛋白质的绝缘特性, 抗体连接后会一定程度影响电极的导电性。因此, 对于电化学免疫传感器, 特别是电流型传感器的构建, 电极表面电流信号的放大对提高灵敏度至关重要。将高导电性和强电子传输能力的二维材料作为电化学增敏材料可有效削弱免疫传感器中抗体引入对电极导电性的影响。NIRBHAYA 等^[30]通过化学剥落法制备了二维 $g-C_3N_4$ 纳米片, 并进一步与 Thn 功能化, 将黄曲霉毒素 B₁ (aflatoxin B₁, AFB₁) 的抗体共价固定在 Thn/ $g-C_3N_4$ 上, 开发了一种基于石墨氮化碳的电化学生物传感器, 可以高灵敏的检测食品毒素 AFB₁, 其检测范围 1 fg/mL~1 ng/mL, LOD 为 0.328 fg/mL。根据文献报道, 基于二维材料的电化学免疫传感器已经实现了对谷氨酸钠^[31]、蛤蚌毒素^[32]、毒死蜱^[33]、微囊藻毒素 LR^[34]、鼠伤寒沙门氏菌^[35]、克伦特罗^[36]、赭曲霉毒素 A^[37] 等食品安全危害因子的高灵敏亲和性检测。

3.2 电化学适配体传感器

适配体^[38]是指通过体外指数富集配体的系统进化 (systematic evolution of ligands by exponential enrichment, SELEX) 技术人工筛选得到的单链 DNA 或 RNA。电化学适配体传感器在进行目标分析物的检测时, 适配体与目标物结合会导致适配体的空间结构发生改变, 从而引起电化学信号的改变, 进而建立电化学信号与待测目标物之间的关系^[39]。与抗体相比, 适配体具有成本低、易于合成和修饰、可控性高、设计灵活等优势^[40]。目前, 基于二维材料的电化学适配体传感器已用于食品中 17 β -雌二醇^[41-42]、毒死蜱^[43]、鼠伤寒沙门氏菌基因^[44]、双酚 A^[45]、赭曲霉毒素 A^[46]、副溶血球菌^[47]、玉米赤霉烯酮^[48]等多种食品安全危害因子的测定。适配体可通过不同的原理固定在二维材料上修饰电极, 二维材料不仅具有良好的导电性, 它本身独特的电子结构, 可以通过调节自身电子层数, 暴露出更多的表面活

性位点, 这为适配体的固定和传感界面的构建提供了更多、更灵活的方法。例如, 单链 DNA (ssDNA) 可通过疏水和 π - π 堆积相互作用组装在石墨烯表面^[49], 通过范德华力连接于 MoS₂ 和 WS₂ 表面^[50]。TANG 等^[51]报道了一种基于 MoS₂ 的电化学适配体传感器, 实现了对红葡萄酒中赭曲霉毒素 A 的测定。通过单链赭曲霉毒素 A 适配体与固定在金电极上的辅助 DNA 链(定义为 aDNA)杂交, 生成一个刚性的双链 DNA (dsDNA)。由于 MoS₂ 与 dsDNA 之间的弱亲和力, dsDNA 不能吸附在 MoS₂ 电极表面。而在赭曲霉毒素 A 存在下, 赭曲霉毒素 A 适配体与赭曲霉毒素 A 竞争性结合, 导致 dsDNA 解链。解链后的 aDNA 为 ssDNA, 可通过范德华力吸附于 MoS₂ 表面。该方法利用 MoS₂ 的过氧化物酶活性, 催化苯醌产生电化学信号进行电化学定量。在最佳条件下, 所构建的电化学适配体传感器的线性检测范围为 0.5 pg/mL~1.0 ng/mL, LOD 为 0.23 pg/mL。

3.3 电化学分子印迹传感器

分子印迹聚合物 (molecularly imprinted polymers, MIPs) 是通过模拟天然生物受体对目标分析物识别机制, 由人工合成的特定识别聚合物。在 MIPs 的制备中, 模板和功能单体通过共价或非共价相互作用下共聚合, 去除模板后, 高度交联的聚合物基质中可形成与目标物在形状、大小、官能团和空间排列上互补的空间结构和结合位点^[52]。MIPs 具有坚固性和稳定性好、制备成本低、识别特异性和灵敏度高优点。根据印迹方法的不同, 可将 MIPs 合成方法分为传统印迹法和表面印迹法。其中, 传统印迹法主要包括: 本体聚合法、沉淀聚合法、原位聚合法等。表面印迹法主要包括: 牺牲载体法、聚合加膜法、化学接枝法, 同步接枝聚合印迹法、电化学印迹法等^[53]。在电化学传感器的构建中, 电化学印迹法是一种常用的分子印迹材料制备方法, 制备过程一般是将目标分析物模板分子、功能单体等以一定比例溶于溶剂中, 通过施加一定大小的电压, 使它们在电极表面定向聚合, 形成分子印迹修饰层。与化学合成相比, 电化学聚合法制备具有步骤简单、成本低、易操作, 且印迹膜厚度可控、成膜均匀的优势, 且能同时实现印迹层的快速制备及在电极表面的牢固固定。WEN 等^[54]则报道了一种利用电化学聚合的方法合成 MIPs, 以 3-吡咯羧酸作为功能单体, 链霉素作为模板, 在还原氧化石墨烯修饰的玻碳电极表面上, 通过电化学原位聚合的方法来制备 MIPs, 并优化了功能单体的种类、聚合溶液 pH、功能单体与模板分子的比例以及孵育时间等实验参数, 制备了一种高灵敏度和特异性识别的电化学传感器来检测食品样本猪肾、蜂蜜中的链霉素, 在最佳实验参数条件下, 涵盖了两个检测范围分别为 2~80、80~1000 nmol/L, LOD 为 0.5 nmol/L。与免疫传感器类似, 大部分 MIPs 导电性能较差, 影响电极的电化学信号强度, 会导致电化学传感器检测范围窄、灵敏度低的问题。将导电性优异的二维材料引入电化学传感器

可以有效提高电极表面的导电性,提高检测灵敏度。例如,WANG 等^[55]制备了一种以二维 Sn₃O₄ 纳米板为载体的 MIPs,并将其修饰在电极表面,通过一系列表征技术发现 MIPs/2D Sn₃O₄ 修饰电极具有的二维结构可以明显增大电极的比表面,提高电子的转移速率,可以高效的检测蜂蜜中的灭滴灵,通过电化学检测得到线性范围为 0.025~2.5 μmol/L, LOD 为 0.0032 μmol/L。二维材料与分子印迹电化学传感器的结合已经应用在食品中双酚 A^[56-57]、甲基对硫磷^[58-59]、卡那霉素^[60]、苋菜红^[61]、二噻农^[62]、氯氟菊酯^[63]、17β-雌二醇^[64]等(见表 1)食品安全危害因子的检测中并表现出较高的灵敏度与选择性。

4 总结与展望

综上所述,二维材料不仅能够改善传感器的电化学性能、提高检测灵敏度,还为信号放大和传感策略的设计提供了更多可能。基于二维材料的亲和型电化学传感器的开发能够实现对食品安全危害因子的高灵敏、高选择性的分析检测,有利于推动我国食品安全检测技术的发展。然而,目前基于二维材料的亲和型电化学传感器还难以推广应用于实际生产生活中,在传感检测技术实用化的道路上仍面临诸多挑战,主要包括:①大部分二维材料的合成技术不够成熟且制备成本高,材料存在一定的批间差异性,

表 1 基于二维材料的亲和型电化学传感器在食品安全分析中的应用

Table 1 Application of affinity electrochemical sensors based on two-dimensional materials in food safety analysis

目标分析物	二维材料	亲和受体	线性范围	检出限	食品基质	参考文献	
天然毒素	棒曲霉素	四面体 DNA 纳米结构/四氧化三铁纳米颗粒/还原氧化石墨烯复合材料	适配体	5×10 ⁻⁸ ~5×10 ⁻¹ μg/mL	30.4 fg/mL	苹果汁	[26]
	蛤蚌毒素	钡/石墨氮化碳纳米片复合材料	抗体	6.7×10 ⁻¹¹ ~1.3×10 ⁻⁹ mol/L	4.0×10 ⁻¹² mol/L	贻贝	[32]
	赭曲霉毒素 A	还原氧化石墨烯/二硫化钼/金/钡/银三甲基纳米颗粒复合材料	抗体	10 fg/mL~150 ng/mL	5 fg/mL	咖啡、玉米	[37]
		壳聚糖功能化二硫化钼/金铂双金属复合材料	适配体	100 fg/mL~200 ng/mL	25.2 fg/mL	玉米	[46]
	玉米赤霉烯酮	还原二硫化钼/纳米金复合材料	适配体	1×10 ⁻³ ~10 ² ng/mL	5×10 ⁻⁴ ng/mL	玉米	[48]
毒死蜱	镍铝层状双氢氧化物/石墨烯纳米复合材料	抗体	5~150 μg/mL、150~2 μg/mL	0.052 ng/mL	卷心菜、散叶莴苣、青菜、韭菜	[33]	
		碳化二钼/氮化二钼复合材料	适配体	0~400 ng/mL	0.036 ng/mL	苹果、青菜	[43]
农药残留	甲基对硫磷	铜纳米颗粒/乙烯基功能化石墨烯分子印迹聚合物	分子印迹	0.5×10 ⁻⁸ ~0.5×10 ⁻⁴ mol/L	0.24×10 ⁻⁹ mol/L	卷心菜、豆类、苹果汁	[58]
		石墨氮化碳/六方氮化硼纳米片	分子印迹	1.0×10 ⁻¹² ~2.0×10 ⁻⁹ mol/L	2.0×10 ⁻¹³ mol/L	橙汁	[59]
	二噻农	二维六方氮化硼	分子印迹	1.0×10 ⁻¹¹ ~1.0×10 ⁻⁸ mol/L	3.0×10 ⁻¹² mol/L	果汁	[62]
环境污染	灭滴灵	四氧化三锡	分子印迹	0.025~2.5 μmol/L	0.0032 μmol/L	蜂蜜	[55]
		还原氧化石墨烯	分子印迹	750~0.5 nmol/L	0.2 nmol/L	饮用水、瓶装水、牛奶	[56]
	双酚 A	银/氧化银/硫化银/600℃煅烧二硫化钼复合材料	适配体	1~1000 fg/mL	0.2 fg/mL	牛奶	[45]
食品添加剂	谷氨酸钠	金纳米颗粒/壳聚糖功能化二硫化钼复合材料	抗体	0.05~200 μmol/L	0.03 μmol/L	蔬菜汤	[31]
	苋菜红	自聚合多巴胺/功能化钡-铜双金属/石墨烯复合材料	分子印迹	0.006~10 μmol/L	2 nmol/L	软饮料	[61]
兽药残留	克伦特罗	二硫化钼/金铂纳米复合材料	抗体	10 pg/mL~100 ng/mL	6.9 pg/mL	猪肉	[36]
	链霉素	还原氧化石墨烯	分子印迹	2~80、80~1000 nmol/L	0.5 nmol/L	猪肾、蜂蜜	[54]
细菌	副溶血球菌	二硫化钼	适配体	10~10 ⁶ CFU/mL	5.74 CFU/mL	虾	[47]

难以实现大规模批量化商业生产; ②目前开发的亲和性识别受体种类有限, 不能满足所有危害因子的检测需求, 部分已开发的亲和性受体检测灵敏度和特异性不能满足实际食品安全分析的要求; ③食品基质干扰难以克服, 基质中的蛋白质、脂类、糖类等物质极易特异性吸附于电极表面, 改变电极表面的化学性质、干扰目标分析物的识别, 影响检测的灵敏度、特异性和稳定性; ④大多数现有的传感分析方法仅能用于实验室研究, 适用于便携分析和现场监测的分析方法及设备的开发相对滞后。克服和解决以上问题有利于推进食品安全电化学传感技术的商品化应用进程。

随着人们日益增长的检测需求, 食品安全传感检测技术必然要适应和满足生产生活的实际要求, 未来发展方向将围绕以下几个方面:

(1) 扩展功能性纳米材料和亲和性识别受体的种类, 提高制备的稳定性和可控性, 开发多重信号放大技术, 为构建性能优异的电化学传感器提供更多选择。优化增敏材料和识别受体在电极表面的固定化技术, 制备低试剂消耗、操作简单、可重复利用的传感电极表面;

(2) 深入探究电极表面的抗污机制, 开发抗污材料并制备抗污电化学传感器以提高传感器自身的抗污能力, 避免食品基质中干扰成分在电极表面的非特异性吸附, 降低或消除食品基质对检测的影响, 提高分析的准确性、稳定性和实用性;

(3) 研制便携式检测器件以及配套的数据处理和决策系统, 赋予传感器更优异的信息采集和处理能力, 提高传感分析的过程监控和决策能力, 满足小型化、智能化、快响应、用户友好的现场检测需求;

(4) 拓展检测通道、优化传感策略, 开发多通道电极装置和电化学工作站, 构建高通量电化学分析体系, 实现多样品及多目标物的同时分析, 提高传感分析效能。

参考文献

- [1] World Health Organization. Food safety is everyone's business [EB/OL]. [2019-06-06]. <https://www.who.int/news/item/06-06-2019-food-safety-is-everyones-business> [2022-03-20].
- [2] 王芳, 孙晓红, 陶光灿. 我国食品安全风险分级研究进展[J]. 食品科学, 2022, 42(21): 271-277.
WANG F, SUN XH, TANG GH. Research progress on food safety risk classification in China [J]. Food Sci, 2022, 42(21): 271-277.
- [3] 刘恩丽, 李莉, 王彩彩. 新型电化学传感器在环境检测中的应用研究进展[J]. 甘肃科技, 2021, 37(5): 37-39.
LIU ENL, LI L, WANG CC. Research progress on the application of new electrochemical sensors in environmental detection [J]. Gansu Sci Technol, 2021, 37(5): 37-39.
- [4] WEI T, DONG T, WANG Z, *et al.* Aggregation of individual sensing units for signal accumulation: Conversion of liquid-phase colorimetric assay into enhanced surface-tethered electrochemical analysis [J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(28): 8880.
- [5] AKINWANDE D, BRENNAN CJ, BUNCH JS, *et al.* A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials-graphene and beyond [J]. Extreme Mech Lett, 2017, 13: 42-77.
- [6] 周倩玉, 李鑫, 刘灏, 等. 二维材料制备与应用的最新研究进展[J]. 电子元件与材料, 2021, 40(9): 872-881.
ZHOU QY, LI X, LIU H, *et al.* Recent progress in preparation and application of two-dimensional materials [J]. Electron Compd Mater, 2021, 40(9): 872-881.
- [7] LI JF, WAN CJ, WANG C, *et al.* 2D material chemistry: Graphdiyne-based biochemical sensing [J]. Chem Res in Chin U, 2020, 36(2): 622-630.
- [8] CHEN XR, GAO J, ZHAO GQ, *et al.* In situ growth of FeOOH nanoparticles on physically-exfoliated graphene nanosheets as high performance H₂O₂ electrochemical sensor [J]. Sensor Actuators B: Chem, 2020, 313: 128038.
- [9] KHAN AF, BROWNSON D, RANDVIIR EP, *et al.* 2D hexagonal boron nitride (2D-hBN) explored for the electrochemical sensing of dopamine [J]. Anal Chem, 2016, 88(19): 9729-9737.
- [10] PING JF, FAN ZX, SINDORO M, *et al.* Recent advances in sensing applications of two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheets and their composites [J]. Adv Funct Mater, 2017, 27(19): 1605817.
- [11] JIGYASA, PRATIBHA, RAJPUT JK. Alkali metal (Na/K) doped graphitic carb on nitride (g-C₃N₄) for highly selective and sensitive electrochemical sensing of nitrite in water and food samples [J]. Electroanal Chem, 2020, 878: 114605.
- [12] SOHRABI H, KHATAEE A, GHASEMZADEH S, *et al.* Layer double hydroxides (LDHs)-based electrochemical and optical sensing assessments for quantification and identify cation of heavy metals in water and environment samples: A review of status and prospects [J]. Trends Environ Anal, 2021, 31: e00139.
- [13] CHAUDHARI NK, JIN H, KIM B, *et al.* MXene: An emerging two-dimensional material for future energy conversion and storage applications [J]. J Mater Chem A, 2017, 5(47): 24564-24579.
- [14] 张经纬, 庞凯祥, 张文豪, 等. 一种湿法机械剥离制备二维材料的方法: 中国, CN111606324A [P]. 2020-09-01.
ZHANG JW, PANG KX, ZHANG WH, *et al.* Preparation of two-dimensional materials by wet mechanical stripping: China, CN1160 6324A [P]. 2020-09-01.
- [15] 周涵, 吴伟, 许军, 等. 一种微波辅助液相剥离层状材料制备二维纳米片的方法: 中国, CN109205578B [P]. 2021-07-13.
ZHOU H, WU W, XU J, *et al.* Preparation of two-dimensional nanosheets by microwave-assisted liquid phase exfoliation of layered materials: China, CN109205578B [P]. 2021-07-13.
- [16] 赵显, 孙丽, 王鹏, 等. 一种基于化学气相沉积制备大尺寸单晶二维材料的方法: 中国, CN113737277A [P]. 2021-12-03.
ZHAO X, SUN L, WANG P, *et al.* A method for preparing large size single crystal 2D materials based on chemical vapor deposition: China, CN113 737277A [P]. 2021-12-03.
- [17] ANGIZI S, KHALAJ M, ALEM SAA, *et al.* Review-towards the two-dimensional hexagonal boron nitride (2D-h-BN) electrochemical sensing platforms [J]. J Electrochem Soc, 2020, 167(12): 126513.
- [18] KUMAR THV, YADAV SK, SUNDRAMOORTHY AK. Review-electrochemical synthesis of 2D layered materials and their potential

- application in pesticide detection [J]. *J Electrochem Soc*, 2018, 165(16): 848–861.
- [19] LIN ZF, LIU X, LI YZ, *et al.* Electrochemical aptasensor based on Mo₂C/Mo₂N and gold nanoparticles for determination of chlorpyrifos [J]. *Microchim Acta*, 2021, 188(170): 1–7.
- [20] DEVI R, GOGOI S, BARUA S, *et al.* Electrochemical detection of monosodium glutamate in foodstuffs based on Au@MoS₂/chitosan modified glassy carbon electrode [J]. *Food Chem*, 2019, 276(15): 350–357.
- [21] 李致霆, 张雨琪, 邹晨, 等. AgNPs/聚脒二胺/碳纳米管复合电极对亚硝酸盐的电化学检测[J]. *环境化学*, 2020, 39(7): 1904–1912.
- LI ZT, ZHANG YQ, ZHOU C, *et al.* Electrochemical detection of nitrite by AgNPs/polynaphthalenediamine/carbon nanotube composite electrode [J]. *Environ Chem*, 2020, 39(7): 1904–1912.
- [22] CHEN LY, TANG YH, WANG K, *et al.* Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application [J]. *Electrochem Commun*, 2011, 13(2): 133–137.
- [23] KARTHIKA P, SHANMUGANATHAN S, VISWANATHAN S, *et al.* Molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensor for the determination of endocrine disruptor bisphenol-A in bovine milk [J]. *Food Chem*, 2021, 363(17): 130287.
- [24] JABERI S, GHAFARINEJAD A, KAMALIFAR M, *et al.* Determination of chlorpromazine hydrochloride with a layered double hydroxide modified glassy carbon electrode as a nanocatalyst [J]. *Electroanal*, 2020, 32(9): 2065–2071.
- [25] GAO F, GAO C, HE SY, *et al.* Label-free electrochemical lead (II) aptasensor using thionine as the signaling molecule and graphene as signal-enhancing platform [J]. *Biosens Bioelectron*, 2016, 81: 15–22.
- [26] HE BS, LU X. An electrochemical aptasensor based on tetrahedral DNA nanostructures as a signal probe carrier platform for sensitive detection of patulin [J]. *Anal Chim Acta*, 2020, 1138: 123–131.
- [27] 戴煌, 黄周梅, 李占明, 等. 免疫法在食品黄曲霉毒素检测中的应用[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(10): 287–304.
- DAI H, HUANG ZM, LI ZX, *et al.* Application of immunoassay in the detection of aflatoxin in food [J]. *Chin J Food Sci*, 2021, 21(10): 287–304.
- [28] 王延新, 谢书宇, 陈冬梅, 等. 电化学免疫传感器在食品安全检测中的研究进展[J]. *畜牧兽医学报*, 2018, 49(7): 1334–1342.
- WANG YX, XIE SY, CHEN DM, *et al.* Research progress of electrochemical immunosensor in food safety detection [J]. *Acta Vet Et Zootech Sin*, 2018, 49(7): 1334–1342.
- [29] 肖飞. 新型电化学免疫传感器的制备及其在食品安全检测中的应用研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2012.
- XIAO F. Preparation of novel electrochemical immunosensor and its application in food safety detection [D]. Shanghai: East China Normal University, 2012.
- [30] NIRBHAYA V, CHAUHAN D, JAIN R, *et al.* Nanostructured graphitic carbon nitride based ultra sensing electrochemical biosensor for food toxin detection [J]. *Bioelectrochemistry*, 2021, 139: 107738.
- [31] DEVI R, GOGOI S, BARUA S, *et al.* Electrochemical detection of monosodium glutamate in foodstuffs based on Au@MoS₂/chitosan modified glassy carbon electrode [J]. *Food Chem*, 2019, 276(15): 350–357.
- [32] JIN X, CHEN JL, ZENG XX, *et al.* A signal-on magnetic electrochemical immunosensor for ultra-sensitive detection of saxitoxin using palladium-doped graphitic carbon nitride-based non-competitive strategy [J]. *Biosens Bioelectron*, 2019, 128: 45–51.
- [33] QIAO L, GUO YM, SUN X, *et al.* Electrochemical immunosensor with NiAl-layered double hydroxide/graphene nanocomposites and hollow gold nanospheres double-assisted signal amplification [J]. *Bioprocess Biosyst Eng*, 2015, 38(8): 1455–1468.
- [34] PANG PF, TENG X, CHEN M, *et al.* Ultrasensitive enzyme-free electrochemical immunosensor for microcystin-LR using molybdenum disulfide/gold nanoclusters nanocomposites as platform and Au@Pt core-shell nanoparticles as signal enhancer [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2018, 266: 400–407.
- [35] SINGH C, ALI MA, KUMAR V, *et al.* Functionalized MoS₂ nanosheets assembled microfluidic immunosensor for highly sensitive detection of food pathogen [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2018, 259: 1090–1098.
- [36] JI RY, CHEN SA, XU W, *et al.* A voltammetric immunosensor for clenbuterol based on the use of a MoS₂-AuPt nanocomposite [J]. *Microchim Acta*, 2018, 185(4): 209.
- [37] SHARIFUZZAMAN M, BARMAN SC, ZAHED MA, *et al.* Green synthesis of reduced graphene oxide decorated with few-layered MoS₂-nanoroses and Au/Pd/Ag trimetallic nanoparticles for ultrasensitive label-free immunosensing platforms [J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 166(4): B249–B257.
- [38] 王倩倩. 新型电化学适配体传感器的制备及其在食品安全检测中的应用研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2019.
- WANG QQ. Preparation of novel electrochemical aptamer sensor and its application in food safety detection [D]. Jinan: Shandong Normal University, 2019.
- [39] WANG H, LI H, HUANG Y, *et al.* A label-free electrochemical biosensor for highly sensitive detection of gliotoxin based on DNA nanostructure/MXene nanocomplexes [J]. *Biosens Bioelectron*, 2019, 142: 111531.
- [40] SONG JL, HUANG MH, JIANG N, *et al.* Ultrasensitive detection of amoxicillin by TiO₂-g-C₃N₄@AuNPs impedimetric aptasensor: Fabrication, optimization, and mechanism [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 391: 122024.
- [41] HUANG KJ, LIU YJ, ZHANG JZ, *et al.* Aptamer/Au nanoparticles/cobalt sulfide nanosheets biosensor for 17β-estradiol detection using a guanine-rich complementary DNA sequence for signal amplification [J]. *Biosens Bioelectron*, 2015, 67: 184–191.
- [42] HUANG KJ, LIU YJ, ZHANG JZ, *et al.* A novel aptamer sensor based on layered tungsten disulfide nanosheets and Au nanoparticles amplification for 17β-estradiol detection [J]. *Anal Methods-UK*, 2014, 19(6): 8011–8017.
- [43] LIN ZF, LIU X, LI YZ, *et al.* Electrochemical aptasensor based on Mo₂C/Mo₂N and gold nanoparticles for determination of chlorpyrifos [J]. *Microchim Acta*, 2021, 188(5): 1–7.
- [44] HY A, ZM A, MIN ZB, *et al.* Functional fullerene-molybdenum disulfide fabricated electrochemical DNA biosensor for Sull detection using enzyme-assisted target recycling and a new signal marker for cascade amplification [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2020, 305: 127483.
- [45] SONG YP, XU MR, LI ZZ, *et al.* Ultrasensitive detection of bisphenol A under diverse environments with an electrochemical aptasensor based on multicomponent AgMo heteronanostructure [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2020, 321: 128527.
- [46] ZHANG XB, ZHI H, ZHU MZ, *et al.* Electrochemical/visual dual-readout aptasensor for ochratoxin A detection integrated into a miniaturized paper-based analytical device [J]. *Biosens Bioelectron*, 2021, 180: 113146.
- [47] JIANG H, SUN ZK, GUO Q, *et al.* Microfluidic thread-based

- electrochemical aptasensor for rapid detection of *Vibrio parahaemolyticus* [J]. *Biosens Bioelectron*, 2021, 182: 113191.
- [48] HAN Z, TANG ZM, JIANG KQ, *et al.* Dual-target electrochemical aptasensor based on co-reduced molybdenum disulfide and AuNPs (rMoS₂-Au) for multiplex detection of mycotoxins [J]. *Biosens Bioelectron*, 2020, 150(2): 11 1894.
- [49] TANG ZW, HONG W, CORT JR, *et al.* Constraint of DNA on functionalized graphene improves its biostability and specificity [J]. *Small*, 2010, 6(1 1): 1205–1209.
- [50] LU C, LIU YB, YING YB, *et al.* Comparison of MoS₂, WS₂, and grapheneoxide for DNA adsorption and sensing [J]. *Langmuir*, 2017, 33(2): 630–637.
- [51] TANG J, HUANG YP, CHENG Y, *et al.* Two-dimensional MoS₂ as a nano-binder for ssDNA: Ultrasensitive aptamer based amperometric detection of ochratoxin A [J]. *Microchim Acta*, 2018, 185(3): 162.
- [52] 彭飞, 米芳, 胡存明, 等. 磁性分子印迹聚合物的制备及其在样品前处理中的应用[J]. *分析试室*, 2022. DOI: 10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2021.10130 1.
- PENG F, MI F, HU CM. *et al.* Preparation of magnetic molecularly imprinted polymers and its application in sample pretreatment [J]. *Chin J Anal Lab*, 2022. DOI: 10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2021.101301
- [53] 康永锋, 段吴平, 李艳, 等. 分子印迹聚合物微球合成方法研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2012, 40(2): 4.
- KANG YF, DUAN WP, LI Y, *et al.* Synthesis of molecularly imprinted polymer microspheres [J]. *New Chem Mater*, 2012, 40(2): 4.
- [54] WEN YP, LIAO XN, DENG CX, *et al.* Imprinted voltammetric streptomycin sensor based on a glassy carbon electrode modified with electropolymerized poly (pyrrole-3-carboxy acid) and electrochemically reduced graphene oxide [J]. *Microchim Acta*, 2017, 184(3): 1–7.
- [55] WANG J, DU W, HUANG XQ, *et al.* A novel metronidazole electrochemical sensor based on surface imprinted vertically cross-linked two-dimensional Sn₃O₄ nanoplates [J]. *Anal Methods*, 2018, 10(41): 4985–4994.
- [56] KARTHIKA P, SHANMUGANATHAN S, VISWANATHAN S, *et al.* Molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensor for the determination of endocrine disrupt or bisphenol-A in bovine milk [J]. *Food Chem*, 2021, 363(17): 130287.
- [57] JALILIAN R, EZZATZADEH E, TAHERI A. A novel self-assembled gold nano particles-molecularly imprinted modified carbon ionic liquid electrode with high sensitivity and selectivity for the rapid determination of bisphenol A leached from plastic containers [J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(4): 2213–3437.
- [58] SOORAJ MP, MATHEW B. Fabrication of a structure-specific molecular imprinted polymer-based electrochemical sensor based on CuNP-decorated vinyl-functionalized graphene for the detection of parathion methyl in vegetable and fruit samples [J]. *Food Anal Method*, 2019, 12(4): 1028–1039.
- [59] KRAN TR, ATAR N, YOLA ML. A methyl parathion recognition method based on carbon nitride incorporated hexagonal boron nitride nanosheets composite including molecularly imprinted polymer [J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 166 (12): H495–H501.
- [60] BI H, WU Y, WANG Y, *et al.* A molecularly imprinted polymer combined with dual functional Au@Fe₃O₄ nanocomposites for sensitive detection of kanamycin [J]. *J Electroanal Chem*, 2020, 870:114216.
- [61] LI LQ, ZHENG HJ, GUO LL, *et al.* A sensitive and selective molecularly imprinted electrochemical sensor based on Pd-Cu bimetallic alloy functionalized graphene for detection of amaranth in soft drink [J]. *Talanta*, 2019, 197: 68–76.
- [62] MEDETALIBEYOGLU H, BEYTUR M, MANAP S, *et al.* Molecular imprinted sensor including Au nanoparticles/polyoxometalate/two dimensional hexagonal boron nitride nanocomposite for diazinon recognition [J]. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2020, 9(10): 101006.
- [63] ATAR N, YOLA ML. Core-shell nanoparticles/two-dimensional (2D) hexagonal boron nitride nanosheets with molecularly imprinted polymer for electrochemical sensing of cypermethrin [J]. *J Electrochem Soc*, 2018, 165(5): 255–262.
- [64] LEE MH, THOMAS JL, SU ZL, *et al.* Doping of transition metal dichalcogenides in molecularly imprinted conductive polymers for the ultrasensitive determination of 17 β -estradiol in eel serum [J]. *Biosens Bioelectron*, 2019, 150(43): 111901.

(责任编辑: 韩晓红 郑 丽)

作者简介



胡源苓, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: huyuanling@stu.kust.edu.cn



顾 颖, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全检测与品质成分分析。

E-mail: guying@kust.edu.cn