

# 适配体传感器在玉米赤霉烯酮检测中的应用

应晨辉, 吴 龙, 陈 健, 云永欢\*

[海南大学食品科学与工程学院, 国家市场监管重点实验室(热带果蔬质量与安全), 海口 570228]

**摘 要:** 玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZEN)是由镰刀菌属产生的一种非甾体真菌毒素, 广泛存在于霉变的玉米、高粱等谷类作物以及奶制品中。由于其具有类雌激素作用, 对动物和人均具有潜在的危害。因此, 开发灵敏快速的 ZEN 检测技术对于防控 ZEN 具有重要意义。近年来, 适配体传感器(aptasensors)因其分子量小、亲和力强、易于合成和修饰及稳定性好等优点, 已广泛应用于临床诊断、药物分析、环境监测、食品安全等领域。尤其在食品安全检测领域, 适配体传感器可提供灵活多变的构建策略, 且易于实现现场快速检测。因此本文结合国内外的研究进展, 综述了近几年来基于适配体传感器的玉米赤霉烯酮检测方法, 概括了各种检测方法的原理及其在实际样品检测中的应用, 旨在为发展新的分析检测方法提供参考。

**关键词:** 玉米赤霉烯酮; 适配体; 传感器

## Application of aptasensors in the detection of zearalenone

YING Chen-Hui, WU Long, CHEN Jian, YUN Yong-Huan\*

(School of Food Science and Engineering, Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety for State Market Regulation, Hainan University, Haikou 570228, China)

**ABSTRACT:** Zearalenone (ZEN) is a non-steroidal mycotoxin produced by *Fusarium*, which is widely found in mildew corn, sorghum and other cereal crops as well as dairy products. Because of its estrogen-like effect, ZEN poses a potential threat to animal and human health. Hence, it is of great significance to develop sensitive and rapid technology to prevent and control ZEN. In recent years, because aptamers own various advantages including small molecular weight, high affinity to the target, easy synthesis and convenient modification, and good stability, aptamer-based sensors (aptasensors), have been intensively applied in clinical diagnosis, drug analysis, environmental monitoring, food safety and so on. Especially in the field of food safety, aptasensors can provide flexible construction strategies, and easy to achieve rapid on-site testing. Therefore, based on the recent research progress at home and abroad, this paper reviewed different aptasensors for ZEN detection, and summarized the principles of aptasensors and their applications in actual samples, aiming to provide a reference for the development of new analytical methods.

**KEY WORDS:** zearalenone; aptamer; sensor

**基金项目:** 国家市场监管重点实验室(热带果蔬质量与安全)基础应用研究课题项目(ZX-2022001)、国家自然科学基金项目(22164008)、海南省院士团队创新中心平台项目

**Fund:** Supported by the Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety for State Market Regulation (ZX-2022001), the National Natural Science Foundation of China (22164008), and the Innovation Platform for Academicians of Hainan Province

\***通信作者:** 云永欢, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要研究方向为热带特色农产品质量安全检测及产地溯源与真实性鉴别。E-mail: yunyonghuan@hainanu.edu.cn

\***Corresponding author:** YUN Yong-Huan, Ph.D, Assistant Professor, School of Food Science and Engineering, Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety for State Market Regulation, Hainan University, Haikou 570228, China. E-mail: yunyonghuan@hainanu.edu.cn

## 0 引言

玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZEN)又称 F-2 毒素,它是一种由镰刀菌属真菌代谢产生的真菌毒素,其化学通式为  $C_{18}H_{22}O_5$ , 主要污染谷物,如玉米、水稻、小麦、大麦、高粱、燕麦、大豆及其制品<sup>[1]</sup>。由于其结构与雌激素相似,对人体表现为生殖毒性、遗传毒性、肝毒性、免疫毒性和致癌性,加之 ZEN 理化性质稳定、高温难分解,因此受到越来越多国家的重视<sup>[2]</sup>。国际癌症研究机构已将 ZEN 列为 III 类致癌物,不同国家和地区也对 ZEN 的限量标准做了严格的规定,如表 1<sup>[3]</sup>。

表 1 玉米赤霉烯酮限量标准<sup>[3]</sup>  
Table 1 Standards for limits of zearalenone<sup>[3]</sup>

国家/地区	种类	最高残留限量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
中国	小麦、玉米及其粉产品	$\leq 60$
	玉米饲料原料及加工产品	$\leq 500$
	婴儿食品	$\leq 20$
	所有谷物和产品	$\leq 75$
欧盟	未加工谷物	$\leq 100$
	未加工玉米原料	$\leq 350$
	精制玉米油	$\leq 400$
乌拉圭	玉米、大麦	$\leq 200$
法国	谷物、菜籽油	$\leq 200$
奥地利	小麦	$\leq 60$

目前传统 ZEN 检测方法有: 高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)<sup>[4-6]</sup>、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)<sup>[7-8]</sup>、薄层色谱法(thin layer chromatography, TLC)<sup>[9]</sup>等仪器分析法和免疫学检测法<sup>[10-11]</sup>等。仪器分析法具有灵敏度高、重现性好等特点,但样品前期处理时间长、步骤烦琐,成本较高;检测所用设备较为昂贵,普及难度较大;需要具备高素质的检验人员<sup>[12]</sup>。经典免疫学检测法有酶联免疫吸附试验(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)、免疫胶体金技术等<sup>[13]</sup>。凭借抗原和抗体的特异性吸附,免疫分析法一般都具有操作简便、特异性强等优点,可进行高通量检测<sup>[14]</sup>。但抗原抗体成本高、重复性差、制备保存较困难等问题导致其存在假阳性、基质干扰、交叉污染、在线检测成功率低等缺点<sup>[15]</sup>。

适配体(aptamer)自 1990 年首次提出以来,一直受到科研人员的重点关注。CITARTAN 等<sup>[16]</sup>探讨适配体传感器在即时护理(point-of-care, POC)诊断的应用,证明其在快速检测领域拥有巨大发展潜力。SHKEMBI 等<sup>[17]</sup>总结光学、电化学适配体传感器在食品中黄曲霉毒素(aflatoxin, AFT)、赭曲霉毒素 A(ochratoxin A, OTA)等真菌毒素的检

测研究进展,阐明其能快速、准确和高性能毒素检测的可行性。

近些年来,适配体传感器应用于 ZEN 检测受到越来越广泛的关注,本文介绍了基于适配体传感器检测 ZEN 的研究进展,系统论述不同类型适配体传感器的检测原理和实际应用,为开发快速、灵敏、可靠的 ZEN 检测新技术和构建新的适配体传感器提供参考。

## 1 适配体传感器概述

适配体,又称为适体或核酸适配体,是指通过体外指数富集配体系统进化技术(systematic evolution of ligands by exponential enrichment, SELEX)筛选出来的一种单链 DNA 或 RNA,具有成本低、分子量小、特异性强、免疫原性低、反应速度快、合成方法便捷、热稳定性优良等优势,因而被广泛应用于环境分析、医学诊断、生物传感器、食品安全检测等方面<sup>[18]</sup>。

适配体传感器是基于适配体所构建的检测平台,主要由识别元件和换能器组成<sup>[19]</sup>。当目标分析物被适配体识别结合后,适配体空间构象发生变化,通过换能器将变化信息转变成可定量输出信号,最终检测出待测物浓度,因此适配体又被称为“化学抗体”<sup>[20]</sup>。目前,根据换能器转换原理的不同,已经构建多种基于适配体传感器检测 ZEN 的方法,比如光学适配体传感器、电化学适配体传感器、光电化学适配体传感器和电化学发光适配体传感器。

## 2 光学适配体传感器在 ZEN 检测中的应用

近些年来,研究人员利用适配体作为识别元件,基于不同的光信号类型构建了多种光学适配体传感器。根据光学适配体传感器检测信号输出类型的不同,光学适配体传感器主要分为比色适配体传感器、荧光适配体传感器、表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)适配体传感器和表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)适配体传感器。

### 2.1 比色适配体传感器

比色适配体传感器是光学适配体传感器中的重要组成部分,凭借其简单、方便、快速、低成本等特征被广泛应用。根据检测光信号变化的方式,主要分为两类。第一类就是根据检测体系的颜色变化,无需借助任何辅助仪器,目视检测,可用于现场的半定量快速检测;第二类是利用可见分光光度计测量光信号强度变化,相较于第一类,灵敏度和准确度均大幅度提升。

研究人员利用纳米材料表现性质变化所引起的光学信号改变的现象,实现对靶目标的定量检测。其中,金纳米颗粒(gold nanoparticles, AuNPs)凭借其独特的理化性质和易于合成的特点,得到众多科研人员的青睐。LIU 等<sup>[21]</sup>

利用丙烯酰胺与聚二烯丙基二甲基氯化铵的静电作用形成阳离子共轭骨架, 进而与 ZEN 适配体结合制备 ZEN 响应性水凝胶。在 ZEN 存在的条件下, 适配体和 ZEN 的结合导致水凝胶解离, 将包裹在水凝胶中的 AuNPs 释放到上清液中, 通过目视观察颜色变化作为反应指示。经验证, 在玉米和啤酒中的检出限为 0.98 ng/mL。此法不依赖于任何大型仪器设备, 在现场快速检测方面有巨大发展潜力。此外, AuNPs 具有的过氧化物酶活性也受到广泛关注。已有研究利用 AuNPs 替代天然酶如辣根过氧化物酶(horseradish peroxidase, HRP)用于生物传感检测。SUN 等<sup>[22]</sup>利用 ZEN 适配体抑制 AuNPs 过氧化物酶活性来定量检测。当适配体与 ZEN 结合后, 不再抑制 AuNPs 过氧化物酶活性, 从而造成溶液的颜色变化。最佳条件下, 在 10~250 ng/mL 的 ZEN 浓度范围内, 吸光度(630 nm)呈线性增加, 检出限为 10 ng/mL, 且结果与 ELISA 测定结果吻合较好。但是作为生物检测中的标记物, AuNPs 相较于酶、荧光素仍然没有较大的优势, 且制备后对其粒径形状的特征检测成本较高, 这些因素限制 AuNPs 在生物检测中进一步发展和应用<sup>[23]</sup>。

纳米酶凭借其结构简单、成本低廉等特性克服了天然酶制备和纯化成本高、稳定性差、修饰困难和回收率低等固有缺陷, 在分析检测中的应用越来越广泛<sup>[24]</sup>。SUN 等<sup>[25]</sup>通过链诱导杂交链式反应将透明质酸(hyaluronic acid, HA)-DNA 水凝胶沉积在金属有机框架的纳米酶(metal-organic frameworks-based nanozyme, MOFzyme)表面。依赖于整合在水凝胶结构中的 ZEN 适配体, ZEN 可以特异性触发水凝胶网络解体和包裹的 MOFzyme 暴露。该方法的检测线性范围在 0.001~200 ng/mL, 检出限为 0.8 pg/mL。将该传感器用于玉米、大豆样品中 ZEN 的定量检测, 回收率为 94.0%~109.0%。然而, 纳米酶与适配体之间相互作用力的复杂性可能导致适配体不能被有效吸附以及基质成分的复杂性可能会导致适配体的某些结构变化从而无法发挥正常功能。这些因素的存在可能影响适配体传感器的灵敏度。

核酸除具有储存遗传信息的功能外, 还具有催化活性。其中研究最为深入的 DNA 过氧化物模拟酶(DNA peroxidase mimicking enzyme, DNAzyme)就是由血红素(hemin)和 G4-DNA 组成的 hemin/G4-DNAzyme<sup>[26]</sup>。基于此, SUN 等<sup>[27]</sup>将叠氮功能化的 MOF 用作纳米容器来捕获 hemin, 采用由 DNA 双链组成的“生物门”协助完成控制释放, 最后利用三价 G4-DNAzyme 进行信号放大以提高检测灵敏度。通过 ZEN 与 cDNA 竞争适配体结合位点的关系, 可以建立比色信号强度与 ZEN 浓度的关系。经验证, 此方法不仅具有显著的特异性, 可以消除多种共存真菌毒素和常见食品成分的干扰, 而且具有较高的灵敏度, 线性范围为 0.01~100 ng/mL, 检出限低至 0.36 pg/mL, 与采用 HPLC 得到的结果无显著性差异。但信号的产生和扩增依靠三价 G4-DNAzyme 的成功组装, 因此所消耗的时间较长。

## 2.2 荧光适配体传感器

荧光现象指具有荧光特性的分子、染料、纳米材料在受到激发光的激发下跃迁至激发态, 在返回基态时产生荧光<sup>[28]</sup>。根据利用荧光的形式不同, 分为荧光猝灭(turn-off)和荧光增强(turn-on)。同时, 时间分辨荧光、比率荧光等新型荧光法也成功应用于 ZEN 检测中。

CHEN 等<sup>[29]</sup>编制三维(three-dimensional, TD)-DNA 镊子, 对 ZEN 进行一步鉴定检测。TD-DNA 镊子通过 ZEN 适配体展开, “打开”荧光信号。ZEN 存在下, 适配体与 ZEN 结合“关闭”荧光信号和 DNA 镊子。TD-DNA 镊子对 ZEN 的检出限为 0.037 ng/mL, 且使用 TD-DNA 镊子对复杂样品进行检测是快速的, 因为该过程只涉及一步操作。但现阶段利用“turn-off”现象开发的荧光适配体传感器依然较少。

基于“turn-on”模式构建的荧光适配体传感器研究较为广泛。ZHANG 等<sup>[30]</sup>研制了一种简便的基于荧光共振能量转移(fluorescence resonance energy transfer, FRET)的“开启”荧光适配体传感器。该技术利用 Cy3 标记 ZEN 适配体作为荧光探针, 而 ZEN 适配体可通过  $\pi$ - $\pi$  堆积吸附在氧化石墨烯(graphene oxide, GO)表面, 导致荧光团与 GO 之间发生 FRET。在没有 ZEN 的情况下, 荧光会熄灭; 反之适配体与 ZEN 相互作用, 产生构象变化释放 GO, 导致荧光“开启”效应。该检测平台在中药样品的检出限为 0.037 nmol/L, 具有良好的选择性和可靠性, 测定时间仅为 60 min, 并且样品前处理简单、成本低廉, 仅使用适配体和 GO 作为消耗材料。

时间分辨荧光法是在传统荧光法基础上发展而来, 其利用部分稀土金属荧光寿命较长的特性, 在激发光消失后再测定荧光强度。它克服了传统荧光法荧光寿命短和激发光、荧光同步消失的缺点, 避免非激发光波长的干扰, 从而提高灵敏度<sup>[31]</sup>。时间分辨荧光微球免疫分析法是利用时间分辨荧光法的典型代表, 而 NIAZI 等<sup>[32]</sup>利用时间分辨荧光法和适配体提供了一种多组分同时检测策略的新思路。将镧系元素( $Dy^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ )掺杂的无机纳米颗粒适配体功能化用做生物探针, 二硫化钨(tungsten disulfide,  $WS_2$ )纳米片(nanosheets, NTs)用作时间分辨荧光猝灭剂。待测物不存在时,  $WS_2$  通过碱基与  $WS_2$  基面之间的范德华力被混合生物探针吸附, 使得生物探针和  $WS_2$  接近并导致荧光猝灭; 反之待测物与 DNA 探针反应改变其分子构象, 从而减弱 DNA 与  $WS_2$  之间的相互作用, 使生物探针的荧光恢复。经测定, ZEN 的检出限为 0.51 pg/mL。采用标准添加法测定玉米样品中 ZEN, 加标回收率为 94.4%~98.0%。本方法具有耗时短、灵敏度高、检测通量高等优点, 可用于玉米样品中 ZEN 的实验室和现场测定。

比率荧光适配体传感器通过两个发射波长的校准来消除背景干扰, 相较于单波长荧光适配体传感器, 这种自校准

作用可以消除激发光波动的影响,因此灵敏度更高<sup>[33]</sup>。BI等<sup>[34]</sup>研制一种新型比率荧光适配体传感器用于玉米和大麦粉中ZEN的准确分析。将ZEN适配体修饰的氮掺杂石墨量子点(nitrogen doped graphene quantum dots, NGQDs-Apt)和硅球封装的量子点(silica sphere-encapsulated cadmium telluride quantum dots, CdTe QDs@SiO<sub>2</sub>)直接混合,作为比值探针。在没有ZEN的情况下,淬灭剂米托蒽醌(mitoxantrone, MTX)被NGQDs-Apt捕获;反之由于ZEN与其适配体的竞争性结合,MTX与NGQDs-Apt分离,并在CdTe QDs@SiO<sub>2</sub>周围重新分散。此时CdTe QDs@SiO<sub>2</sub>的荧光强度被淬灭,而NGQDs-Apt的荧光强度几乎不变。该传感器具有良好的检测性能,理想的检出限为0.32 pg/mL,实际检测中回收率为96.9%~107.8%,相对标准偏差在5.23%以下。

总之,荧光适配体传感器对真菌毒素的测定具有较高的灵敏度,拥有广泛的应用前景,但荧光分子随时间光漂白、光稳定性差和光谱范围宽、发射寿命短、容易被干扰等局限性表明其稳定性较低,是目前亟需解决的问题<sup>[35]</sup>。

### 2.3 表面增强拉曼散射适配体传感器

SERS是一种超灵敏的振动光谱技术,可以增强吸附在粗糙金属表面分子的拉曼散射强度,从而大大增强拉曼信号<sup>[36]</sup>。由于具有高灵敏度、独特的指纹图谱等特性,可检测在拉曼光谱中具有唯一指纹特征的多个目标<sup>[37]</sup>。YANG等<sup>[38]</sup>将拉曼信号用适配体功能化的聚苯乙烯(apptamer-functionalized polystyrene, PS-Apt)封装,并用单链结合蛋白修饰的磁性纳米颗粒(single-strand binding protein modified magnetic nanoparticles, MNPs@SSB)作为磁性捕获底物。ZEN存在会使PS-Apt无法与MNPs@SSB结合,因此导致较弱的SERS信号。经验证,ZEN的检测范围为0.008~10 nmol/L,检出限为0.159 fg/L。CHEN等<sup>[39]</sup>则利用cDNA修饰Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au作为捕获探针,SH-ZEN适配体修饰Au@Ag核壳纳米颗粒作为报告探针。ZEN不存在时,由于Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au和Au@Ag核壳纳米颗粒的SERS效应,产生最强拉曼信号;相反,ZEN的加入引发Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au释放Au@Ag核壳纳米颗粒,导致磁分离后SERS强度下降。相较于前一种方法,检测范围更宽(0.005~500 ng/mL),检测限更低(1 pg/mL)。值得注意的是,拉曼信号在样本基质中的随机分布性可能导致定量不准确<sup>[40]</sup>。因此,开发具有高稳定性、低背景干扰、均匀SERS增强的新拉曼散射信号对于提高所检测物质的超灵敏测定具有重要意义。

### 2.4 表面等离子体共振适配体传感器

SPR是入射光在一定条件下激发金属表面传导电子产生共振振荡的物理现象,该振荡对界面上的任何变化都非常敏感,因此可以用于表面吸附分子的检测<sup>[41]</sup>。与平面金属SPR不同,金属纳米粒子可产生局域表面等离子体共

振(local surface plasmon resonance, LSPR),其具有非常高的空间分辨率,易产生波长的位移和颜色的变化。通过将引起LSPR现象的金属纳米颗粒固定在光纤上,可以获得光纤LSPR生物传感器<sup>[42]</sup>。基于此,XU等<sup>[43]</sup>将3-巯基丙基三甲基硅烷处理光纤尖端形成硫醇基团,然后通过Au-S键将AuNPs固定在尖端,并将ZEN适配体类似地修饰在AuNPs表面,从而构建LSPR适配体传感器界面。功能化光纤会选择性捕获ZEN,在1~480 ng/mL范围内,其质量浓度与LSPR峰红移呈线性关系,检出限为0.102 ng/mL。该方法具有选择性好、灵敏度高、样品消耗低和可实时监测等优点。通过简单的切削和抛光,可使光纤尖端再生以用于下一次检测,利用率大大提高。

表2总结了2018—2022年各类光学适配体传感器在ZEN检测中的应用。

## 3 电化学适配体传感器在ZEN检测中的应用

电化学适配体传感器的价格低廉、自动化程度高、灵敏度和选择性较高且易小型便携化,被认为是一种有发展前景的分析测试手段。其大多是利用适配体与目标物识别,通过测量识别前后电流、电位、阻抗、电导等电化学参数的变化来进行分析检测。因此根据电化学信号不同,可分为伏安适配体传感器和阻抗适配体传感器。

### 3.1 伏安适配体传感器

伏安适配体传感器由于其低噪声、高灵敏度,是开发研究最多的适配体传感器。电信号的输出是基于适配体与靶目标结合后,导致电活性分子与电极界面距离发生改变,从而引起电流响应的变化<sup>[54]</sup>。目前主要使用的伏安模式有循环伏安(cyclic voltammetry, CV)、差分脉冲伏安(differential pulse voltammetry, DPV)和方波伏安(square wave voltammetry, SWV)。另外,随着伏安法的技术发展,又衍生出安培法和比率电化学的新模式。

CV法控制电极电势以不同的速率随时间进行反复扫描,使电极上氧化和还原反应交替进行,并记录电流-电势曲线。MA等<sup>[55]</sup>制备聚乙烯亚胺功能化二硫化钼掺杂多壁碳纳米管杂化体作为传感平台,甲苯胺蓝(toluidine blue, Tb)生物活性分子作为信号探针,然后将装载有大量ZEN适配体的铂/金核/壳纳米粒子投到修饰电极上,用CV法测定ZEN与适配体结合后Tb所引起的电化学信号的变化。最佳条件下,检测范围为0.5 pg/mL~50 ng/mL,检出限为0.17 pg/mL,可用于啤酒中ZEN的测定。

DPV法因其成本低、灵敏度高、分辨能力强、背景干扰弱而被广泛应用。HE等<sup>[56]</sup>合成导电性好、比表面积大的空心立方铂@金纳米框架功能化聚乙烯亚胺还原氧化石墨烯(hollow cubic platinum@gold nanoframes functionalized polyethyleneimine-reduced graphene oxide,

hcPt@AuNFs/PEI-rGO)作为标记材料,可载入大量硫堇(thionine, Thi)。在金电极上装饰四氧化三铁纳米棒/还原氧化石墨烯( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanorods/reduced graphene oxide,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NRs/rGO}$ )作为平台,不仅可以有效增加 AuNPs 和 DNA S2 的负载,还可以催化 Thi,从而提高电极检测性

能。在 ZEN 存在时,适配体基于高亲和力的特异性从双链 DNA 中释放。随着 ZEN 浓度的增加,DPV 值大幅增加,其浓度的对数值在 0.5~50 ng/mL 之间呈线性关系,检出限为 0.105 pg/mL。利用此方法检测玉米样品中的 ZEN,相对标准偏差小于 5.12%。

表 2 光学适配体传感器  
Table 2 Optical-based aptasensor

检测方法	基本原理	基质	线性范围	检出限	加标回收率/%	参考文献
比色法	基于 AuNPs 和 DNA 水凝胶的比色技术	玉米、啤酒	2.5~100 ng/mL	0.98 ng/mL	98.8~101.5	[21]
	基于 AuNPs 过氧化物酶活性的比色技术	玉米、玉米油	10~250 ng/mL	10 ng/mL	92.0~110.0	[22]
	基于 MOFzyme 和 HA-DNA 水凝胶的比色技术	玉米、大豆	0.001~200 ng/mL	0.8 pg/mL	94.0~109.0	[25]
	基于 MOF 纳米容器和 DNAzyme 的催化比色技术	玉米、小麦	0.01~100 ng/mL	0.36 pg/mL	94.6~108.7	[27]
	基于 AuNPs、4-硝基苯酚的放大比色技术	人血清	0.02~80 ng/mL	0.01 ng/mL	95.0~103.0	[44]
	基于 L-Arg CeO <sub>2</sub> 纳米酶的磷酸酶样活性的水解型比色技术	-	10~200 mmol/L	20 nmol/L	-	[45]
	基于 TD-DNA 镊子的荧光“关闭”技术	玉米、小麦	0.5~50 ng/mL	0.037 ng/mL	95.8~110.2	[29]
荧光法	基于 GO 和荧光共振能量转移的荧光“开启”技术	中药	1~1024 nmol/L	0.037 nmol/L	102.8~112.7	[30]
	基于 Dy <sup>3+</sup> 、WS <sub>2</sub> NTs 的时间分辨荧光“开启”技术	玉米	0.001~100 ng/mL	0.51 pg/mL	94.4~98.0	[32]
	基于 NGQDs-Apt 和 CdTe 量子点的比率荧光技术	玉米、大麦粉	0.32~320 pg/mL	0.32 pg/mL	96.9~107.8	[34]
	基于 AuNCs 和 WS <sub>2</sub> 荧光共振能量转移的荧光“开启”技术	玉米	0.005~100 ng/mL	0.53 pg/mL	94.36~110.40	[46]
	基于 AgNCs 和 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /碳八面体的荧光“开启”技术	玉米、小麦	0.01~250 ng/mL	2 pg/mL	94.2~102.0	[47]
	基于发光 AgNCs 探针的荧光催化技术	玉米、啤酒	1.3 pg/mL~100 ng/mL	0.32 pg/mL	96.25~104.15	[48]
	基于 AuNRs 和上转换纳米颗粒的荧光技术	玉米	0.05~100 μg/L	0.01 μg/L	89.9~106.6	[49]
	基于 MNPs 作为时间分辨荧光纳米颗粒的荧光技术	玉米、小麦	0.001~10 ng/mL	0.21 pg/mL	90.04~114.75	[50]
	基于 QDs 和 WS <sub>2</sub> NTs 的比率荧光技术	大米、玉米粉	1~50 pg/mL	0.1 pg/mL	95.6~105.0	[51]
	基于单波长激发双色发射荧光的比率荧光技术	玉米粉、小麦粉	31.4~628 nmol/L	7.5 nmol/L	92.20~99.98	[52]
SERS	基于 PS-Apt 和 MNPs@SSB 的表面增强拉曼散射技术	玉米	0.008~10 nmol/L	0.159 fg/L	85.4~112.1	[38]
	基于 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Au 和 Au@Ag 纳米颗粒的表面增强拉曼散射技术	啤酒、葡萄酒	0.005~500 ng/mL	1 pg/mL	96.0~111.4	[39]
	基于 Au@Ag 和 AuNRs 的表面增强拉曼散射技术	玉米、小麦	0.05~500 ng/mL	0.054 ng/mL	96.0~110.7	[53]
SPR	基于 AuNPs 的局域表面等离子体共振技术	啤酒	1~480 ng/mL	0.102 ng/mL	85.0~102.0	[43]

注:“-”代表参考文献中未报道,下同;AuNCs (gold nanoclusters): 金纳米簇;AgNCs (silver nanoclusters): 银纳米簇;AuNRs (gold nanorods): 金纳米棒。

SWV 法是线性扫描电压,是一种快速、多功能、高效能和高灵敏度电分析方法。AZRI 等<sup>[57]</sup>用半胱胺盐酸盐和 1,4-苯二异氰酸酯连接剂通过共价连接修饰 ZEN 金电极。以铁/氰铁体系为氧化还原探针,采用 SWV 法检测电子转移的变化。当游离 ZEN 浓度较低时,电极上大量的适配体与固定的 ZEN 结合,从适配体链上的磷酸基引入更多负电荷到电极表面,产生更高的传感器响应。随着浓度的增加,金电极表面固定的 ZEN 所能结合的适配体数量受到限制,传感器的响应减弱。该传感器的工作范围为 0.01~1000 ng/mL,检出限为 0.017 ng/mL,将其应用于玉米提取液中 ZEN 的测定,回收率为 87.0%~110.0%。然而,需要洗涤步骤和在电极表面固定分析物是发展便携式测定方法的限制因素。

安培法是伏安模式的一个小类,是通过固定电位寻找电流变化与靶目标浓度变化的关系。JI 等<sup>[58]</sup>用球形 Au-聚苯胺-Au 纳米杂化修饰玻碳电极,以增强电导率和固定更多氨基修饰的 ZEN 适配体。合成的铜离子@L-谷氨酸/铂-钯纳米粒子(copper (II) ions@L-glutamic acid/palladium-platinum nanoparticle, Cu@L-Glu/Pd-PtNPs)用 cDNA 进行标记,形成信号放大的生物偶联物。ZEN 适配体与生物偶联物杂交反应后,可以观察到 Cu@L-Glu/Pd-PtNPs 催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生的明显电化学信号。随着 ZEN 浓度增加,ZEN 与生物偶联物竞争,导致电流响应下降。采用计时安培法记录最终的电化学信号,在 1 fg/mL~100 ng/mL 的检测范围内,电流信号与 ZEN 浓度的对数呈良好的线性关系,检出限为 0.45 fg/mL,在啤酒样品中的回收率为 92.0%~105.0%。

比率电化学分析法通常是利用两种或多种电活性物质在不同电位处产生的两个氧化/还原电流峰强度的比值作为信号输出以实现检测同一分析物的目的。该法可以减少电极偏差、基质干扰、系统噪声,从而获得更加准确的结果,其线性相关系数高于单信号<sup>[59]</sup>。HU<sup>[60]</sup>等以黑磷(black phosphorus, BP)-GO 复合材料和离子液体掺杂分子印迹聚合物为基础,构建了一种用于 ZEN 检测的比率电化学适配体传感器。该系统采用 BP-GO 作为基底放大信号,引入磁场调节聚合物结构以提高传感器的识别效率。ZEN 和聚亚甲基蓝(poly methylene blue, poly(MB))的信号分别作为响应信号和内部参考信号。峰值电流随着 ZEN 浓度的增加而增大,而 poly(MB)的峰值电流减小。该比率传感器线性响应范围为 0.05~13 μmol/L,检出限为 12.7 nmol/L。将该传感器应用于人血清中 ZEN 的检测,回收率为 90.0%~112.0%。

### 3.2 阻抗适配体传感器

电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)是一种无需信号标记直接指示电极表面相互作用的技术<sup>[61]</sup>。比色、荧光适配体传感器通常设计酶、纳米颗粒标记,而利用 EIS 的阻抗适配体传感器不需要任何信号标签,

检测步骤大大简化,因此具有广泛的应用前景。DUAN 等<sup>[62]</sup>使用具有刚性框架和出色氧化还原活性的传感平台——钛基 MOFs,构建了多元钛金属有机框架的新型生物平台,即多元钛金属有机骨架。当 ZEN 存在时,形成 G4 结构,阻碍电子转移,电阻升高。在 10 fg/mL~10 ng/mL 的检测范围内,具有良好的选择性、重现性、稳定性、适用性和可再生性。利用该传感器测定玉米中的 ZEN,回收率为 96.50%~104.47%。

表 3 总结了 2018—2022 年各类电化学适配体传感器在 ZEN 检测中的应用

## 4 光电化学适配体传感器在 ZEN 检测中的应用

光电化学(photoelectrochemical, PEC)是电化学的新分支,是光学和电化学的结合。与光学适配体传感器相比,PEC 适配体传感器具有成本低、易制备、易小型化等优势,同时也继承了电化学适配体传感器灵敏度高、响应速度快等特点。其检测原理是在光照射下,电极表面的光活性材料吸收激发的光子并产生电信号。当有目标物时,适配体在识别过程中会影响电流的大小,从而建立目标物与电流变化的联系从而达到检测目的<sup>[61]</sup>。因此,具有高光电转换效率的光活性材料是提高准确度、灵敏度的必要条件。目前,半导体纳米材料如氧化钨(WO<sub>3</sub>)、二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)、氧化锌(ZnO)等被广泛应用于 PEC 检测。LUO 等<sup>[73]</sup>克服 ZnO 可见光吸收低和石墨烯水溶性差的缺点,采用高度生物相容性的 NGQDs 与 ZnO 复合制备。NGQDs 的引入可以有效抑制电荷-空穴对的复合,提高 ZnO 的光电转换效率。因此 ZnO-NGQDs 复合材料获得的 PEC 信号比 ZnO 纳米颗粒提高 8.8 倍,其检测范围为 0.1 pg/mL~100 ng/mL,检出限为 33 fg/mL。与传统方法相比,灵敏度高出几个数量级,并且在霉变谷物中 ZEN 浓度变化的检测中,展现出巨大潜力。

## 5 电化学发光适配体传感器在 ZEN 检测中的应用

电化学发光(electrochemiluminescence, ELC)又称电致化学发光,是指电极表面附近的电活性物质经过高能电子反应跃迁至激发态并从激发态返回至基态发光的现象<sup>[74]</sup>。相比较于 PEC 适配体传感器,ELC 适配体传感器成本更低、制作更简单,是构建高灵敏度检测平台的有效手段。LUO 等<sup>[75]</sup>利用 ELC 研制出一种新型自增强吸附适配体传感器,将 NGQDs 静电固定在胺基化 Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 掺杂二氧化硅纳米颗粒(amine-functionalized Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>-doped silica nanoparticles, NH<sub>2</sub>-Ru@SiO<sub>2</sub> NPs)表面,制备出自增强发光团。通过缩短 NGQDs 与 NH<sub>2</sub>-Ru@SiO<sub>2</sub> NPs 之间的电子转移距离,降低能量损失,由此产生优异的 ECL 效率,其检测范围为 10 fg/mL~10 ng/mL,线性范围超过 6 个数量级,检出限低至 1 fg/mL,展现出超灵敏的检测性能。

表 3 电化学适配体传感器  
Table 3 Electrochemical aptasensor

检测方法	基本原理	基质	线性范围	检出限	加标回收率/%	参考文献
	基于循环伏安测定 Tb 引起的电 化学信号变化	啤酒	0.5 pg/mL~50 ng/mL	0.17 pg/mL	85.3~100.2	[55]
	基于 hcPt@AuNFs/PEI-rGO 和 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NRs/rGO 的“打开信号”电 化学吸附传感器	玉米	0.5~50 ng/mL	0.105 pg/mL	91.6~104.4	[56]
	基于方波伏安检测铁/氰铁体系 中电子转移的变化	玉米粒	0.01~1000 ng/mL	0.017 ng/mL	87.0~110.0	[57]
	基于计时安培法检测 Cu@L-Glu/Pd-PtNPs 催化 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 产生的电化学信号	啤酒	1~100 ng/mL	0.45 fg/mL	92.0~105.0	[58]
	基于 ZEN 作为响应信号和 poly(MB)作为内部参考信号的比 率传感器	人血清	0.05~13 μmol/L	12.7 nmol/L	90.0~112.0	[60]
	基于差分脉冲伏安测定 Thi 电流 变化	玉米	0.5 pg/mL~0.5 μg/mL	0.17 pg/mL	97.3~106.0	[63]
伏安法	基于杂交链式反应的 DNA 组装 放大信号电流	玉米、啤酒	50 fg/mL~50 ng/mL	13 fg/mL	89.0~102.0	[64]
	基于 ZEN 结合适配体能增强 [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> 的电化学信号	玉米油、玉米粉	10 fg/mL~1 ng/mL	3.64 fg/mL	92.81~99.58	[65]
	基于三维结构的 DNA-PtNi@Co-MOF 网络对 Thi 的内在催化、电流放大作用	玉米	10.0 fg/mL~10 ng/mL	1.37 fg/mL	93.6~103.4	[66]
	基于纳米模拟酶 Ce-TpBpy COF 的催化活性	玉米粉	1 pg/mL~10 ng/mL	0.389 pg/mL	93.0~104.7	[67]
	基于 DNA 组装和 RecJ <sub>r</sub> Exo 信号 放大的无标记均相电化学适配体 传感器	玉米粉、啤酒	5 fg/mL~50 ng/mL	0.51 fg/mL	86.0~111.0	[68]
	基于截断技术的适配体应用于间 接竞争形式的传感器	-	1 pg/mL~100 ng/mL	1.5 pg/mL	87.0~112.0	[69]
	基于 Thi 和 FC6S 修饰的 rMoS <sub>2</sub> -Au 电化学传感平台	玉米	1 pg/mL~10 ng/mL	0.5 pg/mL	95.9~105.2	[70]
	基于 Au@Pt/Fe-N-C 的信号放大 和以 I <sub>MB</sub> /I <sub>Ag</sub> <sup>+</sup> 比值作为响应信号	玉米粉	10 fg/mL~10 ng/mL	5 fg/mL	89.7~101.2	[71]
阻抗法	基于多元钛金属有机框架的新型 生物平台	啤酒、玉米、 花生	10 fg/mL~10 ng /mL	7 fg/mL	96.50~104.47	[62]
	基于 GNINF 装饰的石墨烯镍传 感平台	-	1 fg/mL~1 ng/mL	1 fg/mL	-	[72]

注: RecJ<sub>r</sub>Exo: 核酸外切酶; FC6S [6-(Ferrocenyl) hexanethiol]: 6-(二茂铁)己硫醇; rMoS<sub>2</sub>-Au (co-reduced molybdenum disulfide and AuNPs): 二硫化钼与 AuNPs 共还原; Tp (1,3,5-triformylphloroglucinol): 1,3,5-三甲酰间苯三酚; Bpy (2,20-bipyridine-5,50-diamine): 2,20 联吡啶-5,50-二胺; COF (Covalent organic frameworks): 共价有机框架; GNINF (graphene-nickel decorated with 'rose petal' shaped iron nanoflowers): 石墨烯镍饰以“玫瑰花瓣”形铁纳米花。-表示未有此项。

## 6 总结和展望

适配体由于其低成本、亲和力强、靶分子广、易于设计和修饰等特性,是替代抗体的良好替代品,因此在 ZEN 检测中发挥着越来越重要的作用。目前,光学、电化学适配体传感器研究应用最为广泛,光电化学、电化学发光适配体传感器的相关方面研究还较少。光学适配体传感器因

操作便捷、检测效率高、具有可视化而广受欢迎;电化学适配体传感器具有灵敏度高、稳定性好、反应速度快、重复利用率高等特点,有微型化的研发潜力以满足现场快速检测的要求。然而,基于适配体的生物传感器既有优势,也存在一定局限性,如以下几个方面:

(1)多组分分析能力不足。面对紧急的食品安全事故时,如果每次只进行单一毒素分析,存在费时、效率低等缺点,

所以发展多通道、高通量同时检测真菌毒素的分析方法可大大减少分析时间和成本;

(2)适配体稳定性易受到干扰。食品样品基质复杂,糖类、蛋白质、脂质容易干扰适配体的特异性结合,另外食品体系 pH 和离子的存在也会影响适配体的亲和力;

(3)适配体选择性单一。目前为止,只有相对较少的适配体可用,包括一些缺乏选择性和特异性的适配体<sup>[18]</sup>;

(4)适配体结合效率低。如何确定适配体截断序列中哪一部分能提高结合效率,以此提高适配体的亲和力<sup>[76]</sup>,是未来适配体传感器商业化应用的有效解决方法之一。

(5)适配体筛选方法效率低。除了传统的 SELEX 外,毛细管电泳 SELEX 和微流控 SELEX 等选择效率高的前沿方法也有待开发<sup>[67]</sup>;

(6)商业化程度低。适配体传感器检测 ZEN 的研究目前还只停留在实验室阶段,如何推广实际应用是亟待开发的问题。

因此,便捷、低成本、高通量、高灵敏度可用于现场快速检测 ZEN 的适配体传感器依然是未来的发展方向。

#### 参考文献

- [1] ROPEJKO K, TWARUŹEK M. Zearalenone and its metabolites-general overview, occurrence, and toxicity [J]. *Toxins*, 2021, 13(1): 35.
- [2] HAN X, HUANGFU B, XU T, *et al.* Research progress of safety of zearalenone: A review [J]. *Toxins*, 2022, 14: 386.
- [3] 李壮, 王猛强, 马磊, 等. 农产品中玉米赤霉烯酮限量标准及快速检测技术研究进展[J]. *分析试验室*, 2021, 40(8): 985-992.  
LI Z, WANG MQ, MA L, *et al.* Research progress on the limit standard and rapid detection technology of zearalenone in agricultural products [J]. *Chin J Anal Lab*, 2021, 40(8): 985-992.
- [4] KRESSE M, DRINDA H, ROMANOTTO A, *et al.* Simultaneous determination of pesticides, mycotoxins, and metabolites as well as other contaminants in cereals by LC-LC-MS/MS [J]. *J Chromatogr B*, 2019, 1117: 86-102.
- [5] OK HE, CHOI SW, KIM M, *et al.* HPLC and UPLC methods for the determination of zearalenone in noodles, cereal snacks and infant formula [J]. *Food Chem*, 2014, 163: 252-257.
- [6] PORTO-FIGUEIRA P, CAMACHO I, CÂMARA JS. Exploring the potentialities of an improved ultrasound-assisted quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe-based extraction technique combined with ultrahigh pressure liquid chromatography-fluorescence detection for determination of zearalenone in cereals [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1408: 187-196.
- [7] AMELIN VG, LAVRUKHIN DK, TRET'YAKOV AV. Combination of the quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe (QuEChERS) method and dispersive liquid-liquid microextraction in the identification and determination of pesticides from various classes in food products by gas-liquid chromatography [J]. *J Anal Chem*, 2013, 68(10): 912-923.
- [8] RODRÍGUEZ-CARRASCO Y, MOLTÓ JC, BERRADA H, *et al.* A survey of trichothecenes, zearalenone and patulin in milled grain-based products using GC-MS/MS [J]. *Food Chem*, 2014, 146: 212-219.
- [9] HADIANI MR, YAZDANPANA H, GHAZI-KHANSARI M, *et al.* Survey of the natural occurrence of zearalenone in maize from Northern Iran by thin-layer chromatography densitometry [J]. *Food Addit Contam*, 2003, 20(4): 380-385.
- [10] ZHAN S, HUANG X, CHEN R, *et al.* Novel fluorescent ELISA for the sensitive detection of zearalenone based on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-sensitive quantum dots for signal transduction [J]. *Talanta*, 2016, 158: 51-56.
- [11] ZHANG X, WANG X, SUN M, *et al.* A magnetic nanoparticle based enzyme-linked immunosorbent assay for sensitive quantification of zearalenone in cereal and feed samples [J]. *Toxins*, 2015, 7(10): 4216-4231.
- [12] 魏振, 王秋玲, 石继超, 等. 玉米赤霉烯酮检测方法研究现状[J]. *动物医学进展*, 2022, 43(1): 117-121.  
WEI Z, WANG QL, SHI JC, *et al.* Progress on detection methods of zearalenone [J]. *Prog Vet Med*, 2022, 43(1): 117-121.
- [13] 吕俊美, 王文哲, 王得州, 等. 玉米赤霉烯酮的毒性作用及检测方法研究进展[J]. *黑龙江畜牧兽医*, 2020, (9): 38-41.  
LV JM, WANG WZ, WANG DZ, *et al.* Advances in toxicity and detection methods of zearalenone [J]. *Heilongjiang Anim Sci Vet Med*, 2020, (9): 38-41.
- [14] 周妍, 张圆圆, 刁晨曦, 等. 玉米赤霉烯酮检测方法的研究进展[J]. *中国饲料*, 2017, (16): 35-39.  
ZHOU Y, ZHANG YY, DIAO CX, *et al.* Research advance of detection method of zearalenone [J]. *China Feed*, 2017, (16): 35-39.
- [15] 吴昊, 孙旭飞, 张蕴哲, 等. 基于荧光传感器检测食品中赭曲霉毒素 A 的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(1): 1-9.  
WU H, SUN XF, ZHANG YZ, *et al.* Research progress of detection of ochratoxin A in food based on fluorescence sensor [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(1): 1-9.
- [16] CITARTAN M, TANG TH. Recent developments of aptasensors expedient for point-of-care (POC) diagnostics [J]. *Talanta*, 2019, 199: 556-566.
- [17] SHKEMBI X, SVOBODOVA M, SKOURIDOU V, *et al.* Aptasensors for mycotoxin detection: A review [J]. *Anal Biochem*, 2022, 644: 114156.
- [18] ZHANG K, LI H, WANG W, *et al.* Application of multiplexed aptasensors in food contaminants detection [J]. *ACS Sensors*, 2020, 5(12): 3721-3738.
- [19] 赵颖, 刘洪美, 卢静华, 等. 基于适配体生物传感器检测黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(22): 5806-5815.  
ZHAO Y, LIU HM, LU JH, *et al.* Research progress on detection of aflatoxin B<sub>1</sub> based on aptamer sensor [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(22): 5806-5815.
- [20] 毛伟伟, 魏小红, 尤金坤, 等. 用于赭曲霉毒素 A 检测的电化学适配体生物传感器的研究进展[J]. *化学通报*, 2020, 83(12): 1081-1088.  
MAO WW, WEI XH, YOU JK, *et al.* Progress in electrochemical aptamer biosensors for the detection of ochratoxin A [J]. *Chem Bull*, 2020, 83(12): 1081-1088.
- [21] LIU M, ZHANG J, LIU S, *et al.* A label-free visual aptasensor for zearalenone detection based on target-responsive aptamer-cross-linked hydrogel and color change of gold nanoparticles [J]. *Food Chem*, 2022, 389: 133078.
- [22] SUN S, ZHAO R, FENG S, *et al.* Colorimetric zearalenone assay based on



- the use of an aptamer and of gold nanoparticles with peroxidase-like activity [J]. *Microchim Acta*, 2018, 185(12): 535.
- [23] 周朴帆, 陈丽丽. 金纳米颗粒的生物检测应用[J]. *中国生物制品学杂志*, 2018, 31(7): 792–796.  
ZHOU PF, CHEN LL. Application of gold nanoparticles in biological detection [J]. *Chin J Biol*, 2018, 31(7): 792–796.
- [24] WANG Q, LIU S, TANG Z. Recent progress in the design of analytical methods based on nanozymes [J]. *J Mater Chem B*, 2021, 9: 8174–8184.
- [25] SUN Y, QI S, DONG X, *et al.* Colorimetric aptasensor targeting Zearalenone developed based on the hyaluronic Acid-DNA hydrogel and bimetallic MOFzyme [J]. *Biosens Bioelectron*, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114366>
- [26] DEBIAIS M, LELIEVRE A, SMIETANA M, *et al.* Splitting aptamers and nucleic acid enzymes for the development of advanced biosensors [J]. *Nucleic Acids Res*, 2020, 48(7): 3400–3422.
- [27] SUN Y, LV Y, QI S, *et al.* Sensitive colorimetric aptasensor based on stimuli-responsive metal-organic framework nano-container and trivalent DNAzyme for zearalenone determination in food samples [J]. *Food Chem*, 2022, 371: 131145.
- [28] SHARMA R, RAGAVAN KV, THAKUR MS, *et al.* Recent advances in nanoparticle based aptasensors for food contaminants [J]. *Biosens Bioelectron*, 2015, 74: 612–627.
- [29] CHEN R, MAO Z, LU R, *et al.* Simple and programmed three-dimensional DNA tweezer for simultaneous one-step detection of ochratoxin A and zearalenone [J]. *Spectrochim Acta A*, 2022, 272: 120991.
- [30] ZHANG N, LI J, LIU B, *et al.* A facile “turn-on” fluorescent aptasensor for simultaneous detection of dual mycotoxins in traditional Chinese medicine based on graphene oxide and FRET [J]. *Toxicol*, 2022, 206: 42–50.
- [31] ZHU F, ZHANG H, QIU M, *et al.* Dual-label time-resolved fluorimmunoassay as an advantageous approach for investigation of diethyl phthalate & dibutyl phthalate in surface water [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 695: 133793.
- [32] NIAZI S, KHAN IM, YU Y, *et al.* A “turnon” aptasensor for simultaneous and time-resolved fluorometric determination of zearalenone, trichothecenes A and aflatoxin B<sub>1</sub> using WS2 as a quencher [J]. *Microchim Acta*, 2019, 186(8): 575.
- [33] YU Y, YANG Y, DING J, *et al.* Design of a biocompatible and ratiometric fluorescent probe for the capture, detection, release, and reculture of rare number CTCs [J]. *Anal Chem*, 2018, 90(22): 13290–13298.
- [34] BI X, LI L, LIU X, *et al.* Inner filter effect-modulated ratiometric fluorescence aptasensor based on competition strategy for zearalenone detection in cereal crops: Using mitoxantrone as quencher of CdTe QDs@SiO<sub>2</sub> [J]. *Food Chem*, 2021, 349: 129171.
- [35] SHABAN SM, KIM DH. Recent advances in aptamer sensors [J]. *Sensors*, 2021, 21(3): 979.
- [36] HUANG L, SUN DW, WU Z, *et al.* Reproducible, shelf-stable, and bioaffinity SERS nanotags inspired by multivariate polyphenolic chemistry for bacterial identification [J]. *Anal Chim Acta*, 2021, 1167: 338570.
- [37] ZHANG X, LI G, LIU J, *et al.* Bio-inspired nanoenzyme synthesis and its application in a portable immunoassay for food allergy proteins [J]. *J Agric Food Chem*, 2021, 69(49): 14751–14760.
- [38] YANG Y, SU Z, WU D, *et al.* Low background interference SERS aptasensor for highly sensitive multiplex mycotoxin detection based on polystyrene microspheres-mediated controlled release of Raman reporters [J]. *Anal Chim Acta*, 2022, 1218: 340000.
- [39] CHEN R, SUN Y, HUO B, *et al.* Development of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au nanoparticles coupled to Au@Ag core-shell nanoparticles for the sensitive detection of zearalenone [J]. *Anal Chim Acta*, 2021, 1180: 338888.
- [40] LI X, DUAN X, LI L, *et al.* An accurate and ultrasensitive SERS sensor with Au–Se interface for bioimaging and in situ quantitation [J]. *Chem Commun*, 2020, 56(65): 9320–9323.
- [41] WEI T, REN P, HUANG L, *et al.* Simultaneous detection of aflatoxin B<sub>1</sub>, ochratoxin A, zearalenone and deoxynivalenol in corn and wheat using surface plasmon resonance [J]. *Food Chem*, 2019, 300: 125176.
- [42] KIM HM, PARK JH, JEONG DH, *et al.* Real-time detection of prostate-specific antigens using a highly reliable fiber-optic localized surface plasmon resonance sensor combined with micro fluidic channel [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2018, 273: 891–898.
- [43] XU Y, XIONG M, YAN H. A portable optical fiber biosensor for the detection of zearalenone based on the localized surface plasmon resonance [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2021, 336: 129752.
- [44] TAGHDISI SM, DANESH NM, RAMEZANI M, *et al.* Novel colorimetric aptasensor for zearalenone detection based on nontarget-induced aptamer walker, gold nanoparticles, and exonuclease-assisted recycling amplification [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2018, 10(15): 12504–12509.
- [45] XIONG Y, SU L, YE F, *et al.* Ultrasmall phosphatase-mimicking nanoceria with slight self-colour for nonredox nanozyme-based colorimetric sensing [J]. *Anal Chim Acta*, 2022, 1200: 339604.
- [46] KHAN IM, NIAZI S, YU Y, *et al.* Aptamer induced multicolored AuNCs-WS2 “turn on” FRET nano platform for dual-color simultaneous detection of aflatoxin B<sub>1</sub> and zearalenone [J]. *Anal Chem*, 2019, 91(21): 14085–14092.
- [47] SUN Y, ZHANG Y, WANG Z. A “turn-on” FRET aptasensor based on the metal-organic framework-derived porous carbon and silver nanoclusters for zearalenone determination [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2021, 347: 130661.
- [48] YIN N, YUAN S, ZHANG M, *et al.* An aptamer-based fluorometric zearalenone assay using a lighting-up silver nanocluster probe and catalyzed by a hairpin assembly [J]. *Microchim Acta*, 2019, 186(12): 765.
- [49] HE D, WU Z, CUI B, *et al.* A fluorometric method for aptamer-based simultaneous determination of two kinds of the fusarium mycotoxins zearalenone and fumonisin B<sub>1</sub> making use of gold nanorods and upconversion nanoparticles [J]. *Microchim acta*, 2020, 187(4): 254.
- [50] NIAZI S, WANG X, PASHA I, *et al.* A novel bioassay based on aptamer-functionalized magnetic nanoparticle for the detection of zearalenone using time resolved-fluorescence NaYF<sub>4</sub>: Ce/Tb nanoparticles as signal probe [J]. *Talanta*, 2018, 186: 97–103.
- [51] BI X, LI L, LUO L, *et al.* A ratiometric fluorescence aptasensor based on photoinduced electron transfer from CdTe QDs to WS2 NTs for the sensitive detection of zearalenone in cereal crops [J]. *Food Chem*, 2022,

- 385: 132657.
- [52] TAN X, WANG X, HAO A, *et al.* Aptamer-based ratiometric fluorescent nanoprobe for specific and visual detection of zearalenone [J]. *Microchim J*, 2020, 157: 104943.
- [53] CHEN R, LI S, SUN Y, *et al.* Surface-enhanced raman spectroscopy aptasensor for simultaneous determination of ochratoxin A and zearalenone using Au@Ag core-shell nanoparticles and gold nanorods [J]. *Microchim Acta*, 2021, 188(8): 1–9.
- [54] 甄建辉, 孙鹏远, 巩文雯, 等. 核酸适配体生物传感器应用于食品抗生素残留检测的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(14): 5577–5585.
- ZHEN JH, SUN PY, GONG WW, *et al.* Progress of aptamer-based biosensor for the detection of antibiotics residues in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(14): 5577–5585.
- [55] MA L, BAI L, ZHAO M, *et al.* An electrochemical aptasensor for highly sensitive detection of zearalenone based on PEI-MoS<sub>2</sub>-MWCNTs nanocomposite for signal enhancement [J]. *Anal Chim Acta*, 2019, 1060: 71–78.
- [56] HE B, YAN X. A “signal-on” voltammetric aptasensor fabricated by hcPt@AuNFs/PEI-rGO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NRs/rGO for the detection of zearalenone [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2019, 290: 477–483.
- [57] AZRI FA, EISSA S, ZOUBOUB M, *et al.* Electrochemical determination of zearalenone using a label-free competitive aptasensor [J]. *Microchim Acta*, 2020, 187(5): 1–10.
- [58] JI X, YU C, WEN Y, *et al.* Fabrication of pioneering 3D sakura-shaped metal-organic coordination polymers Cu@L-Glu phenomenal for signal amplification in highly sensitive detection of zearalenone [J]. *Biosens Bioelectron*, 2019, 129: 139–146.
- [59] XU Y, WANG X, DING C, *et al.* Ratiometric antifouling electrochemical biosensors based on multifunctional peptides and MXene loaded with Au nanoparticles and methylene blue [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2021, 13(17): 20388–20396.
- [60] HU X, TANG Y, XIA Y, *et al.* Antifouling ionic liquid doped molecularly imprinted polymer-based ratiometric electrochemical sensor for highly stable and selective detection of zearalenone [J]. *Anal Chim Acta*, 2022, 1210: 339884.
- [61] LEI Z, LEI P, GUO J, *et al.* Recent advances in nanomaterials-based optical and electrochemical aptasensors for detection of cyanotoxins [J]. *Talanta*, 2022, 248: 123607.
- [62] DUAN F, RONG F, GUO C, *et al.* Electrochemical aptasensing strategy based on a multivariate polymertitanium-metal-organic framework for zearalenone analysis [J]. *Food Chem*, 2022, 385: 132654.
- [63] HE B, YAN X. An amperometric zearalenone aptasensor based on signal amplification by using a composite prepared from porous platinum nanotubes, gold nanoparticles and thionine-labelled graphene oxide [J]. *Microchim Acta*, 2019, 186(6): 383.
- [64] WEI M, XIN L, JIN H, *et al.* Electrochemical aptasensor for zearalenone based on DNA assembly and exonuclease III as amplification strategy [J]. *Electroanal*, 2021, 33(7): 1691–1698.
- [65] MU Z, MA L, WANG J, *et al.* A target-induced amperometric aptasensor for sensitive zearalenone detection by CS@AB-MWCNTs nanocomposite as enhancers [J]. *Food Chem*, 2021, 340: 128128.
- [66] HE B, YAN X. Ultrasensitive electrochemical aptasensor based on CoSe<sub>2</sub>/AuNRs and 3D structured DNA-PtNi@ Co-MOF networks for the detection of zearalenone [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2020, 306: 127558.
- [67] CHEN Z, YANG M, LI Z, *et al.* Highly sensitive and convenient aptasensor based on Au NPs@Ce-TpBpy COF for quantitative determination of zearalenone [J]. *Rsc Adv*, 2022, 12(27): 17312–17320.
- [68] QU C, XIN L, YU S, *et al.* A homogeneous electrochemical aptasensor based on DNA assembly for zearalenone detection [J]. *J Chin Chem Soc-taipei*, 2021, 68(10): 1998–2005.
- [69] AZRI FA, SELAMAT J, SUKOR R, *et al.* Determination of minimal sequence for zearalenone aptamer by computational docking and application on an indirect competitive electrochemical aptasensor [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2021, 413(15): 3861–3872.
- [70] HAN Z, TANG Z, JIANG K, *et al.* Dual-target electrochemical aptasensor based on co-reduced molybdenum disulfide and Au NPs (rMoS<sub>2</sub>-Au) for multiplex detection of mycotoxins [J]. *Biosens Bioelectron*, 2020, 150: 111894.
- [71] SUO Z, NIU X, LIU R, *et al.* A methylene blue and Ag<sup>+</sup> ratiometric electrochemical aptasensor based on Au@Pt/Fe-N-C signal amplification strategy for zearalenone detection [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2022, 362: 131825.
- [72] SANGU S, KARIM N A, SAHEED M, *et al.* Highly sensitive aptasensor based on ‘rose petal’ shaped iron nanoparticles decorated on 3D graphene for detection of zearalenone [M]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: IOP Publishing*, 2021, 842: 012016.
- [73] LUO L, LIU X, MA S, *et al.* Quantification of zearalenone in mildewing cereal crops using an innovative photoelectrochemical aptamer sensing strategy based on ZnO-NGQDs composites [J]. *Food Chem*, 2020, 322: 126778.
- [74] MA C, CAO Y, GOU X, *et al.* Recent progress in electrochemiluminescence sensing and imaging [J]. *Anal Chem*, 2020, 92(1): 431–454.
- [75] LUO L, MA S, LI L, *et al.* Monitoring zearalenone in corn flour utilizing novel self-enhanced electrochemiluminescence aptasensor based on NGQDs-NH<sub>2</sub>-Ru@SiO<sub>2</sub> luminophore [J]. *Food Chem*, 2019, 292: 98–105.
- [76] LÊ T, CHUMPHUKAM O, CASS T. Determination of minimal sequence for binding of an aptamer. A comparison of truncation and hybridization inhibition methods [J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 47227–47233.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

## 作者简介

应晨辉, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: yingchenhui180@163.com



云永欢, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要研究方向为热带特色农产品质量安全检测及产地溯源与真实性鉴别。

E-mail: yunyonghuan@hainanu.edu.cn