

# 纳米材料电化学传感器在食品安全检测中的应用

静平\*, 张晓梅, 许艳丽, 鲍蕾, 牟志春, 吴振兴

(山东出入境检验检疫局技术中心, 青岛 266002)

**摘要:** 电化学传感器的发展已超过半个世纪, 纳米材料作为 20 世纪最伟大的发现之一, 目前已广泛应用于传感器领域。纳米材料电化学传感器具有灵敏度高、选择性好、操作简便、成本低等诸多优点, 在分析领域有着广泛的应用。纳米材料电化学传感器在食品安全检测领域的应用研究正在蓬勃开展。本文综述了纳米材料电化学传感器在食品安全检测中的应用, 包括对化学残留和细菌的检测。

**关键词:** 纳米器件; 传感器; 化学残留; 食品添加剂; 细菌

## Applications of electrochemical sensors based on nanomaterials for food safety detection

JING Ping\*, ZHANG Xiao-Mei, XU Yan-Li, BAO Lei, MU Zhi-Chun, WU Zhen-Xing

(Technical Center of Shandong Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China)

**ABSTRACT:** There is a long history for the investigation of electrochemical biosensor. The nano-materials, which were the greatest inventions in 20th century, have been widely used in the sensor fields. Electrochemical sensors based on nano-materials have been widely used in the analytical field. They have the advantages of sensitive, selective, convenient, and in low cost. The applications of electrochemical sensors based on nano-materials for food safety detection have been developed quickly recently. In this paper, we summarized the applications of electrochemical sensors based on nano-materials for food safety detection, including detection of chemical residues and bacteria.

**KEY WORDS:** nano-material; sensor; chemical residues; food additive; bacteria

## 1 引言

随着现代农业技术和食品工业的发展, 食品种类不断增多, 食品数量极大丰富, 公众对食品安全的要求和关注程度也越来越高。食品中的农药残留、兽药残留、非法添加剂以及细菌污染是食品安全关注的重点。为了更加有效地保障食品安全, 保护人民健康, 全国人大常委会已于 2011 年 2 月通过刑法修正案, 食品安全犯罪最高可判处死刑。食品安全犯罪重在防

范, 食品安全的检测不仅是控制食品安全的重要环节, 也是防范食品安全犯罪的重要一环。目前, 食品安全检测主要以色谱、色谱-串联质谱等大型仪器为主, 但是大型仪器检测通常需要的成本较高、周期也较长。随着食品工业的发展和市场需求的增加, 快速、准确的筛选方法已成为市场的迫切需要。电化学传感器是用来测定目标分子或物质的电学或电学性质, 从而进行定量或定性分析与测量的一类仪器。半个世纪来, 电化学传感器的研究开发得到迅速发

基金项目: 国家自然科学基金项目(21105125)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (21105125)

\*通讯作者: 静平, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: jingdaping@gmail.com

\*Corresponding author: JING Ping, Senior Engineer, Technical Center of Shandong Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, No. 70 Tangxia Road, Shinan District, Qingdao 266002, China. E-mail: jingdaping@gmail.com

展。相对于价格昂贵、操作复杂的色谱、质谱,电化学传感器在食品安全检测方面有简单、便捷、易操作、成本低、灵敏度高等诸多优势。

纳米材料的尺寸处在以原子、分子为代表的微观世界和宏观物体交界的过渡区域。这样的系统既非典型的微观系统也非典型的宏观系统,存在表面效应、体积效应、量子效应、宏观量子隧道效应等四大突出效应,在催化、光学、磁学、电学、热学、力学等方面表现出很多独特性能<sup>[1]</sup>。

纳米材料电化学传感器是指将纳米材料修饰于电极表面,使电极性能更加优越,从而实现目标化合物的高灵敏度、高选择性检测。纳米材料电化学传感器应用于食品安全检测的研究蓬勃发展。常见的应用于传感器的纳米材料主要有碳纳米管、石墨烯和各种纳米颗粒。这些纳米材料修饰电极表面,可以增强电极的导电性,催化电化学反应发生。

## 2 纳米材料电化学传感器在化学残留检测方面的应用

### 2.1 碳纳米管电化学传感器

碳纳米管是20世纪纳米材料领域最伟大的发现之一。碳纳米管上的碳原子的p电子形成大范围的离域 $\pi$ 键,由于共轭效应显著,碳纳米管具有一些特殊的电化学性质。碳纳米管具有良好的导电性和高的比表面积。按管子的层数不同,碳纳米管分为单壁碳纳米管(SWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs)两种,它们都可以被用作电极材料。碳纳米管电化学传感器在食品安全检测方面有着诸多应用<sup>[2-6]</sup>。

Gan等人<sup>[7]</sup>以玻碳电极为基体电极,将MWNTs修饰在玻碳电极表面,制备碳纳米管修饰电极,采用循环伏安法,在最优条件下对苏丹红I进行定量测定,得到较好结果,检测限可以达到 $5\ \mu\text{g/L}$ 。Wu<sup>[8]</sup>还应用SWNTs和铁卟啉修饰的玻碳电极检测了辣椒酱和辣椒粉中的苏丹红I,检测限达到 $1 \times 10^{-8}\ \text{mol/L}$ ;并将该法用于实际样品——蕃茄制品中苏丹红I检测,也得到较好结果。He等<sup>[9]</sup>采用基于碳纳米管的免标记免疫传感器检测克伦特罗。他们将多壁碳纳米管和克伦特罗连接在一起修饰于玻碳电极表面,并将克伦特罗抗体连接于此修饰电极表面,溶液中的克伦特罗与修饰在电极上的克伦特罗竞争性地与抗体结合。当体系中克伦特罗的含量增加时,抗体与溶液中的克伦特罗结合导致 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 氧化还原电流降

低,此方法的检测限可以达到 $0.32\ \text{ng/mL}$ 。Gao等<sup>[10]</sup>应用SWNTs和环糊精修饰的电极检测双酚A,检测限可以达到 $1.0\ \text{nmol/L}$ 。该研究小组又开发了MWNTs和三聚氰胺修饰的电极检测双酚A,检测限达到 $5.0\ \text{nmol/L}$ <sup>[11]</sup>。将乙酰胆碱酯酶固定于MWNTs-壳聚糖修饰电极上,可以实现对有机磷杀虫剂的检测,检测限可达到 $0.01\ \mu\text{mol/L}$ <sup>[12,13]</sup>。

### 2.2 石墨烯电化学传感器

石墨烯是一种非常有吸引力的纳米材料,由于它只有一层原子,其电子密度和导电性很容易被外加电压控制。而且它的晶格近乎完美,所以电子运动速度极快。超薄的石墨烯有着无以伦比的表面积,它的活性非常高<sup>[14-16]</sup>。发现石墨烯的两位英国物理学家盖姆和诺奥肖洛夫获得了2010年的诺贝尔物理学奖。

石墨烯应用于食品安全检测已有一些开创性的研究。Shen等<sup>[17]</sup>应用石墨烯修饰的玻碳电极成功检测了克伦特罗、特步他林、沙丁胺醇、莱克多巴胺、巴美生、苯氧丙酰胺、利托君、非诺特罗、异丙喘宁、克伦葡罗、马布特罗、西马特罗、西布特罗、溴布特罗等14种 $\beta$ -激动剂。Ntsendwana<sup>[18]</sup>选用石墨烯修饰的电极检测了双酚A,检测限达到 $46.89\ \text{nmol/L}$ 。采用石墨烯和其他化合物结合修饰的电极,对双酚A的检测灵敏度更好。Wang等<sup>[19]</sup>采用壳聚糖-石墨烯修饰的离子液碳糊电极检测双酚A,检测限可以达到 $26.4\ \text{nmol/L}$ 。Fan等<sup>[20]</sup>采用氮掺杂的石墨烯修饰电极检测双酚A,检测限可以达到 $5\ \text{nmol/L}$ 。

### 2.3 纳米颗粒电化学传感器

由于独特的电学、光学和热力学特征,纳米颗粒赢得了广泛的关注,在生物、医药、催化等很多领域都有着非常广泛的应用前景<sup>[21]</sup>。纳米颗粒种类繁多,常见的有金纳米颗粒、铂纳米颗粒、四氧化三铁纳米颗粒、硒化铬纳米颗粒等。Yin等<sup>[22]</sup>采用四氧化三铁纳米颗粒修饰的电极检测食品中的苏丹红I,检测限可以达到 $1\ \text{nmol/L}$ 。Fernández-Baldo等<sup>[23]</sup>利用磁性纳米粒子与棕曲霉毒素A抗体结合修饰的玻碳电极检测了葡萄酒中的棕曲霉毒素A,检测限达到 $0.02\ \mu\text{g/kg}$ ,这样的结果大大优于ELISA试剂盒 $1.9\ \mu\text{g/kg}$ 的检测限。聚酰胺亚胺型树枝状高分子(PAMAM)的大小可以达到纳米级,在生物医药和仿生学领域有着重要应用。采用PAMAM- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒修饰的玻碳电极可以实现对牛奶中双酚A的检测,检测限可

以达到 5 nmol/L<sup>[24]</sup>。该研究小组还采用 PAMAM-CoTe 量子点修饰的电极检测了饮用水中的双酚 A, 检测限可以达到 1 nmol/L<sup>[25]</sup>。这两种 PAMAM-纳米颗粒传感器的相应时间都在 10 s 以内。金纳米颗粒-溶胶凝胶的环境为酶提供了一个良好的生物兼容性环境, 可以非常灵敏地检测甲基对硫磷和西维因等农药<sup>[26, 27]</sup>。

### 3 纳米材料电化学传感器在细菌污染检测方面的应用

细菌污染是食品污染的主要来源。定量检测食品中的病原菌(例如, 大肠杆菌、沙门氏菌、李斯特菌等)、腐败指数或指示微生物(例如, 芽孢杆菌、葡萄球菌、粪链球菌等), 特别是分析速度与 CFU 水平的配给, 仍然是分析方法的一个挑战。纳米电化学传感器能有效提高细菌分析的灵敏度。而纳米器件电化学传感器检测快速、可靠、简便且成本低, 在食品安全检测中有很广阔的应用前景。Varshney 等<sup>[28]</sup>基于微阵列电极, 应用磁性纳米粒子制成了 *E.coli* O 157: H7 传感器。磁性纳米粒子与抗体结合实现了牛肉中 *E.coli* O 157: H7 的快速检测。磁性纳米粒子用来分离和富集牛肉中的 *E.coli* O 157: H7。该传感器在培养基和牛肉中的检测低限分别为  $7.4 \times 10^4$  和  $8.0 \times 10^4$  CFU/mL。在此基础上, 科学家们利用金掺杂的阵列微电极嵌入到微流控芯片中制成了 *E.coli* O 157: H7 传感器<sup>[29]</sup>。根据电阻变化, 此微型检测器收集活性膜上的细菌。与之前的研究相比, 无论在培养基中还是牛肉中, 该电阻型传感器均将检测限降低了两个数量级。食源性致病菌蜡样芽孢杆菌的检测可以通过纳米线免疫传感器实现<sup>[30]</sup>。这类传感器采用聚苯胺纳米线核抗体作为分子电能转换器。此传感器由四部分构成, 分别是: 样品垫、共轭垫、捕获垫和吸附垫。聚苯胺纳米线与捕获在传感器上的抗体共轭结合。传感器的工作原理包括抗原抗体相互作用和电子传递产生的电阻。从样品加入到检测结束的时间为 6 min, 检测低限可以达到  $10 \sim 10^2$  CFU/mL。此传感器在众多食源性致病菌混合液中对蜡样芽孢杆菌仍然有很高的灵敏度。科学家们研制出了一种基于琼脂-纳米金包裹的丝网印刷电极和辣根过氧化物酶标记的副溶血性弧菌抗体检测副溶血性弧菌的一次性电化学免疫传感器<sup>[31, 32]</sup>。通过循环伏安法还原电流的变化可以实现对副溶血性弧菌的检测。线性范围  $10^5 \sim 10^9$  CFU/mL, 检测限为  $7.3 \times 10^4$  CFU/mL。另一项检测 *d*-

氨基酸的应用被认为是确定食品中细菌污染的重要标记。碳纳米管可以用来制作检测 *d*-氨基酸的传感器, 灵敏度很高<sup>[33]</sup>。组件在石墨丝网电极上的多层组织和防止污染的聚合物膜构成了传感器。*d*-氨基酸氧化酶、牛血清白蛋白和戊二醛通过交联反应修饰在电极上。该传感器线性范围 5~200  $\mu\text{mol/L}$ , 对 *d*-氨基酸选择性很好, 已经用在果汁和牛奶样品检测中。

### 4 结 论

纳米材料电化学传感器作为一种新兴的电化学传感器, 随着纳米材料的不断创新也在不断发展进步。将纳米材料电化学传感器应用于食品安全检测是电分析化学的重要发展方向之一。纳米材料电化学传感器具备了操作简单、响应时间短、灵敏度高、污染小, 成本低等诸多优点, 在食品安全快速检测领域有着广泛的应用前景。但是, 对于多残留的同时检测, 电化学传感器还存在一定局限, 针对某一给定化合物的高灵敏度、高选择性的检测是纳米材料电化学传感器的优势。发展纳米材料电化学传感器在食品安全原位现场检测中的作用, 即不进行或者只进行简单前处理, 即可对目标污染物进行快速筛查, 这对食品安全检测有着重要意义。

### 参考文献

- [1] 朱莉. 食品工业中的纳米技术[J]. 食品科技, 2002, 11: 6-8.  
Zhu L, Nanotechnology in food industry [J]. Food Sci Technol, 2002, 11: 6-8.
- [2] Valentini F, Biagiotti V, Lete C, et al. The electrochemical detection of ammonia in drinking water based on multi-walled carbon nanotube/copper nanoparticle composite paste electrodes [J]. Sens Actuat B: Chem, 2007, 128: 326-333.
- [3] Curulli A, Cesaro S, Coppe A, et al. Functionalization and Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes by Chemical-Physical and Electrochemical Treatments [J]. Microchim Acta, 2006, 152: 225-232
- [4] Turdean G, Popescu IC, Curulli A, et al. Iron(III) protoporphyrin IX—single-wall carbon nanotubes modified electrodes for hydrogen peroxide and nitrite detection [J]. Electrochim Acta, 2006, 51: 6435-6441.
- [5] Davis JJ, Coleman KS, Azamian BR, et al. MLH Green Chemical and biochemical sensing with modified single walled carbon nanotubes [J]. Chem Eur J, 2003, 9: 3732-3739.
- [6] Sotiropoulou S, Gavalas V, Vamvakaki V, et al. Novel carbon materials in biosensor systems [J]. Biosens Bioelectron, 2003, 18: 211-215.
- [7] Gan T, Li K, Wu K. Multi-wall carbon nanotube-based electrochemical sensor for sensitive determination of Sudan I [J]. Sens

- Actuat B: Chem, 2008, 132: 134–139.
- [8] Wu Y, Electrocatalysis and sensitive determination of Sudan I at the single-walled carbon nanotubes and iron (III)-porphyrin modified glassy carbon electrodes [J]. Food Chem, 2010, 121: 580–584.
- [9] He P, Wang Z, Zhang L, *et al.* Development of a label-free electrochemical immunosensor based on carbon nanotube for rapid determination of clenbuterol [J]. Food Chem, 2009, 112: 707–714.
- [10] Gao Y, Cao Y, Yang D, *et al.* Sensitivity and selectivity determination of bisphenol A using SWCNT-CD conjugate modified glassy carbon electrode [J]. J Hazard Mater, 2012, 199–200: 111–118.
- [11] Li Y, Gao Y, Cao Y, *et al.* Electrochemical sensor for bisphenol A determination based on MWCNT/melamine complex modified GCE [J]. Sens Actuat B: Chem, 2012, 171–172: 726–733.
- [12] Du D, Huang X, Cai J, *et al.* Amperometric detection of triazophos pesticide using acetylcholinesterase biosensor based on multiwall carbon nanotube-chitosan matrix [J]. Sens Actuat B: Chem, 2007, 127: 531–535.
- [13] Du D, Huang X, Cai J, *et al.* Comparison of pesticide sensitivity by electrochemical test based on acetylcholinesterase biosensor [J]. Biosens Bioelectron, 2007, 23: 285–289.
- [14] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene [J]. Nature Materials, 2007, 6: 183–191.
- [15] Nair RR, Blake P, Grigorenko AN, *et al.* Fine structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene [J]. Science, 2008, 320: 1308.
- [16] Lee C, Wei X, Kysar J W, *et al.* Measurement of elastic properties and intrinsic strength of mono-layer graphene [J]. 2008, 321: 385–388.
- [17] Shen L, Li Z, He P. Electrochemical behavior of  $\beta$ 2-agonists at graphite nanosheet modified electrodes [J]. Electrochem Commun, 2010, 12: 876–881.
- [18] Ntsendwana B, Mamba BB, Sampath S, *et al.* Electrochemical detection of bisphenol A using graphene-modified glassy carbon electrode [J]. Int J Electrochem Sci, 2012, 7: 3501–3512.
- [19] Wang Q, Wang Y, Liu S, *et al.* Voltammetric detection of bisphenol a by a chitosan-graphene composite modified carbon ionic liquid electrode [J]. Thin Solid Films, 2012, 520: 4459–4464.
- [20] Fan H, Li Y, Wu D, *et al.* Electrochemical bisphenol A sensor based on N-doped graphene sheets [J]. Anal Chim Acta, 2012, 711: 24–28.
- [21] Lermo S, Campoy J, Barbé S, *et al.* In situ DNA amplification with magnetic primers for the electrochemical detection of food pathogens [J]. Biosens Bioelectron, 2007, 22: 2010–2017.
- [22] Yin H, Zhou Y, Meng X, *et al.* Electrochemical behaviour of Sudan I at Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles modified glassy carbon electrode and its determination in food samples [J]. Food Chem, 2011, 127: 1348–1353.
- [23] Fernández-Baldo MA, Bertolino FA, Messina GA, *et al.* Modified magnetic nanoparticles in an electrochemical method for the ochratoxin A determination in Vitis vinifera red grapes tissues [J]. Talanta, 2010, 83: 651–657.
- [24] Yin H, Lin C, Chen Q, *et al.* Amperometric determination of bisphenol A in milk using PAMAM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modified glassy carbon electrode [J]. Food Chem, 2011, 125: 1097–1103.
- [25] Yin H, Zhou Y, Ai S, *et al.* Sensitivity and selectivity determination of BPA in real water samples using PAMAM dendrimer and CoTe quantum dots modified glassy carbon electrode [J]. J Hazard Mater, 2010, 174: 236–243.
- [26] Du D, Huang X, Cai J, *et al.* Electrochemical pesticide sensitivity test using acetylcholinesterase biosensor based on colloidal gold nanoparticle modified sol-gel interface [J]. Talanta, 2008, 74: 766–772.
- [27] Deo R, Wang J, Block I, *et al.* Determination of organophosphate pesticides at a carbon nanotube/organophosphorus hydrolase electrochemical biosensor [J]. Anal Chim Acta, 2005, 530: 185–189.
- [28] Varshney M, Li Y. Interdigitated array microelectrode based impedance biosensor coupled with magnetic nanoparticle-antibody conjugates for detection of Escherichia coli O157:H7 in food samples [J]. Biosens Bioelectron, 2007, 22: 2408–2414.
- [29] Varshney M, Li Y, Srinivasan B, *et al.* A label-free, microfluidics and interdigitated array microelectrode-based impedance biosensor in combination with nanoparticles immunoseparation for detection of Escherichia coli O157:H7 in food samples [J]. Sens Actuat B: Chem, 2007, 128: 99–107.
- [30] Pal S, Alocilja EC, Downes FP. Nanowire labeled direct-charge transfer biosensor for detecting Bacillus specie [J]. Biosens Bioelectron, 2007, 22: 2329–2336.
- [31] Ying W, Alocilja EC, Downes FP. Sensitivity and specificity performance of a direct-charge transfer biosensor for detecting Bacillus cereus in selected food matrices [J]. Biosyst Eng, 2008, 99: 461–468.
- [32] Zhao G, Xing F, Deng S. A disposable amperometric enzyme immunosensor for rapid detection of Vibrio parahaemolyticus in food based on agarose/Nano-Au membrane and screen-printed electrode [J]. Electrochem Commun, 2007, 9: 1263–1268.
- [33] Wcisło M, Compagnone D, Trojanowicz M. Enantioselective screen-printed amperometric biosensor for the determination of d-amino acids [J]. Bioelectrochemistry, 2007, 71: 91–98

(责任编辑: 赵静)

### 作者简介



静平, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: jingdaping@gmail.com