

# 电化学传感技术在羟基多环芳烃检测中的应用

李皖豫<sup>1</sup>, 缪文彬<sup>2</sup>, 沈晓芳<sup>1</sup>, 蒋伟<sup>2</sup>, 庞月红<sup>1\*</sup>

(1. 江南大学食品学院, 无锡 214122; 2. 上海出入境检验检疫局, 上海 200135)

**摘要:** 羟基多环芳烃(hydroxyl polycyclic aromatic hydrocarbons, OH-PAHs)是多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)在人体和动物体内代谢生成的一类羟基化合物。通常采用尿液中 OH-PAHs 作为生物标志物来综合评价人体对多环芳烃的内暴露情况。常见的 OH-PAHs 分析方法主要有色谱法、同步荧光光谱法、毛细管电泳法以及酶联免疫分析法等。近来, OH-PAHs 分析的目光开始转向电分析化学技术。本文介绍 OH-PAHs 检测的意义以及电化学传感技术在 OH-PAHs 检测中的应用, 重点论述 PAHs 生物标志物、富集传感条件的选择以及对同步检测多种 OH-PAHs 可能性的探究, 并对此种检测方法的发展趋势进行展望。

**关键词:** 羟基多环芳烃; 电化学传感技术; 生物标志物

## Application of electrochemical sensing technology in detection of hydroxyl polycyclic aromatic hydrocarbons

LI Wan-Yu<sup>1</sup>, MIAO Wen-Bin<sup>2</sup>, SHEN Xiao-Fang<sup>1</sup>, JIANG Wei<sup>2</sup>, PANG Yue-Hong<sup>1\*</sup>

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Shanghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shanghai, 200135, China)

**ABSTRACT:** Hydroxyl polycyclic aromatic hydrocarbons (OH-PAHs) are a group of hydroxyl metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in human and animal. They can be used as the biomarkers to evaluate the inner exposure level of PAHs for human. The common detection methods of OH-PAHs include chromatography, synchronous fluorescence spectrometry, capillary electrophoresis, and enzyme linked immunoassay, etc. However, the analysis of OH-PAHs recently begins to turn to electrochemical analysis. In this article, the significance and electrochemical sensing technology in the detection of OH-PAHs were introduced, the biomarkers of PAHs, the selection of the enrichment sensing conditions and the possibility of simultaneous detection of various OH-PAHs were mainly discussed. And the expected advances for the coming years were also predicted.

**KEY WORDS:** hydroxyl polycyclic aromatic hydrocarbons; electrochemical sensing; biomarkers

## 1 引言

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是

分子中含有两个以上共轭苯环的碳氢化合物, 是最早发现且数量最多的致癌物, 干扰基因表达, 进而诱发癌症、畸形或其它疾病。在高 PAHs 暴露环境下, 容易诱发肺癌、皮

基金项目: 国家自然科学基金项目(31501397)、上海出入境检验检疫局科技项目(HK011-2015)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (31501397) and Foundation of Shanghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau (HK011-2015)

\*通讯作者: 庞月红, 副教授, 主要研究方向食品安全检测技术。E-mail: yhpang@jiangnan.edu.cn

\*Corresponding author: PANG Yue-Hong, Associate Professor, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, 214122, China. E-mail: yhpang@jiangnan.edu.cn

肤癌、鼻咽癌和膀胱癌等疾病。PAHs 广泛分布于环境和食品等介质中,有研究表明人类接触到的 PAHs 中有 70%以上来自食品,尤其是熏制、烤制、煎炸等食品<sup>[1-6]</sup>。描述人类暴露与 PAHs 的特征,对于减少人们暴露于此类化学物质从而提高人们健康水平具有重要意义。生物标志物能使宏观与微观研究有机地结合起来,提供了人体接触有毒物质的机体负荷、作用指标和易感性等信息<sup>[7-9]</sup>。PAHs 暴露的生物标志物可揭示人体 PAHs 接触剂量关系,是食品安全监测的有效途径之一,既可实施有效的健康监护,又可提供一个评价控制措施及效率的方法。

PAHs 在人体和动物体内经过细胞色素 P450 单加氧酶系的作用下被氧化为含氧化合物,这些含氧化合物在自异构化作用下生成羟基化合物,即羟基多环芳烃(hydroxyl polycyclic aromatic hydrocarbons, OH-PAHs)。采用尿样中 OH-PAHs 作为生物标志物来综合评价人体对 PAHs 的内暴露情况已被国际研究所接受<sup>[10-13]</sup>。目前常用的 OH-PAHs 分析方法主要有色谱法、同步荧光光谱法、毛细管电泳法以及酶联免疫分析法等<sup>[14]</sup>。电化学法作为一种新兴的方法,具有操作简便、价格便宜、灵敏度高、分析速度快以及易于微型化等优点,从而受到人们的广泛关注并逐步应用于各种环境污染分析以及食品安全检测中。关于电化学方法检测羟基多环芳烃仍处于起步阶段,本文将重点对现有电化学分析羟基多环芳烃方法进行介绍,这将为进一步构建新型高效、灵敏的羟基多环芳烃电化学传感器提供一定的研究基础。

## 2 尿液中多环芳烃生物标志物

多环芳烃种类繁多,人体代谢产物也相当复杂,由于条件的限制,目前研究最多的主要是 OH-PAHs<sup>[15]</sup>。多环芳烃经呼吸道、饮食和皮肤食进入人体后经体内混合功能氧化酶,如细胞色素 P450 等,转化成羟基代谢产物,再经尿排出体外。一直以来尿中的 1-羟基芘因其浓度高、易测定等原因被人们广泛采用为研究 PAHs 暴露的生物标志物<sup>[16]</sup>。然而,很多学者对此提出质疑,他们认为仅以 1-羟基芘作为 OH-PAHs 的代表是不合理的,因为尿中 1-羟基芘只能代表人体对芘的暴露程度,而芘只是上万种 PAHs 中的一种;尽管芘是含量较高的 PAHs 之一,但它是非致癌性物质,因此 1-羟基芘不能反映致癌性 PAHs 的内暴露情况;不同工作场所,即使是同一工作场所,芘在 PAHs 中的组成比例也是不断变化的。后来随着检测技术的进步,越来越多新型 PAHs 生物标志物被人们所关注,如尿中 1-羟基萘和 2-羟基萘以及菲和芴的羟基代谢产物,这些都能很地反映 PAHs 暴露的情况,逐渐被用于评价职业性 PAHs 暴露以及吸烟 PAHs 暴露<sup>[17]</sup>。联合多种 OH-PAHs 综合评价 PAHs 的实际接触情况成为当今 PAHs 接触评价的发展趋势。如 Barbeau 等<sup>[18]</sup>选择羟基苯并芘、羟基芘;Romieu 等

<sup>[19]</sup>则采用羟基萘、羟基芴、羟基芘、羟基菲来评价 PAHs 的暴露情况。

## 3 羟基多环芳烃电化学传感分析方法

电化学分析法是根据检测物特定的电学或电化学特性对其进行定性定量分析的方法,通过电流与电压相互转变,将检测物的电流信号转变成相应的电压信号。常见的羟基多环芳烃结构中都含有羟基,在特定的电位下能够被氧化,因此具有电化学活性,可实现电化学检测。Honeychurch 等<sup>[20]</sup>采用循环伏安法研究 1-羟基芘在丝网印刷电极上的电化学氧化机制,Heineman 等<sup>[21-22]</sup>通过研究 1-羟基芘在 Nafion 修饰的 ITO 电极上的电化学氧化还原特性,开发了电化学识别荧光传感 1-羟基芘方法。

### 3.1 电化学检测方法

电化学传感器根据转换电信号的不同,一般分为三类:电流型、电位型以及电导型电化学传感。具体到羟基多环芳烃电化学检测的常用技术有:电化学阻抗谱法、循环伏安法、交流阻抗—时间法以及差分脉冲伏安法等。其中循环伏安法通过工作电极和对电极之间施加循环变化电压,得到记录工作电极上施加电压与所产生电流的关系曲线,具有操作简单、图谱直观;差分脉冲伏安法能够有效地消除背景电流的干扰,极大地提高灵敏度,适合对混合样品进行分析。常见的羟基多环芳烃电化学检测都是在这些检测技术基础上,根据相应的电化学性质构建高效灵敏的检测方法。

Castro 等<sup>[23]</sup>在薄膜汞电极上研究 1-羟基芘的电化学性质,建立吸附溶出伏安法测定 1-羟基芘的方法,发现采用电位富集,1-羟基芘与电极的吸附作用力弱,在随后的循环伏安扫描中,1-羟基芘的氧化还原峰消失。刘新会课题组<sup>[24]</sup>通过电化学交流阻抗方法建立了 9-羟基芴的测定方法,检出限为 1 nmol/L。Ferancova 等<sup>[25]</sup>利用双链 DNA 和环糊精修饰碳糊电极对 1-OHP 进行方波伏安溶出测定,检出限为 38 nmol/L。张伊等<sup>[26]</sup>根据 1-羟基芘在电还原氧化石墨烯修饰电极上的电化学特性,建立差分脉冲伏安法检测 1-羟基芘的方法。

### 3.2 富集传感材料

在低浓度化学物分析中,样品的预富集尤为重要。而 OH-PAHs 富集的关键就在于富集材料的选择,这决定着 OH-PAHs 能否从复杂的待测样品溶液中被提取富集出来及其富集效率的高低。由于 OH-PAHs 分子中均含有多个苯环结构, $\pi$  电子丰富,因此这些分子主要通过疏水作用、 $\pi$ - $\pi$  共轭作用和氢键等作用力与富集材料结合,达到富集效果。

纳米材料一般都具有比表面积大、催化活性高、吸附能力强、生物相容性好等诸多优点,通常在生物传感器中作

为信号标记放大的关键, 最终达到提高传感器灵敏度、降低检测限的目的。因此在单羟基多环芳烃电化学检测中, 能够在有限的样品基质中富集目标分子或能够高效地将化学信号转化为电信号的材料, 逐渐得到研究者的关注。碳纳米材料因其具有超大的比表面积以及独特的  $\pi$  电子结构, 常被用作富集芳香族化合物的吸附剂<sup>[27-30]</sup>, 有研究者观察碳纳米管(CNTs)对多环芳烃类化合物的吸附机制, 进一步比较几种不同苯环数酚类物质的吸附效果, 发现 CNTs 主要是依靠  $\pi$ - $\pi$  作用吸附多环芳烃, 吸附效果会随着苯环数量增加而增大<sup>[31]</sup>。

### 3.2.1 碳纳米材料

现有研究中用于 OH-PAHs 富集的碳纳米材料主要有: 碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯、氧化石墨烯等。其中石墨烯作为一类单层碳原子呈蜂巢晶格状的新型二维碳纳米材料, 是目前已知导电性能最出色的材料。石墨烯中碳原子均以  $sp^2$  杂化轨道存在, 其四个价电子中有一个未成键  $\pi$  电子, 可形成与平面垂直的  $\pi$  轨道,  $\pi$  电子可以在晶体内部自由移动, 其电子运动速度可达到  $15000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 约等于光速的  $1/300$ ; 同时石墨烯具有超大的比表面积和吸附容量, 是现今已知最薄的二维材料, 将石墨烯应用到羟基多环芳烃电化学传感器中, 不仅可以实现对 OH-PAHs 特异性富集, 而且可以显著提高检测灵敏度和响应电流, 缩短响应时间。

本课题组制备了层层组装的氧化石墨烯纳米带-笼状倍半硅氧烷复合物修饰电极和电化学聚 3-甲基噻吩修饰电极, 将其应用到 1-羟基芘的预富集和原位电化学测定, 其检出限分别为  $40 \text{ nmol/L}$  和  $165 \text{ nmol/L}$ , 一些常见离子和尿酸对其检测均无明显干扰<sup>[32,33]</sup>。最近, 本课题组<sup>[26]</sup>通过电化学还原法制备还原氧化石墨烯, 极大提高电极导电性检测, 灵敏度增加, 检测限达到  $0.84 \text{ nmol/L}$ , 可实现原位富集检测。

### 3.2.2 金属/碳纳米复合材料

金属纳米材料兼具纳米材料的特点和金属独特的物理化学性质: 大的比表面积、优良的导电性、强的吸附性能、良好的生物相容性以及高效的电催化活性。将这些特性应用到电化学传感器中, 作为氧化还原探针或电催化剂放大电化学信号, 提高灵敏度。碳纳米材料都具有较大的比表面积, 能为金属纳米粒子生长提供较多活性位点, 提高纳米粒子的分散性。将两种材料结合起来的复合材料一般都具有三维立体结构, 比表面积增加, 进一步提升了传感性能。因此在单羟基多环芳烃检测中, 金属/碳纳米复合材料曾引起了研究者的广泛兴趣<sup>[34,35]</sup>。

Wang 等<sup>[36]</sup>和 Zhu 等<sup>[37]</sup>分别构建 Pt NPs/CNTs 复合材料修饰玻碳电极和 Au NPs/SH-环糊精/掺氮碳空心微球修饰电极, 电化学测定萘酚异构体(1-萘酚和 2-萘酚)。Li 等<sup>[38]</sup>将一步化学还原法合成 Cu/GO 纳米复合物作为 2-萘酚高灵敏检测的电催化剂, 在所得的复合物中 Cu 纳米粒子紧

密附着在 GO 网络上, 所得检测限为  $5.0 \text{ nmol/L}$ , 在实际样品检测中回收率  $99.3\% \sim 104.0\%$ 。

纳米金属氧化物也是近年来倍受人们关注的新型半导体材料。例如纳米  $\text{CeO}_2$  具有突出的催化特性, 通常会在电化学检测中代替酶行使催化剂功能, 从而构建非酶传感器。Yang 等<sup>[39]</sup>人将 Pt/CeO<sub>2</sub>/GO 夹心结构固定到电极上, 通过 Pt/CeO<sub>2</sub>/GO 复合物对 1-萘酚的催化氧化, 实现了 1-萘酚原位富集检测, 得到两个线性范围分别为  $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \text{ ng/mL}$  和  $5.0 \sim 1.0 \times 10^2 \text{ ng/mL}$ , 检测限达到  $0.43 \text{ pg/mL}$ 。Huang 等<sup>[40]</sup>通过简单的水热法合成了具有高指数面的纳米 SnO<sub>2</sub> 八面体结构, 将其应用到 1-萘酚高灵敏电化学检测中, 此种材料修饰到电极上呈现出较高的电子转移速率和低电阻效应, 1-萘酚检测限低至  $5 \text{ nmol/L}$ 。

### 3.2.3 其他电化学传感材料

同其它物质的电化学分析方法一样, 羟基多环芳烃电化学传感的目标就是最大限度从待测样品识别目标物, 将其转化成可识别的电信号。因此, 各种能够特异性识别、具有催化功能或能够选择性富集的传感元素被应用到单羟基多环芳烃电化学检测中来。分子印迹聚合物具有高度的专一性和选择性, 能从复杂样品中选择性分离富集目标分子及其结构类似物, 被广泛应用于食品安全检测和分析领域<sup>[41]</sup>。Nicole 等<sup>[42]</sup>使用分子印迹技术修饰丝网印刷电极检测尿液中的 1-羟基芘, 该研究中通过简单的两步非竞争性关联法, 实现了 1-羟基芘的原位富集和检测, 与非修饰电极相比, 检测限达到  $182 \text{ nmol/L}$ 。除此之外, DNA、适配体等分子生物技术以及免疫学原理也逐渐被应用到单羟基多环芳烃电化学检测中<sup>[43-45]</sup>。

## 3.3 多种单羟基多环芳烃同步检测

单羟基多环芳烃种类众多, 美国国家环境保护局确定了优先控制的 16 种 PAHs 的代谢生物标志物中具有代表性的 OH-PAHs, 它们结构相似, 存在着一定的电化学氧化还原规律, 这为全面系统地研究这些单羟基多环芳烃物质的电化学性质提供了可能, 同时也对特异性识别、排除干扰提出了更高要求。因为这几种单羟基多环芳烃中存在着同分异构体, 如何在电化学检测中有效区分将成为研究重点。Wang 等<sup>[36]</sup>构建的 Pt NPs/CNTs 复合材料修饰玻碳电极实现了电化学同步测定萘酚异构体(1-萘酚和 2-萘酚)。

## 4 展 望

随着人们健康意识的增强, 对 PAHs 暴露量评估就变得越来越重要。因此对尿样中 OH-PAHs 的检测逐渐成为研究者关注的重点之一, 各种检测技术都在致力于建立一种更高效、灵敏的方法。电化学方法因其仪器设备简便、快速、灵敏引起研究者的注意, 但目前的研究表明其线性范围不宽, 受金属离子等干扰较大。研究者们将致力于建立更加稳定、重现性更好的 OH-PAHs 电化学方法。同

时当前多数的研究还只是针对某一种羟基多环芳烃检测方法的建立, 而未来联合多种 OH-PAHs 综合评价 PAHs 的实际接触情况成为当今 PAHs 接触评价的发展趋势, 所以同步检测多种羟基多环芳烃会是今后的研究重点。

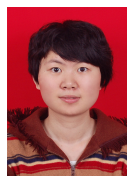
#### 参考文献

- [1] Raters M, Matissek R. Quantitation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in cocoa and chocolate samples by an HPLC-FD Method [J]. *Agr Food Chem*, 2014, 62: 10666–10671.
- [2] Iwegbue CMA, Edeme JN, Tesi GO, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in commercially available infant formulae in Nigeria: estimation of dietary intakes and risk assessment [J]. *Food Chem Toxicol*, 2014, 72: 221–227.
- [3] Saito E, Tanaka N, Miyazaki A, *et al.* Concentration and particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons formed by thermal cooking [J]. *Food Chem*, 2014, 153: 285–291.
- [4] Tfouni SAV, Padovani GR, Reis RM, *et al.* Incidence of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oil blends [J]. *Food Control*, 2014, 46: 539–543.
- [5] Battisti C, Girelli AM, Tarola AM. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in yogurt samples [J]. *Food Addit Contam B*, 2015, 8: 50–55.
- [6] 牛红云, 蔡亚岐, 魏复盛, 等. 多环芳烃暴露的生物标志物—尿中羟基多环芳[J]. *化学进展*, 2006, 18(10): 1381–1390.  
Niu HY, Cai YQ, Wei FS, *et al.* Hydroxyl polycyclic aromatic hydrocarbons in human urine as biomarkers of exposure to PAHs [J]. *Prog Chem*, 2006, 18(10): 1381–1390.
- [7] Alshaarawy O, Zhu MT, Ducatman AM, *et al.* Urinary polycyclic aromatic hydrocarbon biomarkers and diabetes mellitus [J]. *Occup Environ Med*, 2014, 71: 437–441.
- [8] Hessel S, Lampen A, Seidel A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food - Efflux of the conjugated biomarker 1-hydroxypyrene is mediated by Breast Cancer Resistance Protein(ABCG2) in human intestinal Caco-2 cells [J]. *Food Chem Toxicol*, 2013, 62: 797–804.
- [9] 范瑞芳, 方展强, 于志强, 等. 人尿中多环芳烃羟基代谢物的测定及暴露水平研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2008, 25: 1114–1118.  
Fan RF, Fang ZQ, Yu ZQ, *et al.* Research progress in determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urine and exposure assessment [J]. *J Environ Health*, 2008, 25: 1114–1118.
- [10] Guo Y, Senthikumar K, Alomirah H, *et al.* Concentrations and profiles of urinary polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites (OH-PAHs) in several Asian countries [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 2932–2938
- [11] Alshaarawy O, Zhu M, Ducatman AM, *et al.* Urinary polycyclic aromatic hydrocarbon biomarkers and diabetes mellitus [J]. *Occup Environ Med*, 2014, 71: 437–441.
- [12] Zaghdan H, Kallel M, Elleuch B, *et al.* Evaluation of hydrocarbon pollution in marine sediments of sfax coastal areas from the gabes gulf of Tunisia, mediterranean sea [J]. *Environ Earth Sci*, 2014, 72: 1073–1082.
- [13] 陆少游, 龚诗涵, 袁磊, 等. 我国某塑料垃圾拆解地周边居民多环芳烃内暴露水平调查[J]. *环境化学*, 2012, 31: 593–598.  
Lu SY, Gong SH, Yuan J, *et al.* Determination of internal exposure level of polycyclic aromatic hydrocarbon in residents in a plastic waste recycling area of China [J]. *Environ Chem*, 2012, 31: 593–598.
- [14] 庞月红, 马芸, 崔燕, 等. 多环芳烃暴露生物标志物羟基多环芳烃检测方法的研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2012, 29(6): 567–569.  
Pang YH, Ma Y, Cui Y. Progress on detection methods for hydroxyl polycyclic aromatic hydrocarbons as a biomarker of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *J Environ Health*, 2012, 29(6): 567–569.
- [15] Jacob JSA. Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in human urine [J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2002, 778(1–2): 31–47.
- [16] 段小丽, 魏复盛, 张军锋, 等. 人尿中 1-羟基芘浓度与多环芳烃日暴露量的关系[J]. *环境化学*, 2005, 24: 86–88.  
Duan XL, Wei FS, Zhang JF, *et al.* Relationship between Urinary 1-Hydroxypyrene and total personal daily exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environ Chem*, 2005, 24: 86–88.
- [17] 贺云锋, 张望珍, 旷聃, 等. 吸烟对焦炉工人尿中 10 种多环芳烃代谢物浓度的影响[J]. *中华劳动卫生职业病杂志*, 2012, 30(12): 888–892.  
He YF, Zhang WZ, Kuang D, *et al.* Effects of Smoking on the concentrations of urinary 10 metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons in coke oven workers [J]. *Chin J Lnd Hyg Occup Dis*, 2012, 30(12): 888–892.
- [18] Barbeau D, Persoons R, Marques, M, *et al.* Relevance of urinary 3-Hydroxybenzo(a)pyrene and 1-Hydroxypyrene to assess exposure to carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in metallurgy workers [J]. *Ann Occup Hyg*, 2014, 58: 579–590.
- [19] Riojas-Rodriguez H, Schilman A, Marron-Mares AT, *et al.* Impact of the improved patsari biomass stove on urinary polycyclic aromatic hydrocarbon biomarkers and carbon monoxide exposures in rural mexican women [J]. *Environ Health Persp*, 2011, 119: 1301–1307.
- [20] Honeychurch KC, Hart JP, Kirsch N. Voltammetric, chromatographic and mass spectral elucidation of the redox reactions of 1-hydroxypyrene occurring at a screen-printed carbon electrode [J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49(7): 1141–1149
- [21] Pinyayev TS, Seliskar CJ, Heineman WR. Fluorescence spectroelectrochemical sensor for 1-hydroxypyrene [J]. *Anal Chem*, 2010, 82: 9743–9748.
- [22] Wilson RA, Seliskar CJ, Talaska G, *et al.* Spectroelectrochemical sensing of pyrene metabolites 1-hydroxypyrene and 1-hydroxypyrene-glucuronide [J]. *Anal Chem*, 2011, 83: 3725–3729.
- [23] Castro AA, Wagener ADLR, Farias PAM, *et al.* Adsorptive stripping voltammetry of 1-hydroxypyrene at the thin-film mercury electrode—basis for quantitative determination of PAH metabolite in biological materials [J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 521(2): 201–207.
- [24] Liang G, Li XH, Liu XH. Electrochemical detection of 9-hydroxyfluorene based on the direct interaction with hairpin DNA [J]. *Analyst*, 2013, 138: 1032–1037.
- [25] Ferancova A, Buckova M, Korgova E, *et al.* Association interaction and voltammetric determination of 1-aminopyrene and 1-hydroxypyrene at cyclodextrin and DNA based electrochemical sensors [J]. *Bioelectrochemistry*, 2005, 67(2): 191–197
- [26] 张伊, 李皖豫, 庞月红. 差分脉冲伏安法原位富集传感 1-羟基芘[EO/O L]. *中国科技论文在线*, 201501–258.  
Zhang Y, Li WY, Pang YH. Accumulation and detection of 1-hydroxypyrene in situ by differential pulse voltammetry [EO/OL].

- Sciencepaper Online, 201501–258.
- [27] Li XS, Wu JH, Xu LD, *et al.* A magnetite/oxidized carbon nanotube composite used as an adsorbent and a matrix of MALDI-TOF-MS for the determination of benzo[a]pyrene [J]. *Chem Comm*, 2011, 47(35): 9816–9818
- [28] Xu L, Lee HK. Novel approach to microwave-assisted extraction and micro-solid-phase extraction from soil using graphite fibers as sorbent [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1192(2): 203–207
- [29] Yang K, Wang X, Zhu L, *et al.* Competitive sorption of pyrene, phenanthrene, and naphthalene on multiwalled carbon nanotubes [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(18): 5804–5810
- [30] Yang S, Guo Z, Sheng G, *et al.* Investigation of the sequestration mechanisms of Cd(II) and 1-naphthol on discharged multi-walled carbon nanotubes in aqueous environment [J]. *Sci Total Environ*, 2012, 420: 214–221
- [31] Dao HL, Bao SX. Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(19): 7254–7259.
- [32] Shen X, Cui Y, Pang Y, *et al.* Pre-concentration and in situ electrochemical sensing of 1-hydroxypyrene on an electrodeposited poly(3-methylthiophene) film modified electrode [J]. *J Electroanal Chem*, 2012, 667: 1–6
- [33] Shen X, Cui Y, Pang Y, *et al.* Graphene oxide nanoribbon and polyhedral oligomeric silsesquioxane assembled composite frameworks for pre-concentrating and electrochemical sensing of 1-hydroxypyrene [J]. *Electrochim Acta*, 2012, 59: 91–99
- [34] Wang H, Wilson WB, Campiglia AD. Using gold nanoparticles to improve the recovery and the limits of detection for the analysis of monohydroxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in urine samples [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(31):5793–9.
- [35] Hui W, Campiglia AD. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water samples by solid-phase nanoextraction and high-performance liquid chromatography [J]. *Anal Chem*, 2008, 80(21): 8202–8209.
- [36] Wang XG, Wu QS, Ding YP. Direct simultaneous determination of alpha- and beta-naphthol isomers at GC-electrode modified with CNTs network joined by Pt nanoparticles through derivative voltammetry [J]. *Electroanal*, 2006, 18(5): 517–520
- [37] Zhu G, Gai P, Yang Y, *et al.* Electrochemical sensor for naphthols based on gold nanoparticles/hollow nitrogen-doped carbon microsphere hybrids functionalized with SH-beta-cyclodextrin [J]. *Anal Chim Acta*, 2012, 723: 33–38
- [38] Li J, Li J, Feng H, *et al.* A facile one-step in situ synthesis of copper nanostructures/graphene oxide as an efficient electrocatalyst for 2-naphthol sensing application [J]. *Electrochim Acta*, 2015: 352–360.
- [39] Yang ZH, Ying Z, Yuan R, *et al.* An amplified electrochemical immunosensor based on in situ-produced 1-naphthol as electroactive substance and graphene oxide and Pt nanoparticles functionalized CeO<sub>2</sub> nanocomposites as signal enhancer [J]. *Biosens Bioelectron*, 2015, 69:321–327.
- [40] Huang X, Zhao G, Liu M, *et al.* Highly sensitive electrochemical determination of 1-naphthol based on high-index facet SnO<sub>2</sub> modified electrode[J]. *Electrochim Acta*, 2012, 83(12):478–484.
- [41] 袁琳琳, 宋立新, 何娟, 等. 磁性分子印迹聚合物在食品安全检测中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(11): 3582–3586.
- Yuan LL, Song LX, He J, *et al.* Application of magnetic molecularly imprinted polymers in the analysis of food safety [J]. *J Food Safety*, 2014, 5(11): 3582–3586.
- [42] Kirsch N, Honeychurch K, Hart J, *et al.* Voltammetric determination of urinary 1-hydroxypyrene using molecularly imprinted polymer-modified screen-printed carbon electrodes [J]. *Electroanal*, 2004, 17(7): 571–578.
- [43] Xu M, Gao Z, Wei Q, *et al.* Hemin/G-quadruplex-based DNAzyme concatamers for in situ amplified impedimetric sensing of copper(II) ion coupling with DNAzyme-catalyzed precipitation strategy [J]. *Biosens Bioelectron*, 2015, 74: 1–7.
- [44] Li S, Yan Y, Zhong L, *et al.* Electrochemical sandwich immunoassay for the peptide hormone prolactin using an electrode modified with graphene, single walled carbon nanotubes and antibody-coated gold nanoparticles [J]. *Microchim Acta*, 2015, 182(11): 1917–1924
- [45] Yang ZH, Zhuo Y, Yuan R, *et al.* Amplified thrombin aptasensor based on alkaline phosphatase and hemin/g-quadruplex-catalyzed oxidation of 1-naphthol [J]. *Acs Appl mater interfaces*, 2015, 7(19): 10308–10315.

(责任编辑: 金延秋)

## 作者简介



李皖豫, 硕士, 主要研究方向为食品质量与安全控制。

E-mail: wanyul2013@163.com



庞月红, 副教授, 主要研究方向为食品安全检测技术。

E-mail: yhpang@jiangnan.edu.cn