

# 纳米基电分析生物传感器在食品兽药残留检测中的研究与应用进展

周从燕\*, 李丽蓉, 刘入源

(云南商测质量检验技术服务有限公司, 昆明 6502141)

**摘要:** 食品中兽药残留是引起食品安全的关键问题之一, 开发快速准确检测食品中兽药残留的方法势在必行。近年来, 为提高传感器的灵敏度和稳定性, 基于纳米材料的电分析生物传感器成为分析领域的热点。但目前绝大多数电化学生物传感器的研究还处于基础研究阶段。本文主要综述了基于纳米材料的电分析生物传感器在食品中兽药残留检测方面的研究和应用进展, 主要包括电化学生物传感器、电化学发光生物传感器和光电化学生物传感器。在采用近似的流程对同一种物质进行检测时, 光电化学方法获得的检测限通常比电化学方法低一个数量级。由于利用了电信号响应, 光电化学检测仪器设备简单、价格低廉且更易于微型化。

**关键词:** 电分析生物传感器; 纳米材料; 兽药残留; 食品

## Research progress on the detection of veterinary drug residues in food by nanomaterial-based electrochemical biosensors

ZHOU Cong-Yan\*, LI Li-Rong, LIU Ru-Yuan

(Yunnan Shangce Quality Inspection and Technical Services Co., Ltd., Kunming 650214, China)

**ABSTRACT:** Veterinary drug residue in food is one of the key problems of causing food security, so development of rapid and accurate methods for the detection of veterinary drug residues in food is an inevitable trend. In recent years, nanomaterial-based electrochemical biosensors have attracted great attention in order to improve the sensitivity and stability of sensor. However, most of the electrochemical biosensors are still in the basic research stage at present. This article summarized the research progress on the detection of veterinary drug residues in food by nanomaterial-based electrochemical biosensors, including electrochemical biosensor, electrochemical luminescence biosensor and photoelectrochemical biosensor. The detection limit obtained by the photoelectrochemical method is usually lower than that of the electrochemical method when the approximate procedure is used to detect the same substance. Due to the use of electrical response, the photoelectrochemical device is simple, cheap and easy to miniaturization.

**KEY WORDS:** electrochemical biosensors; nanomaterial; veterinary drug residues; food

基金项目: 云南省自然科学基金项目(2013FB096)

**Fund:** Supported by Yunnan Province Natural Science Foundation (2013FB096)

\*通讯作者: 周从燕, 质量工程师, 主要研究方向为营养与食品安全。E-mail: 282826273@qq.com

\*Corresponding author: ZHOU Cong-Yan, Assistant Engineer, Yunnan Shangce Quality Inspection and Technical Services Co., Ltd., Kunming 650214, China. E-mail: 282826273@qq.com

## 1 引言

现代养殖业日益趋向于规模化、集约化, 使用兽药成为保障畜牧业发展必不可少的一环。兽药残留会严重损害人体健康、破坏生态环境, 严重影响畜禽产品加工及其产品国内和国际贸易, 严重影响食品加工业的发展、从业人员就业, 影响人们的经济收入和社会稳定<sup>[1,2]</sup>。因此, 世界各国都高度重视食品中兽药残留的检测。目前, 食品中兽药残留检测方法主要有高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)、液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometer, LC-MS)、酶联免疫法以及基于生物发光性的细菌分析法等<sup>[3-6]</sup>。这些方法虽然灵敏度和准确度较高, 但仍然有一定的局限性, 如仪器昂贵、需要专业人员操作、预处理复杂等。因此迫切需要建立一种可靠、灵敏、快速和实用的检测分析方法, 对控制兽药残留具有重要的现实意义。

传感器是一种包括识别元件和信号变换器的小型装置, 可用于检测食品中多种兽药残留物质。依据识别分子和被分析物相互作用和检测类型, 研究者设计出不同的传感器。纳米基电分析生物传感器在目前的传感器中占有重要地位。这主要是由于具有特殊物理和化学性质的纳米材料可以用于改善分子的吸附能力, 提高信号响应速度、重复性和稳定性<sup>[7-9]</sup>。目前纳米基电化学生物传感器已获得蓬勃迅速的发展。根据不同的分类标准, 纳米基电分析生物传感器可分为许多不同的类型。例如, 根据信号转换不同模式, 电化学生物传感器可分为电化学生物传感器、电化学发光的生物传感器和光电化学的生物传感器等<sup>[10-13]</sup>。各种类型的电化学生物传感器关键目标是实现各种性能指标的最优化。

本文对纳米基电分析生物传感器在食品中兽药残留检测方面的研究进展进行综述, 以期推动我国纳米基电化学生物传感器的快速发展。

## 2 电化学生物传感器

电化学生物传感器在目前的传感器中占有重要地位, 它是以生物材料作为敏感元件, 以电极作为换能元件, 通过测定目标物质的电化学性质从而进行定量或定性分析的一类仪器, 具有灵敏度高、检测快速、自动化程度高、专一性强、简单经济等优点, 近年来已经成为食品安全、疾病诊断和环境监测等研究领域的热点<sup>[14-17]</sup>。众所周知, 良好的电极材料不仅具有优异的催化活性、电导率和生物相容性去加速信号传递, 而且能扩增特定设计的生物信号, 从而提高灵敏度<sup>[18]</sup>。碳纳米材料、金属纳米材料和二氧化硅纳米粒子(纳米粒子)等含官能化纳米粒子的纳米材料已被用于电化学生物传感器的制备。纳米电化学生物传感器

是将纳米材料作为一种新型的生物传感介质, 与特异性分子识别物质如酶、抗原 II 抗体、DNA 等相结合, 并以电化学信号为检测信号的分析器件, 已被广泛用于食品中兽药残留的检测。

各种类型的碳纳米结构, 如单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWCNT), 多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)和石墨烯, 由于其特定的结构、性能和广泛的应用范围而获得了关注<sup>[19,20]</sup>。在电化学生物传感器中使用碳纳米结构材料可以减少过电位、增加活性表面积、提高电子转移效率。单壁碳纳米管修饰的碳陶瓷电极可用于对乙酰氨基酚和抗坏血酸的同时测定<sup>[21]</sup>。与碳陶瓷电极相比, 单壁碳纳米管修饰的碳陶瓷电极显示了优良的电化学催化活性。在优化实验条件下, 对乙酰氨基酚的检测下限是 0.12  $\mu\text{mol/L}$ 。该方法表现出良好的稳定性、再现性、选择性和可重复性, 以及在药物和生物样品回收率较高。辣根过氧化物酶通过被封装到掺杂有单壁碳纳米管和多壁碳纳米管的聚合物膜(聚乙烯亚胺和聚吡咯)的方式固定在玻碳电极传感器表面上<sup>[22]</sup>。获得的电极在对乙酰氨基酚和 0.2 mmol/L 过氧化氢共存条件下在通过电流分析法进行评价, 对于对乙酰氨基酚所获得的最低检测限为 1.36  $\mu\text{mol/L}$ 。该生物传感器检测乙酰氨基酚获得了理想的结果和良好的回收率。林青<sup>[23]</sup>利用金纳米粒子、普鲁士蓝、聚苯胺、聚丙烯酸和金掺杂的石墨纳米复合物制备了一种检测沙丁胺醇的超灵敏电化学免疫传感器。金纳米粒子、普鲁士蓝、聚苯胺和聚丙烯酸复合膜提高了电极的电化学活性、稳定性和催化活性。金掺杂的石墨纳米复合物有很大的比表面积, 因而可以固定大量的壳聚糖和辣根过氧化物酶; 辣根过氧化物酶量的增加促进了过氧化氢和电极之间的电子转移。在实验优化条件下, 该传感器在沙丁胺醇浓度为 0.08~1000 ng/mL 范围内呈良好的线性( $r=0.9955$ ), 检测限是 0.04 ng/mL, 可用于饲料和猪肉样品中沙丁胺醇的检测。

Liu 等<sup>[24]</sup>首先合成了一种新型的具有氧化还原活性的磁性分子印迹纳米聚合物微球, 然后开发了一种简单和灵敏的测定食品中链霉素的电化学传感器。在聚合物微球表面上, 葡萄糖氧化酶标记的链霉素随链霉素在样品中的增加而减小, 最终导致电流的变化。利用该传感器分析了牛奶和蜂蜜中链霉素的含量, 其结果与液相色谱法结果一致。与液相色谱-质谱法(50 ng/mL)<sup>[25]</sup>、荧光适体传感器(54.5 nmol/L)<sup>[26]</sup>和电化学适体传感器(11.4 nmol/L)<sup>[27]</sup>的检测限相比, 该传感器对链霉素残留量的检测限(10 pg/mL)更低。

Li 等<sup>[28]</sup>首先通过可逆加成断裂链转移聚合技术手段成功制备了四氧化三铁-分子印迹聚合物@石墨烯, 然后提出了一种用于检测 17 $\beta$  雌二醇的分子印迹电化学传感器。在 17 $\beta$  雌二醇存在时, 由于分子印迹聚合物空

腔阻碍了电子有效的转移,因此四氧化三铁-分子印迹聚合物@石墨烯电极的峰电流减少。在最佳条件下,该传感器具有较低的检测限(0.819 nmol/L)和一个较宽的线性范围(0.05~10  $\mu\text{mol/L}$ )。

具有优异性质的新型纳米材料的出现及应用使电化学传感器朝着更灵敏、更高效、微型化和自动化的方向发展。纳米电化学生物传感器具有选择性好、灵敏度高及适于联机化的优点,并具有电分析化学不破坏测试体系、不受颜色影响和操作简便的优势,将在食品兽药残留检测方面发挥重要作用。纳米电化学生物传感器的发展需要不同学科背景的研究者通过相互交流来达到不断创新,最终发展出技术上能规模化生产、成本优势大、集检测和分析等多种功能于一体的实用高效生物传感器。

### 3 电化学发光生物传感器

电化学发光(electrochemiluminescence, ECL)是在电极上施加一定的电压,利用电化学反应来直接或间接地引发的化学发光现象。由于化学发光和电化学的组合优势,电化学发光越来越成为一个比较活跃的研究领域<sup>[29,30]</sup>。在电化学发光的研究中,通过化学修饰的方法将直接或间接参与化学发光反应的试剂固定在电极上而构建的一类实验装置泛称为电化学发光传感器。电化学发光传感器由于其具有灵敏度高、选择性高、线性范围宽和成本低等特点,已被深入研究并广泛应用于食品中兽药残留的分析<sup>[31,32]</sup>。

新型纳米材料不但具有优良的物理、化学、电催化性能,还有良好的生物相容性,结合纳米材料修饰电极和电化学发光使得电化学发光物传感器在食品中兽药残留的分析方面表现出了更为广阔的应用前景<sup>[33,34]</sup>。纳米材料在电极修饰方面展现了许多优良的性质,如电极导电性促进电子传递并提高了分析的灵敏度和选择性。

吴贝娜<sup>[35]</sup>将介孔材料 ZSM-5 大的比表面积、规则的孔道结构和大的吸附容量等优点与 Nafion 膜较好的阳离子交换性能结合,通过在玻碳电极表面构建一层能固载大量的发光试剂三联吡啶钌( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ )的 ZSM-5/Nafion 纳米膜的方法制备了基于  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /ZSM-5/Nafion 的电化学发光传感器,并用于药物阿奇霉素的电化学发光检测。结果表明,介孔 ZSM-5 纳米材料修饰电极提高了阿奇霉素检测的灵敏度,浓度线性范围宽,检测限低,并且具有良好的稳定性、重现性和抗干扰能力等优点。卜敏<sup>[36]</sup>研发了石墨烯- $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /玻碳电极用于硫酸庆大霉素的测定。研究表明,该修饰电极能很好的固定三联吡啶钌,基于硫酸庆大霉素对电化学发光的增大效应,得到硫酸庆大霉素在  $4.0 \times 10^{-9}$ ~ $4.0 \times 10^{-7}$  g/mL 浓度范围内时与相对电化学发光强度呈线性,检出限为  $2 \times 10^{-9}$  g/mL。Chen 等<sup>[37]</sup>利用  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -掺杂的二氧化硅纳米微粒/Nafion 膜作为电极的材料制备了一种新型的四环素检测电化学发光生物传感器,

该传感器具有优异的重现性和稳定性。

白家磊<sup>[38]</sup>以双功能磁性纳米复合物  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$  作为电致化学发光能量受体, CdS 量子点修饰电极为能量供体,构建了一种灵敏的雌二醇电致化学发光-共振能量转移传感检测技术。该方法线性范围为  $2.0 \times 10^{-4}$ ~ $2.0 \times 10^{-1}$  mg/mL,相关系数为 0.993,最低检出限为  $3.2 \times 10^{-12}$  mg/mL,与二联试纸条相比提高了 3 个数量级。双功能纳米颗粒  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$  与量子点电化学发光相结合实现了新型共振能量转移的免疫检测策略,为高灵敏检测痕量兽药残留提供了技术保障。

目前,制造电化学发光生物传感器的最大挑战是提高纳米材料的核心电子-空穴复合效率和发光效率,从而提高电化学发光生物传感器的灵敏度<sup>[39]</sup>。复合纳米材料集成了性能差异的不同组分,并且各种组分可以在纳米尺度上产生强烈的相互耦合作用,因而不仅具有本身的性能,而且表现出其他新颖特性,因此复合纳米材料基电化学发光生物传感器在食品中兽药残留检测领域具有重要的应用潜力。总体来看,电化学发光生物传感器的研究并不像其他类型的传感器那样广泛,这是因为它与化学发光传感器有过多相似之处,不过凭借电化学发光过程的诸多优势,这类传感器必定会在生物传感器领域发挥自己独到的作用。

### 4 光电化学生物传感器

光电化学生物传感器是基于物质的光电转化特性和化学/生物识别过程建立起来的一种新兴的检测技术<sup>[40,41]</sup>。光电化学生物传感器定量的基础是在电化学(电子传递和界面反应)和光电转换(能量转换)两个过程中利用被分析物与光电化学活性物质之间的直接/间接相互作用或者生物识别过程前后所产生的光电流(或光电压)变化,建立起的光电响应变化与被分析物浓度之间的定量关系<sup>[42,43]</sup>。与电致化学发光恰好相反,光电化学的检测过程是用光源激发光活性物质,并将通过光激发所产生的光电流作为检测信号。由于采用不同形式的激发和检测信号,光电化学传感的背景信号要比传统的电化学方法低。该方法具有灵敏度高、响应快速、设备简单、成本低廉、易微型化等优点,在生物分析中呈现了特有的优越性和广阔的应用前景。

光电化学生物传感器主要由生物识别单元和光电转换单元两部分组成。生物识别单元主要在于通过不同的分析传感策略来实现对目标物的检测。光电转换单元主要在于选择具有优良光电化学活性和稳定性的光电活性物种来构建光电转换层。因此,光活性材料是决定光电化学生物传感器性能的重要部分。纳米半导体材料具有表面效应、量子限域效应、量子尺寸效应等,因此拥有与本体材料不同的光电化学性能,从而常被用于制备光电化学生物传感器<sup>[44,45]</sup>。焦焕军<sup>[46]</sup>基于三聚氰胺对巯基乙酸修饰的

CdS 量子点的荧光增强作用开发了简单灵敏的三聚氰胺检测方法。在最优条件下, 检测范围为  $2.0 \times 10^{-9} \sim 5.0 \times 10^{-5}$  mol/L。检测限为  $1.0 \times 10^{-9}$  mol/L, 远远低于安全限量(USA 和 UK 的限定值为  $2.5 \mu\text{g/mL}$ , 中国婴儿奶粉中的限定值为  $1 \text{ g/mL}$ ), 该法有望被应用于牛奶样品中三聚氰胺含量的检测。

赖彦君<sup>[47]</sup>首先将聚二烯丙基二甲基氯化铵(poly(diallyldimethylammonium chloride), PDDA)、AuNPs 和巯基乙酸包覆的 CdS 量子点层层自组装于金电极表面上形成(CdS/PDDA/AuNPs/PDDA)<sub>n</sub> 多层膜, 再继续通过化学键合上盐酸克伦特罗抗体, 从而制备了基于巯基乙酸包覆的 CdS 量子点的非标记型光电化学免疫传感器, 并将其用于盐酸克伦特罗的分析。该体系基于盐酸克伦特罗与盐酸克伦特罗抗体的结合会降低 CdS 量子点的光电信号的原理实现了克伦特罗的检测。在优化的实验条件下, 该方法对盐酸克伦特罗的检测限为 50 pg/mL 至 50 ng/mL, 最低检测限为 25 pg/mL, 该传感器用于猪肝样品中盐酸克伦特罗分析的回收率为 101.0%~105.5%, 说明该方法在实际样品的检测中具有很好的准确性。肖飞<sup>[48,49]</sup>基于同样的原理制备了克伦特罗、莱克多巴胺和氯霉素光电化学生物传感器阵列, 该方法对克伦特罗、莱克多巴胺和氯霉素的检测限分别可达 25、50 和 2.2 pg/mL; 用于猪肝样品中克伦特罗、莱克多巴胺和氯霉素分析时回收率在 95.40%至 105.5%之间。

Liu 等<sup>[39]</sup>使用氮掺杂的石墨烯量子点作为传感器的种类和无标记的核酸适体作为生物识别元件, 构建了检测氯霉素的光电化学生物传感器。氮掺杂提高了石墨烯量子点的光电化学生物活性。 $\pi$  共轭结构为核酸配体提供了一个很好的固定平台。该核酸配体/氮掺杂的石墨烯量子点传感器对氯霉素响应的线性浓度范围为 10~250 nmol/L, 检测限为 3.1 nmol/L。该传感器具有灵敏度高、选择性好、重现性好和稳定性高等特点。

Xin 等<sup>[50]</sup>以金纳米粒子功能化自掺杂二氧化钛纳米管阵列为核心的传感单元和以核酸配体为识别单元研发了一种新的光电化学生物传感器。该传感器用于卡那霉素检测时具有较好灵敏度和选择性, 检测限为 0.1 nmol/L。

光致发光因不涉及光化学反应过程, 因此测试稳定性、可重复使用性都得到显著提高, 其存在的主要问题是测量过程中高背景荧光干扰影响其检测灵敏度。发光量子点等纳米材料作为荧光标记物可以通过时间分辨光谱高效地消除背底荧光干扰。因此纳米基光电化学生物传感器在高灵敏兽药残留分析中具有独特的优势和广阔的应用前景, 已引起学者们的广泛关注, 是当前兽药残留检测的热点研究方向。鉴于光电化学生物传感器目前还处于起步阶段, 发掘光电化学新材料、构建检测新方法新体系显得尤为重要。随着纳米材料科学的不断发展, 各种具有新特性的量子点及其复合材料也将不断涌现, 为光电化学生物传

感器提供新的素材。

## 5 结 论

基于纳米材料的电分析生物传感器由于具有快速反应、成本低、良好的选择性和灵敏度等独特优势在食品中兽药残留检测领域得到了广泛的应用。目前生物传感器普遍存在的问题主要有: 固定在敏感膜上的生物分子数量及其活性很难控制导致传感器使用的一致性、可靠性差, 测量精密度低; 生物分子的活性保持受许多因素影响导致传感器使用寿命不长等。纳米基电分析生物传感器将来发展的方向包括: (1)开发能显著提高电分析生物传感器灵敏度和选择性的纳米材料, 构建高性能兽药残留检测的电分析生物传感器平台; (2)相对于单一组分的检测, 构建多组分同时检测的纳米基电分析生物传感器是更为重要, 由此缩短分析时间, 降低检测成本, 提高检测通量; (3)将纳米基电分析生物传感器与其他方法相结合分析食品中兽药残留; (4)开发便携式和可重复使用的传感器用于兽药残留分析, 以满足快速现场检测的需要。

## 参考文献

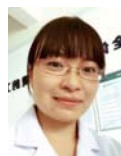
- [1] 龚铭, 罗治华. 兽药残留的危害及应对措施[J]. 中国畜禽种业, 2014, 10(5): 43-44  
Gong M, Luo ZH. Hazards and countermeasures of veterinary drug residues [J]. Chin Livestock Poultry Breed, 2014, 10(5): 43-44
- [2] 曲斌, 陈睿, 耿士伟, 等. 液质联用技术在兽药多类别、多组分残留分析中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(5): 1654-1660.  
Qu B, Chen R, Geng SW, et al. Liquid chromatography-mass spectrometry in applications of veterinary drugs multi-class and multi-residues analysis [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(5): 1654-1660.
- [3] Cao Y, Li DW, Zhao L J, et al. Highly selective detection of carbon monoxide in living cells by palladacycle carbonylation-based surface enhanced Raman spectroscopy nanosensors [J]. Anal Chem, 2015, 87(19): 9696-9701.
- [4] Pei X, Zhang B, Tang J, et al. Sandwich-type immunosensors and immunoassays exploiting nanostructure labels: A review [J]. Anal Chim Acta, 2013, 758: 1-18.
- [5] Zhang X, Guo Y, Liu M, et al. Photoelectrochemically active species and photoelectrochemical biosensors [J]. RSC Adv, 2013, 3(9): 2846-2857.
- [6] Zheng M, Cui Y, Li X, et al. Photoelectrochemical sensing of glucose based on quantum dot and enzyme nanocomposites [J]. J Electroanal Chem, 2011, 656(1): 167-173.
- [7] Qian J, Zhu W, Mi L, et al. Nanohybrids of quantum dots and cytochrome P450 for light-driven drug metabolism [J]. J Electroanal Chem, 2014, 733: 27-32.
- [8] Ma ZY, Xu F, Qin Y, et al. Invoking direct exciton-plasmon interactions by catalytic Ag deposition on Au nanoparticles: photoelectrochemical bioanalysis with high efficiency [J]. Anal Chem, 2016, 88(8): 4183-4187.
- [9] Hu K, Lan D, Li X, et al. Electrochemical DNA biosensor based on nanoporous gold electrode and multifunctional encoded DNA-Au bio bar

- codes [J]. *Anal Chem*, 2008, 80(23): 9124–9130.
- [10] Cao Y, Li DW, Zhao LJ, *et al.* Highly selective detection of carbon monoxide in living cells by palladacycle carbonylation-based surface enhanced Raman spectroscopy nanosensors [J]. *Anal Chem*, 2015, 87(19): 9696–9701.
- [11] Pei X, Zhang B, Tang J, *et al.* Sandwich-type immunosensors and immunoassays exploiting nanostructure labels: A review [J]. *Anal Chim Acta*, 2013, 758: 1–18.
- [12] Zhang X, Guo Y, Liu M, *et al.* Photoelectrochemically active species and photoelectrochemical biosensors [J]. *RSC Adv*, 2013, 3(9): 2846–2857.
- [13] Zheng M, Cui Y, Li X, *et al.* Photoelectrochemical sensing of glucose based on quantum dot and enzyme nanocomposites [J]. *J Electroanal Chem*, 2011, 656(1): 167–173.
- [14] Song Y, Luo Y, Zhu C, *et al.* Recent advances in electrochemical biosensors based on graphene two-dimensional nanomaterials [J]. *Biosensors Bioelectron*, 2016, 76: 195–212.
- [15] Song Y, Zhu C, Li H, *et al.* A nonenzymatic electrochemical glucose sensor based on mesoporous Au/Pt nanodendrites [J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 82617–82622.
- [16] Ge X, Tao Y, Zhang A, *et al.* Electrochemical detection of dual exposure biomarkers of organophosphorus agents based on reactivation of inhibited cholinesterase [J]. *Anal Chem*, 2013, 85(20): 9686–9691.
- [17] Lin YY, Wang J, Liu G, *et al.* A nanoparticle label/immunochromatographic electrochemical biosensor for rapid and sensitive detection of prostate-specific antigen [J]. *Biosensors Bioelectron*, 2008, 23(11): 1659–1665.
- [18] Zhu C, Yang G, Li H, *et al.* Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures [J]. *Anal Chem*, 2014, 87(1): 230–249.
- [19] Shenderova OA, Zhirnov VV, Brenner DW. Carbon nanostructures [J]. *Crit Rev Solid State Mater Sci*, 2002, 27(3–4): 227–356.
- [20] Cernat A, Tertiş M, Săndulescu R, *et al.* Electrochemical sensors based on carbon nanomaterials for acetaminophen detection: a review [J]. *Anal Chim Acta*, 2015, 886: 16–28.
- [21] Habibi B, Jahanbakhshi M, Pournaghi-Azar MH. Differential pulse voltammetric simultaneous determination of acetaminophen and ascorbic acid using single-walled carbon nanotube-modified carbon–ceramic electrode [J]. *Anal Biochem*, 2011, 411(2): 167–175.
- [22] Tertis M, Florea A, Sandulescu R, *et al.* Carbon based electrodes modified with horseradish peroxidase immobilized in conducting polymers for acetaminophen analysis [J]. *Sensors*, 2013, 13(4): 4841–4854.
- [23] 林青. 纳米材料结合竞争免疫法检测  $\beta$ -兴奋剂类兽药的电化学传感器研究[D]. 济南: 济南大学, 2011.
- Lin Q. Study on electrochemical sensors for the detection of  $\beta$ -agonists with Nanomaterials and competitive immunoassay [D]. Jinan: Jinan University, 2011.
- [24] Liu B, Tang D, Zhang B, *et al.* Au (III)-promoted magnetic molecularly imprinted polymer nanospheres for electrochemical determination of streptomycin residues in food [J]. *Biosensors Bioelectron*, 2013, 41: 551–556.
- [25] Hormazabal V, Østensvik Ø. Determination of streptomycin and dihydrostreptomycin in milk and meat by liquid chromatography–mass spectrometry [J]. *J Liquid Chromatogr Related Technol*, 2009, 32(18): 2756–2764.
- [26] Taghdisi SM, Danesh NM, Nameghi MA, *et al.* A label-free fluorescent aptasensor for selective and sensitive detection of streptomycin in milk and blood serum [J]. *Food Chem*, 2016, 203: 145–149.
- [27] Danesh NM, Ramezani M, Emrani AS, *et al.* A novel electrochemical aptasensor based on arch-shape structure of aptamercomplementary strand conjugate and exonuclease I for sensitive detection of streptomycin [J]. *Biosensors Bioelectron*, 2016, 75: 123–128.
- [28] Li Y, Zhao X, Li P, *et al.* Highly sensitive  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanobeads/graphene-based molecularly imprinted electrochemical sensor for 17  $\beta$ -estradiol in water [J]. *Anal Chim Acta*, 2015, 884: 106–113.
- [29] Wu L, Zhao C, Ren J, *et al.* Label - free electrochemiluminescent enantioselective sensor for distinguishing between chiral metallosupramolecular complexes [J]. *Chem-A Eur J*, 2014, 20(37): 11675–11679.
- [30] Hao N, Wang K. Recent development of electrochemiluminescence sensors for food analysis [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2016, 408(25): 1–14.
- [31] Huang X, Aguilar ZP, Li H, *et al.* Fluorescent  $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ -doped silica nanoparticles-based ICTS sensor for quantitative detection of enrofloxacin residues in chicken meat [J]. *Anal Chem*, 2013, 85(10): 5120–5128.
- [32] Li J, Li X, Zhang Y, *et al.* Electrochemiluminescence sensor based on cationic polythiophene derivative and  $\text{NH}_2$ -graphene for dopamine detection [J]. *RSC Adv*, 2015, 5(7): 5432–5437.
- [33] 苗冲冲. 基于介孔硅纳米球及碳纳米管的电化学发光传感器对药物的检测[D]. 上海: 上海师范大学, 2015.
- Mao CC. Electrochemiluminescence sensor based on mesoporous  $\text{SiO}_2$  nanospheres and carbon nanotubes and its application in drug testing [D]. Shanghai: Shanghai normal University, 2012.
- [34] Wu D, Du D, Lin Y. Recent progress on nanomaterial-based biosensors for veterinary drug residues in animal-derived food [J]. *Trends Anal Chem*, 2016, 83: 95–101.
- [35] 吴贝娜. 基于新型纳米材料的电化学发光生物传感器及其应用[D]. 上海: 上海师范大学, 2014.
- Wu BN. Electrochemiluminescence biosensing based on novel nanomaterials [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2014.
- [36] 卜敏. 基于三种纳米材料的电化学发光传感器的研究[D]. 西安: 西北大学, 2013.
- Bo M. Investigation on electrochemiluminescence sensor based on three kinds of nanomaterials [D]. Xi'an: Northwest University, 2013.
- [37] Chen X, Zhao L, Tian X, *et al.* A novel electrochemiluminescence tetracyclines sensor based on a  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -doped silica nanoparticles/Nafion film modified electrode [J]. *Talanta*, 2014, 129: 26–31.
- [38] 白家磊. 典型激素类污染物检测的双通道 ICA 与 ECL-RET 传感技术研究[D]. 北京: 中国人民解放军军事医学科学院, 2016.
- Bai JL. Study on dual channel ICA and ECL-RET sensing technology for detection of typical hormone pollutants [D]. Beijing: Academy of Military Medical Sciences, 2016.
- [39] Liu S, Zhang Q, Zhang L, *et al.* Electrochemiluminescence tuned by electron–hole recombination from symmetry-breaking in wurtzite  $\text{ZnSe}$  [J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(4): 1154–1157.
- [40] Tokudome H, Yamada Y, Sonezaki S, *et al.* Photoelectrochemical deoxyribonucleic acid sensing on a nanostructured  $\text{TiO}_2$  electrode [J].

- Appl Phys Lett, 2005, 87(21): 213901–213903.
- [41] Liu SL, Li C, Cheng J, *et al.* Selective photoelectrochemical detection of DNA with high-affinity metallointercalator and tin oxide nanoparticle electrode [J]. *Anal Chem*, 2006, 78, (13): 4722–4726
- [42] Ikeda A, Nakasu M, Ogasawara S, *et al.* Photoelectrochemical sensor with porphyrin-deposited electrodes for determination of nucleotides in water [J]. *Org Lett*, 2009, 11(5): 1163–1166.
- [43] Haddour N, Chauvin J, Gondran C, *et al.* Photoelectrochemical immunosensor for label-free detection and quantification of anti-cholera toxin antibody [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(30): 9693–9698
- [44] Hao Q, Wang P, Ma X, *et al.* Charge recombination suppression-based photoelectrochemical strategy for detection of dopamine [J]. *Electrochem Commun*, 2012, 21: 39–41.
- [45] Wang X, Yan T, Li Y, *et al.* A competitive photoelectrochemical immunosensor based on a CdS-induced signal amplification strategy for the ultrasensitive detection of dexamethasone [J]. *Sci Reports*, 2015, 5: 17945.
- [46] 焦焕军. 基于纳米材料的光电化学传感研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- Jiao HJ. Fluorescence and photoelectrochemical sensors based on nanomaterials [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.
- [47] 赖彦君. 基于纳米材料构建的新型电化学传感器用于食品中瘦肉精检测的研究和应用[D]. 上海: 华东师范大学, 2013.
- Lai YJ. Research on novel electrochemical sensors based on nanomaterials and their applications in the determination of lean meat essence in food [D]. Shanghai: East China Normal University, 2012.
- [48] 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. Study on novel electrochemical immunosensors based on nanomaterials and their application in food safety Detection [D]. Shanghai: East China Normal University, 2012.
- [49] Xiao F, Lai Y, Zhang N, *et al.* Photoelectrochemical immunosensor array based on thioglycolic acid capped CdS quantum dots for multiplexed detection of veterinary drug residues [J]. *Chin J Chem*, 2012, 30(5): 1168–1176.
- [50] Xin Y, Li Z, Zhang Z. Photoelectrochemical aptasensor for the sensitive and selective detection of kanamycin based on Au nanoparticle functionalized self-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays [J]. *Chem Commun*, 2015, 51(85): 15498–15501.

(责任编辑: 姚 菲)

### 作者简介



周从燕, 质量工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 282826273@qq.com