

核酸适配体检测食品中的重金属研究进展

高金娥, 戴先凯*

(武汉中科志康生物科技有限公司, 武汉 430065)

摘要: 近些年食品中重金属超标引发很多问题, 严重危害人民群众的生命健康和社会稳定。传统重金属检测方法有原子吸收光谱法, 原子荧光光谱法和 X 射线荧光光谱法等, 其具有检测灵敏度高, 选择性好, 检测方法成熟等优点, 但是也存在着检测仪器昂贵, 前处理复杂, 检测所需时间长, 不易携带, 不能满足快速、简单、现场测定的实际需要等不足。科研工作者一直在不断探索能够快速, 灵敏, 高效的检测重金属的技术。适配体具有特异性强, 灵敏度高, 稳定性好等优点, 已经成为一种新型识别分子, 被广泛应用于食品中重金属的检测。本文综述了近年来适配体在镉、汞、铅、砷等重金属检测领域的研究, 并对核酸技术在重金属检测方面进行展望。

关键词: 食品安全; 适配体; 重金属; 检测

Progress in the determination of heavy metals in food by aptamer

GAO Jin-E, DAI Xian-Kai*

(Wuhan Sino Healthtech LLC, Wuhan 430065, China)

ABSTRACT: In recent years, heavy metals in food have caused a series of problems, which seriously endanger the people's life and health and social stability. Traditional heavy metal detection methods include atomic absorption spectroscopy, atomic fluorescence spectroscopy and X-ray fluorescence spectroscopy. They have the advantages of high detection sensitivity, good selectivity, and mature detection methods. However, there are also some shortcomings, such as expensive detection instruments, complex pre-processing, long detection time, difficulty in carrying, and inability to meet the practical needs of quick and simple field determination. Researchers are constantly exploring techniques for detecting heavy metals quickly, sensitively and efficiently. The aptamer has the advantages of high specificity, high sensitivity and good stability, and has become a new type of recognition molecule, which is widely used in the detection of heavy metals in food. This article reviewed the detection of heavy metal such as Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} and As^{3+} in recent years and discussed further prospect.

KEY WORDS: food safety; aptamer; heavy metal; detection

1 引言

随着我国经济的快速发展和工业化进程的加快, 食品安全受到越来越多的关注。其中, 重金属污染已经成为食品安全的重大威胁。重金属是指密度大于 4.5 g/cm^3 的金

属, 这类金属大约有 45 种, 包括铅、镉、汞、砷、铜、铬、锌等。镉、汞、铅、砷是目前最受关注的几种重金属^[1-5]。

镉是一种有毒的重金属, 它主要通过食物进入人体引起慢性中毒^[6]。1931 年, 在日本富山县, 人们长年食用被镉污染的大米和神通川水, 逐渐患上“痛痛病”, 该病实

*通讯作者: 戴先凯, 硕士, 助理研究员, 研究方向为食品质量与安全。E-mail: zkkhealthcare@163.com

*Corresponding author: DAI Xian-Kai, Master, Assistant Professor, Wuhan Sino Healthtech LLC. No. 1 Zhangjiawan, Hongshan District, Wuhan 430065, China. E-mail: zkkhealthcare@163.com

际就是典型的慢性镉中毒。镉的物理、化学性质使它取代钙离子与体内的负离子结合, 导致骨骼中因镉的含量增加而脱钙, 患者全身各部位会发生神经痛、骨痛现象, 因此成为“痛痛病”。该病至今尚无特效的治疗方法, 而且体内积蓄的镉也没有安全有效的排除方法。

汞是环境中毒性最强的重金属元素之一, 环境中的汞污染主要来自于工业排放的废水^[7-10]。1956年, 居住在日本水俣湾的许多渔民患了“水俣病”, 这是由于食用了被甲基汞污染的鱼虾造成的, 患者轻者口齿不清、步履蹒跚、面部痴呆、手足麻痹、感觉障碍、视觉丧失、震颤、手足变形, 重者神经失常, 或酣睡, 或兴奋, 身体弯弓高叫, 直至死亡。该病的遗传性也很强, 孕妇吃了被甲基汞污染的海产品后, 可能引起婴儿患先天性水俣病。许多先天性水俣患儿, 都存在运动和语言方面的障碍, 其病状酷似小儿麻痹症。

铅(Pb)是一种高密度、柔软的蓝灰色金属, 主要用于铅酸蓄电池、电缆和化工行业^[11]。铅会经饮水、食物进入人体消化道, 其中有 5%~10% 会被吸收。它主要对人体骨髓造血系统和神经系统造成损害。经常接触低浓度铅的人群, 当血铅达到每 100 mL 60~80 μg 时, 也会出现头痛、头晕、疲乏、记忆力减退和失眠, 常伴有食欲不振、便秘、腹痛等消化系统的症状^[12-16]。儿童和孕妇尤其容易受铅的影响, 铅中毒使得儿童的智力、学习能力、感知理解能力下降, 注意力不集中、多动、易冲动, 并造成语言学习的障碍。

砷广泛存在于自然界中, 被砷污染的食物和水经过食道进入人体内, 并且随着血液流动至全身各处^[17]。砷能够在人体内富集, 而引发不同程度的砷中毒现象。砷中毒严重者会出现恶心呕吐、神经异常, 甚至食道出血、心脏衰竭等病症^[18]。除此之外, 砷中毒还可导致毛发脱落, 手和脚掌角化过度或蜕皮, 典型的表现是手掌的尺侧缘、手指的根部有许多谷粒状角化隆起, 俗称“砷疔”或“砷疔”, 可融合成疣状物或坏死, 继发感染, 形成经久不愈的溃疡, 可转变为皮肤原位癌。

目前, 食品中重金属的主要检测方法为原子吸收光谱法^[19-22]、原子荧光光谱法^[23]、电感耦合等离子体发射光谱^[24-26]、X 射线荧光光谱法^[27]、质谱法^[28], 这些传统检测方法具有灵敏度高、检测方法成熟等优点, 但是它们通常需要昂贵的检测仪器、样品前处理比较复杂、耗时长、携带不方便、无法实现实时检测, 不能满足快速、简单、现场测定的实际需要。核酸适配体是一类具有特异性识别功能的单链 DNA 或者 RNA 核酸分子, 由于其能够与生物靶标快速、高亲和力和高特异性结合, 故在检测体系中作为分子识别元件用来快速准确识别靶标。本文综述了近年来国内外核酸适配体在镉、汞、铅、砷等重金属检测领域的应用, 并对核酸适配体技术在食品中重金属检测方面进行展望。

2 适配体技术

适配体(aptamer)是指一小段经体外筛选得到的寡核苷酸序列或者短的多肽, 能与相应的配体进行高亲和力和强特异性的结合。指数富集的配体系统进化技术(systematic evolution of ligands by exponential enrichment, SELEX)是 20 世纪 90 年代初新兴并发展的一种体外指数富集配体的系统进化的组合化学技术, 能够有效的用于核酸结构分析与功能研究^[29,30]。适配体是基于 SELEX 技术从随机寡核苷酸文库中筛选获得的对靶物质具有很高特异性与亲和力的寡核苷酸序列。适配体经过近 30 年的发展, 由于其能够与金属离子特异性结合而被比喻成化学抗体^[31], 已经成为一种新型识别分子。虽然现在的检测技术通常采用抗原和抗体的结合模式, 但是抗体受自身特性的限制, 只能在特定生理条件下保持最佳活性, 而通常待测样品所处的环境十分复杂, 限制了抗体在复杂样品中的应用。

3 核酸适配体技术在食品重金属检测中的应用

近年来, 核酸适配体作为一种新的生物传感器识别元件受到科研工作者的广泛关注, 可用于动物、粮食、瓜果、海带、酒类中重金属的检测, 具有靶标广泛、易修饰、比抗体作用更强、能够现场快速检测的优点。目前国家标准中对于适配体检测食品中镉、汞、铅、砷的方法较少。

3.1 核酸适配体在 Cd^{2+} 检测中的应用

近年来, 核酸适配体用于 Cd^{2+} 的检测引起了研究者的广泛关注^[32,33]。Wang 等^[34]采用 GO 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 合成复合物 GCN 和镉离子适配体构建石墨烯氮化碳适配体传感器(GCN/ Cd^{2+} /Aptasensor), 采用阳极差分脉冲伏安法对 Cd^{2+} 进行检测。Liu 等^[35]通过在玻碳电极上层修饰壳聚糖、纳米金和镉离子适配体用于镉离子的检测。检测原理为: 工作电极表面修饰的带负电的适配体通过静电作用与邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯(phthalic diglycol diacrylate, PDDA)结合, 当溶液中存在镉离子时, 镉离子会诱导其 aptamer 的构象发生变化而吸附溶液中的电化学信号物质六氨合钌(RuHex), 通过差分脉冲伏安法得到电化学信号。赵旭等^[36]首先将镉离子适配体固定在微孔板上, 再使镉离子与适配体互补链-辣根过氧化物酶(horseradish peroxidase, HRP)复合物与其进行竞争性结合, 通过 HRP 催化显色剂 3, 3', 5, 5'-四甲基联苯胺(3, 3', 5, 5'-Tetramethylbenzidine, TMB), 实现对镉离子的可视化检测, 为重金属的可行性分析检测提供一种新的路径。

3.2 核酸适配体在 Hg^{2+} 检测中的应用

基于 Hg^{2+} 与胸腺嘧啶(T)能够特异性的结合, 富含 T 的单链 DNA 已广泛用于 Hg^{2+} 的检测^[37]。Ma 等^[38]借助小分子荧光探针实现对水中汞离子的检测。通过在 DSA 上修

饰 2 个胸腺嘧啶, DSA-T2 探针在溶剂中表现出弱荧光, 当溶液中含有汞离子存在时, 汞离子能够与 T 的亚氨基氢原子发生质子-金属交换, 形成 T-Hg²⁺-T, 使得 DSA-T2 探针分子由于络合作用发出强荧光。该体系具有很强的特异性, 溶液中存在其他重金属离子不能与探针分子发生络合作用。

Gao 等^[39]提出了一种利用共振瑞利散射检测汞离子的方法。将双链 DNA 修饰到金纳米粒子(dsDNA-AuNPs), 双链 DNA 另一端含有一个不匹配的 T-T 碱基对, 从而形成了一个灵活的 DNA 尾巴, 防止了 AuNPs 的聚集。此时, 共振瑞利散射光谱(resonance rayleigh scattering, RRS)信号较弱。在 Hg²⁺存在情况下, 由于 T-Hg²⁺-T 碱基对的配位作用, dsDNA-AuNPs 发生聚集, 产生较强的 RRS 信号。根据 RRS 信号的变化实现对 Hg²⁺的定量检测。

Hu 等^[40]将汞离子特异性结合的富 T 适配体吸附在纳米金表面, 不仅可以阻止盐诱纳米金聚集, 而且红色的纳米金/适配体体系能够减小半胱氨酸修饰的 CdTe 量子点荧光强度。当汞离子存在时, 适配体特异性的与汞离子结合, 纳米金由于没有了保护剂而开始聚集, 聚集后的纳米金不能猝灭 CdTe 量子点的荧光。随着溶液中汞离子的不断加入, CdTe 量子点的荧光逐渐增强。根据 CdTe 量子点荧光强度的变化, 实现对汞离子的检测。

3.3 核酸适配体在 Pb²⁺检测中的应用

基于核酸适配体的生物传感器对 Pb²⁺的检测受到科研人员的广泛关注^[41-44]。Hai 等^[45]在石墨烯和纳米金修饰的电极上基于 G-四倍体实现对 Pb²⁺的检测。将一端修饰有巯基的发卡探针通过自组装的方式修饰到纳米金修饰的电极表面。由于位阻作用, 发卡另一端的氨基与电极表面接近但不能与量子点接触, 导致发射极耦合逻辑电路(emitter coupled logic, ECL)信号很弱。随着铅离子的加入, 适配体的“茎-环”结构伸展开, 形成 G-4 联体, 使适配体尾端的氨基裸露出来, 共价连接到 CdTe QDs 表面的羧基上, 形成很强的 ECL 信号, 基于 ECL 信号的变化实现对铅离子的检测。基于该原理, Hai 等^[46]通过在 Fe₃O₄/Au 磁性纳米粒子表面上修饰带发夹结构适配体探针实现对 Pb²⁺的检测。

吕菊波等^[47]基于 DNA 双链的取代策略, 设计了能够检测铅离子的生物传感器。铅离子的适配体与其互补的单链 DNA 形成稳定双链结构, 在没有铅离子存在条件下, 荧光染料 SYBR Green I(SG)能够插入双链 DNA, 使其荧光强度增强。向溶液中加入铅离子后, 双链 DNA 被打开, 适配体与铅离子结合形成稳定的 G-四面体结构。随着溶液中铅离子浓度逐渐增大, 双链 DNA 浓度逐减小, 溶液的荧光强度逐渐降低。根据溶液中荧光强度的变化, 对铅离子进行检测。

3.4 核酸适配体在 As³⁺检测中的应用

目前, 适配体在 As³⁺检测领域的文献较少^[48]。徐梦媛

等^[49]利用纳米金和氧化石墨烯的信号放大作用, 实现对砷的无线传感检测。As³⁺的适配体和互补的单链 DNA 形成稳定的双链 DNA 结构, 当 As³⁺存在情况下, 双链 DNA 发生解离。As³⁺与互补的单链 DNA 特异性结合形成配合物, 互补的单链 DNA 能够被 GO 吸附而导致磁弹片震动频率的改变, 根据震动频率对 As³⁺进行检测。

Wu 等^[50]利用比色法检测溶液中的 As³⁺含量。在没有 As³⁺存在情况下, 带负电的适配体与带正电的 PDDA 杂交形成双链结构, 溶液中的纳米金不会聚集。当溶液中存在 As³⁺时候, 适配体优先和 As³⁺结合形成复合物, 溶液中的 PDDA 使纳米金聚集, 相应的, 溶液的颜色从酒红色变为蓝色。根据溶液的光学性质确定 As³⁺含量。

4 结 论

利用适配体检测重金属具有许多优点; (1) 适配体对金属离子检测特异性强, 选择性好; (2) 适配体稳定性好; (3) 操作简单; (4) 可实现实时快速检测。基于适配体的诸多优势, 适配体在重金属检测领域具有广泛的应用前景。

但是适配体在食品检测领域也面临着一些问题, 食品中基质复杂, 会影响适配体对重金属的检测的灵敏度。故建立简单、快速的方法实现样品的前处理是目前检测面临的重要问题。

参考文献

- [1] Zhou WH, Saran R, Liu J, *et al.* Metal sensing by DNA [J]. *Chem Rev*, 2017, 117, 8272-8325.
- [2] Gemma A, Josefina P, Arben M. Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection [J]. *Chem Rev*, 2011, 111, 3433-3458.
- [3] 邹本革, 刘焕奇, 邹明. 盐酸克伦特罗对小鼠心肌 ATP 酶和抗氧化能力的影响[J]. *中国农学通报*, 2009, 25(7): 33-35.
Zou BG, Liu HQ, Zou M. Effects of clenbuterol on levels of ATP and antioxidant capacity of myocardium in mice [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2009, 25(7): 33-35.
- [4] 张宏康, 王中媛, 许佳璇, 等. 食品中重金属检测方法研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(5): 1844-1850.
Zhang HK, Wang ZY, Xu JX, *et al.* Research progress on detection methods of heavy metals in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(5): 1844-1850.
- [5] McRae R, Bagchi P, Sumalekshmy S, *et al.* In situ imaging of metals in cells and tissues [J]. *Chem Rev*, 2009, 109(10): 4780-4827.
- [6] Ercal N, Gurer OH, Aykin BN. Toxic metals and oxidative stress part I: Mechanisms involved in metal-induced oxidative damage [J]. *Curr Top Med Chem*, 2001, 1(6): 529-539.
- [7] 丁爱中, 杨双喜, 张宏达. 地下水砷污染分析[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2007, 37(2): 319-325.
Ding AZ, Yang SX, Zhang HD. Analysis of arsenic pollution in groundwater [J]. *J Jilin Univ (Earth Sci Ed)*, 2007, 37(2): 319-325.
- [8] 詹深山, 吴远根, 邱树毅, 等. 基于纳米金和核酸适配体的重金属离子

- 传感器研究进展[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2012, 29(2): 1-7.
- Zhan SS, Wu YG, Qiu SY, *et al.* Research and development of isolon transducer based on nanogold and nucleic acid adaptors [J]. J Shanghai Jiaotong Univ (Agric Sci Ed), 2012, 29(2): 1-7.
- [9] Harris HH, Pickering IJ, George GN. The chemical form of mercury in fish [J]. Science, 2003, 301(5637): 1203-1203.
- [10] Tchounwou PB, Ayensu WK, Ninashvili N, *et al.* Environmental exposure to mercury and its toxicopathologic implications for public health [J]. Environ Toxicology: Int J, 2003, 18(3): 149-175.
- [11] Quang DT, Kim JS. Fluoro- and chromogenic chemodosimeters for heavy metal ion detection in solution and biospecimens [J]. Chem Rev, 2010, 110(10): 6280-6301.
- [12] Zapata F, Caballero A, Espinosa A, *et al.* Triple channel sensing of Pb (II) ions by a simple multiresponsive ferrocene receptor having a 1-deazapurine backbone [J]. Org Lett, 2008, 10(1): 41-44.
- [13] Needleman H. Lead poisoning [J]. Annu Rev Med, 2004, 55: 209-222.
- [14] 彭池方, 谢正军, 汪雅云, 等. 纳米金复合薄膜的制备及铅离子肉眼检测方法的构建[J]. 分析测试学报, 2014, 33(10): 1194-1198.
- Peng CF, Xie ZJ, Wang YY, *et al.* Preparation of nano-gold composite thin films and construction of naked eye detection method for lead ions [J]. J Instrum Anal, 2014, 33(10): 1194-1198.
- [15] 戴太云, 徐鲁荣, 周培. 核酸荧光探针检测铅离子的研究[J]. 分析测试学报, 2010, 29(1): 51-54.
- Ji TY, Xu LR, Zhou P. Study on detection of lead ions by nucleic acid fluorescence probe [J]. J Instrum Anal, 2010, 29(1): 51-54.
- [16] Lee YF, Huang CC. Colorimetric assay of lead ions in biological samples using a nanogold-based membrane [J]. ACS Appl Mater Inter, 2011, 3(7): 2747-2754.
- [17] Kalluri JR, Arbnesi T, Afrin KS, *et al.* Use of gold nanoparticles in a simple colorimetric and ultrasensitive dynamic light scattering assay: selective detection of arsenic in groundwater [J]. Angew Chem Int Ed, 2009, 48(51): 9668-9671.
- [18] Kong H, Gao FR. Factors influencing of rice quality and safety and the suggestions [J]. Mod A-Gric Sci Technol, 2016, (7): 478-489.
- [19] Rivaro P, Ianni C, Soggia F, *et al.* Mercury speciation in environmental samples by cold vapour atomic absorption spectrometry with in situ preconcentration on a gold trap [J]. Microchim Acta, 2007, 158(3-4): 345-352.
- [20] Karadjova I, Arpadjan S, Cvetković J, *et al.* Sensitive method for trace determination of mercury in wines using electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Microchim Acta, 2004, 147(1-2): 39-43.
- [21] Pohl P. Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries [J]. TrAC Trends Anal Chem, 2009, 28(1): 117-128.
- [22] Gasparik J, Vladarova D, Capcarova M, *et al.* Concentration of lead, cadmium, mercury and arsenic in leg skeletal muscles of three species of wild birds [J]. J Environ Sci Health Part A, 2010, 45(7): 818-823.
- [23] Prestel H, Gahr A, Niessner R. Detection of heavy metals in water by fluorescence spectroscopy: on the way to a suitable sensor system [J]. Fresen J Anal Chem, 2000, 368(2-3): 182-191.
- [24] Zougagh M, De Torres AG, Alonso EV, *et al.* Automatic on line preconcentration and determination of lead in water by ICP-AES using a TS-microcolumn [J]. Talanta, 2004, 62(3): 503-510.
- [25] Al-Rashdan A, Heitkemper D, Caruso JA. Lead Speciation by HPLC-ICP-AES and HPLC-ICP-MS [J]. J Chromatogr Sci, 1991, 29(3): 98-102.
- [26] Abdi MM, Abdullah LC, Sadrolhosseini AR, *et al.* Surface plasmon resonance sensing detection of mercury and lead ions based on conducting polymer composite [J]. PloS One, 2011, 6(9): e24578.
- [27] Nie D, Wu H, Zheng Q, *et al.* A sensitive and selective DNazyme-based flow cytometric method for detecting Pb²⁺ ions [J]. Chem Commun, 2012, 48(8): 1150-1152.
- [28] Flamini R, Panighel A. Mass spectrometry in grape and wine chemistry. Part II: The consumer protection [J]. Mass Spectrom Rev, 2006, 25(5): 741-774.
- [29] Ellington AD, Szostak JW. *In vitro* selection of RNA molecules that bind specific ligands [J]. Nature, 1990, 346(6287): 818.
- [30] Tuerk C, Gold L. Systematic evolution of ligands by exponential enrichment: RNA ligands to bacteriophage T4 DNA polymerase [J]. Science, 1990, 249(4968): 505-510.
- [31] 于寒松, 隋佳辰, 代佳宇, 等. 核酸适配体技术在食品重金属检测中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(15), 228-233.
- Yu HS, Duo JC, Dai JY, *et al.* Progress in the application of nucleic acid aptamer technology in the detection of heavy metals in food [J]. Food Sci, 2015, 36(15), 228-233.
- [32] 栾云霞, 张展宁, 陈佳祎, 等. 基于纳米金显色的非标记核酸适配体可视化检测重金属镉的方法研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, (2): 511-516.
- Luan YX, Zhang ZN, Chen JW, *et al.* A method for the detection of heavy metal cadmium by non-labeled ligand based on gold nanoparticles [J]. J Food Saf Qual, 2016, (2): 511-516.
- [33] Siringkhwat W, Sittichan P, Ponghong K, *et al.* Stripping voltammetric determination of trace cadmium and lead in thai organic unpolished rice after ultrasound-assisted digestion [J]. J Food Compos Anal, 2017, 59: 145-152.
- [34] Wang X, Gao W, Yan W, *et al.* A Novel aptasensor based on graphene/graphite carbon nitride nanocomposites for cadmium detection with high selectivity and sensitivity [J]. ACS Appl Nano Mater, 2018, 1(5): 2341-2346.
- [35] Liu Y, Lai Y, Yang G, *et al.* Cd-aptamer electrochemical biosensor based on AuNPs/CS modified glass carbon electrode [J]. J Biomed Nanotechnol, 2017, 13(10): 1253-1259.
- [36] 赵旭, 吴世嘉, 乐琳, 等. 基于核酸适配体的镉离子可视化检测方法[J]. 食品与机械, 2018, 34(6), 35-38.
- Zhao X, Wu SJ, Le L, *et al.* Visual detection method of cadmium ion based on nucleic acid aptamer [J]. Food Mach, 2018, 34(6), 35-38.
- [37] Li T, Dong S, Wang E. Label-free colorimetric detection of aqueous mercury ion (Hg²⁺) using Hg²⁺-modulated G-quadruplex-based DNazymes [J]. Anal Chem, 2009, 81(6): 2144-2149.
- [38] Ma K, Li X, Xu B, *et al.* A sensitive and selective "turn-on" fluorescent probe for Hg²⁺ based on thymine-Hg²⁺-thymine complex with an aggregation-induced emission feature [J]. Anal Methods, 2014, 6(7): 2338-2342.
- [39] Gao ZF, Song WW, Luo HQ, *et al.* Detection of mercury ions (II) based on non-cross-linking aggregation of double-stranded DNA modified gold nanoparticles by resonance rayleigh scattering method [J]. Bios Bioelectron,

- 2015, 65: 360–365.
- [40] Tianyu H, Xu Y, Weidan N, *et al.* Aptamer-based aggregation assay for mercury (II) using gold nanoparticles and fluorescent CdTe quantum dots [J]. *Microchim Acta*, 2016, 183(7): 2131–2137.
- [41] Wei H, Li B, Li J, *et al.* DNzyme-based colorimetric sensing of lead (Pb²⁺) using unmodified gold nanoparticle probes [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(9): 095501.
- [42] Wang Z, Lee J H, Lu Y. Label-free colorimetric detection of lead ions with a nanomolar detection limit and tunable dynamic range by using gold nanoparticles and DNzyme [J]. *Adv Mater*, 2008, 20(17): 3263–3267.
- [43] Chai F, Wang C, Wang T, *et al.* Colorimetric detection of Pb²⁺ using glutathione functionalized gold nanoparticles [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(5): 1466–1470.
- [44] Li T, Dong S, Wang E. A lead (II)-driven DNA molecular device for turn-on fluorescence detection of lead (II) ion with high selectivity and sensitivity [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(38): 13156–13157.
- [45] Hai H, Yang F, Li J. Highly sensitive electrochemiluminescence “turn-on” aptamer sensor for lead (II) ion based on the formation of a G-quadruplex on a graphene and gold nanoparticles modified electrode [J]. *Microchim Acta*, 2014, 181(9–10): 893–901.
- [46] Hai H, Yang F, Li J. Electrochemiluminescence sensor using quantum dots based on a G-quadruplex aptamer for the detection of Pb²⁺ [J]. *Rsc Adv*, 2013, 3(32): 13144–13148.
- [47] 吕菊波, 张亚会, 孟凡斌, 等. 基于 DNA 双链取代策略免标记检测铅离子的研究[J]. *分析测试学报*, 2018, 37(1): 92–97.
- Lv JB, Zhang YH, Meng FB, *et al.* Study on detection of lead ions without labeling based on DNA double chain substitution strategy [J]. *J Anal Test*, 2018, 37(1): 92–97.
- [48] Sarkar P, Banerjee S, Bhattacharyay D, *et al.* Electrochemical sensing systems for arsenate estimation by oxidation of L-cysteine [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2010, 73(6): 1495–1501.
- [49] 徐梦媛, 李贵荣, 唐律, 等. 基于核酸适配体识别活性的无线传感法检测砷[J]. *应用化工*, 2018, 47(12), 2800–2805.
- Xu MY, Li GR, Tang L, *et al.* Detection of arsenic by wireless sensing method based on nucleic acid aptamer recognition activity [J]. *Appl Chem Ind*, 2018, 47(12), 2800–2805.
- [50] Wu Y, Zhan S, Wang F, *et al.* Cationic polymers and aptamers mediated aggregation of gold nanoparticles for the colorimetric detection of arsenic (III) in aqueous solution [J]. *Chem Commun*, 2012, 48(37): 4459–4461.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



高金娥, 助理研究员, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 1069776887@qq.com



戴先凯, 助理研究员, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: zkzkhealthcare@163.com