

基于纳米材料的表面分子印迹技术在食品安全检测中的应用

潘明飞, 杨晶莹, 刘凯欣, 刘昇淼, 王 硕*

(天津科技大学, 省部共建食品营养与安全国家重点实验室, 食品科学与工程学院, 天津 300457)

摘 要: 近年来, 基于分子印迹仿生识别技术的基础和应用研究层出不穷, 并取得了瞩目的研究进展。分子印迹聚合物作为一种特异性高、稳定性强的仿生识别材料, 在食品复杂基质净化、痕量目标物富集、新型仿生检测方法的开发等方面得到了广泛的应用。尤其是以纳米材料为基础的表面分子印迹识别材料, 不仅克服了传统分子印迹材料吸附容量低、识别位点不均匀、传质速率慢等技术缺陷, 并将纳米材料的荧光、高灵敏等优良特征与分子印迹专一识别、广泛适用等特征相结合, 在食品安全、环境检测等领域得到广泛关注。本文介绍了以纳米材料为基础的表面分子印迹材料在食品安全检测领域的研究成果, 详尽解析了各类纳米材料对表面分子印迹聚合物性能的提升情况, 以期在纳米材料、表面分子印迹在分析检测领域的进一步深入研究提供理论依据。

关键词: 表面分子印迹; 纳米材料; 食品安全检测

Application of surface molecular imprinting technology based on nanomaterials in food safety detection

PAN Ming-Fei, YANG Jing-Ying, LIU Kai-Xin, LIU Sheng-Miao, WANG Shuo *

(Tianjin University of Science & Technology, State Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin 300457, China)

ABSTRACT: In recent years, the basic and applied research based on molecular imprinting biomimetic recognition technology has constantly emerged and makes remarkable progress. As a kind of biomimetic identification material with high specificity and stability, molecularly imprinted polymer has been widely used in the purification of food complex matrix, enrichment of trace target and development of new biomimetic detection strategy. In particular, nanomaterials-based surface molecularly imprinted recognition materials not only overcome the defects of traditional molecular imprinted materials such as low adsorption capacity, uneven identification sites, slow mass transfer rate, but also combine the properties of fluorescence and high sensitivity of nanomaterials with the specific recognition and wide application of molecular imprinting, which have attracted extensive attention in food safety, environmental monitoring and other fields. This paper introduced the researches of nanomaterials-based surface molecularly imprinted materials in food safety detection, and analyzed the properties improvement of surface molecularly

基金项目: 国家自然科学基金项目(31972147)、天津市自然科学基金项目(17JCQNJC14800)、天津市教委科研项目(2017ZD01)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31972147), Tianjin Natural Science Foundation (17JCQNJC14800) and Key Project of Tianjin Education Commission Scientific Research Plan (2017ZD01)

***通讯作者:** 王硕, 教授, 主要研究方向为食品科学。E-mail: s.wang@tust.edu.cn

***Corresponding author:** WANG Shuo, Professor, Tianjin University of Science & Technology, No 29, the 13th Street, Binhai New Strict, Tianjin 300457, China. E-mail: s.wang@tust.edu.cn

imprinted polymer by the introduction of various nanomaterials in detail, in order to provide a theoretical basis for the further study of nanomaterials and surface molecular imprinting in the field of analytical detection.

KEY WORDS: surface molecular imprinting; nanomaterials; food safety detection

1 引言

分子印迹技术(molecular imprinting technique, MIT), 亦称为分子烙印, 是通过模拟生物实体分子间相互作用机理, 而制备具有特定功能聚合物的仿生技术^[1]。经过研究者们近几十年的不懈努力, MIT 技术在样品前处理、仿生传感、模拟酶催化等领域都显示出巨大的应用价值和发展前景^[2,3]。分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs)可根据目标分子结构定制而具有特异性识别特征; 能够在酸、碱或有机环境中性能稳定而广泛适用, 可根据不同目的进行大量制备, 这些显著特征使 MIPs 在食品安全检测领域占据了一席之地^[4,5]。迄今为止, 食品固有成分或可能存在的有毒有害物质都被用作印迹对象进行深入研究, 一定程度地促进了食品检测技术的发展。另一方面, 传统合成方法(本体聚合、共价聚合等)制备的 MIPs 属于高分子交联合成体系, 容易存在印迹容量低、识别位点分布不均匀、模板洗脱不彻底等缺点, 导致传质速率慢、特异性不显著、模板泄漏等缺陷, 制约了食品检测速度和精准度^[6-8]。

表面分子印迹技术(surface molecular imprinting technique, SMIT)是指在固相载体(硅胶、碳纳米管等材料)表面对目标分子进行印迹, 使印迹识别位点均匀地分布于固相载体表面的技术。这一技术有效地缩短了目标分子与识别位点间的传质距离, 有利于目标物的快速吸附与脱附, 提高了实际应用过程中目标物的吸附与分离效率^[9,10]。值得一提的是, 表面印迹方法解决了传统印迹过程高交联体系引起的模板包埋过深的问题, 可一定程度上降低非特异性吸附, 并在印迹蛋白质等生物大分子上具有显著的优势^[11,12]。纳米材料是近十年来的科学研究热点之一, 其研究迅速拓宽, 内涵不断扩展, 在物理学、化学、医学等领域都获得了广泛关注。具有纳米尺度的材料通常具有大的比表面积, 结合表面印迹, 能够极大地提高 MIPs 识别位点的数目和均匀程度, 有效提高混合基质中目标物的分离和预富集效率。此外, 各类纳米材料还具有高的光学非线性、良好的催化和生物相容性、优异的化学稳定性等特征, 在提升检测灵敏度、降低检测限、弱化基质效应方面有独特而显著的优势^[13,14]。具有特殊荧光特性的纳米材料作为表面印迹固相载体时, 可将荧光检测的高灵敏度与分子印迹高选择性相结合, 实现荧光共振能量转移或高能转导, 为开发实用性强、灵敏度高、便捷的食品安全检测新方法提供了新的思路^[15]。目前, 各种性能优异的纳米材料在食品安全检测领域如样品前处理净化、痕量或微量目标物富集、新

型检测方法的开发方面都得到了广泛研究, 并取得了瞩目的研究成果^[16-18]。

本文介绍了以纳米材料为基础的表面分子印迹识别材料在食品安全检测领域的研究成果, 并结合纳米材料的特性解析了其对应表面印迹聚合物性能的提升情况, 以期对纳米材料、表面分子印迹等技术在食品安全检测领域的进一步发展提供一定的参考。

2 表面分子印迹聚合物在食品安全检测中的应用

2.1 样品前处理

食品具有快速消费的特点, 且本身基质复杂, 加之有毒有害物质通常痕量存在, 对食品安全检测技术提出了精准、高效的要求。复杂食品中痕量目标物的准确分离与基质干扰的有效去除是提高检测精准度、加快检测速度的关键。目前, 基于色谱、质谱的仪器分析方法在食品有毒有害物质的检测领域占据举足轻重的地位, 但此类分析方法通常需要较为繁琐的样品前处理过程以去除基质影响。因此研究的另一个热点就是开发高效、稳定、便捷的基质前处理过程, 实现食品复杂基质的净化。固相萃取(solid-phase extraction, SPE)具有操作便捷、快速、提取效率高的优点, 同时又易于自动化与色谱或质谱联用, 在萃取分离食品有害物中发挥重要作用^[19,20]。提升 SPE 效能的关键是寻找具有快速精准分离、性质稳定的固相填料, 而具有高特异性吸附和良好稳定性的表面分子印迹聚合物恰恰能够满足上述要求, 在食品复杂基质前处理方面得到了广泛应用。迄今为止, 以半导体基^[21]、碳基^[22,23]、金属基纳米材料^[24,25]为载体制备的表面分子印迹聚合物都被成功地用于食品基质的前处理过程, 实现了对农兽药残留、非法添加剂、重金属等有毒有害物质的分析检测。

纳米二氧化硅(SiO_2)具有良好的耐热、耐腐蚀和耐有机溶剂的特征, 作为固相内核制备的表面 MIP 可在复杂恶劣环境下使用; 同时, 内核载体可采用碱溶液溶解除去, 形成疏松、传质速率好的固相萃取前处理材料^[26]。李伟明等^[27]在碱性环境下水解了四乙氧基硅烷制备出直径约 300 nm 的纳米 SiO_2 , 经氨基修饰后作为内核载体, 在其表面包覆分子印迹聚合壳层。值得注意的是, 研究使用的氨基修饰后的 SiO_2 表面保留了足够多的硅烷醇基, 不仅可继续在载体表面缩聚, 抑制了载体在印迹过程中的泄漏, 而且可作为一种辅助单体驱使模板分子进入形成的聚合物壳层中, 在一定程度上提高了印迹效率。所制备的

MIP@SiO₂ 材料可用于蔬菜等样品中甲基对硫磷的选择性吸附,实现简单、快捷和高效的检测。碳基纳米材料如碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)、石墨烯(graphene, GR)、碳量子点(carbon quantum dots, CDs)等自发现之日起,便得到了研究者的广泛关注。完全由碳原子组成的 CNTs 具有高的机械强度和化学稳定性,可增加复合材料的强度和韧性;同时具有极大的比表面积和极好的导电性能,在导电复合聚合物材料、催化化学等领域有巨大潜力。近年来,以 CNTs 作为印迹载体用于制备固相前处理材料的研究多有报道,相关技术也逐渐成熟。Zhang 等^[28]将表面印迹与溶胶-凝胶技术结合,在多壁 CNTs 表面制备了一种苏丹IV印迹聚合物,并与高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)联用,实现了辣椒样品中苏丹IV的在线萃取与分析。所制备的印迹聚合物对模板苏丹IV的容量可达到 63.2 $\mu\text{mol/g}$,明显高于其他结构类似物(苏丹红 I、II 和 III),表明其具有良好的特异性;作为固相萃取材料与 HPLC 联用时,对目标物分子的富集倍数达到 741,达到了良好的目标物富集与基质净化效果。除 CNTs 外,具有片层结构、比表面积更大的 GR 材料更易在表面引入-OH、-COOH 等活性基团进行改性,增强了表面印迹过程的可控性,可制备具有高结合能力的印迹聚合物。Liu 等^[29]利用氧化 GR 超高的比表面积和亲水性特征,制备了一种结合能力和吸附速率都相对优异的 Cu²⁺印迹聚合物,并用于食品样品中痕量铜的固相萃取富集和测定。所制备的印迹聚合物对 Cu²⁺的最大吸附量为 109.38 mg/g,远远高于非印迹聚合物(32.12 mg/g),且吸附非常迅速,约 30 min 后达到平衡。结合原子吸收光谱对实际样品中 Cu²⁺的提取和检测,获得了良好的回收率(97.6%~103.3%),检出限达到 0.37 $\mu\text{g/L}$ 。

磁分离技术是利用元素或组分磁敏感性的差异,借助外界磁场,实现对混合体系高效分离的一种新技术,其应用已经渗透到各个领域。在食品基质前处理过程中,磁分离与 SPE 技术的结合极大地加快了样品前处理速度。以磁性纳米粒子(Fe₃O₄)为内部载体制备出的分子印迹聚合物,将磁分离固相萃取的高效性、便捷性与分子印迹的特异性识别结合起来,实现对目标分析物的快速分离与检测。此外,核-壳结构的磁性聚合物具有较大的比表面积,一定程度上解决了聚合物交联体系中识别位点不足和不均匀的问题;性质稳定、耐用性好和强记忆效应等特性也使这类聚合物适合液相体系中目标物的分离富集。Zhou 等^[30]在纳米 Fe₃O₄ 颗粒的表面以红霉素为主模板制备了具有良好识别能力的磁性分子印迹聚合物,对模板分子的吸附容量和印迹因子分别达到 94.1 mg/g 和 11.9。由于聚合体系结合位点根据大环内酯类抗生素共有结构进行定制,因而可同时对多种同类抗生素进行分离富集。研究所建立的磁分离固相萃取与 HPLC 联用检测方法,可同时、选择性地

富集猪肉、鱼、虾等样品中 6 种大环内酯类抗生素,实现了食品样品中多靶标同时检测。Aboufazel 等^[31]制备了颗粒均匀的磁性介孔硅材料,并在表面修饰了 Pb²⁺的印迹聚合物,用于食品样品中 Pb²⁺的富集、分离和检测,检测灵敏度达到 1.3 $\mu\text{g/L}$,并具有良好重现性(RSD<3.0%)。Li 等^[32]在制备氯霉素磁性分子印迹聚合物过程中,创新地引入了双功能单体,通过控制 2 种单体的比例,提高制备的印迹聚合物的特异性吸附及实际应用能力(目标物氯霉素检测限达到 10 $\mu\text{g/L}$),这一研究在提升分子印迹交联体系的选择性和多靶标同时分析方面非常具有借鉴意义。该课题组同样制备了其他目标物的磁性分子印迹聚合物并应用在食品样品前处理过程中,取得了一系列的研究成果^[33]。

2.2 分子印迹仿生传感分析

随着 MIT 技术研究的深入,以 MIPs 为识别元件的仿生传感已经成为一个新的研究热点,基于不同信号输出形式的分子印迹仿生传感器被开发出来并应用于多个领域^[34-36]。MIPs 具有与生物抗体相媲美的特异性识别能力,并能够在高温高压、强酸强碱等恶劣环境下工作,非常适合用作传感器的识别元件。以纳米材料为内部载体的表面印迹聚合物的有效位点增多,且位于或接近于表面,分布更加均匀,进一步改善了识别位点与模板分子结合的动力学过程,从而缩短了响应时间,降低了检出限,有利于目标物的高灵敏、实时在线传感分析。此外,纳米材料具有的小尺寸效应、表面效应及宏观隧道量子效应都赋予了表面印迹聚合物独特的光、电、磁等性质,在新型准确、灵敏的仿生传感检测手段的开发方面显示出巨大的潜力^[37,38]。

2.2.1 荧光传感分析

以具有荧光特性的纳米材料如量子点(quantum dots, QDs)、碳点(carbon dots, CDs)、上转换纳米材料(upconversion nanoparticles, UCNPs)、金属团簇等为载体,在其表面制备分子印迹聚合物,可将荧光检测的高灵敏度与分子印迹的高特异性相结合,实现对目标物高选择性、高灵敏度、快速、简便的检测^[39]。Chao 等^[40]在碲化镉(CdTe)QDs 表面分别以 2 种硅烷偶联剂和甲基丙烯酸为功能单体,制备了 3 种针对四环素药物的表面分子印迹荧光探针,基于荧光淬灭原理,对目标物四环素进行分析检测,最低检出限为 $0.45 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。研究详细讨论了所制备的不同荧光印迹聚合物在平衡时间、印迹因子和荧光淬灭机理的差异,论证了功能单体在分子印迹交联体系中识别位点形成过程中的重要作用。Chang 等^[41]将 CdSeQDs 包裹在纳米 SiO₂ 的介孔中,有选择地形成双酚 A 分子印迹特异性结合位点,制备了高灵敏度的分子印迹荧光传感器。这种复合材料由于缩短了 QDs 与结合位点间的距离,在目标物双酚 A 存在的情况下,可观察到显著、浓度敏感的荧光猝灭。所制备的分子印迹荧光探针针对模板双酚 A 的淬灭常数

要比其类似物的淬灭常数大得多(10 倍以上),表明对双酚 A 有较高的特异性。Zhang 等^[42]基于电子转移诱导荧光淬灭机制,在纤维素纸上沉积固定了 CdTeQDs,进而开发分子印迹荧光微流控纸芯片,用于农药 2,4-D 的特异识别和灵敏检测。该方法将分子印迹荧光传感检测体系从液相转移到固相纸基,所制备的印迹纸芯片具有有序的空间网络结构、理想的化学稳定性和荧光性能,在检测速度和便携程度上有很大提升。

在特定的电场作用下,半导体 QDs 能够产生特定频率的光,并可通过控制其尺寸而控制发出光的颜色,在多靶标多色标记检测中独特的优势^[43,44]。Zhang 等^[45]基于 QDs 的尺寸效应,制备了发射峰分别在黄色和橙色光谱区的 CdTeQDs,可在相同波长进行激发,而获得的发射光谱没有任何重叠。2 种 CdTeQDs 经 MIP 进行封端后,可同时完成 2 种目标物(叶酸和甲氨蝶呤)的分析检测。Liu 等^[46]采用反向微乳液方法成功地将 GR 掺杂到 QDs(CdSe/ZnS)分子印迹核壳微球中,用于提高对乳制品中羧甲基赖氨酸的荧光传感检测的灵敏度。结果表明以 GR 为聚合平台提高了 QDs 分子印迹微球的荧光稳定性和对模板分子的动力学结合性能,检测灵敏度达到 3 $\mu\text{g/L}$ 。上转换稀土纳米材料具有良好的发光特性,即使长时间激发光照射依然稳定,不易光解和光漂白。由于这类材料的激发光源为 980 nm 的近红外光,避免了生物样品自发荧光和散射光的干扰,在检测灵敏度、在线分析上具有无法替代的优势^[47,48]。Wang 等^[49]采用表面接枝法在 UCNPs 表面包裹分子印迹聚合物膜,开发荧光仿生传感分析方法,用于牛奶样品中己烯雌酚的识别与检测。所制备的 UCNPs@MIP 膜荧光强度高、稳定,并可重复使用。所构建的荧光传感器为牛奶样品中有害物己烯雌酚提供了一种更便捷、更灵敏的检测手段,并有望得到市场化应用。由分散的类球状碳颗粒(尺寸在 10 nm 以下)组成的 CDs 是一种具有荧光性质的新型纳米碳材料。除具有紫外-可见吸收和光致发光性质外,CDs 还具有上转换荧光特性,在生命科学、分析化学、能源等领域都有很好的应用前景。Hou 等^[50]所制备的以 CDs 为发光内核的四环素印迹聚合物具有优异的选择性和快速吸附能力。在水相介质中能够保持良好的分散性和荧光稳定性,可将牛奶中四环素的检出限降低至 $5.48 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 。Xu 等^[51]一步法制备了能够发出绿色荧光的 CDs,并作为表面印迹载体通过溶胶-凝胶过程在其表面制备了荧光分子印迹聚合物,用于专一性识别检测粮食中的杂色曲霉毒素。荧光金属纳米团簇(nanoclusters, NCs)的特殊光学性质同样引起了研究者的注意,可用作内核载体制备具有优异光学性能分子印迹识别材料。Wu 等^[52]利用羧基端化的金纳米团簇(AuNCs)和氨基功能化的 SiO_2 纳米颗粒之间的强酰胺键,首先制备了 SiO_2 @AuNCs 复合材料,采用通过溶胶-凝胶方法在其表面包裹了双酚 A 分

子印迹层。研究综合利用了分子印迹体系的高选择性和 AuNCs 的强荧光特性,提出了一种新的检测双酚 A 的荧光传感策略。

2.2.2 其他信号的仿生传感分析

以纳米材料为内核载体的表面 MIPs 用作仿生识别元件,结合电化学(电流、电位、电导、阻抗等)、光学(电致发光、拉曼光谱、表面等离子体共振等)、质量等不同响应信号,构建出的分子印迹仿生传感器,不仅发挥了表面分子印迹的高特异性、高稳定性的优点,又能与传感器检测的快速、高通量、实时分析等优势相结合,在食品安全检测领域有了更为深入的研究^[53,54]。

差分脉冲伏安法(differential pulse voltammetry, DPV)是常见的电化学分析方法之一,其背景电流低,检测灵敏度高(可达到 10^{-8} mol/L),适合于微量或痕量物质的检测。Arvand 等在 Fe_3O_4 @ SiO_2 颗粒表面包裹了印迹纳米层,并修饰在玻碳电极表面,结合 DPV 分析,实现了果汁粉中日落黄的选择性检测^[55]。整个检测过程不需要复杂地样品前处理过程,并在检测速度和灵敏度上都有很大地提升。Zhang 等在邻氨基硫酚预功能化的金纳米粒子(AuNPs)修饰的金电极表面上,通过电沉积制备了具有高比表面积的西玛津分子印迹聚合物膜,不仅表现出较高的电催化活性,而且具有快速还原模板分子的能力^[56]。由于 AuNPs 的存在,降低了 MIP 交联层的电子传递阻抗,增加了印迹位点的数目和均匀性,对目标物的富集效果明显。基于电化学和化学发光原理的电化学发光技术具有灵敏度高、重现性好、便于操作等优势,与表面分子印迹的特异性分离相结合,为食品中痕量有害物的分析检测提供了一种新的策略。Jin 等在电极表面还原了预先电沉积的 GR 用于固载 UCNPs,并在其表面包覆了“瘦肉精”克伦特罗的印迹识别层^[57]。利用基底层 rGR/UCNPs 优异的导电性、电子传递速率和大的比表面积,提高了 UCNPs 在 MIP 印迹层中的电化学发光强度,所构建的 rGO-UCNPs@MIP 对目标物克伦特罗具有良好的灵敏度(最低检出限为 $6.3 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$)和选择性,具有一定的应用潜力。

表面等离子体共振技术(surface plasmon resonance, SPR)和压电石英晶体微天平技术(quartz crystal microbalance, QCM)是近年新兴起的传感检测技术,在实时在线、高通量、低成本分析上有独特的优势^[58,59]。在等离子体共振芯片或微天平芯片上修饰分子印迹聚合物膜,实现对食品中目标物的灵敏、快速、实时的分析检测,具有良好的应用潜力^[60,61]。董建伟^[62]采用表面热引发聚合的方式直接在 SPR 金片表面,制备了嵌有纳米金的三聚氰胺分子印迹膜。由于纳米金的 SPR 信号放大作用,实现了对奶制品中有害物三聚氰胺的有效识别和可再生检测。Zeynep 在 SPR 芯片表面修饰了具有高亲和力的仿生受体(纳米 MIP),用于分析牛奶样品中的糖肽类抗生素^[63]。实验证明合成的仿

生受体与靶分子之间的亲和力优于天然受体和其他合成受体, 离解常数达到 1.8×10^{-9} M。在直接法和间接竞争法分析实验中, 该 SPR 传感器对万古霉素的检出限分别达到 4.1 和 17.7 $\mu\text{g/L}$, 且检测成本较低, 不需要复杂的样品前处理。QCM 基于石英晶体的压电效应, 能够实时、在线的检测石英晶体表面质量变化, 是一种非常灵敏的质量检测仪器, 检测精度可达到 ng 级^[64]。分子印迹 QCM 传感器构造简单, 易于构建, 并可与计算机等辅助设备联用, 在微观过程作用机理、在线检测研究方面有无可比拟的优势, 具有广泛的应用前景^[65,66]。Ayankojo 等^[67]采用计算机模拟和光谱手段, 证实了分子印迹过程中模板与单体间的预聚合物的形成, 进而确定了分子印迹薄膜的沉积参数。研究所制备的印迹薄膜的吸附容量达到非印迹膜的 7 倍, 显示出了良好的模板亲和力。Kong 等^[68]通过在自组装 AuNPs 修饰的金电极表面上电沉积邻氨基硫酚膜, 制备了莱克多巴胺分子印迹 QCM 传感器, 并用于猪肉等样品中该药物的分析检测。该分子印迹膜对模板分子有良好的识别特性, 对猪肉样品中莱克多巴胺的检出限达到了 1.17×10^{-6} mol/L, 并具有良好的重现性和检测稳定性, 进而证明了自组装 AuNPs 基底对传感器检测性能的提升作用。

3 展 望

纳米材料和仿生识别是目前科学研究的 2 大热点, 在各研究领域中都体现出了巨大的研究价值。基于纳米材料的表面分子印迹技术综合了表面分子印迹材料特异性强、稳定性高和纳米材料比表面积大、表面活性 and 生物相容性好等优点, 在食品、环境、生物组织等样品中微量或痕量物质检测方面具有无可比拟的优势。但是目前表面分子印迹技术研究尚浅, 仍存在问题, 如现有手段制备的表面分子印迹材料存在颗粒尺寸不均一、形状不规则以及合成温度过高导致亲和力下降等。另外, 使用的纳米粒子过于单一, 应积极开发新的纳米材料和具有多功能的纳米粒子, 如利用无机纳米材料做模板进行合成; 相较于传统方法制备的分子印迹聚合物, 基于纳米材料的表面分子印迹聚合物的应用性研究还相对欠缺。随着新合成技术、新分析手法的不断涌现, 更多基于纳米材料和表面分子印迹的仿生分析检测研究将不断进行并更为深入, 在食品复杂基质净化、高通量检测和在线无损分析等方面将有非常广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Wulff G. Polymer assisted molecular recognition: The current understanding of the molecular imprinting procedure [M]. US: Bioorganic Chemistry in Healthcare and Technology, 1991.
- [2] Pui M, Jaffrezic RN, Bala C. Biomimetic sensors based on molecularly imprinted interfaces [J]. Compr Anal Chem, 2017, (77): 147–177.
- [3] Uzun L, Turner APF. Molecularly-imprinted polymer sensors: Realising their potential [J]. Biosens Bioelectron, 2015, 76: 131–144.
- [4] Martín EA. Molecularly-imprinted polymers as a versatile, highly selective tool in sample preparation [J]. Trac-Trend Anal Chem, 2013, 45(4): 169–181.
- [5] Haginaka J. Molecularly imprinted polymers as affinity-based separation media for sample preparation [J]. J Sep Sci, 2015, 32(10): 1548–1565.
- [6] Song X, Xu S, Chen L, et al. Recent advances in molecularly imprinted polymers in food analysis [J]. J Appl Polym Sci, 2014, 131(16): 1–5.
- [7] Wang P, Sun X, Su X, et al. Advancements of molecularly imprinted polymers in the food safety field [J]. Analyst, 2016, 141(12): 3540–3553.
- [8] Lin ZT, Demarr V, Bao J, et al. Molecularly imprinted polymer-based biosensors: for the early, rapid detection of pathogens, biomarkers, and toxins in clinical, environmental, or food samples [J]. IEEE Nanotechnol Mag, 2018, 12(1): 6–13.
- [9] Speltini A, Scalabrini A, Maraschi F, et al. Newest applications of molecularly imprinted polymers for extraction of contaminants from environmental and food matrices: A review [J]. Anal Chim Acta, 2017, 974: 1–26.
- [10] 唐志民. 表面分子印迹固相萃取材料的制备及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
Tang ZM. Synthesis and evaluation of surface molecular imprinted solid phase extraction materials [D]. Tianjin: Tianjin University, 2017.
- [11] Eersels K, Lieberzeit PA, Wagner PH. A review on synthetic receptors for bio-particle detection created by surface-imprinting techniques-From principles to applications [J]. ACS Sensors, 2016, 1(10): 1171–1187.
- [12] Nvh P, Sussitz HF, Ladenhauf E, et al. Combined layer/particle approaches in surface molecular imprinting of proteins: Signal enhancement and competition [J]. Sensors, 2018, 18(2): 180.
- [13] 陈丽娟. 纳米材料修饰电极在电化学分析中的应用研究进展[J]. 化学研究, 2010, 21(5): 103–106.
Chen LJ. Research progress of electrochemical application of nanomaterial modified electrodes [J]. Chem Res, 2010, 21(5): 103–106.
- [14] Wackerlig J, Lieberzeit PA. Molecularly imprinted polymer nanoparticles in chemical sensing—Synthesis, characterisation and application [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2015, 207: 144–157.
- [15] Li J, Kendig CE, Nesterov EE. Chemosensory performance of molecularly imprinted fluorescent conjugated polymer materials [J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(51): 15911–15918.
- [16] Malhotra BD, Srivastava S, Ali MA, et al. Nanomaterial-Based biosensors for food toxin detection [J]. Appl Biochem Biotech, 2014, 174(3): 880–896.
- [17] Cruz SA, Martinis EM, Wuilloud RG. An easily prepared graphene oxide-ionic liquid hybrid nanomaterial for micro-solid phase extraction and preconcentration of Hg in water samples [J]. Anal Method, 2017, 10(3): 338–346.
- [18] Martinis EM, Grijalba AC, Pérez MB, et al. Synergistic analytical preconcentration with ionic liquid-nanomaterial hybrids [J]. Trac-Trend Anal Chem, 2017, 97: 333–344.
- [19] Xu ML, Liu JB, Lu J. Determination and control of pesticide residues in beverages: A review of extraction techniques, chromatography, and rapid detection methods [J]. Appl Spectrosc Rev, 2014, 49(2): 97–120.
- [20] Capriotti AL, Barbera GL, Piovesana S. Recent trends in solid-phase extraction for environmental, food and biological sample preparation [J]. Chromatographia, 2019, 82(8): 1119–1120.

- [21] Zhou H, Xu YP, Tong HW, *et al.* Direct synthesis of surface molecularly imprinted polymers based on vinyl-SiO₂ nanospheres for recognition of bisphenol A [J]. *J Appl Polym Sci*, 2013, 128(6): 3846–3852.
- [22] Zhao XY, Chen LG, Li B. Magnetic molecular imprinting polymers based on three-dimensional (3D) graphene-carbon nanotube hybrid composites for analysis of melamine in milk powder [J]. *Food Chem*, 2018, 255: 226–234.
- [23] Du JJ, Gao RX, Mu H. A novel molecularly imprinted polymer based on carbon nanotubes for selective determination of dioctyl phthalate from beverage samples coupled with GC/MS [J]. *Food Anal Method*, 2016, 9(7): 2026–2035.
- [24] Liu GY, Yang X, Li TF, *et al.* Preparation of a magnetic molecularly imprinted polymer using g-C₃N₄-Fe₃O₄ for atrazine adsorption [J]. *Mater Lett*, 2015, 160: 472–475.
- [25] Wu JH, Yang ZY, Chen N, *et al.* Vanillin-molecularly targeted extraction of stir bar based on magnetic field induced self-assembly of multifunctional Fe₃O₄@Polyaniline nanoparticles for detection of vanilla-flavor enhancers in infant milk powders [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2015, 442: 22–29.
- [26] Carter SR, Rimmer S. Surface molecularly imprinted polymer core-shell particles [J]. *Adv Funct Mater*, 2010, 14(6): 553–561.
- [27] 李伟明, 谭磊, 岑水斌, 等. 甲基对硫磷纳米二氧化硅表面分子印迹聚合物的制备及吸附特性研究[J]. *现代食品科技*, 2017, 33(10): 157–163.
- [28] Li WM, Tan L, Cen SB, *et al.* Synthesis of surface molecular imprinted polymer based on silica nanoparticles and adsorption properties of methyl parathion [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2017, 33(10): 157–163.
- [29] Zhang ZH, Zhang HB, Hu YF, *et al.* Synthesis and application of multi-walled carbon nanotubes-molecularly imprinted sol-gel composite material for on-line solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography determination of trace Sudan IV [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 661(2): 173–180.
- [30] Liu Y, Qiu J, Liu ZC, *et al.* Tailor-made ion-imprinted polymer based on functionalized graphene oxide for the preconcentration and determination of trace copper in food samples [J]. *J Sep Sci*, 2016, 39(7): 1371–1378.
- [31] Zhou YS, Zhou TT, Jin H, *et al.* Rapid and selective extraction of multiple macrolide antibiotics in foodstuff samples based on magnetic molecularly imprinted polymers [J]. *Talanta*, 2015, 137: 1–10.
- [32] Aboufazel F, Reza LZZH, Sadeghi O, *et al.* Novel ion imprinted polymer magnetic mesoporous silica nano-particles for selective separation and determination of lead ions in food samples [J]. *Food Chem*, 2013, 141(4): 3459–3465.
- [33] Li ZW, Lei C, Wang N, *et al.* Preparation of magnetic molecularly imprinted polymers with double functional monomers for the extraction and detection of chloramphenicol in food [J]. *J Chromatogr B*, 2018, 1100-1101: 113–121.
- [34] Chen SJ, Fu JX, Li ZW, *et al.* Preparation and application of magnetic molecular imprinted polymers for extraction of cephalexin from pork and milk samples [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1602: 124–134.
- [35] Lee DH, Song W, Lee BY. Biomimetic materials and structures for sensor applications [J]. *Smart Sensor Syst*, 2017, 3–25.
- [36] Chunta S, Suedee R, Lieberzeit PA. High-density lipoprotein sensor based on molecularly imprinted polymer [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2018, 410(3): 875–883.
- [37] El NRM, Abdel GNT, El GNA, *et al.* Molecularly imprinted polymers based biomimetic sensors for mosapride citrate detection in biological fluids [J]. *Mat Sci Eng C-Mater*, 2017, 76: 123–129.
- [38] Wang XM, Chen C, Xu LH, *et al.* Development of molecularly imprinted biomimetic immunoassay method based on quantum dot marker for detection of phthalates [J]. *Food Agr Immunol*, 2019, 30(1): 1007–1019.
- [39] Ahmadpour H, Hosseini SMM. A solid-phase luminescence sensor based on molecularly imprinted polymer-CdSeS/ZnS quantum dots for selective extraction and detection of sulfasalazine in biological samples [J]. *Talanta*, 2018, 194: 534–541.
- [40] Yang Q, Li JH, Wang XY, *et al.* Strategies of molecular imprinting-based fluorescence sensors for chemical and biological analysis [J]. *Biosens Bioelectron*, 2018, 112: 54–71.
- [41] Chao MR, Hu CW, Chen JL. Comparative syntheses of tetracycline-imprinted polymeric silicate and acrylate on CdTe quantum dots as fluorescent sensors [J]. *Biosens Bioelectron*, 2014, 61: 471–477.
- [42] Kim Y, Jeon JB, Chang JY. CdSe quantum dot-encapsulated molecularly imprinted mesoporous silica particles for fluorescent sensing of bisphenol A [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(45): 24075–24080.
- [43] Zhang Z, Ma X, Jia MF, *et al.* Deposition of CdTe quantum dots on microfluidic paper chips for rapid fluorescence detection of pesticide 2,4-D [J]. *Analyst*, 2019, 144(4): 1282–1291.
- [44] Wang CY, Hou F, Ma YC. Simultaneous quantitative detection of multiple tumor markers with a rapid and sensitive multicolor quantum dots based immunochromatographic test strip [J]. *Biosens Bioelectron*, 2015, 68: 156–162.
- [45] Wei FD, Xu GH, Wu YZ, *et al.* Molecularly imprinted polymers on dual-color quantum dots for simultaneous detection of norepinephrine and epinephrine [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2016, 229: 38–46.
- [46] Zhang H, Zhang L, Liang RP, *et al.* Simultaneous determination of concanavalin A and peanut agglutinin by dual-color quantum dots [J]. *Anal Chem*, 2013, 85(22): 10969–10976.
- [47] Liu HL, Chen XM, Mu L, *et al.* Application of quantum dot-molecularly imprinted polymer core-shell particles sensitized with graphene for optosensing of N-epsilon-carboxymethyllysine in dairy products [J]. *J Agric Food Chem*, 2016, 64(23): 4801–4806.
- [48] Chen GY, Qiu HL, Prasad PN, *et al.* Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics [J]. *Chem Rev*, 2014, 114(10): 5161–5214.
- [49] Zhu X, Zhang J, Liu J, *et al.* Recent progress of rare earth doped upconversion nanoparticles: synthesis, optimization, and applications [J]. *Adv Sci*, 2019, 6(22): 1–5.
- [50] Wang Y, Ren SY, Jiang HC, *et al.* A label-free detection of diethylstilbestrol based on molecularly imprinted polymer-coated upconversion nanoparticles obtained by surface grafting [J]. *Rsc Adv*, 2017, 7(36): 22215–22221.
- [51] Hou J, Li HY, Wang L, *et al.* Rapid microwave-assisted synthesis of molecularly imprinted polymers on carbon quantum dots for fluorescent sensing of tetracycline in milk [J]. *Talanta*, 2015, 146: 34–40.
- [52] Xu LH, Fang GZ, Pan MF, *et al.* One-pot synthesis of carbon dots-embedded molecularly imprinted polymer for specific recognition of strigamycin in grains [J]. *Biosens Bioelectron*, 2016, 77: 950–956.
- [53] Wu XQ, Zhang Z, Li JH, *et al.* Molecularly imprinted polymers-coated gold nanoclusters for fluorescent detection of bisphenol A [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2015, 211: 507–514.

- [53] Attia MS, Mekky AEM, Khan ZA, *et al.* Nano-optical biosensors for assessment of food contaminants [M]. London: Funct Biopolymers, 2018.
- [54] Amatongchai M, Sroysee W, Jarujamrus P, *et al.* Selective amperometric flow-injection analysis of carbofuran using a molecularly-imprinted polymer and gold-coated-magnetite modified carbon nanotube-paste electrode [J]. *Talanta*, 2018, 179: 700–709.
- [55] Arvand M, Erfanifar Z, Ardaki MS. A new Core@Shellsilica-coated magnetic molecular imprinted nanoparticles for selective detection of sunset yellow in food samples [J]. *Food Anal Method*, 2017, 10(7): 2593–2606.
- [56] Zhang J, Wang CY, Niu YH, *et al.* Electrochemical sensor based on molecularly imprinted composite membrane of poly (*o*-aminothiophenol) with gold nanoparticles for sensitive determination of herbicide simazine in environmental samples [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2017, 249: 747–755.
- [57] Jin XC, Fang GZ, Pan MF, *et al.* A molecularly imprinted electrochemiluminescence sensor based on upconversion nanoparticles enhanced by electrodeposited rGO for selective and ultrasensitive detection of clenbuterol [J]. *Biosens Bioelectron*, 2018, 102: 357–364.
- [58] Couture M, Zhao SS, Masson JF. Modern surface plasmon resonance for bioanalytics and biophysics [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(27): 11190–11216.
- [59] Johannsmann D. The quartz crystal microbalance in soft matter research [M]. Washington: Soft & Biological Matter, 2014.
- [60] Yola ML, Eren T, Atar N. Molecular imprinted nanosensor based on surface plasmon resonance: application to the sensitive determination of amoxicillin [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2014, 195: 28–35.
- [61] Mirmohseni A, Rastgouy HM. Modification of a QCN sensor by SiO₂ nanoparticles and MIP for telone determination: Improving its selectivity and sensitivity [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2013, 188: 31–37.
- [62] 董建伟. 基于纳米金信号放大的分子印迹膜-SPR传感器检测奶制品中的三聚氰胺[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(12): 70–73.
- Dong JW. Molecularly imprinted-SPR sensor for detecting melamine in dairy products based on signal enlarger by Au nanoparticles [J]. *Food Ind Technol*, 2015, 36(12): 70–73.
- [63] Zeynep A. Surface plasmon resonance based sensor for the detection of glycopeptide antibiotics in milk using rationally designed nanoMIPs [J]. *Sci Rep*, 2018, 8(1): 11222–11225.
- [64] Teramura Y, Takai M. Quartz crystal microbalance [J]. *Sci China Chem*, 2018, 55(1): 175–181.
- [65] El SHF, Aizawa H, Reddy SM. Spectroscopic and quartz crystal microbalance (QCM) characterisation of protein-based MIPs [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2015, 206: 239–245.
- [66] Emir DS, Keçili R, Ersöz A, *et al.* Molecular imprinting technology in quartz crystal microbalance (QCM) Sensors [J]. *Sensors*, 2017, 17(3): 454.
- [67] Ayankojo AG, Reut J, Boroznjak R, *et al.* Molecularly imprinted poly (meta-phenylenediamine) based QCM sensor for detecting amoxicillin [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2017, 258: 766–774.
- [68] Kong LJ, Pan MF, Fang GZ, *et al.* Molecularly imprinted quartz crystal microbalance sensor based on poly(*o*-aminothiophenol) membrane and Au nanoparticles for ractopamine determination [J]. *Biosens Bioelectron*, 2014, 51: 286–292.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



潘明飞, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全与检测。

E-mail: panmf2012@tust.edu.cn



王 硕, 博士, 教授, 主要研究方向为食品科学。

E-mail: s.wang@tust.edu.cn