电化学传感器在食品检测中的应用

赖亭润,舒 慧,杨智超,任 杰,崔秀秀,王毓德*

(云南大学材料与能源学院, 昆明 650504)

摘 要: 食品安全问题一直以来都受到国家和人民的重点关注,寻找一种方便又精确的食品安全检测方法作 为有效的监管工具就显得尤为重要,相较于传统的液相色谱法、质谱法等食品安全检测方法来说,电化学传感 器由于其精度高、成本低、检测时间短、灵敏度高等优势在食品安全检测方面具有广阔的应用前景。本文对 电化学传感器在食品中抗生素残留、添加色素、食品添加剂检测方面的应用进行综述,对电化学传感器在食 品安全检测方面的优势及仍存在的不足进行分析,并对其发展前景进行展望,以期为电化学传感器在食品检 测方面的深入研究和开发利用提供参考。

关键词: 电化学传感器; 食品安全; 添加剂; 抗生素残留; 食用色素

Applications of electrochemical sensor in food detection

LAI Ting-Run, SHU Hui, YANG Zhi-Chao, REN Jie, CUI Xiu-Xiu, WANG Yu-De*

(School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650504, China)

ABSTRACT: Food safety has always been a key concern for the country and people, so it is important to find a convenient and accurate food safety detection method as an effective regulatory tool. Compared with traditional liquid chromatography, mass spectrometry and other food safety detection methods, electrochemical sensors have a broad application prospects in food safety detection due to their high accuracy, low cost, short detection time and high sensitivity. This paper reviewed the applications of electrochemical sensors in the detection of antibiotic residues, pigments and food additives in food, respectively, analyzed the advantages and shortcomings of electrochemical sensors in food safety detection, and presented the prospects for their development in order to provide references for the in-depth research and development of electrochemical sensors in food detection.

KEY WORDS: electrochemical sensor; food safety; additives; antibiotic residues; food pigment

0 引 言

食品安全是指食品不产生毒性,无环境污染,符合其 有机加工的需要,不会对人体健康造成任何伤害。2013 年 12 月 23 日至 24 日中央农村工作会议在北京举行,习近平 在会上发表了有关食品安全的重要讲话^[1]。会议强调,能 否在食品安全这个难题上给老百姓提供一份满意的答卷, 是对我们执政能力的一个重大考验,食品安全是一个必须 由专业部门来解决的问题。食品安全也是一个跨学科领域, 主要讨论涉及食品的加工过程、存贮过程、销售过程中可 能存在的安全性问题及如何尽可能降低食品的致病隐患, 有效防止食用过后产生中毒现象,因此有效保证食品安全 对我国来说十分重要。虽然国家在不断加强对食品安全质 量的管控,但是目前我国仍存在一些食品安全隐患,例如

Fund: Supported by the Program for Innovative Research Team (in Science and Technology) in University of Yunnan Province

基金项目: 云南省高校挥发性有机化合物传感器及其功能材料科技创新团队

^{*}通信作者:王毓德,教授,主要研究方向为纳米能源、环境材料与器件。E-mail: ydwang@ynu.edu.cn

^{*}Corresponding author: WANG Yu-De, Professor, School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650504, China. E-mail: ydwang@ynu.edu.cn

食品中的抗生素残留、食用色素及各类食品添加剂的过量 使用等。因此寻找一种检测方法既能满足对待测物的灵敏 度要求又能保证结果的精确性显得尤为重要,目前应用的 一些检测方法例如固相萃取法、高效液相色谱法、分光度 法、荧光发射光谱法和固相分光度法等,虽然具有分离效 率高、选择性好、检测灵敏度高、应用范围广等优点,但 是这些传统检测方法仍存在一些问题如反应时间长、对仪 器操作技术要求高等,除此之外,一些仪器设备不仅价格 昂贵、检测成本消耗大,而且对分析过程限制也较多[2-4], 相对于这些传统检测方法, 电化学传感器虽然存在一些问 题,但其设备便宜简单、操作技术要求不高,且同时具备 检测精度高、灵敏度高、分析时间短等优势,在食品安全 检测方面存在广阔的应用前景。本文通过阐述电化学传感 器在食品检测领域的一些应用并对其检测优缺点进行分析, 期望能为电化学传感器在食品检测领域的研究和开发提供 参考。

1 电化学传感器概述

电化学传感器主要由2部分组成:识别系统和转换系统^[5]。识别系统的功能主要是与待检测物质发生一定氧化-还原反应,转换系统接受识别系统传送的反应信号,并将 其传送到电子系统进行转换或者放大,最终从仪器上显示 出来,得到可被分析的信号^[6]。

电化学传感器的检测原理是制备的电极导体材料与 被检测物质反应,并将检测到的信号按照明确的规则转化 为电流、电压或电导。电化学传感器就依靠这种线性关系 实现对被测物质的定性或定量测量^[7]。

电化学传感器通常可分为电流型、电位型、电导型和 电容型^[8-9]。根据电化学传感器识别元件的不同可以将其分 为电化学免疫传感器、电化学 DNA 传感器、电化学酶传 感器、电化学细胞传感器^[9]

2 电化学传感器在食品安全检测方面的应用

2.1 在食品中抗生素残留检测中的应用

目前,在养殖业中广泛使用的抗生素有四环素类、氟 喹诺酮类、磺胺类、大环内酯类、氯霉素等^[10-14],目前使 用的抗生素除了可以用来治疗疾病,降低动物饲养过程中 的发病率和死亡率以外,还可以促进动物生长,达到降低 饲养成本的最终目的。但是过量使用抗生素会使得其在人 类食用的动物源性制品中残留量超过安全标准,由此造成 人体的一系列不良反应,例如在人体内蓄积、使人体对该 抗生素产生一定抗药性、影响人体肠道菌群平衡、引起过 敏反应、损伤人体的器官和神经甚至导致癌变等^[15-19],因 此发展建立快速、准确、有效检测食品中抗生素残留的方 法变得尤为重要。 近年来随着电化学传感器技术的不断进步,一些学 者通过实验创新和优化,一系列性能优良的抗生素检测电 化学传感器已经问世,在食品安全检测领域具有广阔的应 用前景。电化学传感器检测抗生素机理见图 1^[20]。



图 1 电化学传感器检测抗生素机理 Fig.1 Mechanism of antibiotic detection by electrochemical sensor

XIAO 等^[21]制备了用金纳米颗粒、离子液体和单壁碳 纳米管修饰的氯霉素电化学传感器,表现出高稳定性和高 电子转移速率。在实验室优化条件下对氯霉素进行检测, 线性范围为 1×10⁻⁸~6×10⁻⁶ mol/L, 最低检出限为 5× 10⁻⁹ mol/L, 在实际牛奶样品中的回收率为 97%~100.3%。 一个电极重复测量 10 次同一浓度的氯霉素后峰值电流相 对标准偏差为 1.94%, 表明该电极重复性较好; 制备 10 个 同样电极测量同一浓度氯霉素后相对标准偏差为 3.56%, 表明该电极制备方法的可再现性较好。于壮壮等^[22]通过电 化学法将金纳米粒子沉积在玻碳电极表面,再同时以石墨 烯量子点进行修饰成功构建四环素分子印迹电化学传感器, 在实验室优化条件下检测线性范围 $2.0 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-5}$ mol/L. 最低检出限 1.5×10⁻⁹ mol/L。在牛奶和河水两类实际样品中 检测回收率 97.9%~106%; 采用相同方法制备 6 只电极检 测同一浓度四环素, 响应峰值电流相对标准偏差为 3.5%; 将该电化学传感器置于4℃环境下存放15d后检测电流保 持了初始电流的 95.6%: 添加与四环素分子结构相似的其 他抗生素后该电化学传感器依然表现对四环素的特异选择 性。XU 等^[23]制备出以多壁碳纳米管做修饰材料的多西环 素分子印迹电化学传感器, 该电化学传感器对多西环素的 检测线性范围为 0.5×10⁻⁷~0.5×10⁻⁶ mol/L, 最低检出限 1.3×10⁻⁸ mol/L; 在人体血清中检测回收率为 95.07%~105.4%, 制备 5 只同样电极检测同一浓度多西环 素峰值电流相对标准偏差为 2.18%, 使用同一电极重复 6 次检测相同浓度多西环素峰值电流标准偏差为2.9%;将该 电化学传感器至于4 ℃下放置3周后检测,电流保持了初 始电流的 94.6%。YU 等^[24]以单壁碳纳米管和壳聚糖修饰 玻碳电极,构建氨基脲分子印迹电化学传感器,不仅有效 提高其修饰材料的电化学性能,并且实现对氨基脲的特异 性识别, 检测线性范围为 5.3×10⁻¹³~1.0×10⁻¹⁰ mol/L; 最低 检出限为 3.3×10⁻¹³ mol/L; 在不同的实际样品中回收率为 83.16%~93.40%;存放 50 d 后该电化学传感器对氨基脲的检

测电流无明显的偏差。ALI等^[25]使用简便的制备方法以聚精 氨酸为功能单体,二甲基咪唑为模板分子制备出特异性识 别二甲基咪唑的分子印迹电化学传感器,检测线性范围为 1×10⁻¹⁰~1×10⁻⁵ mol/L,最低检出限为1×10⁻¹⁰ mol/L;在蜂蜜 鸡蛋牛奶3种真实样品中检测回收率为94.2%~101.8%;使 用同一电极多次检测某一浓度二甲基咪唑峰值电流偏差小 于1%;在4℃下存放2周后检测峰值电流没有明显变化。 电化学传感器检测抗生素残留应用对比见表1。

目前,各类纳米材料如碳纳米材料^[26-29]、金属纳米材 料^[30-32]等因其展现的优异电化学性能被广泛应用于抗生 素检测电化学传感器中以提高检测的灵敏度,分子印迹电 化学传感器由于其优秀的特异性识别和化学稳定性逐渐受 到研究人员的青睐,同时聚氨基酸类的分子印迹电化学传 感器不仅电极制备方法简单,且灵敏度、稳定性、选择性 均较为理想,可以尝试作为检测其他食品安全隐患物质的 电极修饰材料使用,具有广阔的应用前景。

2.2 在食用色素检测中的应用

食物的色彩是影响食品感观质量的一个重要因素。因此, 为了提高食物的感官质量,人们在制作食物时通常会使用色 素作为副食添加剂^[33]。着色剂主要有 2 种形式:天然着色剂 和人工着色剂。天然色素大多对人体无害,因为这些色素通 常直接从动植物组织中提取,而人工色素则大多由苯胺染料 制成,如人工合成苋菜红、胭脂红、柠檬黄等^[34],这些人工色 素如若使用过量则会对人体造成不同程度的伤害如肠胃松 弛、中毒甚至诱发癌症等^[35-37]。因此国家也对食用色素的使 用剂量进行了严格管控,GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中就规定了食用色素在不同种类食物 制品中的最大用量,但是仍然有许多商贩为了经济利益非法 添加食用色素。因此寻找一种快速灵敏且准确的色素检测方 法尤为重要,许多专家学者也就该问题展开研究并且得到性 能优异的电化学传感器,以期能在食用色素检测领域得以应 用。电化学传感器检测食用色素机理见图 2^[38]。

表 1	不同电化学传感器检测抗生素残留
Detection of a	antibiotic residues by different electrochemical sensors

Table 1 Detection of antibiotic residues by different electrochemical sensors					
电极材料	目标物	检出限/(mol/L)	线性范围/(mol/L)	回收率/%	参考文献
SWCNT/AuNP/IL	氯霉素	5×10 ⁻⁹	$1 \times 10^{-8} \sim 6 \times 10^{-6}$	97~100.3	[21]
MIP/GQD/AuNP	四环素	1.5×10^{-9}	$2.0 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-5}$	97.9~106	[22]
MWCNT/MIP	多西环素	1.3×10^{-8}	$5 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-7}$	95.07~105.4	[23]
SWCNT/CS/MIP	氨基脲	3.3×10 ⁻¹³	$5.3 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-8}$	83.16~93.40	[24]
P-Arg-MIP	二甲基咪唑	0.1×10^{-9}	$1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-5}$	94.2~101.8	[25]

注: SWCNT: 多壁碳纳米管 multi-walled carbon nanotube; AuNP: 金纳米颗粒 Au nanoparticles; IL: 离子液体 ionic liquid; MIP: 分子印迹 聚合物 molecularly imprinted polymer; GQD: 石墨烯量子点 graphene quantum dots; CS: 壳聚糖 chitosan; P-Arg: 聚精氨酸 poly-arginine。



Fig.2 Mechanism of food pigment detection by electrochemical sensor

DENG 等^[39]提出使用金纳米棒和氧化石墨烯复合修饰 玻碳电极,在实现材料高比表面积和吸附性能的同时表现 出良好的电化学特性,可以同时检测日落黄和柠檬黄2种食 用色素,检测线性范围分别为 1×10⁸~3.0×10⁶ mol/L 和 3×10⁻⁸~6×10⁻⁶ mol/L;最低检出限分别为 2.4×10⁻⁹ mol/L 和 8.6×10⁻⁹ mol/L;对果汁、果冻等真实样品测试回收率为 89.4%~108.8%;在4 ℃下存放2周后该电化学传感器检测 电流几乎没有损失,表明其具有良好的稳定性,但是当十倍 浓度的喹啉黄和胭脂红同时存在时,该电化学传感器对于 目标物的检测峰值电流有所下降,表明其抗干扰能力有待 提高。ARVAND 等^[40]以功能化的多壁碳纳米管修饰日落黄 分子印迹电化学传感器,不仅保持对日落黄的高灵敏度同时也实现高选择性,该电化学传感器对日落黄检测线性范围为 5×10⁻⁸~100×10⁻⁶ mol/L;最低检出限为 5×10⁻⁹ mol/L; 在糖果、果汁粉等真实样品中检测回收率为 91.4%~105.9%。 RDA 等^[41]将室温离子液体复合铁酸镍纳米颗粒以及还原石 墨烯修饰碳糊电极实现对日落黄的电化学检测,存在 2 个线 性响应范围分别是 5×10⁻⁸~3×10⁻⁵ mol/L 和 3×10⁻⁵~5× 10⁻⁴ mol/L;最低检出限为 3×10⁻⁸ mol/L;当检测环境中存在 与色素伴生的无机离子和有机物质时对检测结果无明显干 扰,表明该电化学传感器良好的抗干扰性和选择性。电化学 传感器检测食用色素对比见表 2。

	表 2 不同电化学传感器检测食用色素
Table 2	Detection of food pigment by different electrochemical sensor

电极材料	目标物	检出限/(mol/L)	线性范围/(mol/L)	参考文献	
AuNR/GO	日莎苦一烷塔苦	2.4×10 ⁻⁹	$1 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-6}$	[20]	
	口洛與、竹傢與	8.6×10 ⁻⁹	$3 \times 10^{-8} \sim -6 \times 10^{-6}$	[39]	
f-MWCNT/MIP	日落黄	5×10 ⁻⁹	$5 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$	[40]	
NiFe ₂ O ₄ /rGO/IL	日本共	3×10 ⁻⁸	$5 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-5}$	[41]	
	口俗典		$3 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$	[41]	

注: AuNR: 金纳米棒 Au nanorod; GO: 氧化石墨烯 graphene oxide; f-MWCNT: 功能化多壁碳纳米管 functionalized multi-walled carbon nanotubes; rGO: 还原氧化石墨烯 reduced graphene oxide; IL: 离子液体 ionic liquid, 下同。

目前,碳糊电极与玻碳电极被广泛应用于食用色素 检测中,其中碳糊电极制作成本低,电极表面易更新,但 是由于碳糊电极在制备过程中添加了不导电的粘合剂可能 会导致电极电阻增大,导电性降低。而玻碳电极导电性好 且化学稳定性高但实验预处理过程较为烦琐,价格昂贵。 两种电极均可作为检测食用色素的基底材料,通过修饰提 高检测的电化学性能,以满足检测的灵敏度、稳定性和重 复性等需要,除此之外,当前食用色素检测电化学传感器 还趋于向满足同时检测多种色素的方向发展^[42]。

2.3 在食品添加剂检测中的应用

我国的食品加工行业常常使用各类食品添加剂以达 到改善其外观、味道、组织结构或储藏性质的目的。常用 的食品添加剂有调节剂、抗氧化剂、防腐剂、香料等,但 是食品添加剂也并不是完全安全的,不同添加剂的化学结 构、理化性质、使用浓度以及与食品接触的时间,相互作 用都有可能诱发其产生毒性^[43-45]。同时,除了国家允许使 用的合法添加剂外,还有许多不法商贩在食品中使用非法 食品添加剂例如瘦肉精、三聚氰胺、吊白块等,这些非法 添加剂会对人民的健康造成不利影响^[46-48]。国家为此也出 台了一系列法律措施进行监管,但是寻找一种更为便捷有 效的监控方法仍然十分重要,电化学传感器因其检测的诸 多优势在食品添加剂检测方面有着广阔的应用前景。电化 学传感器检测食品添加剂机理见图 3。



WU 等^[49]将十六烷基三甲基铵硝酸盐(cetyltriethyla mmnonium bromide, CTAB)用作阳离子表面活性剂复合壳 聚糖以及功能化的碳纳米管作为修饰材料,制作出一种具 有高稳定性、选择性和灵敏度的甲醛次硫酸氢钠电化学传 感器, 检测线性范围为 3×10⁻⁵~8×10⁻⁶ mol/L; 最低检出限 为9.6×10⁻⁶ mol/L;在4℃条件下保存一周后检测电流为初 始电流的 95.2%。BB 等^[50]以 N-甲基丙烯酰-L-苯丙氨酸为 功能单体制备了一种对苯甲酸酯类防腐剂检测的分子印迹 电化学传感器,该电化学传感器检测线性范围在 1×10⁻⁶~3×10⁻⁵ mol/L, 最低检出限为 7.06×10⁻⁷ mol/L, 可 实现对苯甲酸酯类防腐剂的高洗择性检测。ZHANG 等^[51] 以氧化铜纳米材料和多壁碳纳米管复合修饰丝网印刷电极, 实现对食品中亚硝酸盐含量的检测,线性检测范围为 1×10⁻⁷~6.5×10⁻³ mol/L, 最低检出限为 3.9×10⁻⁸ mol/L, 在 室温下储藏29d后对亚硝酸盐检测电流大于首次检测电流 的 90%。SV 等^[52]制备出单晶 SnS₂纳米六角修饰玻碳电极,

使该电化学传感器能够在更低的氧化电位下提高其电催化 活性,实现对亚硝酸盐的灵敏检测,线性检测范围为 1.36×10⁻⁸~2.63×10⁻³ mol/L,最低检出限为 1.36×10⁻⁸ mol/L; 使用同一电极连续检测 10 次相同浓度值的亚硝酸盐电流 相对标准偏差为 3.7%,制备 5 个相同电极检测某一浓度亚 硝酸盐电流相对标准偏差为 2.1%,表明该电化学传感器具 有较好的重复性和可再现性。JAYADEVIMANORANJ ITHAM 等^[53]以多米碳纳米管修饰石蜡浸渍的石墨电极后 再电聚合一层甲酚酞配合物包覆膜(electropo lymerization o-cresolphthaleincomplexone, POC)用于抗氧化剂丁基羟基 茴香醚(butyl hydroxyanisole, BHA)的检测,该方法将 POC 与高导电多壁碳纳米管结合,实现在很低的检出限下显著 改善其电催化性能的目的,对 BHA 检测线性范围为 3.3×10⁻⁷~1.10×10⁻⁴ mol/L,最低检测限为1.1×10⁻⁷ mol/L。 LI 等^[54]将 Zn²⁺通过配位与静电作用在菌丝表面原位生 长,引入三乙醇胺溶液使得 Zn²⁺转换为 Zn(OH)₂和三乙 醇胺的复合物在时效处理下分解为 ZnO,形成菌丝表面 的包裹壳,最终通过碳化使得菌丝转化为介孔碳,最终 成为 C/ZnO 同轴微纤维修饰玻碳电极实现对瘦肉精多巴 胺的检测,检测线性范围为 0~5×10⁻⁵、5×10⁻⁵~3×10⁻⁴ mol/L,最低检出限为 1.06× 10⁻⁷ mol/L;对于一些共生 的氧化化合物存在情况表现出较好抗干扰性,制备 6 个 相同电极检测某一浓度多巴胺峰值电流相对标准偏差为 3.99%。不同电化学传感器检测食品添加剂对比见表 3。

	表 3 不同电化学传感器检测食品添加剂
Table 3	Detection of food additives by different electrochemical sensors

	Table 5 Detection of food additives by unterent electroenemical sensors					
电极材料	目标物	检出限/(mol/L)	线性范围/(mol/L)	参考文献		
CTAB/CS/CNT	甲醛次硫酸氢钠	9.6×10 ⁻⁶	$3 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-4}$	[49]		
MIP	苯甲酸酯	7.06×10^{-7}	$1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-5}$	[50]		
CuO/MWCNT	亚硝酸盐	3.9×10 ⁻⁸	$1 \times 10^{-7} \sim 6.5 \times 10^{-3}$	[51]		
SnS_2	亚硝酸盐	13.6×10 ⁻⁹	$1.36 \times 10^{-8} \sim 2.63 \times 10^{-3}$	[52]		
POC/MWCNT	丁基羟基茴香醚	1.1×10^{-7}	$3.3 \times 10^{-7} \sim 1.10 \times 10^{-4}$	[53]		
C/ZnO	多巴胺	1.0610 ⁻⁷	$0 \sim 5 \times 10^{-5}$	[5 4]		
		1.06×10	$5 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4}$	[34]		

注: CNT: 碳纳米管 carbon nanotubes。

目前,各类材料如阳离子表面活性剂、电聚合包覆 膜、纳米材料等被用于食品添加剂电化学传感器的检测 应用中,使其检测灵敏度、电催化性、选择性与稳定性得 到有效提升,但是大量修饰材料的复合在提高检测性能 的同时也增加了检测的成本和电极制备的复杂程度,因 此研发简易而高效的食品添加剂电化学传感器具有重要 的现实意义。

3 结束语

虽然电化学传感器有着操作简单、检测速度快、灵敏 度高等独特优势,但仍然存在不足需要改进:(1)当前存在 的许多电化学传感器检测稳定性和制备方法的再现性有待 提高,怎样使其能够大批量工业化生产应用也成为亟待解 决的问题;(2)进一步寻找制备简单、成本低,但同时又能实 现高灵敏度并且满足国标相应检测需求的材料;(3)待检测 样品预处理复杂,难以实现现场检测。随着科技的不断进 步,未来的食品检测电化学传感器应该在改进上述 3 个不 足的基础上逐步实现检测的精准化、多样化、便携化与智 能化。即在保证结果精确的基础上能够同时检测多种食品 中有害物质,并且检测仪器方便携带可满足随时随地检测 需要,同时可与手机或电脑等电子设施相连接从而实现检 测智能化,相信未来电化学传感器将会在食品检测领域发 挥越来越重要的作用。

参考文献

[1] 杨明清. 十八大以来推进"三农"发展研究[J]. 理论学刊, 2017, (5): 25-33.

YANG MQ. Research on promoting the development of agriculture, rural areas and farmers since the 18th National Congress of the Communist Party of China [J]. Theoretical J, 2017, (5): 25–33.

[2] 朱鸣. 电化学传感器在抗生素检测中的应用[J]. 山东化工, 2019, 48(9): 246-247.

ZHU M. Application of electrochemical sensor in antibiotic detection [J]. Shandong Chem Ind, 2019, 48(9): 246–247.

- [3] 刘彦钊,张丽丽,徐挺,等.现代生物技术在动物源性食品抗生素残留 检测中的应用进展[J].中国食品添加剂,2020,31(12):122–130.
 LIU YZ, ZHANG LL, XU T, *et al.* Advances in the application of modern biotechnology in the detection of antibiotic residue in animal-derived food [J]. China Food Addit, 2020, 31(12): 122–130.
- [4] 王楠,陈润发,刘妍. 高效液相色谱法检测水产品中抗生素药物残留的研究[J]. 化工设计通讯, 2016, 42(6): 168–170.
 WANG N, CHEN RF, LIU Y. Determination of antibiotic drug residues in aquatic products by high performance liquid chromatography [J]. Chem

Eng Des Commun, 2016, 42(6): 168-170.

[5] 王彬, 曾冬冬, 徐晓慧, 等. 电化学生物传感器的应用[J]. 北京生物医 学工程, 2020, 39(3): 311–316.

WANG B, ZENG DD, XU XH, *et al.* Application of electrochemical biosensor [J]. Beijing Biomed Eng, 2020, 39(3): 311–316.

- [6] 陈海程. 基于功能复合材料与分子印迹技术的电化学传感器的制备与应用[D]. 广东: 广东药科大学, 2020. CHEN HC. Preparation and application of electrochemical sensor based on functional composites and molecular imprinting technology [D]. Guangdong: Guangdong Pharmaceutical University, 2020.
- [7] 郑姗姗. Ni-MOF 衍生复合材料的制备及其葡萄糖无酶传感性能研究[D]. 山东:山东大学,2020.

ZHENG SS. Preparation of Ni-MOF derivative composites and their enzyme-free sensing performance of glucose [D]. Shandong: Shandong University, 2020.

 [8] 许秦. 电化学分析法在食品安全检测中的应用[J]. 食品安全导刊, 2018, 30: 137.
 XU Q. Application of electrochemical analysis method in food safety

detection [J]. Chin Food Saf Magaz, 2018, 30: 137.

- [9] GONG JM, MIAO X, WAN H, et al. Facile synthesis of zirconia nanoparticles-decorated graphene hybrid nanosheets for an enzymeless methyl parathion sensor [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2012, 162(1): 341–347.
- [10] 江羚, 曾昆, 邵杰, 等. 四环素类抗生素快速分析方法研究进展[J]. 江 苏农业科学, 2018, 46(8): 15-21.
 JIANG L, ZENG K, SHAO J, *et al.* Research progress in rapid analysis of tetracycline antibiotics [J]. J Jiangsu Agric Sci, 2018, 46(8): 15-21.
- [11] WANG Q, XUE Q, CHEN T, *et al.* Recent advances in electrochemical sensors for antibiotics and their applications [J]. Chin Chem Lett, 2020, 32(2): 19–29.
- [12] KUMAR M, JAISWAL S, SODHI KK, et al. Antibiotics bioremediation: Perspectives on its ecotoxicity and resistance [J]. Environ Int, 2019, 124: 448–461.
- [13] YAN J, LI J, PENG J, et al. Efficient degradation of sulfamethoxazole by the CuO@Al₂O₃ (EPC) coupled PMS system: Optimization, degradation pathways and toxicity evaluation [J]. Chem Eng J, 2018, 359: 1097–1110.
- [14] 黄翠萍,黎杉珊,陆杜鹃,等.用于抗生素检测的纳米材料基电化学传感器研究进展[J].化学通报,2021,84(2):139–148.
 HUANG CP, LI SS, LU DJ, *et al.* Research progress of nano material based electrochemical sensor for detection of antibiotics [J]. Chem Bull, 2021, 84(2):139–148.
- [15] SIMIONI NB, SILVA TA, OLIVETRA GG, et al. A nanodiamond-based electrochemical sensor for the determination of pyrazinamide antibiotic [J]. Sensors Actuat B Chem, 2017, 250: 315–323.
- [16] FLORENTINA DM, ANA T, JEAN LM, et al. Detection of antibiotics and evaluation of antibacterial activity with screen-printed electrodes [J]. Sensors, 2018, 18(3): 901.
- [17] SGOBBI LF, RAZZINO CA, MACHADO SAS. A disposable electrochemical sensor for simultaneous detection of sulfamethoxazole and trimethoprim antibiotics in urine based on multiwalled nanotubes decorated with Prussian blue nanocubes modified screen-printed electrode [J]. Electrochim Acta, 2016, 191: 1010–1017.
- [18] WANG Q, XUE Q, CHEN T, et al. Recent advances in electrochemical

sensors for antibiotics and their applications [J]. Chin Chem Lett, 2020, 32(2): 609-619.

- [19] QIAO M, YING GG, SINGER AC, et al. Review of antibiotic resistance in China and its environment [J]. Environ Int, 2018, 110: 160–172.
- [20] WANG Q, XUE Q, CHEN T, et al. Recent advances in electrochemical sensors for antibiotics and their applications [J]. Chin Chem Lett, 2020, 32(2): 609–619.
- [21] XIAO F, ZHAO F, LI J, et al. Sensitive voltammetric determination of chloramphenicol by using single-wall carbon nanotube-gold nanoparticleionic liquid composite film modified glassy carbon electrodes [J]. Anal Chim Acta, 2007, 596(1): 79–85.
- [22] 于壮壮,康天放,鲁理平.基于金纳米粒子及石墨烯量子点的四环素 分子印迹电化学传感器研究[J].分析测试学报,2020,39(2):28-35. YU ZZ, KANG TF, LU LP. Tetracycline molecularly imprinted electrochemical sensor based on gold nanoparticles and graphene quantum dots [J]. J Anal Test, 2020, 39(2): 28-35.
- [23] XU Z, JIANG X, LIU S, et al. Sensitive and selective molecularly imprinted electrochemical sensor based on multi-walled carbon nanotubes for doxycycline hyclate determination [J]. Chin Chem Lett, 2019, 31(1): 185–188.
- [24] YU WL, TANG YW, SANG YX, et al. Preparation of a carboxylated single-walled carbon-nanotube-chitosan functional layer and its application to a molecularly imprinted electrochemical sensor to quantify semicarbazide [J]. Food Chem, 2020, 333(15): 127524.
- [25] ALI MR, BACCHU MS, DAIZY M, et al. A highly sensitive poly-arginine based MIP as an electrochemical sensor for selective detection of dimetridazole [J]. Anal Chim Acta, 2020, 1121(18): 11–16.
- [26] YUE X, LI Z, ZHAO S. A new electrochemical sensor for simultaneous detection of sulfamethoxazole and trimethoprim antibiotics based on graphene and ZnO nanorods modified glassy carbon electrode [J]. Microchem J, 2020, 159: 105440.
- [27] DEHDASHTIAN S, BEHBAHANI M, NOGHREHABADI A. Fabrication of a novel, sensitive and selective electrochemical sensor for antibiotic cefotaxime based on sodium montmorillonite nonoclay/electroreduced graphene oxide composite modified carbon paste electrode [J]. J Electroanal Chem, 2017, 801(15): 450–458.
- [28] SILVA W, QUEIROZ AC, BRETT C. Poly (methylene green)-ethaline deep eutectic solvent/Fe₂O₃ nanoparticle modified electrode electrochemical sensor for the antibiotic dapsone [J]. Sensors Actuat B Chem, 2020, 325(15): 128747.
- [29] JOSHI A, KIM KH. Recent advances in nanomaterial-based electrochemical detection of antibiotics: Challenges and future perspectives [J]. Biosens Bioelectron, 2020, 153(1): 112046.
- [30] 隋春红,吴芷蒙,孙佳琦,等. 金纳米颗粒电化学传感器在生物分子检测中的应用[J]. 中国科技信息, 2020, 18: 90–91.
 SUI CH, WU ZM, SUN JQ, *et al.* Application of gold nanoparticle electrochemical sensor in biomolecule detection [J]. China Sci Technol Inf, 2020, 18: 90–91.
- [31] 李晖, 廖跃华, 徐晓慧, 等. 纳米材料修饰电化学生物传感器在食品检测中的应用[J]. 分析科学学报, 2020, 36(6): 900–905.
 LI H, LIAO YH, XU XH, *et al.* Application of nanomaterials modified electrochemical biosensor in food detection [J]. J Anal Sci, 2020, 36(6): 900–905.

- [32] GUO W, PI F, ZHANG H, et al. A novel molecularly imprinted electrochemical sensor modified with carbon dots, chitosan, gold nanoparticles for the determination of patulin [J]. Biosens Bioelectron, 2017, 98: 299–304.
- [33] 咸平,刘佳,毛新武,等. 食品中色素检测的研究进展[J]. 食品与机械, 2018, 34(11): 167–173.
 QI P, LIU J, MAO XW, *et al.* Research progress in detection of pigment in food [J]. Food Mach, 2018, 34(11): 167–173.
- [34] DUDKINA AA, VOLGINA TN, SARANCHINA NV, et al. Colorimetric determination of food colourants using solid phase extraction into polymethacrylate matrix [J]. Talanta, 2019, 202(1): 186–189.
- [35] BERLINA AN, ZHERDEV AV, DZANTIEV BB. ELISA and lateral flow immunoassay for the detection of food colorants: State of the art [J]. Crit Rev Anal Chem, 2019, 49(3): 209–223.
- [36] CHEN H, DENG X, DING G, et al. The synthesis, adsorption mechanism and application of polyethyleneimine functionalized magnetic nanoparticles for the analysis of synthetic colorants in candies and beverages [J]. Food Chem, 2019, 293(30): 340–347.
- [37] SIERRA RP, TOLEDO NC, SQUELLA JA. Electrochemical determination of food colorants in soft drinks using MWCNT-modified GCEs [J]. Sensors Actuat B Chem, 2017, 240: 1257–1264.
- [38] BESSEGATO GG, BRUGNERA MF, ZANONI M. Electroanalytical sensing of dyes and colorants [J]. Curr Opin Electrochem, 2019, 16: 134–142.
- [39] DENG K, LI C, LI X, et al. Simultaneous detection of sunset yellow and tartrazine using the nanohybrid of gold nanorods decorated graphene oxide [J]. J Electroanal Chem, 2016, 780(1): 296–302.
- [40] ARVAND M, ZAMANI M, ARDAKI MS. Rapid electrochemical synthesis of molecularly imprinted polymers on functionalized multi-walled carbon nanotubes for selective recognition of sunset yellow in food samples [J]. Sensors Actuat B Chem, 2017, 243: 927–939.
- [41] RDA B, SNA B. NiFe₂O₄-rGO/ionic liquid modified carbon paste electrode: An amplified electrochemical sensitive sensor for determination of sunset yellow in the presence of tartrazine and allura red [J]. Food Chem, 2020, 339(1): 127841.
- [42] 牛家华,王勇,卢明华. 电分析化学法检测食品中有机合成色素的应用进展[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(10): 1137–1144.
 NIU JH, WANG Y, LU MH. Application progress of electroanalytical chemical method for determination of organic synthetic pigments in food [J]. Phys Test Chem Anal (Part B), 2020, 56(10): 1137–1144.
- [43] ZENG Y, ZHU ZH, DU D, et al. Nanomaterial-based electrochemical biosensors for food safety [J]. J Electroanal Chem, 2016, 781(15): 147–154.
- [44] HOU X, XU H, ZHEN T, et al. Recent developments in three-dimensional graphene-based electrochemical sensors for food analysis [J]. Trends Food Sci Technol, 2020, 105: 76–92.
- [45] KURALAY F, TUNÇS, DUMANGÖZ M, et al. Polymer/carbon nanotubes coated graphite surfaces for highly sensitive nitrite detection [J].

Talanta, 2015, 144: 1133-1138.

- [46] MAKAROV SV, HORVÁTH AK, SILAGHI DR, et al. Sodium dithionite, rongalite and thiourea oxides [M]. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2016.
- [47] LU L. Highly sensitive detection of nitrite at a novel electrochemical sensor based on mutually stabilized Pt nanoclusters doped CoO nanohybrid [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2019, 281(15): 182–190.
- [48] PEDROSO MM, FOGUEL MV, SILVA D, et al. Electrochemical sensor for dodecyl gallate determination based on electropolymerized molecularly imprinted polymer [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2017, 253: 180–186.
- [49] WU Z, GUO F, HUANG L, et al. Electrochemical nonenzymatic sensor based on cetyltrimethylammonium bromide and chitosan functionalized carbon nanotube modified glassy carbon electrode for the determination of hydroxymethanesulfinate in the presence of sulfite in foods [J]. Food Chem, 2018, 259: 213–218.
- [50] BB Y, YAMAN YT, BOLAT G, et al. Molecular imprinted polymer based electrochemical sensor for selective detection of paraben [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2019, 305: 127368.
- [51] ZHANG G, PAN P, YANG Z, et al. Rapid synthesis of cypress-like CuO nanomaterials and CuO/MWCNTs composites for ultra-high sensitivity electrochemical sensing of nitrite [J]. Microchem J, 2020, 159: 105439.
- [52] SV A, SP B, CKYA B. Single-crystalline SnS₂ nano-hexagons based non-enzymatic electrochemical sensor for detection of carcinogenic nitrite in food samples [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2020, 316: 126106.
- [53] JAYADEVIMANORANJITHAM J, NARAYANAN SS. Electrochemical sensor for determination of butylated hydroxyanisole (BHA) in food products using poly o-cresolphthalein complexone coated multiwalled carbon nanotubes electrode [J]. Food Chem, 2020, 342(16): 128246.
- [54] LI ZH, ZHANG X, HUANG XW, et al. Hypha-templated synthesis of carbon/ZnO microfiber for dopamine sensing in pork [J]. Food Chem, 2020, 335: 127646.

(责任编辑:张晓寒 郑丽)

作者简介



赖亭润,硕士研究生,主要研究方向 为有毒害物质电化学传感器。 E-mail: 13263118166@163.com

王毓德,教授,主要研究方向为纳米 能源、环境材料与器件。 E-mail: ydwang@ynu.edu.cn