

基于 Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE 传感器检测 油炸食品中丙烯酰胺

赵荣敏*

(石家庄职业技术学院食品与药品工程系, 石家庄 050081)

摘要: 目的 制备 Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE 传感器, 并应用于油炸食品中丙烯酰胺(acrylamide, AM)的检测分析。**方法** 制备 Fe₃O₄@碳球纳米复合材料(Fe₃O₄ carbon sphere nanocomposites, Fe₃O₄@Cs), 并复合 Nafion 和血红蛋白(hemoglobin, Hb), 以玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE)为工作电极制备 Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE 传感器, 通过对固载方式、Hb 固载量、加成温度以及加成时间的优化确定 Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE 对丙烯酰胺进行定量检测的最佳检测条件。**结果** Fe₃O₄@Cs 导电性良好, 能显著提高 Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE 传感器的灵敏度。AM 与 Hb 的加成率与其浓度负对数在 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-9}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系, 线性方程为 $Y = -5.254X + 60.01$ (X 为 AM 浓度的负对数), $r^2 = 0.9973$, 检出限为 2.134×10^{-10} mol/L, 加标回收率在 95.6%~98.4%之间, 相对标准偏差小于 1.45%。**结论** 该方法简单、方便快捷, 适用于油炸食品中 AM 的定量分析。

关键词: 纳米材料; 丙烯酰胺; 传感器

Detection of acrylamide in fried food based on Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE sensor

ZHAO Rong-Min*

(Department of Food and Drug Engineering, Shijiazhuang University of Applied Technology, Shijiazhuang 050081, China)

ABSTRACT: Objective To prepare Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE sensor, and apply to the detection and analysis of acrylamide (AM) in fried food. **Methods** Fe₃O₄ carbon sphere nanocomposites (Fe₃O₄@Cs) was synthesized, and Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE sensor was prepared with Fe₃O₄@Cs combined with Nafion and hemoglobin (Hb) by using glassy carbon electrode (GCE) as working electrode, the optimum conditions that Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE detected acrylamide were determined by optimizing the loading method, Hb loading capacity, addition temperature and addition time. **Results** Fe₃O₄@Cs had a good conductivity and could significantly improve the sensitivity of the Nafion/Hb/Fe₃O₄@C/GCE sensor. There was a good linear relationship between the addition rate of AM and Hb and the negative logarithm of AM concentration in the range of $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-9}$ mol/L, the linear equation was $Y = -5.254X + 60.01$ (X was the negative logarithm of AM concentration), $r^2 = 0.9973$, the limit of detection was

基金项目: 河北省高等学校人文社会科学研究项目(SZ201073)

Fund: Supported by the Research Project of Humanities and Social Sciences in Colleges and Universities of Hebei Province (SZ201073)

*通信作者: 赵荣敏, 硕士, 副教授, 主要研究方向为食品加工。E-mail: zhaorongmin457@163.com

*Corresponding author: ZHAO Rong-Min, Master, Associate Professor, Department of Food and Drug Engineering, Shijiazhuang University of Applied Technology, No.12, Changxing Street, Zhongshan West Road, Qiaoxi District, Shijiazhuang 050081, China. E-mail: zhaorongmin457@163.com

2.134×10^{-10} mol/L, and the recovery rates were between 95.6% and 98.4%, and the relative standard deviation was less than 1.45%. **Conclusion** This method is simple and rapid, which is suitable for the quantitative analysis of acrylamide in fried food.

KEY WORDS: nanomaterial; acrylamide; sensor

0 引言

丙烯酰胺(acrylamide, AM)又称 2-丙烯酰胺, 常见于经过油炸、烹饪、烧烤以及烘焙类食物中^[1-3]。研究发现, 长期食用 AM 含量超标的食物可导致 AM 在人体内蓄积, 对人的肝脏、肌肉、神经系统等可能造成不可逆的伤害, 使人产生嗜睡、记忆力下降、生殖障碍、肢体麻木、四肢无力等症状, 严重者甚至会诱发癌变^[4-5]。因此, 研究一种方便、快捷的方法对 AM 进行快速定量分析意义重大。目前, AM 的检测方法主要有高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)、气相色谱法(gas chromatography, GC)、质谱法、光谱法等^[6-8]。这些方法虽然准确、可靠、灵敏度高, 但设备体积笨重、人力成本高, 不适合快速检测分析^[9-10]。电化学分析法具有设备体积小、操作简单、成本低等优点, 能克服传统方法的不足^[11-13], 因此在 AM 的快速定量分析方面潜力巨大。

四氧化三铁(Fe₃O₄)纳米材料由于同时具有纳米材料和磁性材料吸附性好、超顺磁等优点, 在电化学传感器以及电化学定量分析方面被广泛关注^[14-16]。但研究发现, Fe₃O₄在使用过程中, 容易发生聚集、团聚现象, 造成电化学传感器灵敏度低、稳定性差^[17]。Fe₃O₄@Cs 纳米复合材料是在 Fe₃O₄的基础上, 表面负载一层碳层, 形成典型的核壳结构。碳层的引入不仅缓解 Fe₃O₄聚集成簇的现象, 同时增大了其表面积, 提高了其导电性。陈定等^[18]利用 Fe₃O₄@C-Pt 制备乙酰胆碱酯酶传感器对甲基对硫磷进行定量分析, 发现 Fe₃O₄@C-Pt 具有良好的导电性、吸附性和电催化作用, 能显著提高传感器的灵敏度。目前虽然关于 Fe₃O₄@Cs 纳米材料在食品检测方面的应用虽已有报道, 但关于 Fe₃O₄@Cs 纳米复合材料制备电化学传感器快速检测 AM 的相关研究还鲜有出现。因此, 本研究以 Fe₃O₄@Cs 纳米复合材料为基质, 复合 Nafion 和血红蛋白(hemoglobin, Hb), 以玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE)为工作电极制备 Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE 传感器, 实现对油炸食品中的 AM 的定量分析, 为快速检测油炸食品中的 AM 提供技术支持。

1 试剂与方法

1.1 主要材料与试剂

丙烯酰胺(分析纯, 东莞市芥科化学有限公司); 血红蛋白(分析纯, 美国 Sigma 公司); Nafion[分析纯, 酷尔化学

科技(北京)有限公司]; 间苯二酚(分析纯, 天津市福晨化学试剂厂); 亚铁氰化钾、铁氰化钾(分析纯, 洛阳市化学试剂厂); NH₄·OH(分析纯, 天津政成化学制品有限公司); 磷酸氢二钠、磷酸二氢钠(分析纯, 上海实意化学试剂有限公司); 甲醛(分析纯, 莱阳市康德化工有限公司)。

薯片: 购于当地超市。

1.2 主要仪器

CHI-660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); FJD-1030 超声波清洗器(深圳市富嘉达超声波设备有限公司); TG16 台式离心机(上海圣科仪器设备有限公司); QZ-ZNCL-BS-2 恒温磁力搅拌器(上海秋佐科学仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 Fe₃O₄@C 制备

取 5 g FeCl₃·6H₂O 和 1.83 g 的 FeCl₂·4H₂O 于 250 mL 的锥形瓶中, 加入 100 mL 的超纯水搅拌均匀, 然后向其中加入 25% 的 NH₄·OH, 调节 pH 至 10, 搅拌均匀, 形成黑色沉淀物, 将反应后的分散液于 80 °C 条件下继续搅拌 25 min, 然后冷却至室温用磁铁将黑色固体颗粒分离, 用无水乙醇、超纯水反复清洗 3 次后于 60 °C 条件下真空干燥即得 Fe₃O₄ 纳米颗粒。

取 1 mg/mL 的 Fe₃O₄ 分散液 200 mL, 超声分散均匀, 然后向其中加入 300 mL 25% 的 NH₄·OH 溶液于 160 mg 的间苯二酚于 30 °C 超声分散 30 min, 然后向混合分散液中加入 240 mg 的甲醛溶液, 超声分散 20 min, 将混合物转移至 80 °C 条件下搅拌 2 h, 最后将固体混合物离心干燥, 在氮气保护下, 将固体颗粒于 500 °C(升温速率 1 °C/min), 保持 5 h, 然后冷却到室温, 即得 Fe₃O₄@Cs。分别用扫描式电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)和透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)对其进行形貌表征。

1.3.2 Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE 的制备

玻碳电极参照文献^[19-21]处理。分别采取 3 种固定方式制备传感器。

(1)用移液枪准确吸取 5 μL 1 mg/mL 的 Fe₃O₄@Cs 均匀涂布于处理好的 GCE 表面, 室温条件下干燥, 然后取 3 μL 10 mg/mL 的 Hb 滴加于电极表面, 于 4 °C 环境条件下干燥, 最后取 1 μL 1% Nafion 滴加于传感器表面, 于 4 °C 环境条件下干燥制备 Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE 传感器;

(2)用移液枪准确吸取 5 μL 1 mg/mL 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ 和 3 μL 10 mg/mL 的 Hb, 置于 100 μL 离心管中超声分散 2 min 使其混合均匀, 用移液枪将混合液滴加于 GCE 表面于 4 $^\circ\text{C}$ 环境条件下干燥, 最后取 1 μL 1% Nafion 滴加于传感器表面, 于 4 $^\circ\text{C}$ 环境条件下干燥制备 Nafion/Hb/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ /GCE 传感器;

(3)用移液枪准确吸取 3 μL 10 mg/mL 的 Hb 滴加于 GCE 表面于 4 $^\circ\text{C}$ 环境条件下干燥, 然后用移液枪准确吸取 5 μL 1 mg/mL 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ 均匀涂布于传感器表面, 于 4 $^\circ\text{C}$ 环境条件下干燥, 最后取 1 μL 1% Nafion 滴加于传感器表面, 于 4 $^\circ\text{C}$ 环境条件下干燥制备 Nafion/Hb/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ /GCE 传感器。将制备好的传感器置于 4 $^\circ\text{C}$ 环境保存备用。

1.4 样品处理

以当地超市薯片为实际样品, 样品处理参照文献^[22], 向处理好的样品中分别加入一定量的丙烯酰胺, 然后对其进行循环伏安(cyclic voltammetry, CV)扫描, 根据加成率由标准曲线计算出其浓度。

2 结果与分析

2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ 的 SEM 和 TEM 表征

分别用 SEM 和 TEM 对制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ 纳米材料进行形貌表征, 其结果见图 1。由图 1A 可知, 所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ 呈均匀的球形结构, 表面光滑, 大小相对均匀; 由图 1B 可得, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ 为核壳结构, 其直径大小约为 100 nm。

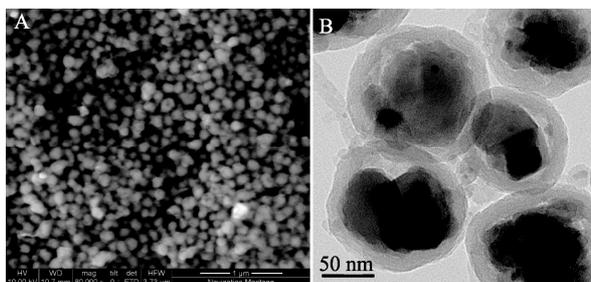


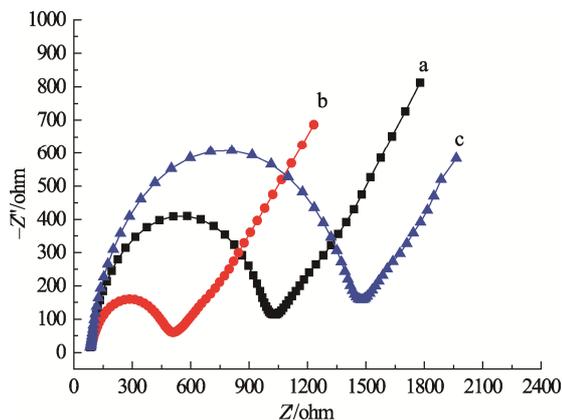
图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ 的 SEM (A)和 TEM (B)表征

Fig.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ characterized by SEM (A) and TEM (B)

2.2 不同电极的电化学表征

用 10 mmol/L 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 溶液(含 0.1 mol/L KCl)分别对 GCE、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ /GCE 和 Nafion/Hb/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ /GCE 进行交流阻抗(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)表征, 结果见图 2。GCE 电阻为 944.59 Ω , 经修饰 5 μL 1 mg/mL 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ 纳米材料后, 其阻抗为 421.38 Ω , 与

GCE 相比降低了 55.39%, 这说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ 具有良好的导电性, 能够有效降低电极表面的阻抗。固定 3 μL 10 mg/mL 的 Hb 后, Nafion/Hb/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ /GCE 的阻抗为 1394.7 Ω , 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ /GCE 相比, 阻抗提高了 2.31 倍, 这是因为 Hb 为生物蛋白大分子, 可使电极表面钝化, 阻抗增加, 同样也可以说明 Hb 已经很好地吸附在传感器上。



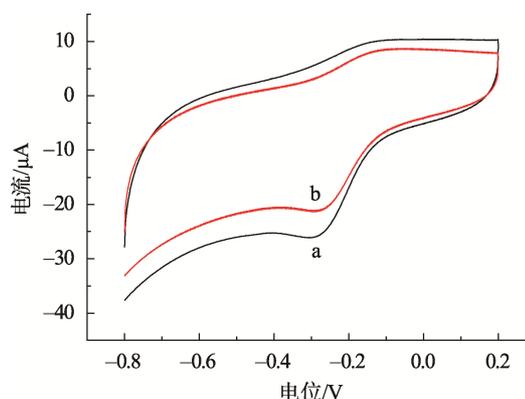
注: a: GCE; b: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ /GCE; c: Nafion/Hb/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ /GCE。

图 2 不同传感器的 EIS 曲线

Fig.2 EIS curves of different sensors

2.3 实验机理

将制备好的 Nafion/Hb/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ /GCE 置于 pH 7.0 的磷酸盐缓冲液(phosphate buffer saline, PBS)中, 对其进行 CV 扫描, 然后向其中加入 AM, 使其浓度为 1×10^{-7} mol/L, 静置 10 min 使 AM 与 Hb 进行加成, 随后对其进行再次 CV 扫描, 其结果如图 3 所示。



注: a: 加入 AM 前 CV 曲线; b: 加 AM 后 CV 曲线

图 3 Nafion/Hb/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ /GCE 与 AM 加成前后的 CV 曲线。

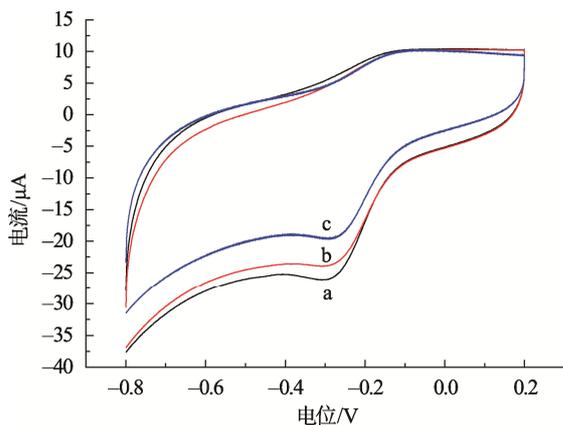
Fig.3 CV curves before and after addition of Nafion/Hb/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cs}$ /GCE with AM

由图 3 可知, Hb 在 pH 7.0 的 PBS 缓冲液中的还原峰电流为 13.92 μA , 经与浓度为 1×10^{-7} mol/L AM 加成

10 min 后, 其还原峰电流为 10.81 μA , 与加成前相比, 还原峰电流降低了 22.34%。这是因为 Hb 与 AM 加成形成了复杂的复合物, 且该复合物影响 Hb 中血红素的氧化还原, 进而导致峰电流降低。AM 浓度与其加成率存在一定的线性关系, 据此可对 AM 进行定量分析^[22]。

2.4 固载方式的选择

将 1.3.2 制备的 3 种传感器分别置于 pH 7.0 的 PBS 缓冲液中对其进行 CV 扫描, 研究不同固载方式对传感器的影响, 其结果如图 4 所示。



注: a~c 分别是 1.3.2 (1)~(3)制备的 3 种传感器。

图 4 不同固载方式对传感器的影响

Fig.4 Effect of different loading methods on sensors

不同的固载方式对 Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE 存在较为显著的影响, 采用方式(1)制得的传感器所获得的还原峰电流为 13.92 μA , 方式(2)制得的传感器所获得的还原峰电流为 11.52 μA , 与方式(1)相比, 还原峰电流降低了 17.75%, 方式(3)制得的传感器获得的还原峰电流为 10.22 μA , 与方式(1)相比, 还原峰电流降低了 26.58%。这是因为不同的固载方式使得 Hb 与缓冲溶液的接触比不同, 导致其参与电化学反应的 Hb 的量存在较大差异, 进而导致其所得的还原峰电流不同。因此, 选取方式(1)制备 Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE。

2.5 Hb 固载量的选择

分别采用不同固载量的 Hb 制备传感器, 然后将制得的传感器分别置于 pH 7.0 的 PBS 缓冲液中对其进行 CV 扫描, 其结果如图 5 所示。

Hb 的固载量对 Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE 的还原峰电流存在显著性影响, 这是因为, 在一定量的范围内, 随着 Hb 的增加, 使得 Hb 中参与电化学反应的血红素的量增加, 进而导致峰电流增加, 但 Hb 为蛋白大分子, 其本身阻抗较大, 因此当 Hb 超过一定固载量时阻抗作用占主导地位, 进而导致峰电流降低, 因此, Hb 固载量选取 30 μg 。

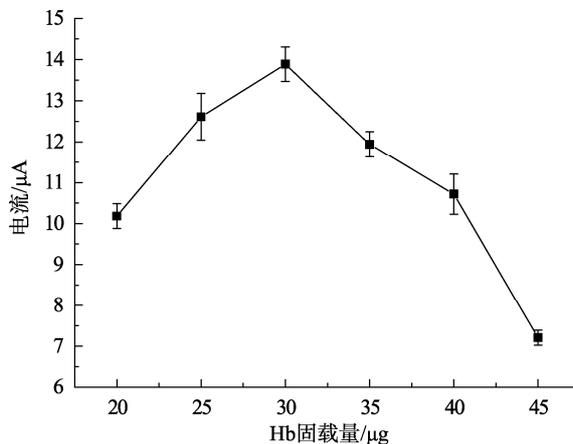


图 5 Hb 固载量对 Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE 的影响($n=3$)

Fig.5 Effects of Hb loading capacity on Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE ($n=3$)

2.6 Hb 与 AM 加成温度的选择

分别在 26、28、30、32、34、36、38 $^{\circ}\text{C}$, pH 7.0 的 PBS 为缓冲液, 对 Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE 进行 CV 扫描记录峰电流 $I_{p初}$, 然后分别向不同温度条件的 PBS 缓冲液中加入 AM, 使其浓度为 1×10^{-7} mol/L, 静置 10 min 使 Hb 与 AM 进行加成, 然后再对其进行 CV 扫描记录峰电流 $I_{p末}$, 根据加成率($\%$)= $(I_{p初}-I_{p末})/I_{p初}$ 计算出不同温度下的加成率, 其结果如图 6 所示。

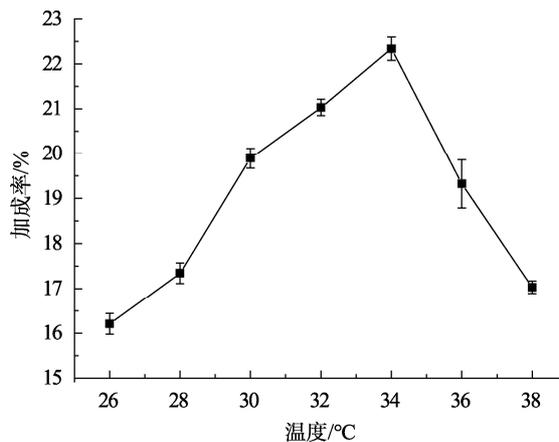


图 6 温度对加成率的影响($n=3$)

Fig.6 Effects of temperature on addition rates ($n=3$)

由图 6 可知, 温度对 Hb 与 AM 的加成果存在较为显著的影响, 在 26~34 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 随着温度的升高加成率逐渐增加, 当温度达到 34 $^{\circ}\text{C}$ 后加成率逐渐降低。这是因为 Hb 为蛋白质生物分子, 其蛋白质活性受温度的影响较大, 当温度过高时会导致 Hb 失活, 进而影响加成效果, 综上所述, 加成温度选取 34 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.7 Hb 与 AM 加成时间的选择

以 pH 7.0 的 PBS 为缓冲液, 34 °C 加成温度条件下, 分别使 Hb 与 1×10^{-7} mol/L 的 AM 加成 2、4、6、8、10、12 和 14 min 其加成率与时间之间的关系如图 7 所示。

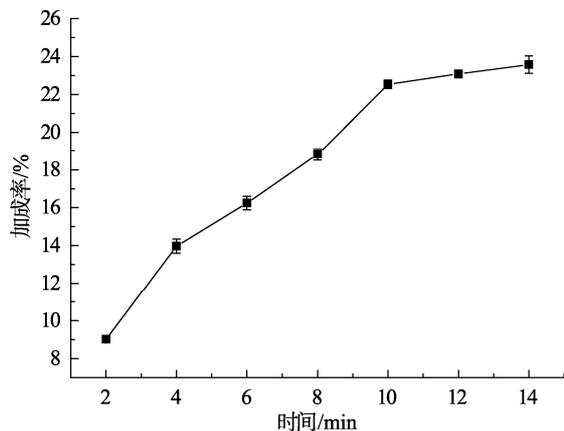


图 7 加成时间与加成率间的关系曲线($n=3$)

Fig.7 Relationship curve between addition time and addition rates ($n=3$)

由图 7 可知 Hb 与 AM 的加成率随着时间的增加而增加, 且在 2~10 min 内加成效果较为明显, 10 min 之后加成效果趋于平缓, 这是因为, 随着加成时间的延长 Hb 与 AM 间的加成逐渐趋于动态平衡, 进而导致其加成率逐渐趋于平缓。因此, 综上所述, 加成时间选取 10 min。

2.8 标准曲线的绘制

在最佳实验条件下, 分别对经不同浓度的 AM 加成的传感器进行 CV 扫描, 其结果如图 8 所示。线性方程为 $Y = -5.254X + 60.01$ (X 为 AM 浓度的负对数, Y 加成率, %), $r^2 = 0.9973$, 检出限为 2.134×10^{-10} mol/L, AM 浓度负对数与其与 Hb 的加成率在 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-9}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系, 且方法灵敏度较高。

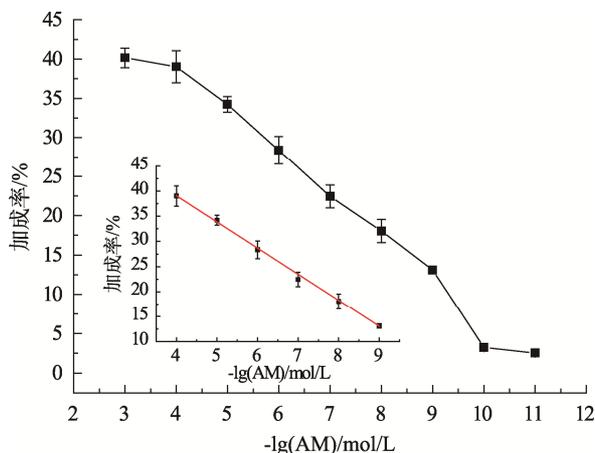


图 8 丙烯酰胺加成率与浓度负对数间的关系曲线

Fig.8 Correlation curves between acrylamide addition rates and negative logarithm of concentrations

2.9 加标回收率与精密度

利用 Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE 传感器对 3 个加标水平(1×10^{-6} 、 5×10^{-6} 、 5×10^{-7} g/L)的薯片样品中的 AM 进行检测分析, 根据加成率计算出其质量浓度分别为 9.68×10^{-7} 、 4.78×10^{-6} 、 4.92×10^{-7} g/L, 加标回收率在 95.6%~98.4% 之间, 相对标准偏差 (relative standard deviations, RSDs) 为 1.45%~1.45%, 精密度较高, 且该检测结果与 HPLC 所测得的 96.82%~99.01% 的加标回收率结果一致, 可信度较高, 符合实验要求, 可用于实际样品中 AM 的定量分析。

3 结论与讨论

本研究合成了 Fe₃O₄@Cs 纳米材料, 并在 Fe₃O₄ 基础上制备了 Fe₃O₄@Cs 纳米复合材料, 发现碳纳米结构的引入能改善其分散性, 提高其导电能力。以 Fe₃O₄@Cs 为修饰材料, 制备了 Nafion/Hb/Fe₃O₄@Cs/GCE 传感器对 AM 进行定量分析。该方法简单、方便、快捷为 AM 的快速检测提供了一种新的方案。AM 目前已是生活中常见的存在物, 在检测其的同时, 往往伴随着其他离子以及无机物的存在, 因此制备的传感器的抗干扰特性以及其稳定性对其批量制作与应用有着至关重要的作用, 因此在接下来的工作中, 本研究将针对这 2 点做进一步的深入探究, 为 AM 的快检提供实用性的方案。

参考文献

- [1] HU QQ, XU XH, FU YC, *et al.* Rapid methods for detecting acrylamide in thermally processed foods: A review [J]. Food Control, 2015, 56: 135–146.
- [2] WU L, ZHANG WM, LIU C, *et al.* Strawberry-like SiO₂/Ag nanocomposites immersed filter paper as SERS substrate for acrylamide detection [J]. Food Chem, 2020, 328: 1–9.
- [3] MARILIB G, THIAGO FSM, ROBERTA S, *et al.* Determination of acrylamide in brewed coffee by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) and ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) [J]. Food Chem, 2019, 282: 120–126.
- [4] MOHAMMAD FJ, MOHAMMADREZZA MH, FEZZEH A, *et al.* 2-Naphthalenthiole derivatization followed by dispersive liquid-liquid microextraction as an efficient and sensitive method for determination of acrylamide in bread and biscuit samples using high-performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 2018, 1558: 14–20.
- [5] GOKMEN V, SENYUVAH, ACAR J, *et al.* Determination of acrylamide in potato chips and crisps by high-performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 2005, 1088(1): 193–199.
- [6] CHENG J, ZHANG S, WANG S, *et al.* Rapid and sensitive detection of acrylamide in fried food using dispersive solid-phase extraction combined with surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Food Chem, 2019, 276: 157–163.
- [7] ELEONORA LDP, GIUSEPPE M, FRANCESCA M, *et al.* Determination of acrylamide in dried fruits and edible seeds using QuEChERS extraction

- and LC separation with MS detection [J]. *Food Chem*, 2017, 217: 191–195.
- [8] RAFAL W, BEATA J. Straightforward and rapid determination of acrylamide in coffee beans by means of HS-SPME/GC-MS [J]. *Food Chem*, 2019, 301: 252–259.
- [9] HUSEYIN A, MARCAL P, KENMR, *et al.* Application of infrared micro spectroscopy and chemometric analysis for screening the acrylamide content in potato chips [J]. *Anal Methods*, 2013, 5(8): 2020–2027.
- [10] MARYAM A, MEHRORANG G, ABBAS O. Development of dummy molecularly imprinted based on functionalized silica nanoparticles for determination of acrylamide in processed food by matrix solid phase dispersion [J]. *Food Chem*, 2016, 210: 78–84.
- [11] LIU Y, HU X, BAI L, *et al.* A molecularly imprinted polymer placed on the surface of graphene oxide and doped with Mn(II)-doped ZnS quantum dots for selective fluorometric determination of acrylamide [J]. *Microchim Acta*, 2018, 185(1): 1–8.
- [12] MARAM A, REZA EK, REZA F, *et al.* An electrochemical biosensor based on hemoglobin-oligonucleotides-modified electrode for detection of acrylamide in potato fries [J]. *Food Chem*, 2019, 271: 54–61.
- [13] MARYAMA, REZA EK, REZA F, *et al.* Fluorescence quenching biosensor for acrylamide detection in food products based on double-stranded DNA and gold nanoparticles [J]. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 265: 339–345.
- [14] MEHDI B, AMIRHASSAM A, BENROOZ M, *et al.* A simple approach for simultaneous detection of cadmium(II) and lead(II) based on glutathione coated magnetic nanoparticles as a highly selective electrochemical probe [J]. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 273: 1142–1150.
- [15] SUJIT D, GANESHLENIN K, RAVI KU, *et al.* Terephthalic acid capped iron oxide nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions in water [J]. *J Electroanal Chem*, 2017, 788: 91–98.
- [16] ZHANG C, SHI XM, YU FF, *et al.* Preparation of dummy molecularly imprinted polymers based on dextran modified magnetic nanoparticles Fe₃O₄ for the selective detection of acrylamide in potato chips [J]. *Food Chem*, 2020, 317: 126–133.
- [17] RAFIQ A, AHM MS, HAHM YB. A highly sensitive nonenzymatic sensor based on Fe₂O₃ nanoparticle coated ZnO nanorods for electrochemical detection of nitrite [J]. *Adv Mater Interfaces*, 2017, 4(22):1–9.
- [18] 陈定, 杜黎, 徐忠欣, 等. 基于 Fe₃O₄@C-Pt 修饰电极的乙酰胆碱酯酶传感器快速检测甲基对硫磷[J]. *食品科技*, 2021, 46(5): 279–284.
- CHEN D, DU L, XU ZX, *et al.* Acetylcholinesterase biosensor based on Fe₃O₄@C-Pt for rapid detection of methyl parathion [J]. *Food Sci Technol*, 2021, 46(5): 279–284.
- [19] ZHANG B, CHEN JD, ZHU H, *et al.* Facile and green fabrication of size-controlled AuNPs/CNFs hybrids for the highly sensitive simultaneous detection of heavy metal ions [J]. *Electrochim Acta*, 2016, 196: 422–430.
- [20] LI XW, WEN H, FU Q, *et al.* Morphology-dependent NiO modified glassy carbon electrode surface for lead(II) and cadmium(II) detection [J]. *Appl Sur Sci*, 2016, 363: 8–12.
- [21] NAGINA B, MEHWISH A, HAFIZA ZRN, *et al.* A high performance electrochemical sensor for Pb²⁺ ions based on carbon nanotubes functionalized CoMn₂O₄ nanocomposite [J]. *Chem Select*, 2020, 5: 7909–7918.
- [22] 郭敬轩. 基于纳米金复合材料的血红蛋白传感器用于丙烯酰胺的检测研究[D]. 郑州: 河南工业大学: 2016.
- GUO JX. Hemoglobin biosensor based on gold nanoparticles composite for detection of acrylamide [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2016.

(责任编辑: 郑丽 张晓寒)

作者简介

赵荣敏, 硕士, 副教授, 主要研究方向为食品加工。

E-mail: zhaorongmin457@163.com