

纳米基电化学传感器在兽药残留检测中的应用

陈林林^{*}, 张佳欣, 范天娇, 郑凤鸣, 杨茜瑶

(哈尔滨商业大学食品工程学院, 哈尔滨 150028)

摘要: 随着人们的生活质量不断提升, 畜类食品的安全问题也逐渐引起人们的重视。畜类食品中过量的兽药残留会对人体产生危害, 其检测技术的研究进展成为人们关注的焦点。电化学检测技术具有灵敏度高、检测限低、简单经济、检测时间短等优点。纳米基作为一种修饰材料, 可以为电化学检测提供更多的结合位点, 获得更灵敏的电流响应信号和更高的检测效率。纳米材料因其良好的催化和导电性能, 以及对待测物质的良好亲和性而被广泛应用在兽药残留的检测中。本文综述了碳、金属粒子和量子点3种纳米材料所修饰的电化学传感器在食品中兽药残留检测中的应用现状, 对电化学传感器在兽药残留检测方面的发展前景进行展望。

关键词: 纳米材料; 电化学; 兽药残留; 电极

Application of nano-based electrochemical sensor in veterinary drug residue detection

CHEN Lin-Lin^{*}, ZHANG Jia-Xin, FAN Tian-Jiao, ZHENG Feng-Ming, YANG Xi-Yao

(College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

ABSTRACT: With the continuous improvement of the life quality, the safety of livestock food has gradually attracted people's attention. Excessive veterinary drug residues in livestock food can harm the human body, and the research progress of its detection technologies have become the focus of attention. Electrochemical detection technologies have the advantages of high sensitivity, low detection limit, simple and economical, and short detection time, etc. As a modified material, nano-based materials can provide more binding sites for electrochemical detection to obtain more sensitive current response signals and higher detection efficiency. Nano-materials are widely used in the detection of veterinary drug residues because of their excellent catalytic and conductive properties, and excellent affinity for the substances under test. This paper reviewed the application status of electrochemical sensors modified by 3 kinds of nano-materials of carbon, metal particles and quantum dots in the detection of veterinary drug residues in food, and forecasted the development prospect of electrochemical sensors in veterinary drug residues detection.

KEY WORDS: nano-material; electrochemistry; veterinary residues; electrode

基金项目: 黑龙江省财政厅、中央支持地方高校改革发展资金人才培养支持计划项目(304017)、哈尔滨市应用技术研究与开发项目(2014RFQXJ115)

Fund: Supported by the Heilongjiang Provincial Department of Finance, the Central Government Supporting Local Colleges and Universities Reform and Development Fund Talent Training Support Program Project (304017), and the Harbin Applied Technology Research and Development Project (2014RFQXJ115)

^{*}通信作者: 陈林林, 副教授, 主要研究方向为食品安全生物技术检测。E-mail: chenlin2013@126.com。

^{*}Corresponding author: CHEN Lin-Lin, Associate Professor, Harbin University of Commerce, No.1 Xuehai Street, Songbei District, Harbin 150028, China. E-mail: chenlin2013@126.com

0 引言

为有目的地调节动物的生长发育, 饲养过程中往往会添加一定量的兽药^[1], 但多种药物的滥用, 使我国畜产品中兽药残留超标问题普遍存在^[2]。过量添加的兽药通过食物链富集到人体内^[3-4], 使人产生耐药性, 甚至危害生命^[5-6]。

我国在 2019 年制定了 GB 31605—2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》, 其中莱克多巴胺、克伦特罗等被禁止使用, 头孢氨苄、磺胺恶唑等最大残留量规定为 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[7]; 2020 年, 澳大利亚农兽药管理局对《农兽药化学品法典(最大残留限量标准)条例》进行了修订, 修订多种农兽药在食品中的残留限量^[8]。但在 2021 年“3·15”晚会中仍出现了沧州瘦肉精羊肉门事件^[9], 为保证食品安全问题, 对食品中兽药检测技术的研究十分重要^[10-11]。

目前, 多种成熟的技术被应用于食品中兽药残留的检测^[12], 如仪器分析法^[13]、微生物检测法^[14]、免疫检测法^[15]。以上方法大都存在样品预处理困难、检测时间长、检测仪器昂贵、检测过程复杂等缺点^[12,16]。生物传感器是基于目标物质和识别元件之间的相互选择, 产生与所研究物质浓度相关的信号的一种生物敏感检测器^[17-18], 主要分为电化学传感器、酶传感器和细胞传感器等^[19]。电化学传感器因具有灵敏度高、携带方便、生产效益高、容易与现代的微细加工技术兼容等优点而被广泛应用于食品中兽药残留的检测^[20-21]。在电化学传感器检测食品中兽药残留时, 如何提高检测的效率、准确性、稳定性, 优化检测范围、检测限, 提高检测器的使用寿命是目前研究的重点^[22]。对电化学传感器工作电极进行化学修饰是优化其性能的主要手段^[19], 常见的修饰物质包含酶基、抗原抗体和纳米基等。酶基电化学传感器有着优异的检测性能^[22]。可以反复使用修饰电极, 降低使用成本, 但酶在极端环境下易失活^[23-24]; 抗原抗体电化学传感器具有高度选择性和高灵敏度^[25], 但所检测的目标物质是基于高分子量, 不适用于一些分子量较低的物质, 需要选择合适的标记物^[26-27]。纳米基是一种尺寸通常在 1~100 nm 之间的材料, 作为电极修饰物质, 可

以放大信号, 满足分子检测的要求, 功能性纳米基还具有良好的生物相容性和稳定性^[28]。纳米基通过修饰电化学传感器的敏感界面, 修饰到电极表面后, 能够固定生物受体单元, 其自身还可作为转导元件, 大大增强电化学传感器的灵敏度。纳米基修饰的电化学传感器检测范围广、检测限低、操作简单、成本低廉, 结合不同的电化学方法, 能够灵敏、快速、准确地检测食品中微量的兽药含量^[29-30], 常见的纳米基主要包括碳纳米、金属纳米、金属氧化物、量子点、磁性纳米等, 在电化学检测中具有良好的催化、导电性能, 广泛应用于食品中兽药残留的检测。

食品中兽药的残留量少、种类复杂、检测物质的范围广, 建立一种快速、简便、准确度高、经济价值高的检测方法意义重大。纳米基电化学传感器作为新型的快速检测技术, 在食品中兽药残留的应用研究正在持续开展。本文综述了基于碳纳米基、金属纳米基、量子点纳米基化学修饰检测电极的在兽药残留检测领域的研究进展, 为今后电化学检测电极的修饰材料提供新的想法, 提高检测食品中兽药的检测效率, 节约检测成本。

1 碳纳米基修饰电极在兽药检测中的应用

碳通过电子构型和杂化可以与不同的原子形成多个稳定的共价键, 是最“多用途”的元素之一。碳纳米基包括石墨、石墨烯、碳纳米管和碳纳米纤维等, 因其成本低、稳定性高、导电性能良好等优点而被广泛应用于传感器^[6]。碳纳米管是一种新型的碳纳米材料, 由碳六环构成, 具有良好的机械强度和电子的迁移速率^[31]以及超大的比表面积^[32], 石墨烯由单层的碳原子紧密堆积在 sp^2 杂化轨道, 并以六方构型结合在一起, 是一种用于电化学检测的理想二维材料。碳纳米管是通过将单层石墨或石墨烯按照一定的方向卷成一个封闭状的圆柱体, 可以分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管^[7,21]。碳纳米材料与兽药之间存在 π - π 共轭等相互作用力或通过共价键结合, 使材料功能化从而带有一些活性基团, 如羧基、羟基等, 从而进一步的改善碳纳米材料, 使其具有优异的电化学性能^[33]。碳纳米基修饰电极检测兽药的相关参数如表 1 所示。

表 1 碳纳米基修饰电极检测兽药参数

Table 1 Parameters of carbon nano-based modified electrode for detecting veterinary drug

检测物质	最大残留限量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	电极材料	线性范围/ (mol/L)	检出限/ (mol/L)	参考文献
庆大霉素	100~5000	多壁碳纳米管/聚氯乙烯	$1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-2}$	-	[34]
头孢氨苄	100	羧化单壁碳纳米管/壳聚糖	$3.1 \times 10^{-9} \sim 2.5 \times 10^{-6}$	1.4×10^{-7}	[35]
磺胺恶唑	100	单壁碳纳米管/纳米氧化铜	$8.0 \times 10^{-8} \sim 6.5 \times 10^{-4}$	4.0×10^{-8}	[36]
柔红霉素	50~100	多壁碳纳米管/银纳米/ 双链 DNA	$1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-5}$	3.0×10^{-5}	[37]
阿莫西林	4~50	碳纳米管/乙二胺/金纳米	$2.0 \times 10^{-7} \sim 3.0 \times 10^{-5}$	1.5×10^{-7}	[38]
莱克多巴胺	禁止使用	氮化碳纳米管/离子液体	$1.0 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-9}$	1.0×10^{-13}	[39]
克伦特罗	禁止使用	还原氧化石墨烯/全氟磺酸/DNA	$5.0 \times 10^{-7} \sim 4.0 \times 10^{-6}$	3.2×10^{-7}	[40]

注: -表示文献中未给出数据。

杯芳烃可以与多种阳离子底物形成典型的主客体配合物,常被应用于选择性电极的修饰。碳纳米管可以提高传感器的电位读数和稳定性,提高了电化学传感器的检测性能。ELMORSY 等^[34]以杯芳烃为识别元件,以多壁碳纳米管/聚氯乙烯修饰电极,构建的新型传感器对庆大霉素表现出了良好的选择性和灵敏度,检测浓度范围宽,可以应用在纯品、药物制剂和地表水中庆大霉素的测定。

ASMA 等^[37]以银纳米粒子来提高碳纳米管修饰电极的导电性,用双链 DNA 修饰电极表面,采用差分脉冲伏安法对柔红霉素的含量进行检测。该传感器已成功应用于人体中血清和尿液柔红霉素含量的检测。ALIYU 等^[38]利用乙二醇作为纳米金修饰碳纳米管的连接剂,制备了一种用于检测牛乳样品中阿莫西林的电化学传感器,所构建的电化学传感器已经在牛乳中阿莫西林的含量测定得到应用。

莱克多巴胺是一种 β 激动剂,可作为药物非法应用于动物生长过程中,通过食物链蓄积在人体内,产生危害。石墨氮化碳是氮化碳材料中最稳定的同素异形体。SAMET 等^[39]首次合成了氮化碳纳米管/离子液体纳米复合材料。并将其应用于其他 β 激动剂存在条件下对莱克多巴胺进行特异性检测,回收率接近 100%,选择性良好、稳定性高、检测浓度范围宽、检测限低。

兽药易导致 DNA 分子受到损伤,形成 DNA 加合物,是人类癌症风险的重要生物标志物^[7],如克伦特罗。电化学检测法是一种快速、廉价和灵敏的检测 DNA 损伤的方法,需要将 DNA 固定在电极表面。还原氧化石墨烯能够产生亲水性氧官能团,在水中高度分散,相较于氧化石墨烯有着更好的电学性能。LIN 等^[40]以还原氧化石墨烯为修饰材料,采用电化学阻抗谱和循环伏安法对修饰电极进行了

表征,利用该传感器测量了传感器膜中完整 DNA 和损伤 DNA 之间鸟嘌呤和腺嘌呤的氧化峰电流的变化,成功地检测到了 DNA 损伤,检测限低,为间接测定克伦特罗提供了一种较好的方法。

近年来,碳纳米基作为一种优良电极材料,在提高电化学传感器的电催化性能、电导率和检测的稳定性方面潜力巨大,对食品中兽药残留的检测有较强的特异性和很高的灵敏度。在实际应用中得到广泛的认可,有很大的市场应用潜力。

2 金属纳米基修饰电极在兽药检测中的应用

金属纳米材料作为纳米基的一个子集,单个粒子的直径小于 100 nm,具有良好的磁性、光学、电学和化学性能。其性质在一定程度上取决于合成材料的性质,在电化学传感器中,通常是在稳定剂的存在下通过化学还原金属盐前驱体来合成纳米粒子,从而影响电荷、溶解度和稳定性^[34]。金属纳米基可以控制颗粒的大小和分布,实现与小分子、表面活性剂、树状大分子、聚合物和生物分子等各种配体的可控功能化。在食品中兽药残留检测领域,金属纳米基修饰电极的主要优点是可通过提供高的表面积增强待测分子的质量传输,促进电子转移,提高检测的信噪比^[41-42]。其中,金纳米粒子是一种应用最广泛的纳米材料,常与碳基结合用于构建电化学传感器。金纳米粒子独特的结构对表面的原子和电子有良好的控制力^[6]。在电磁辐射的影响下,纳米粒子电子在金属导带处产生集体振荡,导致周期性电荷分离,产生振荡偶极子。当振荡偶极子的相关振荡与入射光的频率共振时,会引起表面等离子体的共振,进而提高检测的灵敏度^[43]。金属纳米基修饰电极检测兽药的相关参数如表 2 所示。

表 2 金属纳米基修饰电极检测兽药参数
Table 2 Parameters of veterinary drugs detected by metal nano-based modified electrodes

检测物质	最大残留限量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	电极材料	线性范围/(mol/L)	检出限/(mol/L)	参考文献
土霉素	200~1200	铈/多孔有机骨架	$3.1 \times 10^{-10} \sim 1.6 \times 10^{-9}$	5.5×10^{-14}	[44]
土霉素	200~1200	硫化锌/硫化锡	$3.1 \times 10^{-10} \sim 1.6 \times 10^{-8}$	1.0×10^{-10}	[45]
头孢氨苄	100	金纳米/L-半胱氨酸	$5.8 \times 10^{-8} \sim 2.9 \times 10^{-6}$	1.9×10^{-9}	[46]
阿莫西林	4~50	铜离子/斜发沸石纳米	$4.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-4}$	2.0×10^{-8}	[47]
青霉素 G	4~50	纳米镍	$1.0 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-7}$	3.1×10^{-10}	[48]
莱克多巴胺	禁止使用	金纳米/壳聚糖	$3.1 \times 10^{-10} \sim 1.6 \times 10^{-8}$	7.2×10^{-12}	[49]
莱克多巴胺	禁止使用	磷化镍钴纳米盘	$5.0 \times 10^{-16} \sim 1.3 \times 10^{-6}$	1.7×10^{-16}	[50]
克伦特罗	禁止使用	金纳米/多孔硼金刚石膜	$1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$	6.6×10^{-8}	[51]

共价有机骨架是一类结构规整、比表面积大、孔结构可调的新型结晶型多孔聚合物。ZHOU 等^[44]首次设计并合成了铈基金属有机骨架纳米杂化材料,其基本表征表明该纳米杂化材料不仅保持了原有的晶体结构和化学结构特征,还具有较大的比表面积和相互渗透的形貌。在实际样品检测中具有良好的分析性能,检测限低,且不需要昂贵的设备,显示出广阔的应用前景。土霉素是食品类动物中最常用的抗生素,已被广泛用于治疗奶牛乳腺炎。BAI 等^[45]设计了一种基于硫化锌和硫化锡的金属纳米笼的光电化学传感器,是通过氢键将土霉素分子印迹在聚合物膜上,形成特异性的识别位点用于检测。制备的电化学传感器在检测中显示出良好的选择性,线性范围大,应用在实际水样的测定中,具有良好的重现性和稳定性。

金纳米因其良好的导电性、无细胞毒性、强结合亲和力、优异的电催化性能等广泛应用在食品检测领域。HE 等^[49]使用壳聚糖稳定金纳米颗粒,构建了一种用于检测莱克多巴胺的电化学传感器。具有仪器成本低、分析速度快和样品消耗少的优点,但由于检测环境难以控制,所形成纳米颗粒的大小和形状不是很均匀,这可能会影响所研制的传感器的检测效率。晶体横向生长而来的纳米盘由于其低厚度、高比表面积和露出边缘等独特的优点,可以被认为是电化学传感器开发中增加生物分子负载量的一种理想平台。SOMAYEH 等^[50]首次报道了磷化镍钴纳米盘作为修饰材料在测定莱克多巴胺电化学传感器中的应用。纳米盘可以增加修饰电极对于适配体的负载,进而提高检测效率,在实际检测中具有宽的线性范围和超低的检测限,可以拓展多金属磷化物纳米盘在传感器中的应用。

因金属纳米基具有良好的生物相容性和稳定性,在采用电化学方法检测兽药时可以用来标记蛋白,通过与官能团如氨基、巯基等连接固定在电极表面^[52],是电子的一种优良导体,在检测的过程中可以有效地促进电子传递,进而实现在低电位下的电解还可以避免在高电位中的噪音和干扰^[53],在实际样品检测时具有良好的适用性。此外,金属纳米还可以与碳纳米管、石墨烯等碳纳米基结合,得

到不同的几何图形和叠加配置,使材料可能出现新的物理和化学性质,扩大其在兽药检测中的应用。

3 量子点修饰电极在兽药检测中的应用

量子点(quantum dot, QD)是一种微小的纳米级别半导体颗粒^[54],又称半导体纳米晶体,具有核/壳结构和纳米材料的所有特殊特性,包括量子尺寸效应、表面效应和独特的高电子密度特性^[55]。在量子点表面的原子占据整个纳米晶体的很大比例,导致其表面产生缺陷,极大地增强量子点的电化学敏感性^[56]。电子在三维方向的运动被量子点限制在束缚态和离散态之间,类似于原子轨道,因此也被比喻为“人造原子”^[57-58]。量子点如果受到电或光激发,会发出荧光,可以通过改变量子点的大小、形状和合成材料来调整其发射频率。通常小量子点呈蓝色,大量子点呈红色,它们的颜色根据量子点的确切组成而变化。这些特有的结构使得量子点在电化学传感器的检测中,可以作为工作电极表面的修饰物质,通过与特定物质结合使传感器具有一定的选择性,还可以放大反应产生的信号,对于目标分析物具有较高的灵敏度,优越的重现性、准确性和稳定性,可以用于定量检测^[59-60]。

石墨烯量子点是一种新型的荧光碳纳米量子点材料,具有易于功能化的特性。作为复合材料来使用可以增强或控制多相电子转移,羧基、羟基等官能团使量子点在水溶液中分散,有助于激发材料的电化学活性。石墨烯量子点还具有易于制备和功能化、更大的比表面积、更活跃的位点和可及的边缘、高速电子传递等特殊性能,在构建电化学传感器检测食品中微量兽药残留方面得到广泛应用^[57]。硫化镉(CdS)是一种性能优良的半导体量子点材料,但在电化学传感器检测,纯 CdS 会产生腐蚀效应。通过匹配带隙的耦合材料可以获得更好的传感器性能,具有 3.5 eV 窄带隙的硫化锌(ZnS)被广泛应用。所以制备 ZnS 与 CdS 耦合异质结构可以提高电极材料的结合亲合力,提高了检测效率^[61]。量子点纳米基修饰电极检测兽药的相关参数如表 3 所示。

表 3 量子点纳米基修饰电极检测兽药参数

Table 3 Parameters of quantum dot nano-based modified electrode for detecting veterinary drug

检测物质	最大残留限量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	电极材料	线性范围/(mol/L)	检出限/(mol/L)	参考文献
土霉素	200~1200	氧化铈/氧化钴	$1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-4}$	3.2×10^{-9}	[62]
阿莫西林	4~50	碲化镉/聚苯乙烯磺酸膜	$9.0 \times 10^{-7} \sim 6.9 \times 10^{-5}$	5.0×10^{-8}	[63]
阿莫西林	4~50	二氧化钛/石墨烯/金纳米	$5.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-4}$	2.0×10^{-10}	[64]
莱克多巴胺	禁止使用	石墨烯量子点/量子点/银纳米	$1.0 \times 10^{-15} \sim 1.0 \times 10^{-4}$	5.5×10^{-12}	[65]

各种类型的量子点已被用于构建灵敏、稳定和有效的电化学传感器,但是量子点在制备过程中容易形成团簇,大大降低量子点的催化活性。LIN等^[62]将氧化铈和氧化钴量子点嵌入碳纳米复合材料中,2种量子点生长时相互影响避免团聚,多孔碳表现出较高的单分散性,修饰电极可放大检测土霉素的信号。该方法有着较宽的线性范围,可以低成本、有效地用于土霉素的检测,为构建电化学传感器开辟了一条新的途径。

阿莫西林是最常用的半合成兽药之一,过量的阿莫西林会引起皮炎、急性间质性肾炎和恐慌症等不良反应,人体还会产生抗药性。ADEMAR等^[63]提出了一种基于Prinex 6L 碳(P6LC)和碲化镉量子点的聚(3,4-乙二氧基噻吩)聚苯乙烯磺酸盐膜的新型电化学传感器检测阿莫西林。3种材料之间的协同作用提高了阿莫西林的电化学活性、电子转移速率和电极表面积,使测定阿莫西林的阳极峰电流较大,具有较高的灵敏度、重复性和稳定性,且该传感器无需样品前处理,只需简单的测量装置,可用于牛奶样品的检测。二氧化钛(TiO₂)由于其独特的物理化学性质、高生物相容性和高稳定性而被认为是最有前途的功能材料。SONG等^[64]采用水热反应、自组装、电沉积法制备了半导体功能化材料(TiO₂-g-C₃N₄),并与金纳米粒子修饰电极构建了一种超灵敏的电化学传感器,有着超低的检测范围和检测限,具有良好的重现性和稳定性,选择性高。

MAHMOUD等^[65]利用石墨烯量子点、量子点和银纳米颗粒的组合,合成了一种高效的纳米复合材料,可以增加修饰电极的活性表面积,量子点中硫醇基团可以使待测物质更多地装载到修饰电极表面上。从而超灵敏的检测莱克多巴胺,得出低的检测限,并具有优异的特异性。重要的是,用一种简单的方法从低成本的初级底物中合成了量子点和银纳米粒子。

在电化学检测中,量子点作为一种纳米基,因为其良好的生物相容性和低成本而受到广大研究者的关注^[66]。在兽药检测中,量子点具有超低的检测限和高的检测效率,但由于在单独检测兽药时存在待测物质种类少的问题,因此常将量子点与其他的纳米基、修饰剂相结合来提高兽药成分检测的选择性,还会将量子点与其他快速检测技术联用,从而拓宽了量子点在检测领域的应用。

4 展望

食品中兽药残留种类多、残留量少,电化学传感器具有操作简单、检测时间短、灵敏度高、检测范围广、检测限低等优点,但还有一部分技术处于理论阶段,需结合实践才能进一步应用到食品中兽药残留检测领域。

作为电极的修饰材料,碳纳米基、金属纳米基和量子点有良好的导电性能、优良的催化活性、较大的比表面积、对待测物质具有良好的亲和性,检测成本低,在电化学检

测兽药残留方面得到了广泛的应用,具有广阔的应用前景。但目前大部分在电化学传感器检测兽残方面存在抗干扰性不足、检测结果稳定性不足、易受环境影响、检测的敏感元件使用寿命短等缺点。在实际应用中对于待测样品需要进行前处理,无法满足现场检测的需求。在使用纳米基修饰电极时,发挥其优异的电化学检测性能的同时也应该考虑如何增强对特定物质的选择和提取能力,提高分析方法的特异性和对复杂样品的分析能力。因此寻找性能更好或表面改性更好的纳米复合基,提高电化学的检测性能,将理论研究与实际应用相结合,提高检测设备的便携性是今后纳米基在电化学传感器检测兽药残留实际应用中的研究方向和重点。

参考文献

- [1] 吴军明. 浅析动物性食品中兽药残留对人体健康的危害及解决措施[J]. 畜禽业, 2018, 29(8): 65-66.
WU JM. Analysis of the hazards and solutions of veterinary drug residues in animal foods [J]. Livest Poul Ind, 2018, 29(8): 65-66.
- [2] 陈沁, 房克艳, 赵超敏, 等. 饲料中兽药含量的检测技术进展[J]. 现代食品科技, 2018, 34(10): 281-290.
CHEN Q, FANG KY, ZHAO CM, *et al.* Progress in the detection technology of veterinary drug content in feed [J]. Mod Food Sci Technol, 2018, 34(10): 281-290.
- [3] 蒋磊, 苏绍辉. 动物性食品中兽药残留的危害及防控措施[J]. 现代畜牧科技, 2021, (5): 10-11.
JIANG L, SU SH. Hazard and prevention measures of veterinary drug residue in animal food [J]. Mod Anim Husb Sci Technol, 2021 (5): 10-11.
- [4] LEANDRO DCL, MARIA JVB, RONEY ADR, *et al.* Detection of veterinary antimicrobial residues in milk through near-infrared absorption spectroscopy [J]. J Spectrosc, 2018, 2018: 1-6.
- [5] WANG CF, LI XW, YU FG, *et al.* Multi-class analysis of veterinary drugs in eggs using dispersive-solid phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2021, 334: 127598.
- [6] HRIOUA A, LOUDIKI A, FARAHI A, *et al.* Recent advances in electrochemical sensors for amoxicillin detection in biological and environmental samples [J]. Bioelectrochemistry, 2021, 137(36): 107687.
- [7] 刘二花, 刘松雁. 畜产品兽药残留的危害及检测方法[J]. 今日畜牧兽医, 2021, 37(6): 1, 31.
LIU ERH, LIU SY. The hazards and detection methods of veterinary drug residues in animal products [J]. Today Anim Husb Vet Med, 2021, 37(6): 1, 31.
- [8] Australian Agricultural and Veterinary Medicines Authority. Agricultural and Veterinary Chemicals Code (MRL Standard) Amendment Instrument (No.3 2020) [EB/OL]. [2020-04-02]. <http://law.foodmate.net/show-201646.html> [2021-06-29].
- [9] LI SL, ZHANG QY, CHEN MD, *et al.* Determination of veterinary drug residues in food of animal origin: Sample preparation methods and analytical techniques [J]. J Liq Chromatogr Related Technol, 2020, 43(17-18): 701-724.
- [10] WANG CF, LI XW, YU FG, *et al.* Multi-class analysis of veterinary drugs in eggs using dispersive-solid phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2021,

- 334: 127598.
- [11] 李培然. 食品中农兽药残留检测新技术研究进展[J]. 食品安全导刊, 2019, (1): 51.
LI PR. Advances in new technologies for detection of agricultural and veterinary drug residues in food [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2019, (1): 51.
- [12] 段玉林, 陈栋岩, 宁方尧, 等. 肉制品中重金属及兽药残留现状研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(8): 3008–3015.
DUAN YL, CHEN YY, NING FY, *et al.* Study on the residual pollution of heavy metals and veterinary drugs in meat products [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(8): 3008–3015.
- [13] 张岩蔚, 李佳仪, 张冬昊, 等. 氨苄青霉素残留检测方法研究进展[J]. 河北北方学院学报(自然科学版), 2018, 34(6): 56–61.
ZHANG YW, LI JY, ZHANG DH, *et al.* Research progress on detection methods of ampicillin residues [J]. *J Hebei Northern Coll (Nat Sci Ed)*, 2018, 34(6): 56–61.
- [14] MIN J, ZHONGBO E, FEI Z, *et al.* Rapid multi-residue detection methods for pesticides and veterinary drugs [J]. *Molecules*, 2020, 25(16): 3590.
- [15] 朱俊亚, 李芳, 赵兰馨, 等. 纳米磁珠-电化学适配体传感技术检测牛奶中氨苄青霉素[J]. 食品科学, 2019, 40(24): 294–299.
ZHU JY, LI F, ZHAO LX, *et al.* Magnetic beads-based electrochemical aptasensor for the detection of ampicillin in milk [J]. *Food Sci*, 2019, 40(24): 294–299.
- [16] LI SH, MA ZH, PANG CH, *et al.* Novel molecularly imprinted amoxicillin sensor based on a dual recognition and dual detection strategy [J]. *Anal Chim Acta*, 2020, 1127: 69–78.
- [17] DE MBA, NATORI JSH, FANELLI S, *et al.* Characteristics, properties and analytical methods of amoxicillin: A review with green approach [J]. *Crit Rev Anal Chem*, 2017, 47(3): 267–277.
- [18] 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.* Application progress of modern biotechnology in the antibiotic residues in animal-derived foods [J]. *Chin Food Addit*, 2020, 31(12): 122–130.
- [19] 张艳, 杜海军, 杜科志, 等. 电化学传感器检测植物生长调节剂的研究进展[J]. 化学试剂, 2021, 43(4): 458–465.
ZHANG Y, DU HJ, DU KZ, *et al.* Progress on the detection of plant growth regulators by electrochemical sensors [J]. *Chem Reag*, 2021, 43 (4): 458–465.
- [20] SUSANA C, PALOMA YS, JOSE MP. Carbon dots and graphene quantum dots in electrochemical biosensing [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(4): 634.
- [21] 刘腾飞, 杨代凤, 毛健, 等. 碳纳米管材料在食品安全分析中的应用[J]. 化工进展, 2018, 37(10): 3699–3725.
LIU TF, YANG DF, MAO J, *et al.* Review on the application of carbon nanotubes in food safety analysis [J]. *Prog Chem Ind*, 2018, 37(10): 3699–3725.
- [22] 曹强, 肖雨诗, 孟庆一, 等. 酶基生物传感器在快速检测中的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(20): 6902–6908.
CAO Q, XIAO YS, MENG QY, *et al.* Research progress in enzyme-based in rapid detection [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10 (20): 6902–6908.
- [23] SOLDATKIN OO, SOLDATKINA OV, PILIPONSKIY II, *et al.* Application of gold nanoparticles for improvement of analytical characteristics of conductometric enzyme biosensors [J]. *Appl Nanosci*, 2021. DOI: 10.1007/s13204-021-01807-6
- [24] 王世珍, 刘凯龙, 詹东平. 氧化还原酶电催化反应研究进展[J]. 科学通报, 2021, 66(10): 1240–1249.
WANG SZ, LIU KL, ZHAN DP. Advances of bioelectrocatalysis by oxidoreductases [J]. *Chin Sci Bull*, 2021, 66 (10): 1240–1249.
- [25] BAKIRHAN NK, TOPAL BD, OZCELIKAY G, *et al.* Current advances in electrochemical biosensors and nanobiosensors [J]. *Crit Rev Anal Chem*, 2020: 11–16. DOI: 10.1080/10408347.2020.1809339
- [26] ALHADRAMI HA. Biosensors: Classifications, medical applications, and future prospective [J]. *Biotechnol Appl Biochem*, 2018, 65(3): 497–508.
- [27] 齐佳伟, 许丽, 闻艳丽, 等. 电化学生物传感器在高致病性病毒检测中的应用[J]. 中国测试, 2020, 46(10): 59–71.
QI JW, XU L, WEN YL, *et al.* Application of electrochemical biosensors for highly pathogenic virus detection [J]. *China Meas Test*, 2020, 46(10): 59–71.
- [28] 吴鸿敏, 傅骏青, 王文特, 等. 纳米材料电化学传感器在食品检测中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(14): 4708–4713.
WU HM, FU JQ, WANG WT, *et al.* Application of nanomaterial electrochemical sensors in food detection [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(14): 4708–4713.
- [29] 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 biosensor with nanomaterial modified electrode in food detection [J]. *J Anal Sci*, 2020, 36(6): 900–905.
- [30] XU J, HU Y, WANG S, *et al.* Nanomaterials in electrochemical cytosensors [J]. *Analyst*, 2020, 145(6): 2058–2069.
- [31] DE MBA, NATORI JSH, FANELLI S, *et al.* Characteristics, properties and analytical methods of amoxicillin: A review with green approach [J]. *Crit Rev Anal Chem*, 2017, 47(3): 267–277.
- [32] CAROLINE GS, SILVIA HPS, CHRISTOPHER MAB. Electroanalysis of cefadroxil antibiotic at carbon nanotube/gold nanoparticle modified glassy carbon electrodes [J]. *Chem Electrochem*, 2020, 7(9): 2151–2158.
- [33] 王延新. 基于碳纳米复合材料新型电化学生物传感器的构建及应用[D]. 武汉: 华中农业大学, 2019.
WANG YX. Construction and application of novel electrochemical biosensors based on carbon nanocomposites [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2019.
- [34] ELMORSY K, EMAN MS, MONA FA, *et al.* Novel calixarene/carbon nanotubes based screen printed sensors for flow injection potentiometric determination of naproxen [J]. *Electroanalysis*, 2018, 30(12): 2878–2887.
- [35] YU WL, SANG YX, WANG TY, *et al.* Electrochemical immunosensor based on carboxylated single-walled carbon nanotube-chitosan functional layer for the detection of cephalexin [J]. *Food Sci Nutr*, 2020, 8(2): 1001–1011.
- [36] HASSAN KM, FATEMEH A, AHMAD A, *et al.* Amplified electrochemical sensor employing CuO/SWCNTs and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate for selective analysis of sulfisoxazole in the presence of folic acid [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2017, 495: 61–67.
- [37] ASMA S, TAYEBEH S, ALI M. Ag-4-ATP-MWCNT electrode modified with dsDNA as label-free electrochemical sensor for the detection of daunorubicin anticancer drug [J]. *Bioelectrochemistry*, 2017, 118: 161–167.
- [38] ALIYU M, NOR Y, REZA H, *et al.* Construction of an electrochemical sensor based on carbon nanotubes/gold nanoparticles for trace determination of amoxicillin in bovine milk [J]. *Sensors*, 2016, 16(1): 56.
- [39] SAMET M, BAHAR B, ABDULLAH O, *et al.* Electrochemical sensing of ractopamine by carbon nitride nanotubes/ionic liquid nanohybrid in

- presence of other β -agonists [J]. *J Mol Liq*, 2018, 254: 8–11.
- [40] LIN XY, NI YN, PEI XY, *et al.* Electrochemical detection of DNA damage induced by clenbuterol at a reduced graphene oxide-nafion modified glassy carbon electrode [J]. *Anal Methods-UK*, 2017, 9(7): 1105–1111.
- [41] JOSHI A, LIM KH. Recent advances in nanomaterial-based electrochemical detection of antibiotics: Challenges and future perspectives [J]. *Biosens Bioelectron*, 2020, 153(1–13): 112046.
- [42] HOUDA E, HOUCINE B, SOFIA K, *et al.* An electrochemical sensor based on reduced graphene oxide, gold nanoparticles and molecularly imprinted over-oxidized polypyrrole for amoxicillin determination [J]. *Electroanalysis*, 2020, 32(7): 1546–1558.
- [43] CAO LP, DING Q, LIU MH, *et al.* Biochar-supported $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ composite as an electrochemical ultrasensitive interface for ractopamine detection [J]. *ACS Appl Bio Mater*, 2021, 4(2): 1424–1431.
- [44] ZHOU N, MA YS, HU B, *et al.* Construction of Ce-MOF@COF hybrid nanostructure: Label-free aptasensor for the ultrasensitive detection of oxytetracycline residues in aqueous solution environments [J]. *Biosens Bioelectron*, 2018, 127: 92–100.
- [45] BAI XY, ZHANG Y, GAO WK, *et al.* Hollow ZnS-CdS nanocage based photoelectrochemical sensor combined with molecularly imprinting technology for sensitive detection of oxytetracycline [J]. *Biosens Bioelectron*, 2020, 168: 112522.
- [46] 赵晓娟, 李艺勤, 白卫东, 等. 基于铜离子促水解反应高灵敏电化学检测鸡肉中头孢氨苄残留[J]. *分析化学*, 2016, 44(12): 1927–1933.
- ZHAO XJ, LI YQ, BAI WD, *et al.* Highly sensitive electrochemical detection of cephalixin residues in chicken based on the hydrolysis reaction of copper ions [J]. *Chin J Anal Chem*, 2016, 44(12): 1927–1933.
- [47] NOSUHI M, NEZAMZADEH EA. Comprehensive study on the electrocatalytic effect of copper-doped nano-clinoptilolite towards amoxicillin at the modified carbon paste electrode-solution interface [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2017, 497: 66–72.
- [48] SULEIMAN S, NOR AY, FARUQ M, *et al.* Nickel nanoparticle-modified electrode for the electrochemical sensory detection of penicillin G in bovine milk samples [J]. *J Nanomater*, 2019. DOI: 10.1155/2019/1784154
- [49] HE LH, GUO CP, SONG YP, *et al.* Chitosan stabilized gold nanoparticle based electrochemical ractopamine immunoassay [J]. *Microchim Acta*, 2017, 184(8): 2919–2924.
- [50] SOMAYEH F, MAHMOUD R, HADI H. Design of an electrochemical aptasensor based on porous nickel-cobalt phosphide nanodiscs for the impedimetric determination of ractopamine [J]. *J Electroanal Chem*, 2020, 877: 114557.
- [51] MA ZC, WANG QL, GAO N, *et al.* Electrochemical detection of clenbuterol with gold-nanoparticles-modified porous boron-doped diamond electrode [J]. *Microchem J*, 2020, 157: 104911.
- [52] YUE XZ, LI ZY, 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.
- [53] ZHAO XY, ZHENG LX, YAN YJ, *et al.* An electrocatalytic active AuNPs/5-Amino-2-mercaptobenzimidazole/tGO/SPCE composite electrode for ultrasensitive detection of progesterone [J]. *J Electroanal Chem*, 2021, 882: 115023.
- [54] ZUO FM, ZHANG C, ZHANG H, *et al.* A solid-state electrochemiluminescence biosensor for Con A detection based on CeO_2/Ag nanoparticles modified graphene quantum dots as signal probe [J]. *Electrochim Acta*, 2019, 294: 76–83.
- [55] ZHANG ZG, CONG YL, HUANG YC, *et al.* Nanomaterials-based electrochemical immunosensors [J]. *Micromachines*, 2019, 10(6): 397.
- [56] QIAN JC, WANG YP, PAN, *et al.* Trace detection based on quantum dots embedded in the biocarbon with multi-scale pores [J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 535: 147758.
- [57] FARNOUSH F, AFSANEH LS. Graphene quantum dots in electrochemical sensors/biosensors [J]. *Curr Anal Chem*, 2019, 15(2): 103–123.
- [58] ECE E, HUSEYIN S, ERHAN Z, *et al.* Carbon quantum dot modified electrodes developed for electrochemical monitoring of daunorubicin-DNA interaction [J]. *J Electroanal Chem*, 2020, 862: 114011.
- [59] SARZAMIN K, ELIANE MM, CABRINI FDS, *et al.* Thioglycolic acid-CdTe quantum dots sensing and molecularly imprinted polymer based solid phase extraction for the determination of kanamycin in milk, vaccine and stream water samples [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2017, 246: 444–454.
- [60] MARIA P, SUSANA C, JOSE MP. Electrochemical (bio)sensing of clinical markers using quantum dots [J]. *Electroanalysis*, 2017, 29(1): 24–37.
- [61] ATAR N, YOLA ML. A novel QCM immunosensor development based on gold nanoparticles functionalized sulfur-doped graphene quantum dot and h-ZnS-CdS NC for Interleukin-6 detection [J]. *Anal Chim Acta*, 2021, 1148: 338202.
- [62] LIN JY, QIAN JC, WANG YP, *et al.* Quantum dots@porous carbon platform for the electrochemical sensing of oxytetracycline [J]. *Microchem J*, 2021, 167: 106341.
- [63] ADEMAR W, ANDERSON MS, FERNANDO HC, *et al.* A new electrochemical platform based on low cost nanomaterials for sensitive detection of the amoxicillin antibiotic in different matrices [J]. *Talanta*, 2020, 206: 120252.
- [64] SONG JL, HUANG MH, JIANG N, *et al.* Ultrasensitive detection of amoxicillin by $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4/\text{AuNPs}$ impedimetric aptasensor: Fabrication, optimization, and mechanism [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 391: 122024.
- [65] MAHMOUD R, MAHSA G, FAZEZEH S, *et al.* AgNPs/QDs@GQDs nanocomposites developed as an ultrasensitive impedimetric aptasensor for ractopamine detection [J]. *Mat Sci Eng C-Mater*, 2020, 108: 110507.
- [66] TOLOZA CAT, ALMEIDA JMS, KHAN S, *et al.* Kanamycin detection at graphene quantum dot-decorated gold nanoparticles in organized medium after solid-phase extraction using an aminoglycoside imprinted polymer [J]. *Methods X*, 2018, 5: 1605–1612.

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

作者简介



陈林林, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全生物技术检测。

E-mail: chenlinl2013@126.com