

孔雀石绿分子印迹电化学传感器的制备与应用

陈威风, 李青静, 刘志景, 丁艳红, 潘春梅*

(河南牧业经济学院食品与生物工程学院, 郑州 450046)

摘要: **目的** 建立分子印迹电化学传感器快速测定孔雀石绿的检测方法。**方法** 首先采用一步合成法制备纳米复合材料十二磷钼杂多酸-聚多巴胺/还原氧化石墨烯(dodecaphosphomolybdenum heteropoly acid-polydopamine/reduced graphene oxide, PMO₁₂-PDA/RGO), 并对其进行了红外光谱和扫描电子显微镜表征。然后以邻苯二胺(o-phenylenediamine, OPD)为功能单体、孔雀石绿(malachite green, MG)为模板分子, 采用电聚合方法在 PMO₁₂-PDA/RGO 修饰的电极表面制备印迹膜, 采用循环伏安法进行洗脱, 从而制备得到传感器。最后, 对传感器制备和测定过程中的影响因素, 如纳米材料的滴涂量、印迹圈数、洗脱剂类型、孵育时间和缓冲液 pH 进行优化。**结果** 孔雀石绿溶液的浓度在 0.1~15.0 nmol/L 范围内与电流的变化值呈良好的线性关系, 线性方程为 $\Delta I=0.5647X+4.0024$, $r^2=0.9916$ 。方法检出限为 5.47×10^{-11} mol/L。加标回收率为 95.74%~113.21%, 相对标准偏差小于 4.9% ($n=3$)。**结论** 该传感器快速、灵敏, 可用于养殖水样中痕量孔雀石绿的检测。

关键词: 分子印迹法; 孔雀石绿; 电化学传感器; 纳米复合材料

Preparation and application of malachite green molecularly imprinted electrochemical sensor

CHEN Wei-Feng, LI Qing-Jing, LIU Zhi-Jing, DING Yan-Hong, PAN Chun-Mei*

(School of Food and Biological Engineering, Henan University of Animal Husbandry and Economy, Zhengzhou 450046, China)

ABSTRACT: Objective To construct a method for rapid determination of malachite green (MG) by molecular imprinted electrochemical sensor. **Methods** Firstly, one-step synthesis method was used to prepare the nanocomposite material dodecaphosphomolybdenum heteropoly acid-polydopamine/reduced graphene oxide (PMO₁₂-PDA/RGO), and it was characterized by infrared spectrum and scanning electron microscope. Then, using o-phenylenediamine (OPD) as the functional monomer and MG as the template molecule, the imprinted membrane was prepared on the surface of the PMO₁₂-PDA/RGO modified electrode by electropolymerization, and washed by cyclic voltammetry. Finally, the influencing factors in the process of sensor preparation and determination, such as the amount of nanomaterials applied, the number of blotting circles, the type of eluent, the incubation time, and the pH of the PBS buffer were optimized. **Results** The concentration of MG solution had a good linear relationship with the change of current in the range of 0.1–15.0 nmol/L. The linear equation was $\Delta I=0.5647X+4.0024$, $r^2=0.9916$. The limit of detection was 5.47×10^{-11} mol/L. The recoveries were 95.74%–113.21%, and the relative standard

基金项目: 河南省科技攻关项目(182102110303, 202102110058)

Fund: Supported by the Project of the Department of Education of Henan Province (182102110303, 202102110058)

*通信作者: 潘春梅, 教授, 主要研究方向为食品微生物。E-mail: pancm7570@163.com

*Corresponding author: PAN Chun-Mei, Professor, School of Food and Biological Engineering, Henan University of Animal Husbandry and Economy, No.6, Longzi North Road, Zhengdong New District, Zhengzhou 450046, China. E-mail: pancm7570@163.com

deviations were less than 4.9% ($n=3$). **Conclusion** The sensor is rapid, sensitive, which can be used for the determination of trace MG in aquaculture water samples

KEY WORDS: molecular imprinting; malachite green; electrochemical sensors; nanocomposite

0 引言

孔雀石绿(malachite green, MG)又名中国绿、苯胺绿、盐基块绿、品绿^[1-3], 分子式为 $C_{23}H_{25}ClN_2$, 是一种带有金属光泽的绿色结晶体, 易溶于水和一些有机溶剂, 水溶液呈蓝绿色^[5-7]。在工业上, 孔雀石绿是一种常用的染料, 也可以作为生物染色剂。而在水产养殖业中, 孔雀石绿曾被用作杀菌剂^[8]。孔雀石绿及其代谢产物在水产养殖的动物体内有一定的残留和毒性, 并且能引起细胞癌变, 所以被国际癌症研究中心列为致癌物, 2002 年 5 月我国将其列入水产养殖中的禁用药物^[9-11]。因此, 建立一种简单、快速、准确的检测方法对保障食品安全具有重要意义。

目前, 国内外检测 MG 的方法主要有高效液相色谱法^[12-14]、酶联免疫法^[15-18]、表面增强拉曼光谱法^[19-20]和电化学分析法^[21-22]等, 其中, 电化学分析方法由于所用仪器设备简单、检测成本低、灵敏度高等特点而引起人们关注。为了进一步提高传感器的灵敏度, 常常将一些纳米材料修饰到电极表面, 以增加电极表面积, 提高电子传递速率, 石墨烯基纳米材料由于价格低廉、电化学性能较好, 而得到广泛使用^[23]。此外, 为了提高传感器的特异性, 常常将一些能够特异性识别目标物的元件如抗体、适配体和分子印迹聚合物等修饰于电极表面^[24]。

聚多巴胺(polydopamine, PDA)是一种仿生聚合物, 具有亲水性、生物相容性和加速电子传递等优点。此外, PDA 由于其具有多功能的氨基和邻苯二酚基团, 表现出较好的粘附性, 有利于其复合材料固定在电极表面上。十二磷钼杂多酸(dodecaphosphomolybdenum heteropoly acid, PMo_{12})是一种很强的布朗斯特(Bronsted)酸, 也是一种活性很高的氧化还原剂, 利用该性质, 在不添加缓冲剂的条件下, 可采用一步水热法将多巴胺(dopamine, DA)聚合成为 PDA, 同时也可将氧化石墨还原成还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO), 得到 PMo_{12} -PDA/RGO 复合物, 该纳米材料复合物具有良好的导电性、较大的比表面积、优异的物理与化学稳定性^[25]。

本研究以纳米复合材料 PMo_{12} -PDA/RGO 作为电极修饰材料, 并以孔雀石绿作为模板分子、邻苯二胺作为功能单体, 采用循环伏安法电聚合于修饰电极上制备一种新型传感器, 进而建立一种快速灵敏测定水产品中的孔雀石绿的方法, 以期孔雀石绿定量测定提供新方法。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

孔雀石绿(分析纯, 上海源叶生物科技有限公司); 兽药标准品(优级纯, 中国兽医药品监察所); 多巴胺(分析纯, 美国 Sigma 公司); 铁氰化钾、邻苯二胺、磷钼酸、氧化石墨烯(graphene oxide, GO)、氯化钾、三氧化二铝(Al_2O_3)、氢氧化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 其他试剂若未特别提及, 均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

1.2 仪器与设备

CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); Nicolet iS10 红外光谱仪、FEIQuantaFEG250 场发射扫描电镜(美国赛默飞世尔科技公司); AE224 电子分析天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司); HR/T16MM 微量高速冷冻离心机(湖南赫西仪器装备有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 纳米复合材料 PMo_{12} -PDA/RGO 的制备

参照文献^[25], 将 40 mg 的多巴胺单体和 73 mg 的 PMo_{12} 放入反应釜中并加入 15 mL 的氧化石墨烯溶液和 5 mL 的蒸馏水, 在 160 °C 加热 16 h, 冷却后可以得到 PMo_{12} -PDA/RGO。

1.3.2 传感器的制备

在麂皮上依次用粒径 1.00、0.05 μm 的 Al_2O_3 粉末将铂电极打磨抛光, 接着先用无水乙醇、水超声处理 10 s, 再用超纯水冲洗干净备用。采用循环伏安法进行裸电极的测试, 具体操作是: 将打磨好的电极放入 10 mL 含有 5 mmol/L 亚铁氰化钾和 0.2 mol/L 氯化钾的探针溶液中, 在 -0.2~0.6 V 电位下测试, 当测试的峰电位差小于 80 mV 时表明电极打磨成功, 将其用超纯水冲洗干净后晾干备用。

使用旋涡混匀器将 PMo_{12} -PDA/RGO 振荡均匀, 而后用移液枪吸取 3.0 μL 滴涂于打磨好的铂电极表面, 放置在 37 °C 下晾干, 即得到 PMo_{12} -PDA/RGO 修饰电极 (PMo_{12} -PDA/RGO/Pt)。准确称取 0.0043 g 邻苯二胺和 0.0036 g 孔雀石绿于烧杯中并加入 10 mL 磷酸盐缓冲盐溶液(phosphate buffered saline, PBS)(此缓冲液由磷酸氢二钠和磷酸二氢钠配制而成, pH=6.5)。在室温下, 将上述修饰电极放置于该 PBS 缓冲液中, 然后以修饰电极为工作电极, 铂丝电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 在 -0.2~0.6 V 电压范围内, 以 50 mV/S 的速度, 循环扫描 25 圈, 形

成孔雀石绿印迹膜。将成功聚合后的电极置于 40% 甲醇-乙酸混合液(*V/V*)中, 使用循环伏安法扫描 10 圈去除模板分子, 即获得孔雀石绿分子印迹电化学传感器。非印迹传感器的制备与上述相同, 除了不加孔雀石绿。

1.3.3 电化学测试

采用传统的三电极体系: 以铂电极或修饰的铂电极 ($\Phi=2\text{ mm}$) 为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂丝电极为对电极, 在 CHI660E 电化学工作站上进行电化学测试。设置参数如下, 循环伏安法: 测量电位范围为 $-0.2\sim 0.6\text{ V}$, 扫描速率为 50 mV/s , 采样间隔为 0.001 s 。差分脉冲伏安法: 测量电位范围为 $-0.2\sim 0.6\text{ V}$, 电位增量 0.004 V , 振幅 0.05 V , 脉冲宽度 0.05 s , 采样宽度 0.0167 s 。

1.3.4 样品制备

取本地某水产养殖场的养殖用水为检测样品, 静置 30 min , 再经过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤处理后进行电化学测试。

2 结果与分析

2.1 传感器的制备过程及测定原理

传感器的构建过程和测定原理如图 1 所示。以孔雀石绿作为模板分子, 邻苯二胺作为功能单体, 两者之间通过氢键、疏水键和 $\pi\text{-}\pi$ 堆积等作用力相互结合。采用循环伏安法在 $\text{PMo}_{12}\text{-PDA/RGO/Pt}$ 表面电聚合形成分子印迹膜, 使用乙酸洗脱后, 印迹膜上的模板分子被洗脱下来, 留下特异性孔穴。当传感器放入含有孔雀石绿的溶液中时, 目标物会吸附到特异性的孔穴中, 阻碍探针溶液中的电子到达电极表面, 电信号减小。电流减小程度与测试液中孔雀石绿含量呈正相关关系, 从而可以根据电流变化量实现孔雀石绿的定量测定。

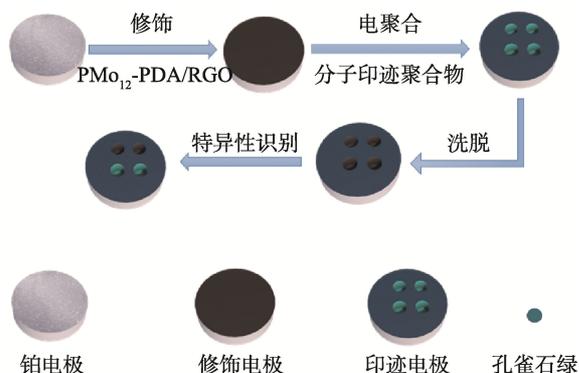


图 1 分子印迹传感器制备原理图

Fig.1 Schematic diagram of preparation of molecularly imprinted sensor

2.2 电聚合制备分子印迹膜

图 2 为含 MG 的聚合液在 $\text{PMo}_{12}\text{-PDA/RGO}$ 表面聚合过程的曲线。由曲线可知, 孔雀石绿和邻苯二胺在修饰电极表面的电聚合是一个不可逆的过程, 随着电聚合圈数的增加, 电流在逐渐的减小, 当循环圈数达到 30 圈时最终趋于零。这是由于修饰电极表面基本形成了不导电的分子印迹聚合物(molecular imprinted polymer, MIP)膜, 使得探针溶液与电极之间的电子转移过程被阻碍。此时说明分子印迹膜已经成功印迹到修饰电极表面。

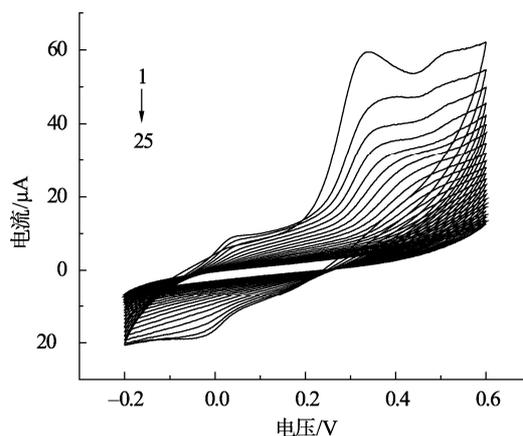


图 2 孔雀石绿分子印迹膜电聚合过程

Fig.2 Electropolymerization process of MG molecularly imprinted membrane

2.3 纳米复合材料 $\text{PMo}_{12}\text{-PDA/RGO}$ 的表征

对合成的纳米材料 $\text{PMo}_{12}\text{-PDA/RGO}$ 进行扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)和红外表征, 从图 3A 中可以看出该复合材料的片层结构紧密而且较厚, 这是由于还原氧化石墨烯使其褶皱较为明显, 同时也增大了比表面积。从图 3B 中可以看出, 在 3420 cm^{-1} 处 GO 有明显的吸收峰, 该峰为 O-H 的伸缩振动峰。对 PDA/RGO 而言, 在波数 $500\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 红外吸收曲线的峰是聚多巴胺和磷钼酸的特征峰, 而 3420 cm^{-1} 处无明显特征峰, 这是由于 GO 被还原 3420 cm^{-1} 处的峰消失。2 种表征结果一致。结果表明纳米材料 $\text{PMo}_{12}\text{-PDA/RGO}$ 成功制备

2.4 传感器的电化学行为

图 4 为不同修饰电极在 0.2 mol/L KCl 和 2.5 mmol/L 铁氰化钾-亚铁氰化钾的混合溶液中的电化学行为图。图 4 中可见, 铁氰化钾和亚铁氰化钾探针在裸铂电极(曲线 a)上出现明显的氧化峰。纳米材料 $\text{PMo}_{12}\text{-PDA/RGO}$ 修饰到铂电极表面时(曲线 b), 峰电流明显增大, 说明该纳米材料可以增强电极的导电性, 增加电极的比表面积, 增强了铁氰化钾和亚铁氰化钾探针的氧化峰信号。随后, 进一步在修饰电极表面电聚合 MIP 膜(曲线 c), 此时峰电流

强度出现明显下降,这是由于 MIP 膜致密且不导电,阻碍了电极表面的电子传递速率。而用甲醇-乙酸混合液 40% (V/V)进行循环伏安洗脱后,一部分模板分子孔雀石

绿被洗脱,留下特异性孔穴,这时探针分子通过这些孔穴到达电极表面,使得氧化峰电流增大(曲线 d),上述结果表面传感器制备成功。

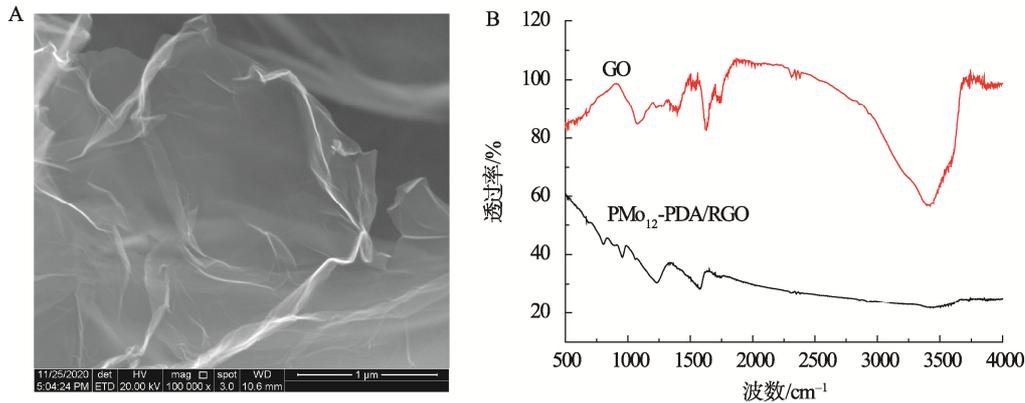
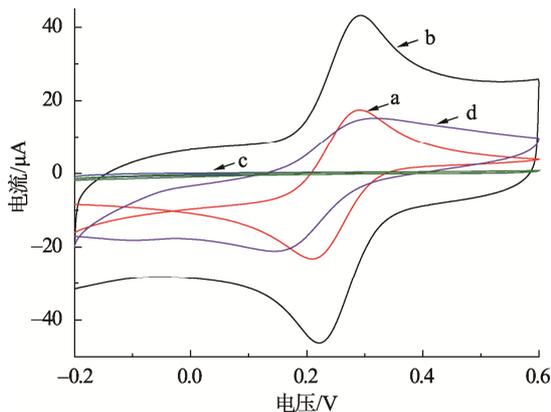


图 3 PMo₁₂-PDA/RGO 的 SEM 图(A)和红外光谱图(B)

Fig.3 SEM image (A) and infrared spectrums (B) of PMo₁₂-PDA/RGO



注: a. 裸铂电极; b. PMo₁₂-PDA/RGO 修饰电极; c. MIP 修饰电极;
d. 洗脱模板分子后的 MIP 修饰电极。

图 4 分子印迹传感器的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammograms of molecularly imprinted sensor

2.5 实验条件的优化

2.5.1 PMo₁₂-PDA/RGO 滴涂量的优化

由于 PMo₁₂-PDA/RGO 的滴涂量对信号强度影响较大,因此本研究考察了在电极表面滴涂不同量(1.0、2.0、3.0、4.0 和 5.0 μL) PMo₁₂-PDA/RGO 时差分脉冲伏安法(differential pulse voltammetry, DPV)电流的信号响应值,结果表明,随着滴涂量的增加,信号强度随之增强,当 PMo₁₂-PDA/RGO 的滴涂量为 3 μL 时,PMo₁₂-PDA/RGO 修饰电极上的峰电流最大,因此,本研究选择 3 μL 的 PMo₁₂-PDA/RGO 为最优滴涂量。

2.5.2 分子印迹膜电聚合循环圈数的优化

传感器的灵敏度和稳定性与聚合圈数有密切关系,因此本研究探究了电聚合圈数对于传感器性能的影响,实验选择电聚合 10、15、20、25 和 30 圈。结果表明,当电

聚合圈数由 10 圈逐渐增加至 25 圈时,电流信号强度随着聚合圈数的增大而逐渐增大,可能是随着聚合圈数的增多更多的孔雀石绿分子嵌合在电极表面所致。当超过 25 圈时,电流信号强度趋于稳定。其原因可能是由于聚合 25 圈以上时形成的聚合膜太厚,导致在洗脱时内部的孔雀石绿分子被埋藏,不易洗脱,也就无法形成更多的印迹孔穴。因此,本研究选择 25 圈为最优聚合圈数。

2.5.3 洗脱溶液的优化

洗脱剂的选择在分子印迹技术中尤其重要。合适的洗脱剂可以有效地洗脱掉模板分子,留下一定数量的印迹孔穴。本研究选择纯甲醇、无水乙醇、乙酸、0.4 mol/L NaOH、甲醇-乙酸混合液(40%, V/V)混合溶液作为洗脱剂,优化效果用印迹电极经循环伏安法洗脱前后的电流变化值来表示。图 5 结果显示,5 种洗脱剂均有一定的效果。但是纯甲醇、无水乙醇和 0.4 mol/L NaOH 的洗脱效果并不明显。而在纯甲醇溶液中加入一定量的乙酸溶液后,洗脱效果显著增强。实验结果表明,使用乙酸溶液洗脱时,电极洗脱前后的电流变化值最大。从孔雀石绿的分子结构可知,其与邻苯二胺之间通过氢键结合,而酸可以破坏孔雀石绿和邻苯二胺之间的氢键,有利于孔雀石绿分子的洗脱。因此,选择乙酸作为后续实验的洗脱剂。

2.5.4 聚合液 pH 的优化

印迹电极的孵化 pH 对孔雀石绿的选择吸附有较大影响,因此探究了不同 pH (6.0、6.5、7.0、7.5 和 8.0)的聚合液对传感器性能的影响。结果显示,当使用 pH=7.0 的 PBS 缓冲液来制备聚合液时,印迹电极洗脱前后会出现最大的电流差,聚合液对孔雀石绿的吸附效果最好,这可能是由于孔雀石绿的酸度系数(pKa)=6.9。因此,聚合液的最优 pH 值为 7。

2.5.5 孵育时间的优化

将洗脱好的传感器浸在 2.5 nmol/L 孔雀石绿溶液中,

对孵育时间(15、20、25、30 和 35 min)进行优化。结果表明, 在 15~30 min 时间内, 随着孵育时间的延长, 电流值逐渐减小; 当孵育时间超过 30 min 时, 电流值趋于稳定, 说明此时孔雀石绿在该膜上的吸附基本已经饱和。因此, 在后续实验中, 选择孵育为 30 min。

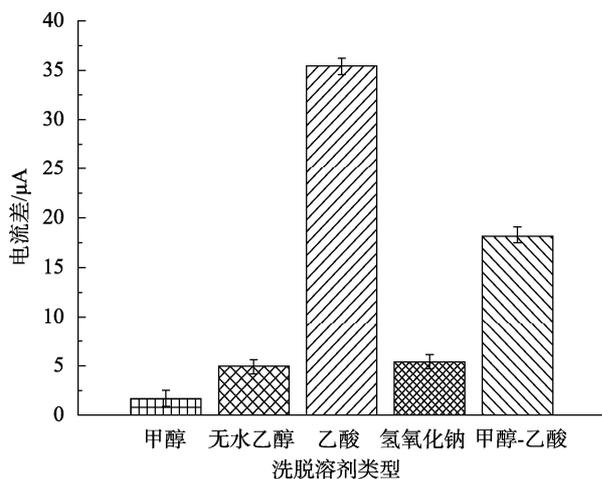


图 5 不同洗脱剂对印迹传感器峰电流变化的影响($n=3$)
Fig.5 Effects of different eluents on the peak current of the imprinted sensor ($n=3$)

2.6 分子印迹电化学传感器的性能研究

2.6.1 标准曲线的建立

在优化后的实验条件下制备 MIPs/PMo₁₂-PDA/RGO/Pt, 对不同浓度 MG 进行测试。如图 6 所示, 在 0.212 V 可以观察到一个峰值电流, 该峰值电流随孔雀石绿浓度的增加而逐渐减小。在 0.1~15.0 nmol/L 范围内, 孔雀石绿的浓度与电流的响应信号呈良好的线性关系, 线性方程为 $\Delta I=0.5647X+4.0024$, $r^2=0.9916$ 。

2.6.2 印迹传感器的选择性研究

为了考察本研究所制备的传感器的选择性, 选择盐酸四环素、盐酸金霉素、盐酸多西环素 3 种混合液(MIXTURE)、孔雀石绿、恩诺沙星(enrofloxacin, ENRO)、磺胺间二甲氧嘧啶(sulfamethazine, SDM)、磺胺甲基异噁唑(sulfamethoxazole, SMZ) 5 种样品, 浓度均为 1 nmol/L。将多个洗脱后的传感器分别放入上述溶液中进行重吸附。实验结果如图 7 所示, 孔雀石绿引起的电流变化最大, 而其他几种溶液引起的电流变化值较小。这可能是由于它们与 MG 结构差异较大, 不能有效地吸附到特异性的孔穴中, 所以引起的电流变化很

小。因此, 该传感器具有较好的选择性, 对于孔雀石绿可以有效地专一性识别。

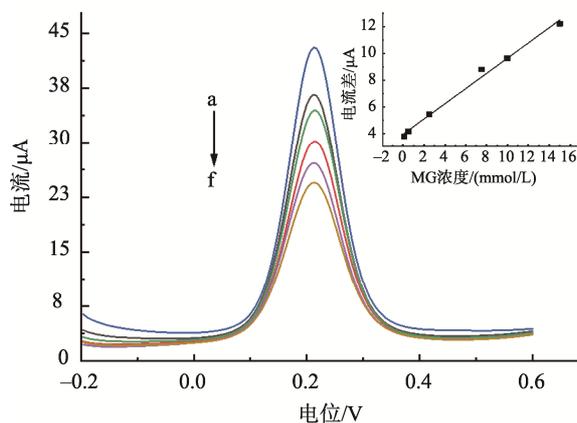


图 6 不同浓度的孔雀石绿对传感器的 DPV 信号响应曲线
Fig.6 DPV signal response curves of different concentrations of malachite green to the sensor

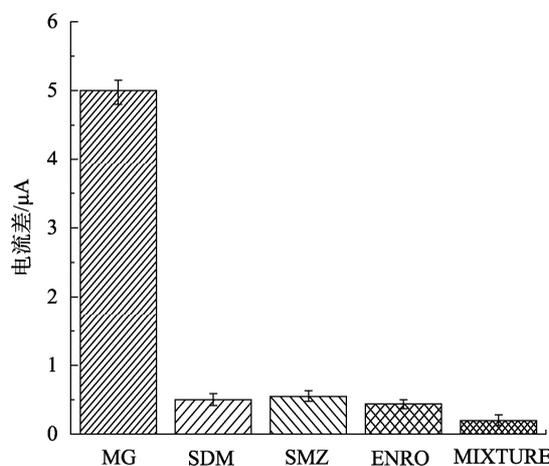


图 7 传感器的特异性实验

Fig.7 Sensor specificity experiment

2.6.3 样品的测定

将 MIPs/PMo₁₂-PDA/RGO/Pt 用于养殖水样中的 MG 检测, 并对实际样品进行了加标回收检测, 实验结果见表 1。养殖水样中并未检出 MG, 不同浓度的加标回收率为 95.74%~113.21%, 检出限为 5.47×10^{-11} mol/L ($S/N=3$), 相对标准偏差为 2.2%~4.9% ($n=3$)。表明该方法对于不同基质样品中 MG 的测定具有较高的准确度和灵敏度, 可用于实际样品中 MG 的检测。

表 1 实际样品中孔雀石绿的测定结果及平均回收率($n=3$)

Table 1 Measurement results and average recoveries of MG in actual samples ($n=3$)

样品	测定值/(nmol/L)	加标值/(nmol/L)	测定值/(nmol/L)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
样品 1	未检出	5	4.819	96.38	4.9
样品 2	未检出	10	11.321	113.21	2.2
样品 3	未检出	15	14.361	95.74	3.7

3 结 论

本研究构建了一种基于 PMO_{12} -PDA/RGO 材料的分子印迹电化学传感器, 在 0.10~15.0 nmol/L 范围内, 孔雀石绿与电流的响应信号呈良好的线性关系, 且灵敏度和准确度均较好, 可用于水产品中的孔雀石绿的准确检测。

参考文献

- [1] 傅桂瑜. 水产品中孔雀石绿的稀土铈荧光快速检测体系的研究与应用[D]. 厦门: 集美大学, 2020.
FU GY. Study and application of rare earth europium fluorescence rapid detection system for malachite green in aquatic products [D]. Xiamen: Jimei University, 2020.
- [2] 李周敏, 汤迪朋, 陈炳丰, 等. 水产品中孔雀石绿检测方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(8): 2984-2990.
LI ZM, TANG DP, CHEN BF, *et al.* Research progress on the detection methods of malachite green in aquatic products [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(8): 2984-2990.
- [3] FENG LD, WANG JL, HUANG K, *et al.* Efficient fabrication of highly sensitive AgNPs-drawing paper SERS substrates by robotic writing approach [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2021, 261: 120064.
- [4] 肖纯, 董奕德, 刘玲, 等. $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系高效降解孔雀石绿的研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(5): 62-67.
XIAO C, DONG YD, LIU L, *et al.* Efficient degradation malachite green by $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ system [J]. *Ind Water Treat*, 2021, 41(5): 62-67.
- [5] 王钰. 极谱法及分子印迹修饰电极法检测环境水样中的孔雀石绿[D]. 成都: 成都理工大学, 2018.
WANG ER. Determination of malachite green in environmental water by polarography and molecularly imprinted electrode [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2018.
- [6] CHENG Y, MIAO S. HPLC determination and MS confirmation of malachite green, gentian violet, and their leuco metabolite residues in channel catfish muscle [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(12): 7109-7114.
- [7] LI L, PENG AH, LIN ZZ, *et al.* Biomimetic ELISA detection of malachite green based on molecularly imprinted polymer film [J]. *Food Chem*, 2017, 229: 403-408.
- [8] 汪文忠. 水产养殖科学用药与水产品质量安全对策[J]. 渔业致富指南, 2020, 5(22): 16-18.
WANG WZ. Scientific use of aquaculture medicine and aquatic product quality and safety countermeasures [J]. *Fish Guide Be Rich*, 2020, 5(22): 16-18.
- [9] 穆小婷, 陈智标, 谢卫兵, 等. 一种高效检测水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的方法[J]. 食品工程, 2021, (1): 61-65.
MU XT, CHEN ZB, XIE WB, *et al.* An efficient method for the determination of malachite green and crystal violet residues in aquatic products [J]. *Food Eng*, 2021, (1): 61-65.
- [10] 王西峰, 吴振涛, 邓仁健, 等. 厌氧颗粒污泥对水中孔雀石绿的吸附行为[J]. 应用化工, 2021, 50(5): 1204-1210.
WANG XF, WU ZT, DENG RJ, *et al.* Adsorption behavior of anaerobic granular sludge to malachite green in water [J]. *Appl Chem Ind*, 2021, 50(5): 1204-1210.
- [11] 高海岗, 刘秀梵, 王晓泉, 等. 孔雀石绿胶体金检测样品前处理工艺的优化[J]. 中国饲料, 2021, (9): 75-78.
GAO HQ, LIU XF, WANG XQ, *et al.* The optimization of the pretreatment of samples for detection of malachite green using the colloidal gold immunochromatographic method [J]. *China Feed*, 2021, (9): 75-78.
- [12] 刘蓉, 闫宏涛. 毛细管微池激光热透镜光谱分析方法研究[J]. 分析科学学报, 2016, 32(6): 741-745.
LIU R, YAN HT. Studies on laser thermal lens spectrometry with a capillary micro-cell [J]. *J Anal Sci*, 2016, 32(6): 741-745.
- [13] 高娜, 王文兰, 郭军, 等. 高效液相色谱法测定鳕鱼中孔雀石绿含量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(3): 653-657.
GAO N, WANG WL, GUO J, *et al.* Uncertainty evaluation for determination of malachite green in gadus by high performance liquid chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(3): 653-657.
- [14] 周蕾. 超高效液相色谱-串联四级杆质谱同时快速检测水产品中孔雀石绿和结晶紫及其代谢产物的残留量[J]. 食品科技, 2021, 46(5): 272-278.
ZHOU L. Simultaneous and rapid determination of malachite, crystal violet and their metabolites residues in aquatic products by UPLC-MS/MS [J]. *Food Sci Technol*, 2021, 46(5): 272-278.
- [15] 谢焕龙, 王宇, 徐振林, 等. 基于混合抗体的酶联免疫分析方法同时检测孔雀石绿和隐孔雀石绿[J]. 现代食品科技, 2015, 31(12): 325-330.
XIE HL, WANG Y, XU ZL, *et al.* Simultaneous detection of malachite green and leucomalachite green based on hybrid antibody ELISA analysis method [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2015, 31(12): 325-330.
- [16] 孙丹. 酶联免疫吸附分析法测定水产品中孔雀石绿研究[J]. 中国农业信息, 2015, (3): 84-85.
SUN D. Study on the determination of malachite green in aquatic products by enzyme-linked immunosorbent assay [J]. *China Agric Inform*, 2015, (3): 84-85.
- [17] 蒙君丽, 宋荪阳, 董晓杰. 水产品中隐性孔雀石绿的测定[J]. 中国畜牧兽医文摘, 2017, 33(5): 67-68.
MENG JL, SONG SY, DONG XJ. Determination of recessive malachite green in aquatic products [J]. *China Anim Husband Vet*, 2017, 33(5): 67-68.
- [18] 杨光昕, 苏悦, 李冰莲, 等. 水产品中孔雀石绿 BA-ELISA 检测方法的建立及应用[J]. 中国渔业质量与标准, 2019, 9(4): 30-35.
YANG GX, SU Y, LI BL, *et al.* Establishment and application of BA-ELISA for malachite green detection in aquatic products [J]. *Chin Fish Qual Stand*, 2019, 9(4): 30-35.
- [19] 郁星, 成玉梁, 于航, 等. 一种柔性表面增强拉曼基底的制备及在孔雀石绿检测上的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(6): 1655-1660.
YU X, CHENG YL, YU H, *et al.* Preparation of a flexible SERS substrate and its application in malachite green detection [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(6): 1655-1660.
- [20] 吴欢乐, 唐建设, 方娟, 等. PDMS-Ag 基底表面增强拉曼光谱技术快速检测鱼肉中孔雀石绿[J]. 分析试验室, 2019, 38(2): 147-151.
WU HL, TANG JS, FANG J, *et al.* Rapid detection of malachite green in fish by PDMS-Ag surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chin J Anal Lab*, 2019, 38(2): 147-151.
- [21] 张涛, 薛超. 新型氧化石墨烯生物纳米材料对印染废水中镉和孔雀石绿的去除性能及机制[J]. 环境科学学报, 2021, 41(6): 2138-2146.
ZHANG T, XUE C. Removal mechanism Cd and malachite green in

- printing and dyeing wastewater by novel graphene oxide nanomaterials [J]. *Acta Sci Circum*, 2021, 41(6): 2138–2146.
- [22] BARROS L, MARTINS I, RATH S, *et al.* A selective molecularly imprinted polymer-solid phase extraction for the determination of fenitrothion in tomatoes [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 397(3): 1355–1361.
- [23] 黄学艺, 田颖, 杨慧, 等. 纳米材料在电化学分子印迹传感器中的应用进展[J]. *化学研究与应用*, 2021, 33(1): 17–23.
HUANG XY, TIAN Y, YANG H, *et al.* Application progress of nanomaterials to molecule imprinted sensor [J]. *Chem Res Appl*, 2021, 33(1): 17–23.
- [24] 韩爽, 丁雨, 冷秋雪, 等. 分子印迹电化学传感器在食品检测中的研究进展[J]. *食品与机械*, 2021, 37(2): 205–210.
HAN S, DING Y, LENG QX, *et al.* Research progress of molecularly imprinted electrochemical sensors in the field of determination in food safety [J]. *Food Mach*, 2021, 37(2): 205–210.
- [25] DING Y, PENG J, KHAN S, *et al.* A new polyoxometalate (POM)-Based composite: Fabrication through POM-assisted polymerization of dopamine

and properties as anode materials for high performance lithium-ion batteries [J]. *Chemistry*, 2017, 23(43): 10338–10343.

(责任编辑: 李磅礴 于梦娇)

作者简介



陈威风, 博士, 讲师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: zhuiheng860209@163.com



潘春梅, 教授, 主要研究方向为食品微生物。

E-mail: panm7570@163.com