

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240521001

基于丝网印刷电极的农药残留快速检测技术 研究进展

黄若涵, 谢显娟, 龚梓琪, 张 敏*

(西北农林科技大学食品科学与工程学院, 杨凌 712100)

摘 要: 农药残留问题严重影响食品质量与安全, 亟需建立快速检测技术满足国内外食品安全标准。传统检测技术包括色谱检测法、免疫分析检测法、毛细管电泳法等依赖大型仪器, 不适用于现场快速检测。由于大部分农药或其水解产物具有 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、 $-C=O$ 等电活性基团, 可采用快速、灵敏的电化学检测技术来实现农药残留快速检测。其中, 工作电极是核心元件, 直接影响检测性能。丝网印刷电极作为一次性电极, 制作简单、易于商业化, 克服了传统电极的不足, 有着广阔的应用前景。本文探讨了农药结构与电化学检测技术的联系, 基于电化学检测原理, 讨论了丝网印刷电极的制备、修饰, 并总结了基于丝网印刷电极的电化学检测技术在农药残留检测中的应用, 以期丝网印刷电极在农药残留快速检测领域的研究提供参考。

关键词: 农药残留; 电化学检测; 丝网印刷电极; 检测

Research progress on rapid detection technology of pesticide residues based on screen-printed electrodes

HUANG Ruo-Han, XIE Xian-Juan, GONG Zi-Qi, ZHANG Min*

(College of Food Science and Engineering, Northwest Agriculture & Forestry University, Yangling 712100, China)

ABSTRACT: The problem of pesticide residues seriously affects food quality and safety. It is urgent to establish rapid detection technologies to meet domestic and international food safety standards. Traditional detection techniques, including chromatographic detection, immunoassay detection, capillary electrophoresis, etc., rely on large instruments and are not suitable for rapid on-site detection. Due to the presence of electroactive groups such as $-NO_2$, $-OH$, $-C=O$ in most pesticides or their hydrolysis products, fast and sensitive electrochemical detection techniques can be used to achieve rapid detection of pesticide residues. The working electrode is the core component, which directly affects the detection performance. Screen-printed electrodes, as disposable electrodes, are easy to produce and commercialize, overcoming the shortcomings of traditional electrodes and have broad application prospects. This article explored the relationship between pesticide structure and electrochemical detection technology, and based on the principle of electrochemical detection, discussed the preparation and modification of screen-printed electrodes. This article summarized the application of screen-printed electrodes in pesticide residue detection in order to provide

基金项目: 国家自然科学基金项目(31901773)、中国博士后科学基金项目(2022M712608)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31901773), and the China Postdoctoral Science Foundation (2022M712608)

***通信作者:** 张敏, 副教授, 主要研究方向为食品分析。E-mail: mzhang@nwfafu.edu.cn

***Corresponding author:** ZHANG Min, Associate Professor, College of Food Science and Engineering, Northwest Agriculture & Forestry University, Yangling 712100, China. E-mail: mzhang@nwfafu.edu.cn

reference for the rapid detection of pesticide residues using screen-printed electrodes.

KEY WORDS: pesticide residues; electrochemical detection; screen-printed electrode; detection

0 引言

据联合国粮农组织统计, 2022 年的全球粮食不安全严重程度上升至 22.7%, 超过 2.5 亿人面临严重饥饿。使用农药可以增加粮食产量, 在保障粮食安全方面起重要作用^[1]。我国是农药使用大国, 但仍存在农药残留问题, 如 2017—2018 年滨州市蔬菜中农药残留检出率为 21.43%^[2], 2020 年连云港市蔬菜样品中农药残留检出率为 18.90%^[3], 2022 年黄冈市农药残留检出率为 55.91%^[4]。农药残留问题不仅影响着国民身体健康和生态环境, 还影响着国家食品质量与安全, 是确保粮食安全的重要因素。急需建立操作简单、耗时短、成本低、灵敏度高的农药残留快速检测技术满足国内及国际食品安全标准。目前农药残留检测技术包括色谱检测、免疫分析检测、毛细管电泳法等都是基于大型仪器, 操作技术要求高、耗时长, 便携性有限^[5], 不适用于现场快速检测。由于大部分农药具有 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 等电活性基团, 可以采用电化学检测技术实现检测, 相较之下在快速检测中有着更高的实用价值。

工作电极是核心元件, 直接影响检测性能, 然而传统电极表面易受污染, 影响准确性, 不适用于现场快速检测。近年来电化学检测向着低成本电极方向发展^[6], 丝网印刷电极(screen-printed electrode, SPE)作为一次性使用电极, 制作简单、设计灵活^[7], 克服了传统电极的不足, 并且易于小型化、商业化, 有着广阔的应用前景。本文以农药结构与性质、电化学检测技术、丝网印刷电极的制备与修饰为主线, 建立了农药结构与电化学检测技术的内在联系, 对基于丝网印刷电极的农药残留检测技术的研究进展进行了综述和展望, 以期对丝网印刷电极应用于农药残留快速检测领域提供参考。

1 农药的结构及性质

我国农药的种类繁多, 根据化学结构可分为有机氯、有机磷、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯、新烟碱类农药等。有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)主要包括以苯环(如滴滴涕、六六六)和环戊二烯(如氯丹)为原料的两大类, 并且含有具有电活性的氯基团; 有机磷农药(organophosphorus pesticides, OPPs)多是磷酸酯或硫代磷酸酯化合物^[8], 呈油状液体, 具有大蒜味和挥发性, 遇碱分解破坏; 氨基甲酸酯类农药(carbamate pesticide, CMs)依照结构分为氨基甲酸酯类、二硫代氨基甲酸酯类和硫代氨基甲酸酯类, 其氨基可发生缩合反应产生具有电负性的亚胺; 拟除虫菊酯类农药(pyrethroid pesticides, PPs)是模拟天然

除虫菊酯结构人工合成的一类杀虫剂, 其杀虫毒力远高于(10~100 倍数)其他农药, 但很容易发生生物富集; 新烟碱类农药(neonicotinoid pesticides, NPs)是一类神经活性农药, 根据杂环可分为氯代吡啶、氯代噻唑及其他杂环衍生物 3 类, 至今已有吡虫啉、烯啶虫胺、啉虫脒等 13 个品种得以商业化应用。由于部分农药具有高毒、致癌性^[9], 我国目前已禁止使用六六六、滴滴涕、克百威、滴灭威等产品, 但仍可在果蔬、粮油中检出^[10-11]。

常规检测技术采用色谱检测如高效液相色谱法、气相色谱法等, 色谱检测技术具有较高的灵敏度和准确度, 如谭菊英等^[12]采用超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔗糖中 47 种农药残留量, 多种物质检出限为 0.01~2.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。但色谱检测技术需使用大型仪器, 操作复杂、耗时长且便携性有限, 不适用于现场快速检测。免疫分析检测利用抗原和抗体之间的特异性亲和反应也可以实现高灵敏度检测, 其中胶体金免疫层析技术作为近几年发展迅猛的新型检测技术之一^[13], 操作简单, 适用于能用于现场检测, 但胶体金免疫快速检测试纸条价格较高。相比之下, 电化学检测技术操作简单, 且检测快速、成本低, 可对具有电活性基团的农药实现快速检测。图 1 展示了常见农药的化学结构和电活性基团, 电活性基团如卤素($-\text{X}$)、硝基($-\text{NO}_2$)、氨基($-\text{NH}_2$)、羟基($-\text{OH}$)等是在电极上能发生氧化还原反应的官能团^[14]。含有电活性基团的农药在特定电位条件下极易在工作电极上得失电子发生氧化还原反应, 从而产生电流、电位、电荷积累和阻抗等电化学响应信号^[15], 根据检测信号与农药浓度之间的线性关系可以实现对农药残留的电化学检测。

2 农药残留电化学检测技术

大部分农药或其水解产物具有电活性基团, 可以采用电化学检测技术进行检测。图 2 展示了不同电化学检测技术, 根据待测物质的理化性质及检测机制的不同, 电化学检测技术可分为直接检测和间接检测两类。首先, 具有电活性基团的农药分子, 可以利用直接电化学检测技术对待测样品中的残留农药进行检测。在此基础上, 将碳纳米材料^[16]、金属-有机框架材料^[17]等材料对工作电极进行修饰, 可以提高电极比表面积和电子转移速率^[18], 进而增强检测灵敏度。KHAIRY 等^[19]通过氧化镍纳米薄片修饰 SPE, 修饰后的电极显著增加了对硫磷还原峰电流, 可用于水、尿液和蔬菜样品中有机磷农药的选择性测定。其次, 无电活性基团的农药不具备明显的电化学活性, 可以采用间接电化学检测技术进行检测。将具有特异识别功能的酶、抗

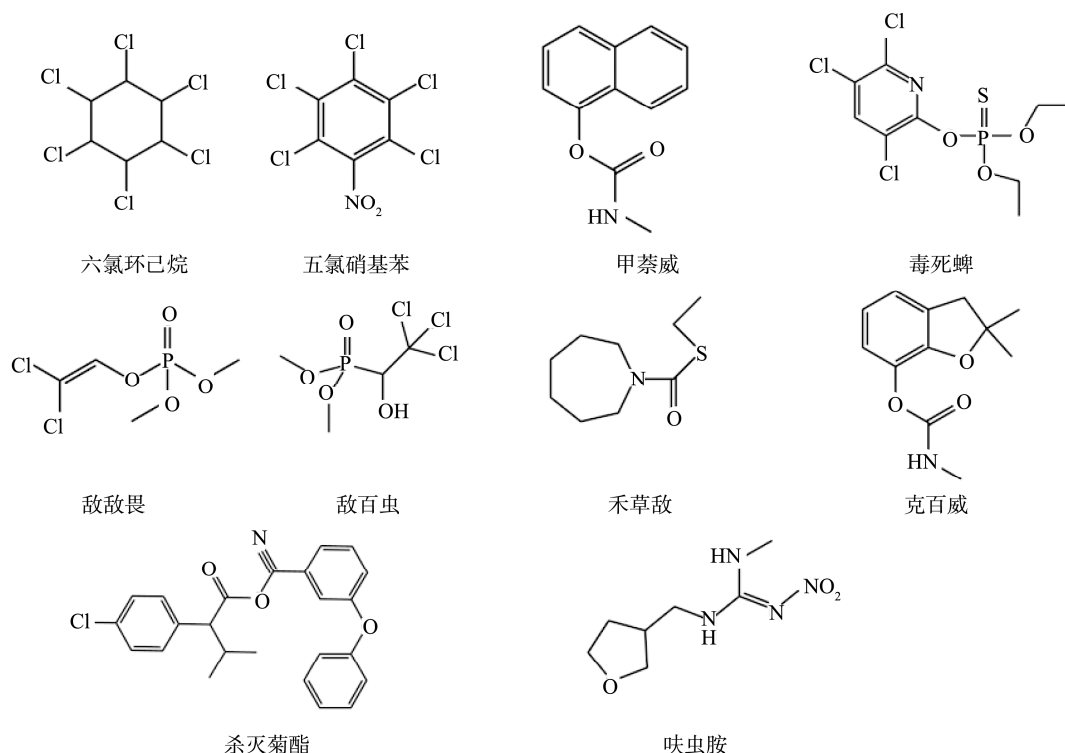


图1 常见农药结构图

Fig.1 Common pesticide structure diagram

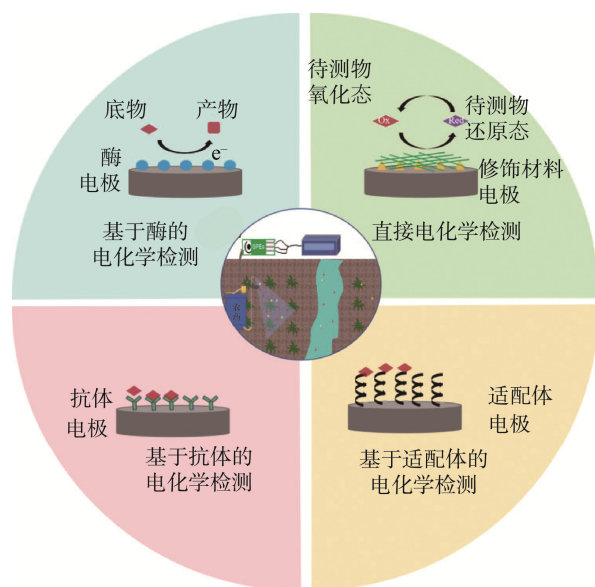


图2 农药残留电化学检测技术

Fig.2 Electrochemical detection technology for pesticide residues

体、适配体等识别元件固定在电极表面^[20], 通过待测物质与识别元件发生特异性结合, 改变电活性物质产生的电化学信号, 从而实现对农药分子的间接检测。

在电化学检测中, 电极作为检测的信号转换元件, 承担着电化学反应和电信号传递的作用。为保证电位恒定, 工作电极多采用三电极体系, 即参比电极、对电极(辅助电

极)和工作电极。常见的工作电极有金属电极和碳电极, 金属电极(如银电极、铂电极、金电极等)导电性能良好, 但电极表面易氧化形成氧化物膜层导致电极重现性较差, 从而影响检测准确性^[21]; 常用的碳电极有玻碳电极、碳糊电极、丝网印刷电极等, 其化学稳定性高, 重现性好。其中丝网印刷电极采用厚膜印刷技术, 设计灵活, 相较于其他碳电极, SPE 可以低成本大批量生产。同时, 不同性质的待修饰物可以添加到印刷油墨中, 随油墨直接印刷到 SPE 上制成修饰电极, 操作简单。通过丝网印刷技术制成的一次性电极避免了烦琐的预处理过程和电极与待测溶液的交叉污染^[22], 克服了传统电极的不足。相比之下, 基于丝网印刷电极的电化学检测操作简单、方便, 适合非专业人员操作和现场应用^[23]。

3 基于丝网印刷电极的农药残留检测技术

3.1 丝网印刷电极

SPE 是通过丝网印刷网板将导电油墨印刷在惰性固体基质上, 随后在烘箱中干燥除去油墨中溶剂, 最终制备得到的固体电极。根据丝网印刷网板不同形状可以印刷出不同的电极图案, 图 3 是 SPE 结构示意图。

制作 SPE 的基板一般采用表面粗糙、绝缘性能好的固体材料, 包括纸、聚碳酸酯(polycarbonate, PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)等柔性材质

和陶瓷、玻璃、铝片等硬性材料^[24]。导电油墨由导电材料、黏合剂和溶剂组成,其中导电材料包括金、银、石墨、金属氧化物、导电高分子材料等,可以根据不同需求在电极印刷上选择不同的浆料。但目前 SPE 多采用黏结剂、绝缘材料制作,易降低其电化学性能,且电化学反应仅在电极表面进行导致检测电信号不强^[25]。因此,需要修饰材料对电极改性,以提高其性能和检测灵敏度^[26]。

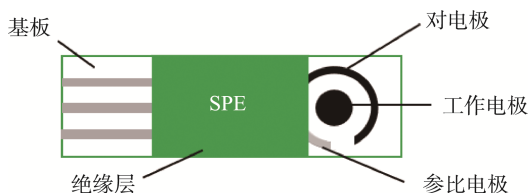


图3 丝网印刷电极示意图

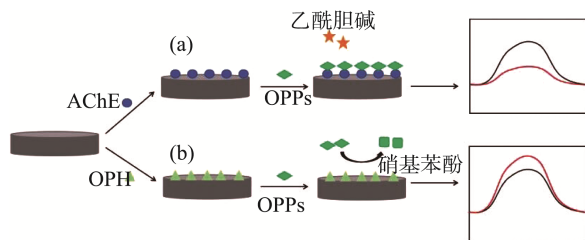
Fig.3 Schematic diagram of screen-printed electrode

3.2 电极修饰

SPE 电极的修饰包括酶修饰、纳米材料修饰、聚合物修饰和碳材料修饰,考虑到制造成本和使用的方便性,通常会采用几种不同材料(金属纳米材料-聚合物材料、金属纳米材料-碳材料等)复合使用来满足需求。

3.2.1 酶修饰

酶在电化学生物传感器中是最早应用的材料,也是目前应用最广泛的生物材料^[27]。根据酶对底物的不同作用,修饰的电极可分为催化型和抑制型两类。一方面在抑制型电极上,待测物通过竞争性结合、改变酶结构等方式^[28-29]影响酶与底物结合改变电活性物质的生成,进而导致电化学信号改变。如图 4(a)所示 OPs 可通过抑制胆碱酯酶的催化活性^[30]影响氯化硫代乙酰胆碱的水解,电活性物质减少从而导致电信号发生变化。WALTER 等^[31]构建了一种表面涂有乙酰胆碱酯酶丝网印刷碳电极,可以通过循环伏安法中硫胆碱阳极氧化峰的还原来检测马拉硫磷。另一方面,图 4(b)展示了催化型电极检测原理,磷酸水解酶(organophosphorus hydrolase, OPH)能催化 P-O、P-S、P-CN 键使有机磷农药水解^[32],生成具有电化学活性的硝基苯酚,



注: (a)以乙酰胆碱酯酶(acetylcholinesterase, AChE)为识别元件;

(b)以OPH为识别元件。

图4 酶修饰电极检测原理

Fig.4 Detection principle of enzyme modified electrode

从而增强电化学信号。MULYASURYAN 等^[33]将 OPH 酶修饰在丝网印刷碳电极上,设计出一种基于丝网印刷碳电极-牛血清蛋白的电化学酶生物传感器,可测农药的最大质量浓度为 1 mg/L,检出限为 0.18 mg/L。但是,由于酶易受到环境影响而降低酶活性,研究人员开始研究无酶、纳米酶对 SPE 进行修饰。

3.2.2 金属及金属氧化物纳米材料修饰

Hg、Au、Ag、Cu、Bi 等贵金属制成的纳米材料被用作 SPE 电极的修饰^[34],其中金纳米材料因其良好的导电性、生物相容性等优点而被广泛用于丝网印刷电极。考虑到成本问题,实际应用中也会使用金属氧化物包括氧化铁(Fe_3O_4)、氧化锌(ZnO)、氧化铋(Bi_2O_3)、氧化铬(Cr_2O_3)和氧化钴(Co_3O_4)等纳米材料。其中 Fe_3O_4 磁性纳米材料是一种环保且成本低的材料^[35],但在空气中易被氧化影响电子的转移,因此一般通过与其他纳米材料复合使用。如 LIANG 等^[36]构建出一种含有 Fe_3O_4 纳米颗粒、还原氧化石墨烯和羟丙基- β -环糊精的新型纳米复合材料,还原氧化石墨烯框架保证了良好的导电性和高效的催化活性,降低了 Fe_3O_4 颗粒被氧化对电子转移造成的影响。

3.2.3 碳材料修饰

石墨烯(graphene, GR)、碳纳米管(carbon nano-tube, CNT)等碳材料被广泛应用于电极修饰中。GR 是一种由 sp^2 杂化连接碳原子的二维材料,具有高比表面积、高电子迁移率、低电噪声等特点^[37],在电化学检测技术中具有良好的发展前景。近年来功能化的石墨烯复合材料,如碳纳米材料-石墨烯复合材料、金属纳米粒子-石墨烯复合材料等^[38-39]具有良好的协同作用,能够有效提升电极的稳定性和导电能力,在传感器、分子材料、电子器件等领域得到了广泛的应用。WEN 等^[40]将石墨烯和金纳米粒子修饰在 SPE 表面,发现两种纳米材料的协同作用可以有效增强传感器的信号,其检出限($0.012 \mu\text{g/L}$)显著低于单一材料修饰的传感器。CNT 是由 sp^2 杂化的碳碳键组成圆柱状纳米结构,其独特的表面结构以及能够与不同官能团相结合的结合位点,使电化学检测具有更高的灵敏度和选择性。如梁刚等^[41]采用丝网印刷碳纳米管电极将乙酰胆碱酯酶和二烯丙基二甲基氯化铵修饰在电极上,可以选择性地对环境水样中对氧磷、毒死蜱含量进行检测。

3.2.4 聚合物修饰

导电聚合物也常用于 SPE 的修饰,具有较强的电子传导能力和生物相容性,可以增强电极表面的稳定性。壳聚糖是一种含有氨基和羟基官能团的天然聚合物,具有良好的黏附性、亲水性、生物相容性和生物降解性^[42]。然而,导电聚合物稳定性不如金属纳米材料,通常需要与其他材料复合使用以获得更快的电子转移能力和更高的电催化活性。THIRUMALRAJ 等^[43]利用壳聚糖和氧化锌(ZnO)修饰在丝网印刷电极上测定水样中的 4-硝基苯酚,发现壳聚糖/ ZnO 修

饰电极对 4-硝基苯酚具有较低的检出限(0.23 $\mu\text{mol/L}$)。

3.3 基于丝网印刷电极的检测技术在农药残留快速检测中的应用

丝网印刷技术属于厚膜印刷技术, 起源于中国宋朝, 20 世纪 50 年代被用于印刷线路和电路板。随着电化学技术的发展, 丝网印刷技术被用于 SPE 的制备。SPE 最初用于制备葡萄糖检测试纸, 1975 年 Yellow Springs 仪器公司率先将葡萄糖酶电极实现商业化, 此后丝网印刷电极及电化学传感技术不断走向商业化阶段。近年来 SPE 市场规模逐年增长, 2022 年全球丝网印刷电极市场规模约 6.5 亿元, 据预测到 2029 年丝网印刷电极市场规模将达到数 11 亿美元。丝网印刷电极的主要产品包括碳纳米管电极、金属电极、导电聚合物电极和氧化物电极等, 这些电极可以满足电化学传感器、电化学储能器件等领域的需求。

随着电化学技术的发展, 丝网印刷电极在农药残留快速检测领域中有更广泛的应用。表 1 列出了丝网印刷电极在部分农药残留检测中的应用, 文献报道了基于丝网印刷电极的电化学快速检测技术可应用于空气、河流等环境中以及果蔬表面的检测, 相较于其他检测技术能实现高灵敏、低成本的现场检测。其中, 有机磷农药、氨基甲酸酯类农药对胆碱酯酶的催化活性有抑制作用, 常使用胆碱酯酶修饰的丝网印刷电极进行电化学检测, SHI 等^[56]采用普鲁士蓝和乙酰胆碱酯酶修饰双通道丝网印刷电极, 实现了对有机磷农药(异丙硫磷、毒死蜱和敌百虫)的快速检测。此外, 杀虫剂对丁基胆碱酯酶、酪氨酸酶和碱性磷酸酶等

酶也具有抑制作用^[57], 根据底物催化水解产物的电化学信号变化实现对农药的特异性检测。同时, 基于丝网印刷电极的核酸适配体、免疫传感器由于识别元件和待测物质可以特异性识别, 因此具有较好的检测专一性, 也应用于农药残留检测中^[58-59]。但由于抗体获取与核酸筛选困难且成本高, 限制了其在快速检测中的应用与进一步发展, 其相关的报道和应用较少。

随着电化学应用领域的不断拓展, 研究人员开始将电化学检测技术与其他检测技术进行结合, 以此提升检测准确性和效率。光化学检测具有较高的特异性、灵敏度^[60], 利用电化学-光学联用技术进行检测可以改善检测性能, TANG 等^[61]发现银纳米粒子修饰的丝网印刷电极显著增强表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)信号, 构建出一种简便的电化学表面增强拉曼光谱方法成功应用于白菜中啉虫脒的检测, 该方法具有操作简便、检测快速、灵敏度高等特点, 可作为食品样品中农药残留监测的有效工具。此外, 人工智能技术的发展, 为农药残留检测技术提供了新思路。有研究人员创新性地将电化学与人工智能结合, 实现了农药残留快速检测, 从而探索出更多的应用可能性。WANG 等^[62]制备出一种纳米复合材料修饰丝网印刷电极, 并将电化学检测系统与机器学习方法结合, 实现了大米和茶叶中的多菌灵残留的检测。然而, 目前应用于农药快速检测的一次性电极及电化学检测设备仍在实验阶段, 还缺乏相对成功的商业应用案例, 在商业化应用上还有很大的发展空间。

表 1 基于丝网印刷电极的电化学检测技术在农药残留检测中的应用
Table 1 Application of electrochemical detection technology based on screen-printed electrodes in pesticide residue detection

检测物质	电极	检测样品	检出限/ $(\mu\text{mol/L})$	参考文献
草甘膦	金丝网印刷电极	河水	0.668	[44]
4-硝基苯酚	多孔石墨氮化碳/SPE	河水	0.075	[45]
西维因、 非布威、 丁硫克百威	MnO_2 -石墨烯纳米片/SPCE	稻田水	0.30、 1.30、 14.90	[46]
克百威	钒酸铈-石墨烯/SPCE	土壤、河水、自来水	1.91×10^{-3}	[47]
毒死蜱	AChE/铜纳米线/还原氧化石墨烯/SPCE	饮用水、橙汁	8.84×10^{-3}	[48]
	碳量子点-石墨复合油墨/SPE	马铃薯	1.05×10^{-3}	[49]
吡虫啉	壳聚糖/GO-金纳米颗粒/SPCE	芒果、豇豆、河水	0.50	[50]
	单克隆抗体/金纳米颗粒/SPCE	自来水、西瓜	2.20×10^{-5}	[51]
	烧绿石型氧化镧锡纳米粒子/SPCE	土壤、环境水、菠菜、甜椒	4×10^{-4}	[52]
西维因	金纳米棒-SPCE	卷心菜、黄瓜、大白菜	0.07	[53]
环己锡	金纳米颗粒/还原氧化石墨烯/SPCE	梨	5.19×10^{-4}	[54]
丙溴磷、 乐果	牛血清蛋白/适配体/还原氧化石墨烯-铜纳米颗粒/SPCE	油菜、菠菜	2.99×10^{-6} 、 1.84×10^{-3}	[55]

注: 丝网印刷碳电极(screen-printed carbon electrode, SPCE)。

4 结束语

由于农药残留会对人体健康和生态环境造成破坏,农药残留快速检测技术在食品安全和环境监测领域备受关注。本文总结了农药结构与电化学检测的联系,并对 SPE 的制备、修饰和应用的研究进展进行综述。相较于传统检测技术,电化学检测技术操作简单、便携性强、成本低,具有较好的重现性和稳定性,为现场快速检测提供了新的应用前景。然而,基于丝网印刷电极的电化学检测技术仍然面临许多挑战,挑战包括:(1)电极在制作时黏合剂、绝缘材料会降低电极的电化学性能,需要使用酶、金属纳米材料、碳材料、聚合物等材料修饰改善电极性能。(2)丝网印刷电极在农药残留检测的应用仍处于实验室的研究阶段,与商业化应用还有差距,应进一步开发稳定、可靠、经济的电化学检测设备和一次性电极。因此,在农药残留快速检测方面,基于丝网印刷电极的电化学检测技术仍有很大的发展空间。

参考文献

- [1] 刘美玲. 我国蔬菜农药残留现状及预防对策[J]. 现代农业科技, 2023, 12: 113–116.
LIU ML. Current situation and prevention strategies of pesticide residues in vegetables in China [J]. Mod Agric Sci Technol, 2023, 12: 113–116.
- [2] 刘凤仙, 聂勇光. 2017—2018 年滨州市蔬菜农药残留现状分析[J]. 职业与健康, 2020, 36(24): 3360–3363.
LIU FX, NIE YG. Analysis of pesticide residues in vegetables in Binzhou City from 2017—2018 [J]. Occup Health, 2020, 36(24): 3360–3363.
- [3] 于洋, 刘淑梅, 韩善红, 等. 疫情防控期连云港市各县区蔬菜农药残留现状分析[J]. 现代农业科技, 2020, 16: 84–85.
YU Y, LIU SM, HAN SH, *et al.* Analysis of the current situation of vegetable pesticide residues in various counties and districts of Lianyungang city during the epidemic prevention and control period [J]. Mod Agric Sci Technol, 2020, 16: 84–85.
- [4] 刘艳春, 项飞兵, 邵复云. 果蔬产品农药残留现状及建议——以黄冈市 2022 年果蔬产品农残监测为例[J]. 质量与认证, 2023, 4: 72–74.
LIU YC, XIANG FB, SHAO FY. The current situation and suggestions on pesticide residues in fruit and vegetable products-taking the 2022 pesticides residues monitoring off fruit and vegetable products in Honggong city as an example [J]. Chin Qual Certif, 2023, 4: 72–74.
- [5] 金蕊. 便携式生物传感器的构筑及其在农药残留检测中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
JIN R. Construction of portable biosensor and its application in pesticide residue detection [D]. Changchun: Jilin University, 2022.
- [6] FERRARI AG, NEALE SJ, BANKS CE. Screen-printed electrodes: Transitioning the laboratory in-to-the field [J]. Talanta Open, 2021, 3: 100032.
- [7] MAGESH V, SUNDRAMOORTHY AK, GANAPATHY D. Rapid and direct detection of early-stage cancer biomarkers using screen printed electrode with portable electrochemical biosensor detector [J]. Oral Oncol, 2023, 1: 5.
- [8] 王惠, 潘无双, 钱玫, 等. 电化学传感器检测食品中有机磷农药残留的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(20): 315–322.
WANG H, PAN WS, QIAN W, *et al.* Research progress in the detection of organophosphorus pesticide residues in food by electrochemical sensors [J]. Food Ferment Ind, 2023, 49(20): 315–322.
- [9] ALMEIDA EMF, SOUZA DD. Current electroanalytical approaches in the carbamates and dithiocarbamates determination [J]. Food Chem, 2023, 417: 135900.
- [10] 刘少军. 气相色谱法测定土壤中六六六和滴滴涕[J]. 仪器仪表与分析监测, 2022, 4: 43–46.
LIU SJ. Determination of BHC and DDT in soil by gas chromatography [J]. Instrum Anal Monit, 2022, 4: 43–46.
- [11] 胡超, 潘家婧, 徐伊霖, 等. 新“浙八味”中有机氯农药和重金属残留风险评估[J]. 环境科学与技术, 2023, 46(S1): 203–209.
HU C, PAN JJ, XU YL, *et al.* Residual levels and health risks of organochlorine pesticides metals in the new night genuine medical materials in New Zhebawei [J]. Environ Sci Technol, 2023, 46(S1): 203–209.
- [12] 谭菊英, 蒋洁, 刘庄蔚, 等. 超高效液相色谱-串联质谱检测蔗糖中 47 种农药残留量的方法[J]. 药物分析杂志, 2024, 44(6): 979–989.
TAN JY, JIANG J, LIU ZW, *et al.* Determination of 47 pesticide residues in sucrose by UPLC-MS/MS [J]. Chin J Pharm Anal, 2024, 44(6): 979–989.
- [13] 卢燕平. 应用胶体金免疫层析法快速检测甜椒中 5 种农药残留[J]. 福建热作科技, 2024, 49(2): 6–8.
LU YP. Rapid detection five pesticide residues by colloidal gold immunoassay in sweet pepper [J]. Fujian Sci Technol Trop Crops, 2024, 49(2): 6–8.
- [14] ZHANG Y, LEI Y, LU H, *et al.* Electrochemical detection of bisphenols in food: A review [J]. Food Chem, 2021, 346: 128895.
- [15] SAHA C, BHUSHAN M, SINGH L. Pesticide sensing using electrochemical techniques: A comprehensive review [J]. J Iran Chem Soc, 2023, 20: 243–256.
- [16] HU X, DANG W, JIANG Y. Application of nanomaterial-modified electrochemical sensors in pesticide residue detection [J]. HSET, 2023, 55: 15–22.
- [17] CHANG HW, CHEN CL, CHEN YH, *et al.* Electrochemical organophosphorus pesticide detection using nanostructured gold-modified electrodes [J]. Sensors, 2022, 22(24): 9938.
- [18] RYOTA S, NAOYA F, HIROAKI M, *et al.* Layered metal-organic frameworks and metal-organic nanosheets as functional materials [J]. Coord Chem Rev, 2022, 472: 214787.
- [19] KHAIRY M, AYOUB HA, BANKS CE. Non-enzymatic electrochemical platform for parathion pesticide sensing based on nanometer-sized nickel oxide modified screen-printed electrodes [J]. Food Chem, 2018, 255: 104–111.
- [20] 赖亭润, 舒慧, 杨智超, 等. 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, 2021, 12(16): 6424–6430.
LAI TR, SHU H, YANG ZC, *et al.* Applications of electrochemical sensor in food detection [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(16): 6424–6430.
- [21] SONG X, LI F, YAN T, *et al.* Research progress in the sample pretreatment techniques and advanced quick detection methods of pesticide residues [J]. Process Saf Environ, 2022, 165: 610–622.

- [22] UMAPATHI R, GHOREISHIAN SM, SONWAL S, *et al.* Portable electrochemical sensing methodologies for on-site detection of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *Coord Chem Rev*, 2022, 453: 214305.
- [23] ZHAO G, WANG H, LIU G. Advances in biosensor-based instruments for pesticide residues rapid detection [J]. *Int J Electrochem Sci*, 2015, 10: 9790–9807.
- [24] 滕渊洁. 基于丝网印刷电极电化学生物传感器研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- TENG YJ. Research on electrochemical biosensors based on screen printed electrodes [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [25] HUANG P, WU W, LI Z, *et al.* Metal-organic framework-based nanoarchitectonics: A promising material platform for electrochemical detection of organophosphorus pesticides [J]. *Coord Chem Rev*, 2024, 501: 215534.
- [26] HONEYCHURCH KC, HART JP. Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutant [J]. *Trend Anal Chem*, 2013, 8(9): 11264–11277.
- [27] RENEDO OD, ALONSO-LOMILLO MA, MARTINEZ MA. Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications [J]. *Talanta*, 2007, 73: 202–219.
- [28] HU H, YANG L. Development of enzymatic electrochemical biosensors for organophosphorus pesticide detection [J]. *J Environ Sci Heal B*, 2021, 56(2): 168–180.
- [29] WANG X, DONG S, HOU T, *et al.* Exonuclease I-aided homogeneous electrochemical strategy for organophosphorus pesticide detection based on enzyme inhibition integrated with a DNA conformational switch [J]. *Analyst*, 2016, 141: 1830–1836.
- [30] CESARINO I, MORAESS FC, LANZA MRV, *et al.* Electrochemical detection of carbamate pesticides in fruit and vegetables with a biosensor based on acetylcholinesterase immobilised on a composite of polyaniline-carbon nanotubes [J]. *Food Chem*, 2012, 135(3): 873–879.
- [31] WALTER P, PEPLOWSKI A, GORSKI L, *et al.* Disposable, acetylcholinesterase-coated, screen-printed carbon electrodes for the determination of organophosphorus pesticides [J]. *Microel Int*, 2019, 36: 120–126.
- [32] VALBER AP, SHEETAL P, SHANKAR B, *et al.* Enhanced stability of enzyme organophosphate hydrolase interfaced on the carbon nanotubes [J]. *Colloid Surf B*, 2010, 77(1): 69–74.
- [33] MULYASURYAN A, DOFIR M. Enzyme biosensor for detection of organophosphate pesticide residues base on screen printed carbon electrode-bovine serum albumin [J]. *Engineering*, 2014, 6: 230–235.
- [34] MANIKANDAN R, YOON J, CHANG S. Emerging Trends in nanostructured materials-coated screen printed electrodes for the electrochemical detection of hazardous heavy metals in environmental matrices [J]. *Chemosphere*, 2023, 334: 140231.
- [35] RAJIV P, MANIKANDAN R, SANGEETHA S, *et al.* Fabrication of biogenic iron oxide and their efficiency to detect carbofuran in vegetable samples [J]. *Inorg Chem Commun*, 2022, 142: 109649.
- [36] LIANG W, RONG Y, FAN L, *et al.* Simultaneous electrochemical sensing of serotonin, dopamine and ascorbic acid by using a nanocomposite prepared from reduced graphene oxide, Fe_3O_4 and hydroxypropyl- β -cyclodextrin [J]. *Microchim Acta*, 2019, 186: 751.
- [37] WALLANS TP, SANTORS D, COMPTON RG. A simple method to detect the stimulant modafinil in authentic saliva using a carbon-nanotube screen-printed electrode with adsorptive stripping voltammetry [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2019, 285: 137–144.
- [38] ANTONELLA LMB, EDUARDO AK, MARIA LS, *et al.* Modification of electrodes with polymer nanocomposites: Application to the simultaneous determination of Zn(II), Cd(II), and Cu(II) in water samples [J]. *Anal Chim Acta*, 2023, 1273: 341499.
- [39] 张启航, 刘田菊, 潘梦. 石墨烯基纳米复合材料的合成及其在电化学传感器中的应用进展[J]. *现代化工*, 2023, 43(S1): 71–75.
- ZHANG QH, LIU TJ, PAN M. Synthesis of graphene-based nanocomposites and their application in electrochemical sensors [J]. *Mod Chem Ind*, 2023, 43(S1): 71–75.
- [40] WEN L, WANG J, LIU Z, *et al.* A portable acetylcholinesterase-based electrochemical sensor for field detection of organophosphorus [J]. *RSC Adv*, 2023, 13: 6389–6395.
- [41] 梁刚, 张全刚, 赵杰, 等. 基于丝网印刷碳纳米管电极的电化学传感检测有机磷农药[J]. *分析试验室*, 2020, 39(6): 636–639.
- LIANG G, ZHANG QG, ZHAO J, *et al.* Commercial screen-printed carbon-nanotube electrode-based electrochemical biosensor for the detection of organophosphorus pesticide [J]. *Anal Lab*, 2020, 39(6): 636–639.
- [42] 段久芳. 天然高分子材料[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2016.
- DUAN JF. Natural polymer materials [M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Publishing House, 2016.
- [43] THIRUMALRAJ B, RAJKUMAR C, CHEN S, *et al.* Determination of 4-nitrophenol in water by use of a screen-printed carbon electrode modified with chitosan-crafted ZnO nanoneedles [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2017, 499: 83–92.
- [44] PREZILIUS ACM, SANTOS D, SILVA GFS, *et al.* Development of an electroanalytical methodology associated with screen-printed electrodes for the determination of glyphosate in river waters [J]. *Ionics*, 2022, 28: 4035–4043.
- [45] RAMALINGAM M, PONNUSAMY VK, SANGILIMUTHU SN. Electrochemical determination of 4-nitrophenol in environmental water samples using porous graphitic carbon nitride-coated screen-printed electrode [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2020, 27: 17481–17491.
- [46] KANJANA K, KANNIKA K, JATUPORN D, *et al.* A new disposable electrochemical sensor for the individual and simultaneous determination of carbamate pesticides using a nanocomposite modified screen-printed electrode [J]. *Microchem J*, 2022, 177: 107318.
- [47] PERIYASAMY S, TAE YL. Disposable sensor electrode modified with strontium vanadate-graphene nanocomposites for rapid analysis of hazardous insecticide carbofuran in environmental media samples [J]. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(5): 110345.
- [48] JAKKRIT S, APICHART S, WONG STT, *et al.* An electrochemical AChE-based biosensor for organophosphate pesticides using a modified CuNWs/rGO nanocomposite on a screen-printed carbon electrode [J]. *Food Chem*, 2024, 434: 137431.
- [49] JAYENDRA KH, LAKSHMIG BVS, AWADHESH KV, *et al.* Development of aptasensor for chlorpyrifos detection using paper-based screen-printed electrode [J]. *Environ Res*, 2024, 240: 117478.
- [50] SIHUA P, SHUYAN Y, XI Z, *et al.* Analysis of imidacloprid residues in

- mango, cowpea and water samples based on portable molecular imprinting sensors [J]. PLoS One, 2021, 16(9): 0257042.
- [51] PEREZ-FERNANDEZ B, MERCADER JV, ABAD-FUENTES A, *et al.* Direct competitive immunosensor for imidacloprid pesticide detection on gold nanoparticle-modified electrodes [J]. Talanta, 2020, 209: 120465.
- [52] ANNAMALAI Y, NATRAJAN K, JUN-HEE N, *et al.* Lanthanum tin oxide-modified sensor electrode for the rapid detection of environmentally hazardous insecticide carbaryl in soil, water, and vegetable samples [J]. J Hazard Mater, 2022, 437: 129415.
- [53] WAHYUNI WT, PUTRA BR, RAHMAN HA, *et al.* Effect of aspect ratio of a gold-nanorod-modified screen-printed carbon electrode for carbaryl detection in three different samples of vegetables [J]. ACS Omega, 2024, 9(1): 1497–1515.
- [54] ZHANG C, ZHAO F, SHE Y, *et al.* A disposable molecularly imprinted sensor based on Graphene@AuNPs modified screen-printed electrode for highly selective and sensitive detection of cyhexatin in pear samples [J]. Sens Actuators B-Chem, 2019, 284: 13–22.
- [55] FU J, AN X, YAO Y, *et al.* Electrochemical aptasensor based on one step co-electrodeposition of aptamer and GO-CuNPs nanocomposite for organophosphorus pesticide detection [J]. Sens Actuators B Chem, 2019, 287: 503–509.
- [56] SHI Q, TENG Y, ZHANG Y, *et al.* Rapid detection of organophosphorus pesticide residue on Prussian blue modified dual-channel screen-printed electrodes combining with portable potentiostat [J]. Chin Chem Lett, 2018, 29: 1379–1382.
- [57] WALTER P, PEPLOWSKI A, GORSKI L, *et al.* Disposable, acetylcholinesterase-coated, screen-printed carbon electrodes for the determination of organophosphorus pesticides [J]. Microel Int, 2019, 36: 120–126.
- [58] SURRIBAS A, BARTHELMEBS L, NOGUER T. Monoclonal antibody-based immunosensor for the electrochemical detection of chlortoluron herbicide in groundwaters [J]. Biosensors, 2021, 11(12): 513.
- [59] 王龙, 葛武鹏, 张艳, 等. 电化学适配体传感器传感策略在食品检测领域的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(17): 196–206.
- WANG L, GE WP, ZHANG Y, *et al.* Research progress in electrochemical aptasensor sensing strategies in food detection fields [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(17): 196–206.
- [60] IBANEZ D, GONZALEZ-GARCIA MB, HERMANDEZ-SANTOS D, *et al.* Detection of dithiocarbamate, chloronicotiny and organophosphate pesticides by electrochemical activation of SERS features of screen-printed electrodes [J]. Spectrochim Acta Part A, 2021, 248: 119174.
- [61] TANG X, WU T, PAN F, *et al.* An applied potential powered screen-printed electrode for sensitive EC-SERS detection of acetamiprid [J]. Sens Actuators B Chem, 2024, 404: 135279.
- [62] WANG X, XU L, LIU Z, *et al.* Intelligent analysis of carbendazim in agricultural products based on a ZSHPC/MWCNT/SPE portable nanosensor combined with machine learning methods [J]. Anal Methods, 2023, 15: 562–571.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介



黄若涵, 硕士研究生, 主要研究方向为食品分析与检测。
E-mail: 2023056298@nwafu.edu.cn



张敏, 副教授, 主要研究方向为食品分析。
E-mail: mzhang@nwafu.edu.cn