DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250324005

引用格式:王意涵,魏书林,王平,等.智能水凝胶技术在农产品安全检测中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(13): 170-179.

WANG YH, WEI SL, WANG P, *et al.* Research progress on the application of smart hydrogel technology in agro-product safety detection [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(13): 170–179. (in Chinese with English abstract).

智能水凝胶技术在农产品安全检测中的 应用研究进展

王意涵 1,2#, 魏书林 2#, 王 平 3, 乔家运 4, 李海花 1*, 张 维 2*

(1. 天津农学院动物科学与动物医学学院, 天津 300392; 2. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100081; 3. 北大荒农垦集团有限公司宝泉岭分公司, 鹤岗 154211; 4. 天津师范大学生命科学学院, 天津 300387)

摘 要:农产品安全是构建食物供给体系的基础。智能水凝胶具有良好的刺激响应性、机械稳定性、生物兼 容性以及孔径可调等特点,在农产品安全分析领域具有广泛的应用前景。本文围绕智能水凝胶的分类、制备 方法及其响应机制在农产品安全中的应用进行综述。根据合成方法的不同分为物理和化学合成方法,按照刺 激反应的类型可以分为温度响应型、pH响应型、生物分子响应型、电场响应型和磁场响应型水凝胶等。重点 总结了智能水凝胶在农产品安全领域应用于污染物的吸附分离、食源性致病微生物检测、霉菌毒素检测、农 药与兽药残留检测、非法添加物检测及重金属检测的研究进展。最后,讨论了智能水凝胶的发展前景,旨在为 其在农产品安全领域的应用提供参考。

关键词:智能水凝胶;农产品安全;生物传感;检测

Research progress on the application of smart hydrogel technology in agro-product safety detection

WANG Yi-Han^{1,2#}, WEI Shu-Lin^{2#}, WANG Ping³, QIAO Jia-Yun⁴, LI Hai-Hua^{1*}, ZHANG Wei^{2*}

 College of Animal Science and Veterinary Medicine, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300392, China;
Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-Products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;
Beidahuang Group Baoquanling Branch Office, Hegang 154211, China;
College of Life Sciences, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

ABSTRACT: Agricultural product safety form the foundation of constructing food supply systems. Smart hydrogels exhibit promising application prospects in agricultural safety analysis due to their stimuli responsiveness, mechanical

收稿日期: 2025-03-24

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFF0607903)

#王意涵和魏书林为共同第一作者

第一作者: 王意涵(2000—), 女,硕士研究生,主要研究方向为动物性食品安全。E-mail: 2759949815@qq.com 魏书林(1978—), 女,硕士,助理研究员,主要研究方向为饲料质量安全分析与检测。E-mail: weishulin@caas.cn

^{*}通信作者: 李海花(1981—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为兽医微生物学与免疫学。E-mail: lihaihuaok@126.com 张维(1982—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为饲料质量安全分析与毒理学。E-mail: zhangwei03@caas.cn

stability, biocompatibility, and adjustable pore size. This review focused on the classification, preparation methods, responsive mechanisms and applications of smart hydrogels in agricultural product safety. Based on synthesis methods, they could be divided into physically cross-linked and chemically cross-linked hydrogels, while stimulus-responsive types included temperature-responsive, pH-responsive, biomolecule-responsive, electric field-responsive and magnetic field-responsive hydrogels. This study summarized their applications in contaminants adsorption/separation, foodborne pathogen detection, mycotoxin detection, pesticide/veterinary drug residue analysis, illegal additive identification, and heavy metal detection for agricultural product assurance. Development prospects of smart hydrogels are further discussed to provide references for their expanded utilization in agricultural product safety.

KEY WORDS: smart hydrogels; agro-product safety; biosensing; detection

0 引 言

农产品安全是构建多元化食物供给体系的重要基础。 影响农产品安全的污染物种类众多,如农药、兽药、微生 物、真菌毒素、重金属等。检测技术是保障农产品安全的 重要抓手,包括仪器确证方法(如气相色谱-质谱法、液相色 谱-质谱法等)以及快速检测方法(如酶联免疫吸附法、胶体 金法等)。仪器方法灵敏度高,但设备昂贵、技术门槛高;快 速检测方法检测速度快、应用简便,但灵敏度和特异性仍 有待不断提升。因此,研发基于新材料的高效、灵敏快速 检测技术对于保障农产品安全十分必要。

水凝胶是一种主要由水和高分子网络构成的材料, 具有良好的刺激响应性、机械稳定性、形状适应性和生物 兼容性, 以及高比表面积和孔径可调等特点, 有望在农产 品安全分析领域发挥重要作用[1]。智能水凝胶是水凝胶的 一种特殊形式,可以感知外界环境的细微物理、化学及生 物变化(如温度、pH、光、离子强度、氧化还原反应、糖、 酶等),通过体积溶胀和收缩、形状弯曲、颜色变化,或释 放目标物等响应外界刺激[2]。智能水凝胶常分为温度响应 型水凝胶、pH 响应型水凝胶、生物分子响应型水凝胶、电 场响应型水凝胶、磁场响应型水凝胶等^[3]。智能水凝胶具 有独特的生物兼容性和响应性,在环境、生物医药、食品 等领域具有巨大潜力,可用于传感器件、分离分析、药物 递送、细胞支架等研究。例如,温度响应型水凝胶可用于 响应体温变化触发药物释放, pH 响应型水凝胶可用于靶向 递送药物至肿瘤等特定微环境^[4], 三磷酸腺苷(adenosine triphosphate, ATP)响应水凝胶用于水体中副溶血性弧菌的 检测[5]。未来,智能水凝胶在农产品安全领域具有广阔的 应用前景,如用于致病微生物、非法添加物等安全风险的 分析, 重金属污染物的动态拦截与修复, 以及作物生长期 农药残留动态检测等。

本文对智能水凝胶的分类及制备方法进行了介绍, 重点阐述了不同类型智能水凝胶在吸附净化、传感检测、 原位和可视化检测等领域的研究进展,并对智能水凝胶在 农产品安全检测领域面临的挑战和发展方向进行了讨论, 旨在为其在农产品安全领域的应用提供参考

1 智能水凝胶

1.1 智能水凝胶的制备

智能水凝胶通常由天然或合成聚合物制成。常用的天 然聚合物主要包括明胶(gelatin, GEL)、壳聚糖(chitosan, CTS)、透明质酸(hyaluronic acid, HA)、纤维素(cellulose)、 DNA 等;合成聚合物主要包括聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)、聚丙烯酸 (polyacrylic acid, PAA)、聚丙烯酰胺(polyacrylamide, PAM) 等。基于水凝胶形成交联的方式,大致可分为物理交联和 化学交联型水凝胶^[6]。

1.1.1 物理交联制备水凝胶

物理交联是指聚合物之间通过氢键、离子相互作用、 疏水相互作用、主-客体相互作用和范德华力等形成水凝胶 的过程^[7]。物理交联通常采用冷冻-解冻循环、紫外线辐射 或自组装等方法制备,其交联网络是可逆的,可通过调节 温度、pH 或离子浓度等环境因素调控。PVA 是合成水凝 胶的常用材料,含有的大量羟基可与多种物质形成分子间 和分子内氢键。BI 等^[8]通过对 CTS-PVA 碱性溶液进行冷 冻-加热交替处理,制备了基于多重氢键相互作用的高强 度和高韧性 CTS-PVA 双重网络水凝胶。在第一层 PVA 网 络和第二层聚糖网络中呈现的动态氢键赋予了水凝胶优越 的压缩性能(60%-230 KPa)、拉伸性能(152 KPa-360%)、可 重复使用性(5次循环后保持90.77%)以及抗溶胀性能。水凝 胶中的疏水分子与疏水聚合物链连接, 在疏水位点引起 2 个或多个聚合物链产生分子间作用力而形成网络。FU 等^[9] 构建了一种由亲水性聚(PEG)甲基丙烯酸甲醚酯[poly(poly (ethylene glycol) methyl ether methacrylate, PPEGMMA]作 为中间嵌段和最高临界溶解温度(upper critical solution temperature, UCST) 型 热 敏 性 聚 (丙 烯 酰 胺 - 共 - 丙 烯 腈)[poly(acrylamide-co-acrylonitrile), P(AAm-co-AN)]作为外 嵌段组成的 ABA 线性三嵌段温敏型水凝胶, 其中疏水性

的 AN 单元被用于调节聚合物链的亲水-疏水平衡, 以获得 所需的 UCST 转变温度, 这类水凝胶在物质的持续释放以 及可注射生物医用支架材料的制造等方面具有潜在的应用 价值。主-客体相互作用利用主体物质具有的空腔结构包含 客体分子时形成的相互作用。环糊精(cyclodextrin, CD)具 有外亲水、内疏水的空腔结构和生物兼容性,是常用的主 体物质。LIU 等^[10]以羟丙基- α -CD 为主体物质, PEG 为客 体物质,将 PEG 高分子链穿过羟丙基-α-CD,并以其为交 联点串联形成具有较好抗拉强度和韧性的滑环水凝胶。与 化学键和氢键相比, 范德华力相对较弱, 随着相互作用分 子间的距离增加而迅速减小。为解决传统离子水凝胶传感 器存在的内部蠕变不足, XU 等^[11]开发了一种由 PVA 和丙 烯酰胺(acrylamide, AM)组成的具有低蠕变和高灵敏度柔 性水凝胶传感器, PVA、AM 和甘油交联形成的互穿双网络 结构中的范德华力最大限度地减少了外部应力下的水凝胶 蠕变, 使漂移比降低 50%, 漂移率降低 60%以上。物理合 成水凝胶制备过程相对温和,不引入有毒化学物质,具有 可逆性和较好的机械性能,但结构稳定性和力学性能仍存 在不足。目前,研究人员通过不断设计新结构或新方法, 以期能够改善水凝胶的力学性能和稳定性。

1.1.2 化学交联制备水凝胶

化学交联水凝胶利用聚合物单体上的活性官能团与 交联剂之间的活性基团通过共价键结合形成的交联聚合物 网络, 例如自由基聚合、点击化学反应、酶催化等^[7]。自 由基聚合是制备化学交联水凝胶最常用的方法, 包括光引 发聚合、辐射聚合以及化学引发剂聚合等。光引发聚合利用 紫外光促使光敏化合物产生自由基,引起单体聚合形成水 凝胶。GUI 等^[12]通过光引发剂 2-羟基-4'-(2-羟基乙氧基)-2-甲基丙酮 [2-hydroxyl-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropio phenone, 12959] 和 PEG 二丙烯酸酯 [poly(ethylene glycol)diacrylate, PEG-DA]单体对巨噬细胞的直接渗透并 通过随后的紫外照射实现细胞内的水凝胶化,将活巨噬细 胞转化为凝胶化巨噬细胞,构建智能细菌检测传感器。辐 射技术也是水凝胶合成的主要手段之一。伽马辐射、电子 束和微波是目前研究最广泛的水凝胶辐照方法。γ辐射和 电子束不需要任何引发剂或交联剂,可以借此制造高纯度 水凝胶产品,并且可以在制备过程中实现灭菌,有助于水 凝胶在医疗领域的应用^[13]。NIZAM-EL-DIN 等^[14]通过伽马 辐射诱导,构建了基于 PVA 和 AM 单体不同组合下的水凝 胶。化学引发剂聚合常以氧化-还原体系为引发剂,在氧化-还原系统中生成原始自由基,从而引发单体聚合形成水凝 胶^[7]。YUAN 等^[15]以维生素 C (vitamin C, VC)和过硫酸铵 (ammonium persulfate, APS)作为氧化还原引发剂产生自由 基,纳米二氧化硅(nano-silicon dioxide, NSD)作为自由基 稳定剂加速凝胶化,制备出高性能酪蛋白-聚丙烯酰胺水 凝胶,具有高拉伸性、高强度和高可逆黏附性。点击化学

是以碳-杂原子-碳键合成为基础完成的化学合成手段,具 有反应高选择性、模块化、条件温和、副产物少等特点^[16], 为制备细胞培养、生物 3D 打印和药物释放水凝胶提供了 化学工具库^[17]。BAKER 等^[18]基于点击反应设计了肟交联 HA 水凝胶,通过调控凝胶化速率与力学特性实现三维乳 腺癌球体培养,相较于基质胶或传统二维培养,该 HA-肟 乳腺癌模型能维持与肿瘤异种移植物最为接近的基因表达 特征。

1.2 智能水凝胶的响应机制

1.2.1 温度响应型智能水凝胶

温度响应型智能水凝胶是一种能够通过温度刺激引 发可逆性体积相变或溶胶-凝胶转变的三维网络高分子材 料,其智能响应特性源于聚合物链中特定的热敏性官能团 或分子间作用力的温度依赖性调控[19]。根据相变温度阈值 的不同. 温度响应型水凝胶主要分为具有 UCST 和最低临 界溶解温度(lower critical solution temperature, LCST)两大 类别。UCST 型水凝胶在低于临界温度时因氢键或离子相互 作用增强而形成交联网络, 而在高温时解离呈现溶胶态, 其 相变机制主要依赖于温度升高导致的熵驱动解离过程^[20]。 LCST 型水凝胶在低温时通过亲水基团与水分子形成氢键 而溶解,当温度超过临界值后,疏水基团主导分子内缔合 引发脱水收缩[21]。两类材料均具有高度可调的响应温度(通 过共聚单体比例或交联密度调控)、快速响应动力学(纳米 级孔径结构设计)和生物相容性(天然/合成高分子复合)等 特征^[22]。UCST 水凝胶在低温药物控释(如 5-氟尿嘧啶在 37 ℃肿瘤微环境中的靶向释放)和低温保护剂领域具有良 好的应用潜力, LCST 水凝胶则广泛应用于智能伤口敷料 (体温触发的抗菌剂释放)、细胞培养支架(温度诱导的细胞 片层剥离)和光学传感器(温敏光子晶体显色)等生物医学 工程领域[23]。

1.2.2 pH 响应型智能水凝胶

pH 响应型水凝胶能通过溶胀和收缩的形变行为,灵 敏地响应环境 pH 变化。当周围介质发生 pH 变化时,水凝 胶聚合物骨架中的功能侧基发生电离,引发水凝胶电荷密 度的重新分布^[24],由此产生的带同性电荷(正或负)相邻聚 合物链之间的静电排斥作用,促使水凝胶整个聚合物网络 吸水膨胀并改变形状^[25]。pH 响应型水凝胶可根据水凝胶 网络中侧基的化学性质不同分为阴离子型水凝胶和阳离子 型水凝胶。阴离子水凝胶的溶胀/收缩行为取决于其阴离子 侧基的解离特性。只有当周围水溶液的 pH 超过水凝胶的 酸解离常数(pKa)时,这些阴离子基团才会解离并释放质 子,使原本电中性的水凝胶带负电荷。此时,由静电排斥 引发的渗透压会触发带电水凝胶的溶胀。相反,含阳离子 基团(如胺基)的阳离子水凝胶具有相反的响应特性,即在 较低 pH 环境(<pKa)下发生质子化作用并产生溶胀^[25]。PAA 功能性侧基为羧酸基团,基于其 pH 响应特性引发的显著 尺寸变化, PAAc 水凝胶已广泛应用于生物驱动器领域^[26]。 其他 pH 响应型水凝胶如聚丙烯酰胺[poly(acrylamide), PAAm]基、聚甲基丙烯酸[poly(methacrylic acid), PMAA] 基和 PVA 基水凝胶也常用于生物驱动器等智能水凝胶的 开发应用。pH 响应型水凝胶具有易操作性和对外界 pH 变化的高特异性响应优势,已广泛应用于生物传感器和 药物递送载体。但是如何提高其驱动开关状态的可控性 仍是实际应用中亟待解决的关键问题。

1.2.3 电响应型智能水凝胶

电响应水凝胶可在外加电场作用下通过溶胀/收缩改 变其几何形状和尺寸[27]。电响应智能水凝胶的响应行为常 发生在电解质水溶液中,即在电场刺激下,水凝胶-电解质 溶液体系中的可移动离子发生定向迁移,从而引发水凝胶 收缩。此外,离子迁移会导致电荷分布不对称,并沿电场 方向形成离子浓度梯度,由此产生的渗透压差将驱动水分 子的电渗流运动。水凝胶在渗透压升高时溶胀,降低时消 溶胀^[27]。电刺激响应智能水凝胶电场信号的幅值、频率和 方向具有可精准调控性,常见的电响应水凝胶材料包括 CTS、PAA、丙烯酸 4-羟基丁酯(4-hydroxybutyl acrylate, 4-HBA) 以及聚 (2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)[poly (2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid), PAMPS]等^[27]。 CTS 是由甲壳类动物外壳中富含的甲壳素制备的天然高分 子聚合物。结合 3D 打印技术,研究人员通过逐层堆叠法成 功制备了 CTS 基电响应水凝胶驱动器,因其增大的表面积 -体积比加速了离子迁移,在 10 V 电场刺激下展现出更快 的弯曲速率和更大的弯曲幅度,溶胀率可达 70%^[28]。

1.2.4 磁响应型智能水凝胶

磁响应水凝胶通常通过向水凝胶中掺入磁性响应物 质来实现, 通过整合磁性材料, 原本无磁响应的水凝胶可 被赋予对外界磁刺激的敏感性, 展现出磁致形变与运动特 性,可实现磁场调控下的可调谐、无线化响应驱动,在人 工肌肉、药物递送和细胞操纵等需要精密操控的领域展现 出应用潜力[25]。目前已有多种磁性材料被引入磁响应水凝 胶驱动器领域,如 Fe₃O₄纳米颗粒(Fe₃O₄ nanoparticles, Fe₃O₄ NPs)、Co 纳米颗粒(cobalt nanoparticles, CoNPs)、 NdFeB 微颗粒和 Fe 微球等。然而, 磁性添加剂的生物兼容 性和降解性问题仍是当前面临的主要挑战。Fe₃O₄纳米颗 粒因其超顺磁性特性、生物兼容性和无细胞毒性等优势, 在生物医学领域应用尤为广泛。例如,在开发肌肉替代材 料时,将 Fe₃O₄ 微颗粒通过浓度梯度方式整合进入具有优 异弹性的 PVA 水凝胶。当受磁场激活时,磁性颗粒的梯度 分布导致驱动器不同部位的偏转程度差异,从而模拟人类 多关节手指的运动模式^[29]。

1.2.5 生物分子响应型智能水凝胶

具有对糖、蛋白质等生物分子刺激响应的水凝胶作为 一种新型智能材料,因其优异的生物学特性而广受关注。 针对 ATP 酶、末端脱氧核苷酸转移酶等的刺激响应水凝胶 已被用于细胞成像^[30]、葡萄糖的可视化检测^[31]等。具有 ATP 酶刺激响应的水凝胶体系中存在 ATP 时,会导致凝胶 -溶胶状态转变,而 ATP 酶会导致 ATP 分解,从而产生溶胶 -凝胶状态转变。基于 ATP 酶的刺激响应性,这类水凝胶可 用于细胞质生物氧化过程的成像^[30]。微生物本身也可以作 为生物分子刺激水凝胶发生响应。研发兼具杀菌肽活性与 刺激响应能力的水凝胶体系已成为热点。当存在致病微 生物(如致病性金黄色葡萄球菌)时可刺激水凝胶结构变 化释放抗菌肽,在抗菌的同时促进伤口愈合^[32]。农产品安 全检测很多是针对其中的生物分子进行检测,因此生物 分子响应型智能水凝胶在农产品安全分析领域具有广泛的 应用前景。

2 智能水凝胶在农产品安全中的应用

农产品安全问题存在于从农田到餐桌的全链条。开发 适用于各环节不同场景的农产品安全检测技术是保障农产 品安全的重要抓手。得益于优异的刺激响应性、生物兼容 性、三维多孔结构、形状适应性、机械稳定性以及低成本 等优势,基于刺激响应性智能水凝胶的分析传感及保鲜指 示技术已逐步应用于农产品安全分析领域,主要针对食源 性致病微生物、霉菌毒素、农药/兽药残留、非法添加物及 重金属等目标物进行检测,同时还可应用于污染物的吸附 与分离等,覆盖农产品生产全链条的主要环节。

2.1 污染物的吸附分离

水凝胶具有很强的亲水性却不溶于水,因而在固液 分离领域具有广泛的应用潜力。刘娜等[33]通过构建金属有 机框架材料(metal-organic framework, MOF)掺杂的复合水凝 胶(polyacrylamide-sodium alginate/metal-organic framework, PAAM-SA/MOF)以实现对养殖水体中孔雀石绿(malachite green, MG)的高效吸附与富集,吸附率最高可达 97%。海藻 酸钠水凝胶作为天然高分子多糖基水凝胶,富含羟基、羧 基等官能团,易被其他基团修饰。HUA 等^[34]通过采用离子 交联法将磁性羟基磷灰石纳米颗粒(magnetic hydroxyapatite nanoparticles, MHNPs)包埋于海藻酸钠凝胶中, 成功制备出 具有矮牵牛花粉结构的磁性水凝胶珠,对MG和Pb2+的吸附 容量分别达到 208.06 mg/g 和 475.50 mg/g, 且在环境水样与 果汁等实际应用场景中均展现出对 MG 和 Pb2+的有效吸附 去除。通过与不同识别元件、纳米材料等的结合,可进一 步增强水凝胶特异性识别、吸附靶标物质的能力,实现在 农产品安全中污染物的高效特异吸附。WANG 等^[35]以核黄 素适配体和核黄素结合蛋白(riboflavin-binding protein, RBP) 修饰聚(N-异丙基丙烯酰胺)(poly-N-isopropylacrylamide, PNIPAAm),利用核黄素与核黄素适配体或核黄素结合蛋白 的亲和相互作用,选择性分离啤酒中的核黄素。得益于该 智能聚合物的温度敏感特性,所形成的复合物可便捷地从

水相中分离,有效选择性去除标准溶液及啤酒中的核黄素, 延长产品保质期和提升产品品质。果汁等饮料中常因原料 中霉菌毒素的污染而导致产品中霉菌毒素含量超标。 RANGARAJ等^[36]通过构建鼠李糖乳杆菌(*Lactobacillus rhamnosus*)封装的动态交联角蛋白/CTS(keratin-chitosan, KC)水凝胶体系用于苹果汁中展青霉素(patulin, PAT)的 脱除,KC水凝胶的三维网络结构可实现益生菌 99.9%的 固定化效率。在含 25 mg/L PAT 的模拟果汁体系中,使用 15 mg/mL 的 KC 及 KC-LR 水凝胶于 25 ℃处理 6 h, PAT 脱除率分别达 85.2%和 97.68%;在真实苹果汁体系中,二 者脱除效率分别为 76.3%和 83.6%。包封益生菌的 KC-LR 水凝胶未对果汁品质产生负面影响,且可重复使用,有望 成为解决果汁工业中 PAT 污染的解决方案。

2.2 食源性致病微生物检测

农产品从田间到餐桌的各个环节都极易受到微生物 的污染,大肠杆菌、沙门氏菌、金黄色葡萄球菌等已成为 影响农产品安全的主要微生物风险^[37]。细菌主要通过静电 相互作用、疏水键和氢键与水凝胶发生作用,但这些相互 作用不具有靶向性或特异性。因此,常在水凝胶基质中添 加酶、抗体、适配体和多糖等物质,以增强其选择性和灵 敏度。主动型传感器水凝胶凭借其固有特性能够感知周围 细菌的存在。如细菌生长导致的 pH 变化、温度波动以及 代谢酶和蛋白质分泌等外部刺激,会通过改变水凝胶的孔 径大小、交联度和离子组成等微观特性,引发宏观结构的 显著变化(如水凝胶溶胀或形变)。功能化水凝胶则是通过 在水凝胶表面/网络中修饰具有细菌传感功能的元件来实 现细菌检测。界面型传感水凝胶则是将水凝胶与独立的光 学、机械或电学外置传感器界面结合,构建稳健的细菌传 感平台^[38]。

水凝胶具有的优异生物兼容性利于改性和修饰,为 生物活性物质提供了良好的存储平台,推动了基于适配 体、抗体等功能化水凝胶的传感器的开发应用。张彤等^[39] 基于醛基化磁珠(aldehyde magnetic beads, AMBs)、滚环扩 增技术(rolling circle amplification, RCA)和 DNA 水凝胶构 建了可视化适配体生物传感器,可实现1h内食品中最低 浓度为 4×10³ CFU/mL 的大肠杆菌 O157:H7 (Escherichia coli O157: H7, E.coli O157: H7)的可视化检测。YU 等^[5]开 发了一种基于离心管组装的目视荧光(visual fluorescence, FL)与微流控芯片联用的双模式智能水凝胶适配体传感器, 用于对养殖水体中副溶血弧菌(Vibrio parahaemolyticus)的 现场快速检测。离心管盖修饰副溶血弧菌适配体实现目标 菌富集, 管内水凝胶负载 ATP 适配体与金纳米簇(AuNCs) 作为信号标签。当水中痕量副溶血弧菌被管盖特异性捕获后, 通过酶解反应释放 ATP, 后者与水凝胶中的 ATP 适配体结 合形成复合物,同时释放 AuNCs 至液相进行双模式检测 -ATP 适配体复合物经微流控芯片定量, AuNCs 通过荧光信

号分析。荧光模式可在 45 min 内检出 100 CFU/mL 的副溶 血弧菌, 微流控芯片检测灵敏度可达 10 CFU/mL。水凝胶 还可与拉曼光谱结合实现微生物的快速检测。YE 等^[40]开 发了一种基于表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)的高灵敏度、高选择性大肠杆菌适配体 传感器。利用大肠杆菌适配体功能化银纳米粒子(silver nanoparticles, AgNPs)修饰的 CTS 水凝胶作为 SERS 三维基 底,用于目标菌的特异性富集;以负载拉曼信号分子 4-巯 基苯甲酸(4-mercaptobenzoic acid, 4-MBA)的大肠杆菌适配 体修饰金纳米星(gold nanostars, AuNSs), 实现菌体的灵敏 定量。通过 AuNSs 尖端结构、相邻纳米星间隙及金-银纳 米粒子间空隙形成的多重热点区域,产生显著的电磁场增 强效应, 在无杂菌干扰条件下检出限可达 3.46 CFU/mL, 动 态线性范围 3.2×101 至 3.2×107 CFU/mL, 可用于市售牛奶和 果汁中大肠杆菌的定量检测。基于特异性标识物修饰的水 凝胶可极大提升与细菌间的靶向识别,结合新型水凝胶的 研发并对其进行不同的功能化修饰,将提升微生物传感检 测能力。

pH 响应型水凝胶已被整合至多功能水凝胶体系中, 并与微流控平台、电化学传感器及荧光系统结合应用。 SHAIBANI 等^[41]选用静电纺丝法制备的 pH 敏感型 PVA/ PAA [poly(vinyl alcohol)/PAA, PVA/PAA]水凝胶纳米纤维 作为敏感层,开发了一种基于便携式纳米纤维光寻址电位 传感器(nanofiber-light addressable potentiometric sensor, NF-LAPS)的橙汁中大肠杆菌检测方法。该 NF-LAPS 系统 可在 1 h 内成功检测大肠杆菌,检出限为 10² CFU/mL。水 凝胶的高含水量和优异生物兼容性为细菌增殖提供了适宜 环境,推动了 pH 响应型水凝胶在细菌富集、原位定量/定 性检测中的应用。

水凝胶良好的黏性和柔韧性使其在柔性传感器中具 有很大的应用前景,也成为细菌传感检测的发展趋势。LIN 等^[42]提出了一种复杂食品样本中无需前处理的快速、精 准、无抑制核酸分析"水凝胶实验室"范式。交联 PEG 水凝 胶通过纳米多孔结构赋予体系吸附-释放-分离-限域-自清洁 5 重功能,凝胶内部进行微滴数字环介导等温扩增(loopmediated isothermal amplification, LAMP)时,其纳米结构可 动态调控试剂存储与按需释放,同时限域纳米环境有效促 进酶促扩增反应。在生鲜果蔬样本中,该方法可在 20 min 内完成大肠杆菌和伤寒沙门氏菌单细胞级精确定量(检出限 1 CFU/mL)。基于柔性细菌纤维素水凝胶构建的弹性拭子 也被开发用于叶面的大肠杆菌 SERS 原位检测和鉴别^[43]。

核酸检测在生物危害风险的现场检测中发挥了重要 作用,对植物、食品和环境样品上的核酸直接原位成像有 助于病原风险的预警检测。YANG 等^[44]受细胞基质启发, 利用 PEG 作为原材料构建了仿生 3D 纳米限域水凝胶,通 过黏附在生物样本表面对表面核酸进行纳米限域束缚,为 水凝胶原位限域界面扩增(*in situ* space-confined interfacial amplification, iSCIA)提供了固定空间,并结合人工智能深度学习模型对输出的荧光结果进行高分辨自动读取,实现不同生物样本界面上多类别目标分析物原位成像分析,检出限低至1拷贝/10 cm²。进一步将开发的水凝胶系统用于植物病原体的现场检测。PEG水凝胶与植物叶片表面紧密共形接触,在水凝胶中预埋 SYBR GREEN 染料实现对叶片上链格孢菌(*Alternaria alternata*)感染情况的高分辨率原位成像。同时,该水凝胶成像系统还被应用于检测鲜切生菜和梨表面大肠杆菌的分布与生长情况,实现食品安全原位成像分析。

2.3 霉菌毒素检测

霉菌毒素污染是食品、农作物及其制品最主要的安全 风险之一。赭曲霉毒素 A (ochratoxin A, OTA)作为典型霉 菌毒素,在葡萄酒、坚果、啤酒、咖啡、谷物及小麦等农 产品中广泛存在^[45],主要来源于曲霉属(Aspergillus)和青 霉属(Penicillium)真菌。为提高 OTA 检测的灵敏度, HAO 等^[45]基于适配体识别技术,结合 RCA 产物自组装的 DNA 水凝胶信号放大系统, 实现金纳米粒子(gold nanoparticles, AuNPs)在 DNA 水凝胶内的直接组装,构建了用于 OTA 灵 敏视觉检测的适配体传感器,方法检出限达 0.005 ng/mL, 且在啤酒样品中具有优异的检测回收率(92.8%~103.5%)。 FAN 等^[46]构建了基于靶标响应型血红素封装与铜纳米簇 (copper nanoclusters, CuNCs)功能化 DNA 水凝胶的双模式 荧光-比色传感策略用于 OTA 的分析。通过在 DNA 交联的 三维亲水网络结构中修饰荧光 CuNCs, OTA 与适配体连接 链(Apt-linker)的特异性结合可调控水凝胶解体,引发 CuNCs 荧光淬灭并释放包封的血红素。同时, OTA 诱导 Apt-linker 构象转变形成 G-四链体结构, 促使释放的血红 素通过自组装形成具有过氧化物酶活性的 G-四链体/血红 素 DNAzyme, 进一步催化过氧化氢(H2O2)引发的 CuNCs 荧光淬灭实现信号放大,同时催化 H2O2 介导的 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(tetramethylbenzidine, TMB)显色反应产生比 色信号。该 DNA-CuNCs 水凝胶体系在荧光模式下检出限 达 3.49 pg/mL, 比色模式为 0.25 ng/mL, 在大豆、啤酒和咖 啡样品中 OTA 的检测回收率为 95.6%~113.2%。HAO 等[47] 基于 RCA 产物自组装策略, 通过将适配体-互补序列-靶标 分子的竞争性结合模式整合至 DNA 水凝胶体系, 成功构 建用于啤酒中 OTA 检测的高灵敏荧光 DNA 水凝胶适配体 传感器。该传感器线性检测范围为 0.05~100 ng/mL, 检出 限达 0.01 ng/mL。

黄曲霉毒素主要由黄曲霉(Aspergillus flavus)、寄生曲 霉(A. parasiticus)等曲霉属真菌产生,全球范围内广泛分 布于农作物种植、收获、储运及加工环节,并在农产品、 食品及动物饲料中普遍检出^[48]。针对黄曲霉毒素 B₁ (aflatoxin B₁, AFB₁)的现场检测需求, ZHENG 等^[49]以 DNA 水凝胶为生物传感器基底、AFB1适配体为识别元件, 通过 酶联信号放大策略构建了 AFB1 响应型适配体交联水凝胶 传感器。样品中的 AFB1 与适配体发生竞争性结合, 引发水 凝胶分解并释放包埋的辣根过氧化物酶(horseradish peroxidase, HRP), 引入核酸外切酶 I 促使 AFB1 从适配体上 解离,进而引发水凝胶二次分解释放更多 HRP,最终催化 TMB 与 H₂O₂ 的显色反应。方法检出限 4.93 nmol/L, 线性范 围 0~500 nM, 可用于花生油中 AFB1 的检测。CHEN 等^[50] 将适配体整合至交联剂结构, 赋予水凝胶对 AFB1 的特异 性识别能力,同时将杂交链式反应(hybridization chain reaction, HCR)引入光子晶体(photonic crystals, PhCs)水凝 胶体系,成功实现通过 HCR 诱导 PhCs 光学信号定向转变, 并构建用于 AFB1 可视化定量检测的光子晶体-DNA 水凝 胶传感器。还有研究将 AFB₁ 响应性水凝胶与预载铂纳米 粒子(platinum nanoparticles, PtNPs)的距离读数式体积条形 芯片(volume barcode microfluidic chip, V-chip)联用, 应用 于啤酒中 AFB1 检测^[51]。

基于水凝胶的传感方法也同样被用于伏马毒素 (fumonisin, FBs)、玉米赤霉烯酮(zearalenone, ZEN)、T-2 毒 素(trichothecenes, TS)等霉菌毒素的分析检测。FBs 主要由 轮枝镰刀菌 (Fusarium verticilliodes) 和增殖镰刀菌 (Fusarium proliferatum)产生,其中伏马毒素 B1(fumonisin B₁, FB₁)毒性最强且占比最高(约占总量的 70%), 广泛存在 于小麦、玉米、高粱及水稻等粮食作物中^[52]。SUN 等^[53] 利用卟啉基 MOF (porphyrin-based MOF)具有的类过氧化 物酶活性,以及基于 HCR 构建的聚丙烯酰胺-DNA 水凝胶 对 FB1 分子的刺激响应性,构建了刺激响应比色传感器用 于玉米和小麦样品中 FB1 的测定, 方法的线性检测范围为 0.05~100 ng/mL, 检出限低至 0.024 ng/mL。ZEN 是由各种 镰刀菌属(Fusarium)产生的有毒次生代谢物,污染多种农 作物,如玉米、谷物、大豆和饲料。LIU 等^[54]基于 ZEN 适 配体与丙烯酰胺/聚二烯丙基二甲基氯化铵(poly dimethyl diallyl ammonium chloride, PDDA)静电作用形成的阳离子 共轭骨架,成功构建双模式 ZEN 响应性水凝胶体系。当 ZEN存在时,适配体-ZEN特异性结合引发水凝胶解离,使 包封的 AuNPs 释放至上清液, 通过肉眼可观测的显色变化 实现定性检测。利用水凝胶释放的 AuNPs 高效催化 TMB-H₂O₂显色反应, 实现低剂量可视化定量分析, 检出 限达 0.98 ng/mL, 在玉米与啤酒样品中的加标回收率分别 为 98.8%~101.3%与 99.8%~101.5%。TS 作为镰刀菌属产生 的 A 型单端孢霉烯族中毒性最强的真菌毒素, 广泛存在于 谷物类作物(小麦、燕麦、玉米、大麦及水稻)及其制品中[55]。 CHEN 等^[55]通过 PVA 基质中原位钙离子介导的 AgNPs 组 装策略, 成功构建水凝胶 SERS 芯片, 并开发出基于便携 式拉曼光谱仪、无需复杂样品前处理的 TS 检测传感器, 能 够实现 5 min 内对小麦、燕麦和大米中 T-2 毒素的快速检

测, 检出限达到 0.41 µg/kg。

基于智能水凝胶的传感器在农产品中霉菌毒素检测 方面展现出广泛的应用前景,通过识别元件创制、材料创 新、传感机制优化、多功能集成等手段,可实现高灵敏度、 高特异性或可视化分析,为不同应用场景下,农产品中霉 菌毒素的现场快速检测提供了技术手段。

2.4 农药与兽药残留检测

以有机磷为代表的农药作为农作物害虫、杂草及病害 防治的重要制剂,在保障农业稳产增产方面发挥着关键作 用。农业环境和农产品中有机磷等农药残留会引发环境与健 康风险,开发高效便携的农药现场检测方法具有重要意义。

基于水凝胶的刺激响应特性和高效负载能力, YAN 等^[56]通过将金纳米团簇@类沸石咪唑酯框架 (AuNCs@ZIF)复合材料封装于双网络水凝胶中,融合 AuNCs的聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE) 效应、ZIF 的刺激响应特性与水凝胶多孔网络结构,开发 出适用于农药残留分析的聚集诱导发光活性水凝胶圆片传 感器,在将水凝胶荧光图像转化为数字信号后,可实现毒 死蜱(chlorpyrifos, CPF)农药的精准定量(检出限 0.2 ng/mL), 并可用于大白菜中 CPF 动态降解检测。LI 等[57]通过将橙 色荧光碳点/羟基氧化钴复合材料(CD/CoOOH)复合物封装 于琼脂糖水凝胶中实现有机磷农药精准定量检测。乙酰胆 碱酯酶(acetylcholinesterase, AChE)催化底物水解生成硫代 胆碱, 诱导 CoOOH 分解触发荧光增强, 而有机磷农药通 过特异性抑制 AChE 活性, 减少硫代胆碱生成, 导致荧光 信号减弱。借助便携式光学设备将水凝胶荧光颜色转化为 数字信号,成功实现对模型农药对氧磷(parathion, PTN)的现 场定量检测,检出限达到10 ng/mL,在梨汁、橙汁、苹果汁和 大白菜等样品中具有良好的检测回收率(92.3%~107.8%)。该 课题组同时也构建了基于金纳米团簇/MnO2复合材料的水凝 胶。通过将金纳米团簇/MnO2复合材料固载于水凝胶基质, 催化邻苯二胺氧化反应产生具有内置校正功能的比率荧光 信号,结合乙酰胆碱酯酶催化反应与农药抑制效应,在荧 光颜色变化转化为数字信号后,可灵敏检测对氧磷残留 (检出限 5.0 ng/mL)。研究人员还将该比率荧光水凝胶用于 大白菜中 PTN 残留量动态变化的实时检测^[58]。

为提高样品中目标物的检测效率,水凝胶微针正得 到逐渐应用。YI等^[59]开发了一种集成银纳米颗粒与透明质 酸钠/PVA (HA/PVA)水凝胶微针贴片的 SERS 传感器,通过 微针阵列穿刺作用获取样品内部残留,借助贴片基底黏附效 应捕获表面残留,在有效地放大农药残留拉曼信号的同时, 有效、快速地收集残留物,突破传统技术无法同步检测表面 与内部残留的局限。该传感器在茶叶基质的检测结果表明, 福美双 (tetramethylthiuram disulfide, Thiram)和噻菌灵 (thiabendazole, TBZ)农药残留检出限分别为 10⁻⁷ mol/L 和 10⁻⁸ mol/L,检测结果不受茶叶提取物的影响。检测过程具 有微创性,对农产品无损伤,这种基于微针贴片的 SERS 传感器也可以扩展到其他动植物的安全健康检测。同时, 也可以用于对作物生长过程中农药浓度的实时检测。

抗生素类药物和抗真菌药等兽药在降低畜禽的发病 率与死亡率、促进动物生长、改善动物产品品质和提高饲 料利用率方面起到了重要的作用。但动物养殖中因科学用 药知识的缺乏,或受经济利益的驱使,不合理用药与非法 用药的现象仍很严重,造成畜禽体内抗生素等兽药残留超 标,并最终经食物链危害人类健康。因此,开发快速且准 确的兽药残留检测方法对于保障动物源性食品安全至关重 要。WANG等^[60]构建了一种 DNA 水凝胶 SERS 传感器,用 于动物源性食品中链霉素(streptomycin, SM)残留的超敏检 测。方法利用含 DNAzyme (Pb-DNAzyme)的 DNA 水凝胶 触发拉曼报告分子 4-巯基苯甲腈(4-mercaptobenzonitrile, 4-MBN)的释放及信号放大,并通过金纳米棒阵列进行检 测,检出限为 4.85×10⁻³ nmol/L。牛奶和蜂蜜样品中 SM 的 检测回收率范围为 98.2%~117.3%,也可用于鸡肉和奶粉 中 SM 的快速检测。

卡那霉素(kanamycin, KANA)是常用抗生素之一,也 是动物源性食品及自然环境中常见的污染物。通过整合适 配体的竞争结合模式, CHEN 等^[61]利用连接-滚环扩增生成 的 DNA 水凝胶捕获未功能化的等离子体核壳纳米粒子。 通过测量 DNA 水凝胶中捕获的等离子体核壳纳米粒子的 SERS 信号,实现牛奶和蜂蜜中 KANA 的检测。DNA 水凝 胶中同步缠绕的磁珠赋予其磁响应性,从而简化 SERS 信 号测量过程,检出限低至 2.3 fmol/L。

基于水凝胶的三维多孔结构和纳米材料的刺激响应 特性,将农兽药浓度转化为物理响应信号(如比色、荧光、 溶胶-凝胶状态变化),实现农兽药即时定量检测,将是未 来研究方向之一。

2.5 非法添加物检测

克伦特罗(clenbuterol, CL)、莱克多巴胺(ractopamine, RAC)等都属于 β-肾上腺素受体激动剂,具有减少脂肪沉 积并增加肌肉转化率功能。中国、欧盟均明令禁止 CL、 RAC 等 β-肾上腺素受体激动剂在动物养殖中使用^[62]。构 建"瘦肉精"类化合物超灵敏检测对保障畜产品安全和消费 者健康具有重要意义。BIAN 等^[63]构建了基于金@钯纳米 颗粒(Au@Pd)和 DNA 水凝胶的负载纳米酶生物活性水凝 胶,用于 RAC 的超灵敏光学检测。RAC 适配体作为交联 剂,Au@Pd 纳米颗粒被均匀嵌入 DNA 水凝胶中。当 RAC 与适配体结合时,水凝胶结构坍塌,释放出嵌入的 Au@Pd 纳米颗粒,并催化 H₂O₂与 TMB 显色反应,方法具有低检 出限(7.39 ng/L)和宽检测范围(0.01~1000 μg/L),在猪肉和 进口牛肉样品中,其检测回收率分别为 94.3%~118.3%和 94.3%~113.6%。

三聚氰胺(melamine, MEL)由于其高氮含量, 在宠物

食品及婴幼儿奶粉中被非法添加以提高表观蛋白质含量, 曾导致 2007 年美国宠物食品污染事件及 2008 年中国婴幼 儿奶粉掺假事件^[64]。为实现 MEL 便携式灵敏检测, WANG 等^[65]通过将刺激响应型 DNA 水凝胶与微流控芯片结合, 开发了一种适用于牛奶和婴儿奶粉中 MEL 的即时检测方 法。当存在 MEL 时,其与适配体竞争性结合,导致基于 MEL 适配体作为交联剂构建的 DNA 水凝胶解体并释放包 覆的 AuNPs, 从而实现 MEL 的目视检测与定量测量。

亚硝酸盐(nitrite, NIT)作为一种常见的食品添加剂, 被广泛用于各种加工肉制品,如香肠、腊肠和火腿,以防 止食物变质和脂质氧化。考虑到 NIT 的潜在危害,开发快 速可靠的定量分析食品中 NIT 的技术对保障公众健康至关 重要。CHEN 等^[66]以羧甲基 CTS、聚多巴胺、海藻酸钠、 聚乙烯亚胺和 CuFe2O4为基材,在室温下合成了一种新型 的可注射多孔磁性水凝胶。正电性的聚乙烯亚胺通过静电 吸引增强了对亚硝酸根(NO2⁻)的吸附。采用多孔磁性水凝 胶修饰的玻碳电极构建的电化学传感器对 NIT 的测定表现 出较宽的线性范围(0.02~2250.00 μmol/L)和较低的检出限 (3.60 nmol/L)。在脆皮炸猪肉和烤鸡样品中的加标回收实 验显示优异回收率(91.01%~107.68%)。

在农产品安全监管中,如何缩短样品前处理时间是 开展安全快速检测的关键步骤。基于对 MEL 等的检测研 究表明,刺激响应型智能水凝胶的独特结构有利于简化农 产品中非法添加物监管采样与检测流程。此外,智能水凝 胶的多形式信号输出能对目标物实现定性与定量检测,在 农产品安全生物传感领域展现出巨大潜力。

2.6 重金属检测

工业化导致的重金属污染不仅威胁果蔬种植和养殖 水体环境,土壤或水体中的铜(Cu)、镉(Cd)、铬(Cr)、汞(Hg) 等重金属还会通过作物根系吸收进入果蔬可食部位,或通 过水体进入水产品体内,并随着食物链进入人体而造成健 康风险^[67]。开展果蔬水产品中重金属残留检测,对于保障 农产品安全和消费者健康具有重要意义。

WANG等^[68]将变性牛血清白蛋白(dBSA)与CdTe/CdS 量子点偶联形成的CdTe/CdS@dBSA复合物组装并保留 在PNIPAM水凝胶,形成能够吸附和感知镉离子(Cd²⁺)的 CdTe/CdS@dBSA-PNIPAM荧光水凝胶基底,并以此建立了荧 光-比色双模式检测系统,其荧光检出限为2.88 nmol/L,比色检 出限为11.66 nmol/L,可实现大米、茶叶、鱼、水体样品中 Cd²⁺的定量检测。

Hg 污染会损害人类大脑、肾脏和神经系统。含 Hg 量高的食物多来源于鱼类及其他海洋动物等海水生物。YI 等^[69] 通 过 将 菲 咯 啉 修 饰 的 四 苯 基 乙 烯 衍 生 物 (phenanthroline modified-tetraphenylethylene derivatives, DTPEP)与海藻酸钠水凝胶结合,基于 AIE 特性及对 Hg 的 高特异性构建 AIE 水凝胶汞传感器,并可涂覆于手套、便利 贴等不同载体上,作为柔性传感器实现汞污染的便携式快速 现场检测。通过基于灰度值的可视化结果分析对 Hg²⁺定量检 测,检出限低至 0.06 μmol/L,检测时间不超过 15 min。该方 法在虾、柠檬、秋刀鱼和菠菜等实际样品中对 Hg²⁺检测具 有良好的回收率(90%~114%)。

基于智能水凝胶的重金属离子检测常不需要前处理 步骤,提高了检测效率。水凝胶基质的强韧力学性能赋予 其可重复使用性,降低了分析成本。未来,构建可快速富 集且可用于重金属离子实时检测的智能水凝胶将是主要的 发展方向。

3 结束语

智能水凝胶的微观结构或理化性质可响应环境条件 (如 pH、离子组成、温度或光照等)的变化,做出孔径变化 (溶胀/收缩)、分子间作用力(吸引/排斥)或整体结构转变(凝 胶-溶胶相变),在农产品安全领域具有广泛的应用价值。然 而,基于水凝胶的智能生物传感器、营养素触发释放在农 产品安全中的实际应用仍存在需解决的挑战。

(1)基于智能水凝胶开发新型超敏传感技术。用新型交 联方法设计合成聚合物网络,实现选择性、机械强度、导 电性及对目标的生物/化学响应性等功能的目标精准调控, 开发聚合物结构与功能限制传感器;将不同智能分子/材 料引入水凝胶体系,构建多样化生物传感器;研究水凝胶 与农产品基质的相互作用机制,利用计算建模与虚拟仿真 技术解析水凝胶的组分-结构-性能关系,优化传感器结构 设计,提升传感器稳定性与选择性。

(2)研发基于刺激响应型水凝胶无损取样与分析检测 技术。利用智能水凝胶良好的形状适应性和机械强度,结 合其多孔结构特性及对识别分子的高负载能力,开发多类 别靶标特异性或广谱性擦拭和微针贴片取样材料,结合荧 光、酶等信号放大机制,构建适用于食品中抗生素、真菌 毒素、非法添加物、微生物等危害因子的快速无损取样与 分析技术,实现"即贴即读"式分析实际应用;结合水凝胶 微针与高敏传感技术,研发可穿戴植物/动物传感器,实时 检测植物/动物机体健康及风险因子赋存特征,助力农产 品安全源头控制。

(3)构建基于智能水凝胶的多靶标同步、多平台联合、 无损分析平台。构建多风险目标检测平台,满足多通道快 速、同步、高灵敏检测需求;将水凝胶传感器集成至芯片 实验室或微流控系统,推动便携式微型传感工具的研发; 结合表面增强拉曼光谱分析与水凝胶材料,辅以金、银等 纳米材料信号增强作用,构建具有良好均匀性、稳定性和 抗干扰性能的 SERS 基底,提升 SERS 技术用于食品中抗 生素、真菌毒素等风险物的检测灵敏度和重复性。进一步, 通过自动化和可编程的智能控制微流体装置实现形状均 匀、可靠性和重复性强的 SERS 基底批量化制备,强化水 凝胶 SERS 开发应用。

(4)开发基于智能水凝胶的智慧检测平台。结合大数据 与便携设备发展,开发微型化、可穿戴智能装备及连续动态 实时检测装置,满足现场实时检测与快速监管需求;强化与 手机等智能设备结合,推动其广泛应用于农产品安全控制, 实现对风险物的精准识别及其浓度动态追踪,结合云平台 数据处理,为农产品安全智慧检测提供技术手段。

参考文献

- ZHANG Y, KHADEMHOSSEIN ALI. Advances in engineering hydrogels [J]. Science, 2017, 356(6337): eaaf3627.
- [2] CULVER HR, CLEGG JR, PEPPA NA. Analyte-responsive hydrogels: Intelligent materials for biosensing and drug delivery [J]. American Chemical Society, 2017, 50: 170–178.
- [3] THAKUR VK, THAKUR MK. Recent trends in hydrogels based on psyllium polysaccharide: A review [J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 82: 1–15.
- [4] 杨柳青,张佩.智能水凝胶的研究进展[J].河南科技, 2024, 51(13): 79-82.

YANG LQ, ZHANG P. Research progress of smart hydrogels [J]. Henan Science and Technology, 2024, 51(13): 79–82.

- [5] YU J, XIAO S, YU Z, et al. On-site and dual-mode detection of live Vibrio parahaemolyticus in waters: A universal pathogen sensing platform based on a smart hydrogel aptasensor imbedded with gold nanoclusters [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 366: 131947.
- [6] GEORGE J, HSU CC, NGUYEN LTB, et al. Neural tissue engineering with structured hydrogels in CNS models and therapies [J]. Biotechnology Advances, 2020, 42: 107370.
- [7] 李海,张倩,胡佳怡,等.智能水凝胶及其在肉品新鲜度检测中的应用研究进展[J].肉类研究,2024,38(7):63-70. LI H, ZHANG Q, HU JY, *et al.* Research progress on intelligent hydrogel and its application in meat freshness monitoring [J]. Meat Research, 2024, 38(7): 63-70.
- [8] BI S, PANG J, HUANG L, et al. The toughness chitosan-PVA double network hydrogel based on alkali solution system and hydrogen bonding for tissue engineering applications [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 146: 99–109.
- [9] FU W, ZHAO B. Thermoreversible physically crosslinked hydrogels from UCST-type thermosensitive ABA linear triblock copolymers [J]. Polymer Chemistry, 2016, 7(45): 6980–6991.
- [10] LIU C, MORIMOTO N, JIANG L, et al. Tough hydrogels with rapid self-reinforcement [J]. Science, 2021, 372(6546): 1078–1081.
- [11] XU H, ZHANG G, WANG W, et al. A highly sensitive, low creep hydrogel sensor for plant growth monitoring [J]. Sensors, 2024, 24(19): 6197.
- [12] GUI Y, ZENG Y, CHEN B, et al. A smart pathogen detector engineered from intracellular hydrogelation of DNA-decorated macrophages [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 2927.
- [13] MORE AP, CHAPEKAR S. Irradiation assisted synthesis of hydrogel: A Review [J]. Polymer Bulletin, 2024, 81(7): 5839–5908.
- [14] NIZAM-EL-DIN HM, ABD-ALLA SG, EL-NAGGAR AWM. Radiation synthesis and characterization of hydrogels composed of poly (vinyl alcohol) and acrylamide mixtures [J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2007, 44(1): 47–54.
- [15] YUAN W, WANG F, QU X, et al. In situ rapid synthesis of hydrogels based on a redox initiator and persistent free radicals [J]. Nanoscale Advances, 2023, 5(7): 1999–2009.
- [16] 刘伟,张玉环,史玉晶. 基于点击化学和非巯基 DNA 修饰纳米金的维 生素 C 检测[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(6): 109–116.
 LIU W, ZHANG YH, SHI YJ. Detection of vitamin C based on click

chemistry using nonthiolated DNA modified gold nanoparticles [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(6): 109–116.

- [17] LI X, XIONG Y. Application of "Click" chemistry in biomedical hydrogels [J]. ACS Omega, 2022, 7(42): 36918–36928.
- [18] BAKER AEG, BAHLMANN LC, TAM RY, et al. Benchmarking to the gold standard: Hyaluronan-oxime hydrogels recapitulate xenograft models with *in vitro* breast cancer spheroid culture [J]. Advanced Materials, 2019, 31(36): 1901166.
- [19] HOFFMAN AS. Stimuli-responsive polymers: Biomedical applications and challenges for clinical translation [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2013, 65(1): 10–16.
- [20] QIU Y, PARK K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2001, 53(3): 321–339.
- [21] SCHMALJOHANN D. Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2006, 58(15): 1655–1670.
- [22] WEI H, ZHUO RX, ZHANG XZ. Design and development of polymeric micelles with cleavable links for intracellular drug delivery [J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(3): 503–535.
- [23] GHEZZI M, PESCINA S, PADULA C, et al. Polymeric micelles in drug delivery: An insight of the techniques for their characterization and assessment in biorelevant conditions [J]. Journal of Controlled Release, 2021, 332: 312–336.
- [24] GUPTA P, VERMANI K, GARG S. Hydrogels: From controlled release to pH-responsive drug delivery [J]. Drug Discovery Today, 2002, 7(10): 569–579.
- [25] SHI Q, LIU H, TANG D, et al. Bioactuators based on stimulus-responsive hydrogels and their emerging biomedical applications [J]. NPG Asia Materials, 2019, 11(1): 64.
- [26] SHIM TS, KIM SH, HEO CJ, et al. Controlled origami folding of hydrogel bilayers with sustained reversibility for robust microcarriers [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(6): 1420–1423.
- [27] KOETTING MC, PETERS JT, STEICHEN SD, et al. Stimulus-responsive hydrogels: Theory, modern advances, and applications [J]. Materials Science and Engineering: Reports, 2015, 93: 1–49.
- [28] ZOLFAGHARIAN A, KOUZANI AZ, KHOO SY, et al. Development and analysis of a 3D printed hydrogel soft actuator [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2017, 265: 94–101.
- [29] RAMANUJAN RV, LAO LL. The mechanical behavior of smart magnet-hydrogel composites [J]. Smart Materials and Structures, 2006, 15(4): 952.
- [30] WANG H, JI X, LI Y, et al. An ATP/ATPase responsive supramolecular fluorescent hydrogel constructed via electrostatic interactions between poly(sodium p-styrenesulfonate) and a tetraphenylethene derivative [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2018, 6(18): 2728–2733.
- [31] XIANG B, HE K, ZHU R, et al. Self-assembled DNA hydrogel based on enzymatically polymerized DNA for protein encapsulation and enzyme/DNAzyme hybrid cascade reaction [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(35): 22801–22807.
- [32] GUERRERO M, FILHO D, AYALA AN, et al. Hydrogel-antimicrobial peptide association: A novel and promising strategy to combat resistant infections [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2025, 247: 114451.
- [33] 刘娜, 李佩仪, 孙蒙蒙, 等. 基于金属有机框架水凝胶的一步式快速富 集检测养殖水体中孔雀石绿[J]. 色谱, 2022, 40(8): 721–729. LIU N, LI PY, SUN MM, *et al.* One-step rapid enrichment and detection of malachite green in aquaculcultre water based on metal organic framework hydrogel [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(8): 721–729.
- [34] HUA Y, XU D, LIU Z, et al. Effective adsorption and removal of malachite green and Pb²⁺ from aqueous samples and fruit juices by pollen–inspired magnetic hydroxyapatite nanoparticles/hydrogel beads [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 411: 137233.
- [35] WANG X, NIU L, YANG X, et al. Smart aptamer and protein functionalized poly (N-isopropyl acrylamide) materials for selective extraction of riboflavin in beer [J]. Analytical Sciences, 2018, 34(7):

815-821.

- [36] RANGARAJ VM, MABROOK G, HATHI Z, et al. Lacticaseibacillus rhamnosus encapsulated cross-linked keratin-chitosan hydrogel for removal of patulin from apple juice [J]. Food Chemistry, 2024, 454: 139619.
- [37] 金晓芬,周杨,雷用东,等.食用农产品微生物安全及管控研究[J].农产品质量与安全,2015(2):65-67. JIN XF, ZHOU Y, LEI YD, et al. Study on microbial safety and control of edible agricultural products [J]. Quality and Safety of Agro-Products, 2015(2): 65-67.
- [38] DSOUZA A, CONSTANTINIDOU C, ARVANITIS TN, et al. Multifunctional composite hydrogels for bacterial capture, growth/ elimination, and sensing applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(42): 47323–47344.
- [39] 张彤,陶晴,卞晓军,等. 基于滚环扩增技术的 DNA 水凝胶 用于大肠 杆菌 O157:H7 的可视化快速检测[J]. 分析化学, 2021, 49(3): 377–386. ZHANG T, TAO Q, BIAN XJ, et al. Rapid visualized detection of *Escherichia coli* O157:H7 by DNA hydrogel based on rolling circle amplification [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2021, 49(3): 377–386.
- [40] YE Y, QI X, WANG H, et al. A surface-enhanced Raman scattering aptasensor for Escherichia coli detection based on high-performance 3D substrate and hot spot effect [J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1221: 340141.
- [41] SHAIBANI PM, ETAYASH H, JIANG K, et al. Portable nanofiber-light addressable potentiometric sensor for rapid escherichia coli detection in orange juice [J]. ACS Sensors, 2018, 3(4): 815–822.
- [42] LIN X, FANG M, YI C, *et al.* Functional hydrogel for fast, precise and inhibition-free point-of-care bacteria analysis in crude food samples [J]. Biomaterials, 2022, 280: 121278.
- [43] TIAN L, JIANG Q, LIU KK, *et al.* Bacterial nanocellulose-based flexible surface enhanced raman scattering substrate [J]. Advanced Materials Interfaces, 2016, 3(15): 1600214.
- [44] YANG T, LI D, LUO Z, et al. Space-confined amplification for in situ imaging of single nucleic acid and single pathogen on biological samples [J]. Advanced Science, 2024, 11(44): 2407055.
- [45] HAO L, LIU X, XU S, et al. A novel aptasensor based on DNA hydrogel for sensitive visual detection of ochratoxin A [J]. Microchimica Acta, 2021, 188(11): 395.
- [46] FAN P, LI Q, ZHANG Z, et al. A G-quadruplex-assisted target-responsive dual-mode aptasensor based on copper nanoclusters synthesized *in situ* in a DNA hydrogel for ultrasensitive detection of ochratoxin A [J]. Talanta, 2024, 270: 125550.
- [47] HAO L, WANG W, SHEN X, et al. A fluorescent DNA hydrogel aptasensor based on the self-assembly of rolling circle amplification products for sensitive detection of ochratoxin A [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(1): 369–375.
- [48] XIE Y, WANG W, ZHANG S. Purification and identification of an aflatoxin B₁ degradation enzyme from *Pantoea* sp. T6 [J]. Toxicon, 2019, 157: 35–42.
- [49] ZHENG M, LIU H, YE J, et al. Target-responsive aptamer-cross-linked hydrogel sensors for the visual quantitative detection of aflatoxin B1 using exonuclease I-Triggered target cyclic amplification [J]. Food Chemistry: X, 2022, 15: 100395.
- [50] CHEN Q, WU L, ZHAO F, et al. Construction of hybridization chain reaction induced optical signal directed change of photonic crystals-DNA hydrogel sensor and its visual determination for aflatoxin B₁ [J]. Food Chemistry, 2023, 418: 135891.
- [51] MA Y, MAO Y, HUANG D, et al. Portable visual quantitative detection of aflatoxin B₁ using a target-responsive hydrogel and a distance-readout microfluidic chip [J]. Lab on a Chip, 2016, 16(16): 3097–3104.
- [52] AZAIEZ I, MECA G, MANYES L, et al. Antifungal activity of gaseous allyl, benzyl and phenyl isothiocyanate in vitro and their use for fumonisins reduction in bread [J]. Food Control, 2013, 32(2): 428–434.

- [53] SUN Y, LV Y, ZHANG Y, et al. A stimuli-responsive colorimetric aptasensor based on the DNA hydrogel-coated MOF for fumonisin B₁ determination in food samples [J]. Food Chemistry, 2023, 403: 134242.
- [54] LIU M, ZHANG J, LIU S, et al. A label-free visual aptasensor for zearalenone detection based on target-responsive aptamer-cross-linked hydrogel and color change of gold nanoparticles [J]. Food Chemistry, 2022, 389: 133078.
- [55] CHEN M, SU B, WU H, et al. Hydrogel SERS chip with strong localized surface plasmon resonance for sensitive and rapid detection of T-2 toxin [J]. Talanta, 2024, 268: 125329.
- [56] YAN X, WANG T, LI H, et al. Flexible aggregation-induced emission-active hydrogel for on-site monitoring of pesticide degradation [J]. ACS Nano, 2022, 16(11): 18421–18429.
- [57] LI H, SU C, LIU N, et al. Carbon dot-anchored cobalt oxyhydroxide composite-based hydrogel sensor for on-site monitoring of organophosphorus pesticides [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(47): 53340–53347.
- [58] LI H, ZOU R, SU C, *et al.* Ratiometric fluorescent hydrogel for point-of-care monitoring of organophosphorus pesticide degradation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 432: 128660.
- [59] YI X, YUAN Z, YU X, et al. Novel microneedle patch-based surface-enhanced Raman spectroscopy sensor for the detection of pesticide residues [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(4): 4873–4882.
- [60] WANG X, CHEN C, WATERHOUSE GIN, et al. Ultra-sensitive detection of streptomycin in foods using a novel SERS switch sensor fabricated by AuNRs array and DNA hydrogel embedded with DNAzyme [J]. Food Chemistry, 2022, 393: 133413.
- [61] CHEN Q, TIAN R, LIU G, et al. Fishing unfunctionalized SERS tags with DNA hydrogel network generated by ligation-rolling circle amplification for simple and ultrasensitive detection of kanamycin [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2022, 207: 114187.
- [62] 许晶晶, 邵彪, 管燕淼, 等. 市售牛肉中瘦肉精残留检测及风险评估[J]. 福建分析测试, 2024, 33(2): 7–15. XU JJ, SHAO B, GUAN YM, et al. Detection and risk assessment of clenbuterol residues in beef [J]. Fujian Analysis & Testing, 2024, 33(2): 7–15.
- [63] BIAN Y, ZHOU Z, LI G, et al. Bimetallic nanozymes laden DNA hydrogel for ultrasensitive optical detection of ractopamine [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 380: 133402.
- [64] NASCIMENTO CF, SANTOS PM, PEREIRA-FILHO ER, et al. Recent advances on determination of milk adulterants [J]. Food Chemistry, 2017, 221: 1232–1244.
- [65] WANG Z, CHEN R, HOU Y, et al. DNA hydrogels combined with microfluidic chips for melamine detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1228: 340312.
- [66] CHEN Y, LI S, GAO R, et al. Design of an injectable magnetic hydrogel with porous structure and electrocatalytic activity for the sensitive electrochemical detection of nitrite in foods [J]. Food Chemistry, 2025, 473: 143030.
- [67] 郭思宇,黄运湘. 重金属在典型蔬菜可食部位的污染特征及其健康风险评价[J]. 湖南农业科学, 2023(9): 39–45. GUO SY, HUANG YX. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in edible parts of typical vegetables [J]. Hunan Agricultural Sciences, 2023(9): 39–45.
- [68] WANG Z, SHENG W, TANG X, et al. Temperature-sensitive driving assembled fluorescence hydrogel based dual-mode sensor for adsorbing and detecting of heavy metal cadmium ions in food and water [J]. Food Chemistry, 2025, 470: 142727.
- [69] YI L, ZHANG Y, XIE Y, et al. Portable AIE hydrogel sensor for rapid and visual field detection of heavy metal residue in food [J]. Dyes and Pigments, 2023, 212: 111117.

(责任编辑: 蔡世佳 于梦娇)