

电化学分析测定常见食品非法添加剂研究进展

冯吕楠¹, 应依彤¹, 柴雅婷¹, 史丹², 王正军^{*1,3}

(1.温州大学 化学与材料工程学院, 浙江 温州 325035; 2.温州市质量技术检测科学研究院, 浙江 温州 325052;

3.湖南大学 化学化工学院 化学生物传感与计量学国家重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘要:随着经济社会的不断发展,我国居民生活水平持续提高,对食物的要求不只局限于满足温饱,人们越来越重视食品安全问题,这对食品安全检测工作提出了新的需求,尤其是对食品非法添加剂的检测。随着科技的发展,电化学分析方法被广泛应用于食品中非法添加剂的检测与分析。总结了多种电化学分析方法检测常见食品非法添加剂的研究进展,主要包括循环伏安法、极谱法、电位分析法、电化学纳米传感器等,这些技术在提高非法添加剂检测的灵敏度和选择性方面具有巨大潜力。此外,还探讨了电化学分析方法在食品安全监测中的应用前景和挑战,提出了未来研究的方向,有助于促进我国食品行业的进一步发展。

关键词:食品非法添加剂;电化学分析;循环伏安法;极谱法;电位分析法;电化学纳米传感器

中图分类号: O657.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)07-0029-09

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0046

Recent Progress in the Determination of Common Illegal Food Additives by Electrochemical Analysis FENG Lv-nan¹, YING Yi-tong¹, CHAI Ya-ting¹, SHI Dan², WANG Zheng-jun^{*1,3} (1. College of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China; 2. Wenzhou Quality and Technical Testing Science Research Institute, Wenzhou 325052, China; 3. State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: With the continuous development of the economy and society, the living standard of Chinese residents continues to improve, people's requirements for food are not limited to the basic food security, but also pay more and more attention to food safety. This has led to new requirements for food safety testing, especially for the detection of illegal additives in food. With the development of science and technology, electrochemical analysis methods are widely used in the detection and analysis of illegal additives in food. This paper summarized the research progress of various electrochemical analytical methods for the detection of common food illegal additives, mainly including cyclic voltammetry, polarography, potentiometric analysis, electrochemical nanosensors, etc. These techniques have great potential to improve the sensitivity and selectivity of illegal additives detection. In addition, the article also discussed the prospects and challenges of the application of electrochemical analytical methods in food safety monitoring, and proposed directions for future research, aiming to promote the further development of China's food industry.

Key words: food additives; electrochemical analysis; cyclic voltammetry; polarographic method; potential analysis method; electrochemical nanosensors

食品添加剂在我们的日常生活中随处可见,它是指以用来改善食品品质和色、香、味,以及为防腐、保鲜和加工工艺的需要而加入食品中的人工合成或者天然物质。在我国,食品添加剂分为 22 类,有防腐剂、漂白剂、抗氧化剂、着色剂等^[1,2],而一些添加剂食用后会对人体产生毒害作用,这些在国家食品安全标准规定添加范围之外而添加到食品中的物质,被定义为非法添加剂,如非食用物质,包括苏丹红、碱性橙、塑化剂、三聚氰胺、吊白块、硼砂、罂粟壳等^[3]。现实生活中仍有屡禁不绝的食品生产者利欲熏心,为了追求食品的外观而无视法律规定,滥用食品非法添加剂。近年

来,我国居民生活水平持续提高,对食品安全问题越来越重视,同时对食品安全检测工作也提出了

收稿日期: 2024-01-17; **网络首发日期:** 2024-02-28

基金项目: 松山湖材料实验室开放课题基金项目(2023SLABFN09);化学生物传感与计量学国家重点实验室开放项目(20230767);温州大学引进人才科研启动经费项目(QD2023076)。

作者简介: 冯吕楠(2002-),女,浙江宁波人,本科生,主要研究方向为电化学分析测试及能源存储。

通讯作者: 王正军, E-mail: zj0608wang@163.com。

引用本文: 冯吕楠, 应依彤, 柴雅婷, 等. 电化学分析测定常见食品非法添加剂研究进展[J]. 化学试剂, 2024, 46(7): 29-37。

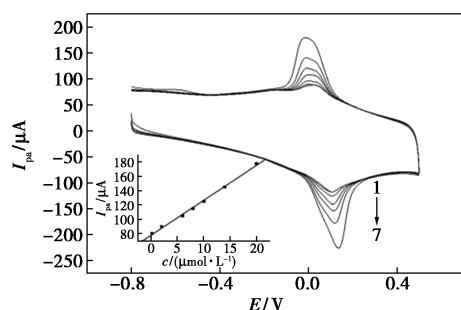
更高需求。酶联免疫吸附分析法^[4]、液相色谱法^[5-9]、液相色谱-质谱/质谱(LCMS/MS)^[10,11]、毛细管电泳-质谱^[12]、气相色谱-质谱/质谱(GC-MS/MS)^[13-17]、荧光法^[18,19]、化学发光法^[20,21]、分光光度法^[22,23]、比色分析法^[24,25]及电分析化学检测方法^[26-28]等是目前主要的检测技术。在众多已开发的检测方法中,电分析化学方法由于仪器设备简单、测试方便、高效等优势,引起了广泛关注,本文总结了电化学分析方法测定常见食品非法添加剂的研究进展,主要包括循环伏安法、极谱法、电位分析法、电化学纳米传感器等方法。

1 循环伏安法

1.1 循环伏安法测定苏丹红

苏丹红属于人工合成的着色剂,其化学成分中含有萘和偶氮结构,使其具有致癌性,对人体的肝肾器官具有明显的毒副作用,已被国际癌症研究机构列为第二类或第三类致癌物质^[29]。目前,一些不法商家将苏丹红应用于辣椒粉、咸鸭蛋等中用于增加色泽,获取更大盈利。

由于苏丹红含有羟基和偶氮双键,具有电化学活性,因此其可以在化学修饰的玻碳电极上发生氧化还原反应。根据这个原理,吕惠萍等^[30]将三电极体系置于苏丹红 I 中,对含有苏丹红 I 的电解液,采用循环伏安法在室温下即可进行检测。该实验方法可以测定食品中的苏丹红含量。实验中苏丹红 I 的氧化峰电流(i_{pa})会随着浓度的增加而增大,随着苏丹红 I 浓度的降低而减小。从图 1 可以看出该方法检测苏丹红 I 的范围很广,能够覆盖 $8.0 \times 10^{-8} \sim 6.0 \times 10^{-6}$ mol/L 之间。而且



1~7 对应的浓度分别为 2.0×10^{-7} 、 2.0×10^{-6} 、 6.0×10^{-6} 、 8.0×10^{-6} 、 1.0×10^{-5} 、 1.4×10^{-5} 、 2.0×10^{-5} mol/L

图 1 PCit/GCE 电极测试苏丹红 I 的 CV 和相应的电流-浓度曲线

Fig.1 Cyclic voltammetry curves and current-concentration curve of PCit/GCE for detecting Sudan I

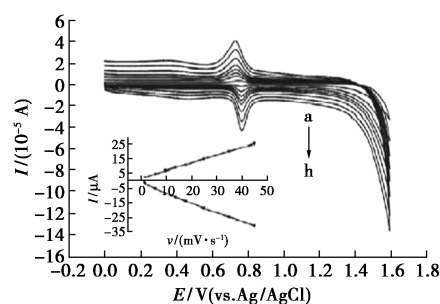
响应非常灵敏,检出限能够达到 2.0×10^{-8} mol/L。此外,有研究表明 MWCNTs/AuNPs/GCE 三电极体系所具有的高灵敏度,宽线性范围和低检测极限,也可以确定苏丹 I。

另外,高愿军等^[31]通过电化学聚合法制备 3-噻吩丙二酸修饰玻碳电极,利用循环伏安法测定苏丹红 I 含量。实验结果显示,在 $2.0 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-3}$ mol/L 浓度范围内苏丹红 I 响应电流与其浓度对数之间存在线性关系且相关系数高达 $R^2 = 0.996$ 。这种方法测定苏丹红 I 易操作,且具有较高稳定性和重现性,操作快速高效、灵敏度高等优点。

1.2 循环伏安法测定三聚氰胺

2008 年三鹿奶粉的奶制品污染事件让三聚氰胺这一含氮三嗪类杂环化合物为大众所知,它是一种易与尿酸形成肾结石对人体造成伤害的有害物质^[32-34]。由于同等质量下的三聚氰胺和蛋白质相比之下,三聚氰胺的含氮量比蛋白质要高得多,因此会有一些不法商家将其添加在食品中来形成蛋白质含量较高的假象以牟取暴利。

金根娣等^[35]在 1.0 mol/L 硫酸溶液中加入三聚氰胺使其含量为 126 mg/kg,以玻碳电极为工作电极、Ag-AgCl 电极为参比电极、铂电极为对电极进行循环伏安法研究。电极清洗后,再在空白硫酸溶液中进行循环伏安测试。实验发现在 0.7 V 左右会出现一对可逆的氧化还原峰(图 2),利用这一对氧化还原峰的峰值和三聚氰胺浓度之间的关系进行定性和定量检测。这种检测方法不需要复杂昂贵的仪器,且对样品的预处理简单,检测快速,成本低,有较好的应用前景。



a~h 扫描速率分别为 20、60、100、140、180、250、350、450 mV/s;
角图为峰电流与扫描速率的关系曲线图

图 2 玻碳电极测试三聚氰胺的 CV 和相应的电流-浓度曲线

Fig.2 Cyclic voltammetry curves and corresponding current-concentration curves for melamine testing at glassy carbon electrodes

1.3 循环伏安法测定孔雀石绿

孔雀石绿是一种三苯基甲烷类工业染料,主要是由人工合成的,会有不良商家将其用于食品染色。孔雀石绿一旦进入人体内,具有高残留及高毒性,可产生致癌、致畸、致突变等副作用^[36]。尚晶晶等^[37]采用三电极系统(玻碳电极或修饰电极为工作电极,Ag/AgCl 为参比电极,铂丝为对电极)和快速循环伏安法测定富集在 0.2 mol/L LiCl 中的孔雀石绿浓度,孔雀石绿在全氟磺酸树脂/羧基化多壁碳纳米管电极(Nafion/MCNTs-COOH/GCE)上测试的循环伏安结果表明,在 0.57 V 电位处有明显的氧化峰,未出现还原峰,说明其电化学反应是不可逆氧化还原过程。孔雀石绿的氧化峰电流与其浓度在 $3 \times 10^{-7} \sim 9 \times 10^{-6}$ mol/L 之间具有良好的线性关系。使用该方法测定孔雀石绿含量,具有速度快、灵敏度高、稳定性好和可重复的优点。

2 极谱法

2.1 极谱法测定酸性橙

酸性橙,又名酸性金黄、金橙或酸性艳橙,俗称金黄粉。酸性橙是一种人工合成的偶氮类酸性染料,由于其在合成过程中会产生大量的亚硝酸盐,因此酸性橙具有致癌性。目前在卤肉制品、辣椒粉、红花等食品中均检测出含有酸性橙,一些不法商贩将它作为色素用于食品生产与加工,主要是利用了其廉价,着色稳定,色泽艳丽的特点。殊不知,这一做法将严重危害消费者身体健康^[38]。

为检测酸性橙含量,陈大义等^[39]建立了酸性橙 II 的纸层析定性示波极谱法。测试过程中,样品由碳酸钠-碳酸氢钠缓冲溶液浸提,经过配制体积比为 6:2:3 的正丁醇-无水乙醇-1% 氨水展开定性,再通过极谱分析仪进行三电极系统阴极化二阶导数扫描,起始电位 -0.4 V,比对标准液的极谱图定量分析。酸性橙 II 在 -0.8 V 处出现了一处尖锐谱峰。实验结果显示,极谱峰电流与酸性橙 II 含量在 0~12.5 $\mu\text{g/mL}$ 内呈良好的线性关系。这种方法相比前面提到的循环伏安法,具有更低的检测限和更高的灵敏度,值得进一步挖掘开发。

2.2 极谱法测定苏丹红

线性扫描极谱法也能够用来测定辣椒粉中的苏丹红,任乃林等^[40]同样选用三电极体系,工作电极为滴汞电极,参比电极为饱和甘汞电极,辅助

电极为 213 型铂电极。其在 -0.935 V 处有一个灵敏的极谱还原波(图 3a),峰电流与苏丹红浓度在 $4.00 \times 10^{-7} \sim 8.50 \times 10^{-6}$ mol/L 范围内呈现良好的线性关系(图 3b),其中 $R^2 = 0.9984$,检出限为 2.44×10^{-7} mol/L。实验发现,随着苏丹红 IV 溶液浓度的增加,极谱波电位不改变,而波高呈线性地增高。除了考虑到汞的使用,这种单扫描极谱法残留少、快速、准确性高,也是一种不错的检测方法。

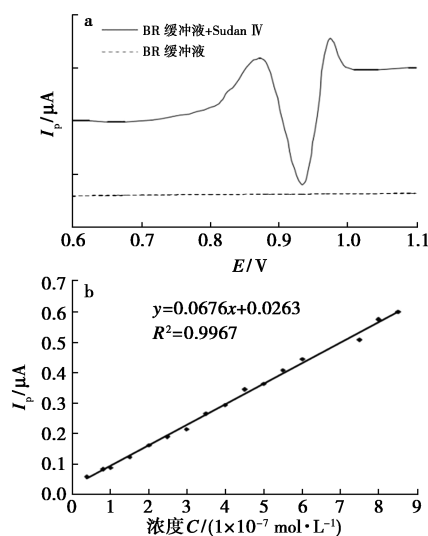


图 3 测定苏丹红 IV 的极谱波曲线(a)和相应的电流-浓度曲线(b)

Fig.3 Polarographic curves (a) and current-concentration curve (b) for detecting Sudan IV

2.3 极谱法测定甲醛

甲醛是一种致癌物,吸入甲醛后会刺激眼睛、鼻子和喉咙,引发头痛、皮肤损伤、胸闷、神经紊乱等症状^[41],已被国家明文规定为非法添加剂,但在不少水发食品中检出了甲醛的存在,因为它可使水发食品表面色泽光亮,可以增加韧性和脆感,改善口感,还可以防腐^[42]。基于此,对于食品中甲醛的快速、准确检测非常重要。

极谱波是指电流-电压曲线,示波极谱测定法便是以此来进行分析和测定的。在实验中,张文德等^[43]发现,在盐酸苯肼-氯化钠底液中,甲醛会出现一个灵敏的极谱波。在此范围内,波峰高与甲醛浓度呈现良好的线性关系。这种方法除了对环境有一定的污染,其选择性较好且操作简单、快速灵敏。

2.4 极谱法测定吊白块

吊白块,又名次硫酸氢钠甲醛,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 以上或 120 $^{\circ}\text{C}$ 以下可分解为硫化氢、甲醛、二氧化硫等

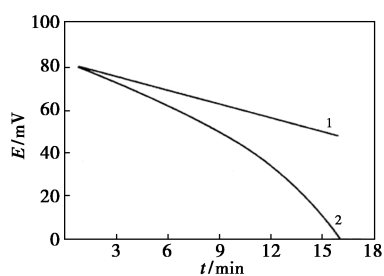
有毒气体。因为吊白块具有漂白、增色、改善食品口感及防腐的作用,所以近几年来,违法生产商宁可无视法律法规和消费者人身安全,也要非法添加吊白块。以此改善了食品外观,改良了食品的口感,并使食品的保质期得以延长,降低了成本,提高了其在市场中的竞争力。若是消费者食用了掺有吊白块的食品,会对肺、肝、肾等造成损害,严重的甚至有可能引发癌症和畸形病变。

根据实验结果可以发现,痕量甲醛在稀硫酸作为介质时,能够对溴酸钾氧化甲基红的反应有很强的催化作用。甲基红及其氧化产物,在滴汞电极 -0.57 V 及 -0.49 V (vs.SCE) 峰电位上产生灵敏的极谱吸附波^[44]。该方法具有检测速度快、分析准确度高、灵敏度高及重现性好等优点,有很好的应用前景。

3 电位分析法

3.1 离子选择电极法测定甲醛含量

离子选择电极 (ISE) 是指带有敏感膜的电极,且能对离子或分子态物质产生选择性响应,这属于电化学分析中电位分析法的一种。因为在硫酸介质中甲醛对溴酸钾氧化碘化钾有促进作用,如图 4 所示在溶液中加入甲醛,电位发生了明显的变化,利用该特性使用碘 ISE 跟踪碘离子,以此来测定微量的甲醛。这个方法的线性范围和检出限分别是 $0\sim 5\text{ mg/L}$ 和 0.05 mg/L ^[45]。该法属于初期研究阶段,检出限还不够低,需要进一步加大研究提升测试性能。



1. 无甲醛; 2. 有甲醛

图 4 碘离子选择电极测定甲醛获得的电位-时间曲线

Fig.4 Potential-time curves obtained for the determination of formaldehyde at an iodide-selective electrode

3.2 电位法测定硫酸铜

目前,仍存在许多不良商家把硫酸铜作为护色剂、保鲜剂超范围添加在蔬菜干制品中,使其外表看起来脆绿新鲜^[46]。有些商家还会用硫酸铜等含铜类化学物质作为漂白剂,使食品看起来发

白发亮。人们对铜的摄入过量会在肝、肾、脑中沉积对健康有害,甚至会中毒。硫酸铜对眼和皮肤也有刺激性^[47]。电位滴定法是一直能够成本低、操作简便、灵敏度高的电化学分析法。在检测过程中通过样品的超声、稀释、过滤后,在酸性和碘化钾共存的媒介中,使用硫代硫酸钠作为滴定剂,选取合适的指示电极即可快速准确得到检测结果 (图 5),获得浓度与电位线性曲线,最后根据化学计量比计算出硫酸铜含量^[48]。该方法成本较低、操作简便,易于推广,能够为食品安全增添一份保障。

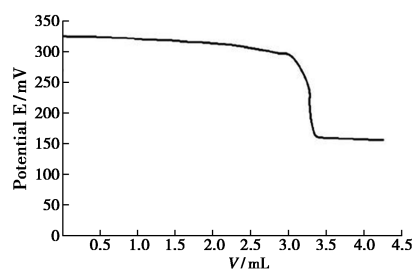


图 5 智能复合铂环电极测定铜离子的电位滴定曲线

Fig.5 Potentiometric titration curves for the determination of copper ions at intelligent composite platinum ring electrodes

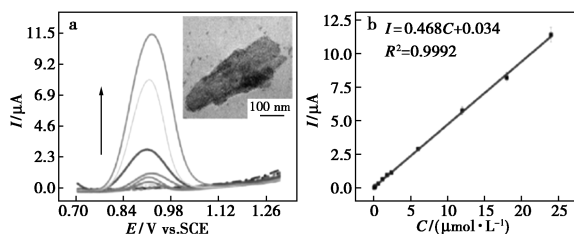
4 电化学纳米传感器

4.1 电化学纳米传感器测定瘦肉精

当今社会,许多利益熏心的不法商家通过对猪、牛、羊等牲畜类产品使用瘦肉精 (克仑特罗) 以此来提高肌肉转化效率,促进瘦肉生成。但瘦肉精是我国现今明令禁止的一种食品添加剂,因为瘦肉精一旦被人食用,将会对人体造成极大的危害。瘦肉精在人体内会导致代谢紊乱、中枢神经系统受损、心脏功能障碍、四肢运动受阻,常见症状有眩晕、乏力、腹泻、干呕、肌肉颤抖、心悸、高血压等^[49-53]。

电化学纳米传感器具有高效灵敏的特点,它将新型纳米材料作为载体,在修饰电极的表面涂上一层制备好的纳米复合材料。相较于传统材料,纳米材料在光、热、电、磁等方面具有更优越的性能得益于其在结构上存在的一些较为特殊的性质,这也使其传感器的检测性能得到了大大的提高。例如,戈钰^[54]开发了一种电化学纳米传感器对克仑特罗的痕量检测及其机理研究,将二维纳米材料磷烯 (BP) 经异丙醇和 Nafion 处理制备纳米复合材料修饰 GCE,表示为 BP-Nf (IP)/GCE

(图 6a 插图, 纳米片层形貌)。该电极对克仑特罗有优异电催化响应和电化学稳定性, 峰电位是 0.94 V (vs. SCE, 图 6a), 灵敏度达到 $0.14 \mu\text{A}/(\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^2)$ (图 6b)。随着研究的深入和不断地改革创新, 电化学纳米传感器将会变得更加便携和自动化^[55]。



a 图浓度从下到上依次为 0.06、0.12、0.18、0.24、0.6、1.2、1.8、2.4、6、12、18、24 $\mu\text{mol/L}$

图 6 BP-Nf(IP)/GCE 电极 (a) 随着克仑特罗浓度变化的差分脉冲伏安曲线, 插图为其材料的透射电镜图和 (b) 相应的电流-浓度曲线

Fig.6 Differential pulse voltammetry curves of the BP-Nf(IP)/GCE electrode (a) varying with clenbuterol concentration, inset is a transmission electron micrograph of its material and (b) the corresponding current-concentration curve

4.2 碳纳米复合材料传感器测定奶粉中的三聚氰胺

三聚氰胺是一种三嗪类含氮杂环有机化合物, 其易与尿酸形成肾结石, 从而对人体造成伤害。本实验中, 在最佳实验条件下, 将 GR-CuFeS₂ 复合材料作为催化剂, 构建了测定三聚氰胺的灵敏比色传感器。根据 Li 等^[56] 研究方法处理好奶粉后, 再用奶粉进行试验, 获得的实验结果见表 1。

表 1 加标奶粉样品中三聚氰胺的回收率结果

Tab.1 Recovery results of melamine in spiked milk powder samples (n=3)

样品	加入量/ ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均检出量/ ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %
奶粉	250.0	240.0	96.0	3.5
奶粉	500.0	495.0	99.0	4.0
奶粉	1 000.0	1 030.0	103.0	3.8

4.3 碳纳米管电化学传感器检测食品中的罂粟

精神药物、调味剂和兴奋剂等非法添加剂是影响食品安全的突出因素。长期或过度摄入这些添加剂可能会导致精神疾病或对器官造成严重损害。兴奋剂是一种能够引起精神兴奋或者性欲旺盛的药物, 如果过多使用, 就会导致神经兴奋性增

高, 体内的激素水平也会发生紊乱, 容易导致内分泌失调。内分泌失调主要表现为月经紊乱、脾气暴躁、肥胖等。此外, 部分兴奋剂中含有麻黄碱, 当人体过多服用后, 容易导致神经过敏, 出现心慌、心悸、手抖等症状。长期使用兴奋剂还容易导致身体疲惫、思维能力下降等。吗啡是阿片中的主要生物碱, 含量高达 10%, 具有强烈的精神依赖、躯体依赖及耐药性, 在临床中被用作镇静剂。但吗啡容易产生依赖性, 过度使用易成瘾。

吸毒是全世界严重的社会问题。目前, 误导无辜年轻人吸毒的一种方法是娱乐场所的毒品供应商非法将毒品添加到食物或饮料中。在这个对毒品深恶痛绝的时代, 仍然有非法餐馆经常使用含有阿片类药物的罂粟壳作为调味品, 以提高火锅等各种食物的可口性。因此, 开发适合现场快速检测吗啡的分析技术很重要。

以一次性单壁碳纳米管 (SWCNTs) 的防污电化学传感器为基础的简单过滤方法, 是用闪光泡沫冲压辅助聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的模式, 在过滤过程中控制聚氯乙烯 (PVDF) 膜上的 SWCNTs 的区域选择性沉积, 从而能够制造出具有高导电性、良好重现性和优异灵活性的 SWCNTs 三电极基传感器^[57]。用这个方法制造出的 SWCNTs 传感器可以表现出对吗啡的敏感响应, 校准范围为 0.2~100 $\mu\text{g/mL}$, 检测限值为 0.06 $\mu\text{g/mL}$ (S/N=3)^[58]。此外, 与被广泛使用的玻璃碳电极 (GCE) 相比, 由于此传感器所具有的独特的纳米多孔结构, 这种 SWCNTs 传感器具有独特的防污能力, 并且可以直接检测牛奶、咖啡等未加工的复杂食品中的吗啡, 因此, CNT 被广泛应用于电化学检测。

4.4 DNA 修饰金纳米材料快速检测食品中的重金属离子与有害毒素

近年来, 金属纳米材料 (MNPs) 由于其具有金属和纳米材料的特性, 因此被广泛应用于许多领域。在食品安全检测领域, MNPs 表现出合成简便、可修饰化程度高、生物相容性好以及良好的选择性和优异的灵敏度等优点, 已经成生物传感器的信号转导元件最有潜力的一类材料, 是目前研究的热点之一^[59]。常见的有 Pd、Au、Ag、Cu、Se 以及 Pd-Au、Pd-Cu、Au-Ag 等合金及金属氧化物等都属于可调控材料^[60]。其中金纳米颗粒 (Gold nanoparticles, Au NPs) 由于独特的细胞生物学特性, 广泛应用于修饰 DNA 制备具有特殊功能的纳

米材料^[61]。尤其是其具有优异的选择性和超高的灵敏度在对痕量样品进行实时原位分析中表现出优异的性能^[62]。目前,在传感器分析检测领域涌现很多优秀的研究成果^[63]。

重金属由于生物毒性、不可降解性和持久性能进入食物链的特点而发生生物富集行为,最终传递进入人体。通过不断积累,一旦超过人体的生理负荷,就会引起生理结构病变,并导致急、慢性或长期的危害。因此,开发有效的检测技术以确定各种介质中重金属污染的水平至关重要。Wang 等^[64]基于电解质栅控石墨烯场效应晶体管 (SGGT) 电化学检测平台,以 DNA 作为识别探针,对栅电极进行修饰,并辅以牛血清蛋白 BSA 作为电极封闭。当 As(Ⅲ) 离子与金电极发生特异性相互作用时会使 DNA 探针的折叠状态发生变化,由此引发的栅电极表面电荷分布变化会造成显著的沟道电流响应。基于这一新颖传感机制构建的 DNA-SGGT 传感器不仅提升了对 As(Ⅲ) 的灵敏度,更为重要的是有效屏蔽了干扰离子的电流响应,最终实现了大米实际样品中的 As(Ⅲ) 的高灵敏快速检测,为复杂食品基质中更多危害物的快速检测提供了重要技术支撑。

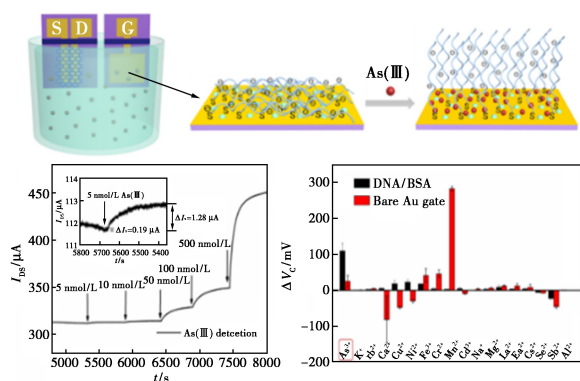


图 7 利用 DNA 栅控石墨烯晶体管 (DNA-SGGT) 检测大米样品中 As(Ⅲ) 离子的方法示意图

Fig.7 Method for detecting As(Ⅲ) ions in rice samples using DNA gate controlled graphene transistor sensor (DNA-SGGT)

4.5 广谱应用分子筛选检测牛奶中的四环素类抗生素残留物

四环素类抗生素 (TCs) 主要是指包括四环素、金霉素、强力霉素、土霉素等由放线菌产生的一类广谱抗生素。目前,TCs 广泛应用于治疗奶牛的泌乳期疾病。但是奶牛过度使用 TCs 会导致牛奶中的兽药残留,并在人体中累计造成不利影

响。建立同时检测牛奶中 4 种 TCs 残留物的快速方法是保障乳制品安全和人体健康的重要途径。

广谱适配体法属于电化学方法,其操作简单、灵敏度高、特异性好、合成简单、易于修饰、生产成本低,具有极好的准确性和稳定性。核酸适配体利用指数富集的配体系统进化 (SELEX) 技术,从人工构建的随机寡核苷酸库中筛选和扩增得到单链短 RNA 或 DNA 序列。适配体通过链内的某些互补碱基配对和静电相互作用,进行自身的适应性折叠,形成为靶标提供核心结合区域的复杂结构。从高通量测序 (Hts) 结果中,选择 5 个候选序列来分析它们的次级结构和序列同源性,并用荧光法进一步证实它们的亲和力。并进行分子对接模拟,以预测结合点,并对序列进行优化,以获得具有较高特异性和亲和性的应用分子。在此基础上利用 GO-SELEX 方法,选出能够识别具有相同核心结构的 TCs 的广谱适配体 (Apt-T1)。然后通过分子对接模拟对 Apt-T1 进行截短,得到具有更高特异性和亲和力的适配体 (Apt-T1-2),实验测得解离常数为 4.27~7.20 nmol/L。在此基础上,构建了基于 Apt-T1-2 的电化学适配体传感器,实现了 TCs 的灵敏检测,并将该传感器用于检测牛奶中的 TCs 残留物^[65]。

5 结论与展望

电化学分析方法是一种有效的手段,可用于测定常见食品非法添加剂。在研究中,循环伏安法和极谱法被广泛应用于各种非法添加剂的检测。这些方法具有高灵敏度、高选择性和简单操作的优点,可以准确检测并确定非法添加剂的存在及其含量。

然而,目前的研究还存在一些挑战和不足之处。首先,针对不同的非法添加剂,需要开发更多种类的电化学分析方法来满足不同的需求。其次,影响分析结果准确性的干扰物和矩阵效应需要得到更好的处理和消除。此外,样品处理和样品前处理方法的选择也对分析结果产生重要影响,需要进一步优化和改进。

未来的研究可以重点关注以下几个方面。首先,可以通过引入新的电化学技术,如电化学纳米传感器等,进一步提高检测的灵敏度和选择性。其次,可以探索组合不同的电化学分析方法来增强对复杂样品中非法添加剂的检测能力。此外,可以进一步优化和标准化样品处理和前处

理方法,以降低分析的复杂性和提高结果的一致性。

综上所述,电化学分析方法在常见食品非法添加剂的检测研究中显示出了巨大潜力。随着理论体系的不断完善和科技的不断发展,电化学分析方法必定能够在食品安全检测领域进一步发挥它的重要作用。

参考文献:

- [1] 关黎晓.浅谈食品添加剂种类及其使用[J].新疆有色金属,2016,**39**(5):109-110.
- [2] 金远航,唐艺卓,于明洋.食品添加剂的分类探究[J].化工管理,2019,(15):17-18.
- [3] 吴定芳.食品添加剂和非法添加物检测前处理技术研究进展[J].现代食品,2017,(17):28-30.
- [4] 吕丽兰,张娅,陆覃昱,等.DPPs 类有机磷农药宽谱酶联免疫吸附分析方法的建立[J].西南农业学报,2022,**35**(11):2 659-2 666.
- [5] CHAO Y Y, LEE C T, WEI Y T, et al. Using an on-line microdialysis/HPLC system for the simultaneous determination of melamine and cyanuric acid in non-dairy creamer[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2011, **702**(1): 56-61.
- [6] 刘慧,袁兴启,宋芳,等.液相色谱-串联质谱法测定火锅食品中罂粟碱等非法添加剂含量的不确定度评定[J].食品安全导刊,2017,(21):70-72.
- [7] 王艳春,李博,刘晓峰.超高效液相色谱法同时测定调味品中非法添加 20 种工业染料[J].中国食品卫生杂志,2014,**26**(5):451-455.
- [8] FILAZI A, SIRELI U T, EKICI H, et al. Determination of melamine in milk and dairy products by high performance liquid chromatography [J]. *J. Dairy Sci.*, 2012, **95**(2): 602-608.
- [9] VENKATASAMI G, SOWA J R. A rapid, acetonitrile-free, HPLC method for determination of melamine in infant formula [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2010, **665**(2): 227-230.
- [10] FU Y Q, ZHAO C X, LU X, et al. Nontargeted screening of chemical contaminants and illegal additives in food based on liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *Trac-Trends Anal. Chem.*, 2017, **96**: 89-98.
- [11] 付岩,王全胜,张亮,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定氧氟喹及其代谢物在铁皮石斛中的残留[J].广东化工,2023,**50**(22):148-150.
- [12] 张文,朱仁愿,陈婷,等.强极性农药残留检测方法的研究进展[J].食品工业科技,2021,**42**(11):356-364.
- [13] LI M, ZHANG L Y, MENG Z H, et al. Molecularly-imprinted microspheres for selective extraction and determination of melamine in milk and feed using gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. B*, 2010, **878**(25): 2 333-2 338.
- [14] SQUADRONE S, FERRO G L, MARCHIS D, et al. Determination of melamine in feed: Validation of a gas chromatography-mass spectrometry method according to 2004/882/CE regulation [J]. *Food Control*, 2010, **21**(5): 714-718.
- [15] TZING S H, DING W H. Determination of melamine and cyanuric acid in powdered milk using injection-port derivatization and gas chromatography-tandem mass spectrometry with furan chemical ionization [J]. *J. Chromatogr. A*, 2010, **1 217**(40): 6 267-6 273.
- [16] LI J, QI H Y, SHI Y P. Determination of melamine residues in milk products by zirconia hollow fiber sorptive microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. A*, 2009, **1 216**(29): 5 467-5 471.
- [17] XU X M, REN Y P, ZHU Y, et al. Direct determination of melamine in dairy products by gas chromatography/mass spectrometry with coupled column separation [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2009, **650**(1): 39-43.
- [18] FENG W, LV C, YANG L, et al. Determination of melamine concentrations in dairy samples [J]. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2012, **47**(1): 147-153.
- [19] ATTIA M S, BAKIR E, ABDEL-AZIZ A A, et al. Determination of melamine in different milk batches using a novel chemosensor based on the luminescence quenching of Ru(II) carbonyl complex [J]. *Talanta*, 2011, **84**(1): 27-33.
- [20] ZHANG J J, WU M, CHEN D H, et al. Ultrasensitive determination of melamine in milk products and biological fluids by luminol-hydrogen peroxide chemiluminescence [J]. *J. Food Compost. Anal.*, 2011, **24**(7): 1 038-1 042.
- [21] 王娜娜,王婷婷.化学发光法与酶联免疫吸附试验在乙型肝炎病毒血清学检验中的应用[J].实用检验医师杂志,2022,**14**(1):13-16.
- [22] LIU Y T, DENG J, AN L, et al. Spectrophotometric determination of melamine in milk by rank annihilation factor analysis based on pH gradual change-UV spectral data [J]. *Food Chem.*, 2011, **126**(2): 745-750.
- [23] 郑凯,刘保山,宋歌,等.比较荧光分光光度法和紫外-可见分光光度法检测刺葡萄叶片总黄酮含量[J].湖北民族大学学报(自然科学版),2023,**41**(1):14-18; 32.
- [24] SU H C, FAN H, AI S Y, et al. Selective determination of

- melamine in milk samples using 3-mercapto-1-propane-sulfonate-modified gold nanoparticles as colorimetric probe[J]. *Talanta*, 2011, **85**(3): 1 338-1 343.
- [25] HAN C P, LI H B. Visual detection of melamine in infant formula at 0.1 ppm level based on silver nanoparticles [J]. *Analyst*, 2010, **135**(3): 583.
- [26] CAO Q, ZHAO H, ZENG L X, et al. Electrochemical determination of melamine using oligonucleotides modified gold electrodes[J]. *Talanta*, 2009, **80**(2): 484-488.
- [27] LIU Y T, DENG J, XIAO X L, et al. Electrochemical sensor based on a poly (para-aminobenzoic acid) film modified glassy carbon electrode for the determination of melamine in milk [J]. *Electrochim. Acta*, 2011, **56**(12): 4 595-4 602.
- [28] GUO Z Y, GAI P P, HAO T T, et al. Determination of melamine in dairy products by an electrochemiluminescent method combined with solid-phase extraction [J]. *Talanta*, 2011, **83**(5): 1 736-1 741.
- [29] 王继臣, 杨继远. 苏丹红的毒性及检测[J]. 商丘职业技术学院学报, 2008, (2): 97-99.
- [30] 吕惠萍, 盖文龙, 陈美凤, 等. 苏丹红 I 在聚瓜氨酸修饰电极上的电化学行为及测定[J]. 现代化工, 2023, **43**(1): 259-262.
- [31] 高愿军, 张永峰, 许光日. 利用 3-噻吩丙二酸修饰玻碳电极快速检测苏丹红 [J]. 食品科学, 2010, **31**(16): 233-236.
- [32] GU C M, LAN T, SHI H C, et al. Portable detection of melamine in milk using a personal glucose meter based on an in vitro selected structure-switching aptamer [J]. *Anal. Chem.*, 2015, **87**(15): 7 676-7 682.
- [33] SU R F, ZHENG H R, DONG S Y, et al. Facile detection of melamine by a FAM-aptamer-G-quadruplex construct [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2019, **411**(12): 2 521-2 530.
- [34] LIN M. A review of traditional and novel detection techniques for melamine and its analogues in foods and animal feed [J]. *Front. Chem. Eng. China*, 2009, **3**(4): 427-435.
- [35] 金根娣, 杜诗, 胡效亚. 电化学方法快速测定牛奶中的三聚氰胺[J]. 食品科学, 2011, **32**(18): 291-295.
- [36] CULP S J, MELICK P W, TROTTER R W, et al. Carcinogenicity of malachite green chloride and leucomalachite green in B₆C₃F₁ mice and F344 rats [J]. *Food Chem. Toxicol.*, 2006, **44**(8): 1 204-1 212.
- [37] 尚晶晶, 郝雅茹, 李书国, 等. Nafion/MWCNTs/GC 纳米电化学传感器法快速检测水产养殖中的孔雀石绿 [J]. 水产学杂志, 2020, **33**(1): 60-66.
- [38] 郑月明, 国伟, 聂雪梅, 等. 食品中违禁添加的非食用色素检测技术综述[J]. 中国农学通报, 2012, **28**(9): 222-228.
- [39] 陈大义, 苟家蓉, 余蓉. 纸层析定性示波极谱法测定非食用色素酸性橙 [J]. 中国卫生检验杂志, 2001, (2): 170-171.
- [40] 任乃林, 李红. 线性扫描极谱法测定辣椒粉中的苏丹红 IV [J]. 食品与机械, 2010, **26**(1): 70-73.
- [41] 甘思文. 环境中甲醛检测方法研究进展 [J]. 安徽农学通报, 2015, **21**(14): 119; 160.
- [42] 孙佳民. 食品中的甲醛及其预防措施 [J]. 农业工程, 2013, **3**(6): 102-105; 109.
- [43] 张文德, 王绍杰, 李信荣. 食品包装材料与容器涂料中甲醛的示波极谱测定方法的研究 [J]. 分析科学学报, 2000, (2): 149-152.
- [44] 冯婧媛. 食品中添加吊白块的危害及检测方法 [J]. 保鲜与加工, 2011, **11**(4): 43-47.
- [45] ZHANG W L. Research progress in analysis methods for formaldehyde [J]. *China Med. Pharm.*, 2012, **2**(13): 45-46.
- [46] 孟凡信. 绿色脱水蔬菜铜限量的探讨 [J]. 食品研究与开发, 2014, **35**(3): 69-71.
- [47] 刘少伟, 阮赞林. 黑木耳“增肥”术——硫酸铜、硫酸镁的危害 [J]. 质量与标准化, 2015, (9): 37.
- [48] 余阳, 陈桐, 李平, 等. 全自动电位滴定法检测蔬菜干制品中硫酸铜的含量 [J]. 生物技术世界, 2014, (12): 7-8.
- [49] TANG Y W, GAO J W, LIU X Y, et al. Ultrasensitive detection of clenbuterol by a covalent imprinted polymer as a biomimetic antibody [J]. *Food Chem.*, 2017, **228**: 62-69.
- [50] HIEGER M A, EMSWILER M P, MASKELL K F, et al. A case series of clenbuterol toxicity caused by adulterated heroin [J]. *J. Emerg. Med.*, 2016, **51**(3): 259-261.
- [51] FENG F, ZHENG J W, QIN P, et al. A novel quartz crystal microbalance sensor array based on molecular imprinted polymers for simultaneous detection of clenbuterol and its metabolites [J]. *Talanta*, 2017, **167**: 94-102.
- [52] ZHANG Q L, NI Y N, KOKOT S. Molecular spectroscopic studies on the interaction between ractopamine and bovine serum albumin [J]. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2010, **52**(2): 280-288.
- [53] BOLER D D, SHRECK A L, FAULKNER D B, et al. Effect of ractopamine hydrochloride (Optaflexx) dose on live animal performance, carcass characteristics and tenderness in early weaned beef steers [J]. *Meat. Sci.*, 2012, **92**(4): 458-463.

- [54] 戈钰. 电化学纳米传感器对畜禽产品中 β -激动剂检测研究[D]. 南昌: 江西农业大学, 2021.
- [55] 赵杰, 梁刚, 李安, 等. 功能纳米材料的“瘦肉精”传感检测技术研究进展[J]. 农业工程学报, 2019, **35**(18): 255-266.
- [56] LI J R, ZHANG G N, WANG L H, et al. Simultaneous enzymatic and SERS properties of bifunctional chitosan-modified popcorn-like Au-Ag nanoparticles for high sensitive detection of melamine in milk powder[J]. *Talanta*, 2015, **140**: 204-211.
- [57] 旷文祝, 杨洋, 罗红霞, 等. 碳纳米管原生手性电化学传感器应用研究进展[J]. 化学试剂, 2023, **45**(6): 69-77.
- [58] YANG J, HE D T, ZHANG N, et al. Disposable carbon nanotube-based antifouling electrochemical sensors for detection of morphine in unprocessed coffee and milk[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2022, **905**: 115 997.
- [59] GAO C B, LYU F L, YIN Y D. Encapsulated metal nanoparticles for catalysis[J]. *Chem. Rev.*, 2021, **121**(2): 834-881.
- [60] FU J T, ZHANG Z M, LI G K. Progress on the development of DNA-mediated metal nanomaterials for environmental and biological analysis[J]. *Chinese Chem. Lett.*, 2019, **30**(2): 285-291.
- [61] CHOI D Y, KIM S, OH J W, et al. Conjugation strategies of DNA to gold nanoparticles[J]. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2022, **43**(12): 1 298-1 306.
- [62] 陈丽萍, 蔡子涵, 欧阳天昭, 等. 金纳米粒子的合成、特性及其在生物医学检测中的应用研究进展[J]. 化学通报, 2023, **86**(5): 559-567.
- [63] 李慧敏, 辛嘉英, 路雪纯, 等. 金纳米簇在食品安全检测中的研究进展和应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, **13**(8): 2 482-2 489.
- [64] WANG Y H, BI Y L, WANG R R, et al. DNA-Gated graphene field-effect transistors for specific detection of Arsenic(Ⅲ) in rice[J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2021, **69**(4): 1 398-1 404.
- [65] BAI M Y, YUE F L, ZHAI S, et al. Screening of broad-spectrum aptamers to construct an electrochemical aptasensor for the sensitive detection of tetracycline antibiotic residues in milk[J]. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2024, **398**: 134 765.