

基于 rGO-AuNPS 修饰丝网印刷电极的电化学 生物传感器快速检测甲基对硫磷

Rapid detection of methyl parathion by electrochemical biosensor
based on rGO-AuNPS modified screen printing electrode

耿俊豪 李雪芝 周建平 陈昌华

GENG Junhao LI Xuezhi ZHOU Jianping CHEN Changhua

(新疆大学智能制造现代产业学院, 新疆 乌鲁木齐 830000)

(College of Intelligent Manufacturing Modern Industry, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830000, China)

摘要:目的:实现对甲基对硫磷的快速检测。方法:基于金纳米颗粒和还原氧化石墨烯制备了用于对甲基对硫磷进行定量检测的乙酰胆碱酯酶传感器。采用层层组装方法,将还原氧化石墨烯、金纳米颗粒、乙酰胆碱酯酶依次修饰在丝网印刷电极表面。对传感器的催化活性、阻抗特性、传感器的抑制率与甲基对硫磷浓度的关系、实际样品检测进行了评估。结果:制备的乙酰胆碱酯酶生物传感器对乙酰硫代胆碱氯化物表现出优异的亲和力,米氏常数为 2.76 mmol/L。在最佳条件下,可以有效检测甲基对硫磷,线性范围为 5~500 ng/mL,检出限为 0.692 ng/mL。结论:该方法操作简单、成本低、稳定性好,适用于有机磷类农药的快速检测。

关键词:生物传感器;丝网印刷电极;甲基对硫磷;还原氧化石墨烯;纳米金

Abstract: Objective: In order to achieve rapid detection of methyl parathion. **Methods:** An acetylcholinesterase sensor was prepared based on gold nanoparticles and reduced graphene oxide for quantitative detection of Methyl parathion. Reduced graphene oxide, gold nanoparticles and acetylcholinesterase were successively modified on the surface of the screen printing electrode by layer-by-layer assembly method. The catalytic activity and impedance characteristics of the sensor, the relationship between the sensor's inhibition rate and MP concentration, and the actual sample detection were evaluated.

基金项目:新疆维吾尔自治区自然科学基金(编号:2021D01C102);新疆维吾尔自治区博士研究生科研创新项目(编号:XJ2021G048)

作者简介:耿俊豪,男,新疆大学在读硕士研究生。

通信作者:李雪芝(1989—),女,新疆大学副教授,博士。

E-mail: xzLIXJU@163.com

收稿日期:2023-03-27 **改回日期:**2023-08-16

Results: The prepared acetylcholinesterase biosensors showed excellent affinity for acetylthiocholine chloride with the Michaelis-Menten constant of 2.76 mmol/L. Under the optimal conditions, Methylparathion could be effectively detected with a linear range of 5 ng/mL to 500 ng/mL and a detection limit of 0.692 ng/mL.

Conclusion: The method is simple, practical and stable. It provides a reliable method for rapid detection of organophosphorus pesticides.

Keywords: biosensor; screen-printed electrode; methyl parathion; reduced graphene oxide; nano-gold

有机磷农药在防治病虫害方面可以发挥重要作用。甲基对硫磷(MP)作为一种典型的硝基芳香族有机磷农药,在使用过程中容易造成水、土壤和空气污染,甚至破坏人体内乙酰胆碱酶(AChE),肌肉无法放松,导致呼吸困难甚至死亡^[1-2]。

当前,用于检测 MP 的技术有气相色谱法^[3]、高效液相色谱^[4]、比色法^[5]、荧光生物探针等多种方法^[6]。尽管这些方法能够提供高的灵敏度和选择性来检测农药残留,但价格昂贵、操作繁琐、耗时较长,无法满足一些实际要求,特别无法用于现场检测^[7]。

基于 AChE 的 MP 电化学生物传感器已被证明可以提高检测效率,以简单、快速、选择性好、成本低、易于小型化等优点在农药残留检测中受到了广泛的关注^[8]。在电化学分析中,常用的分立式三电极体系在检测过程中尽管检测体系各项参数良好,但灵活性较差,很难在现场对农药残留进行分析检测^[9]。丝网印刷电极(SPCE)作为一款具有轻薄、便携、集成化程度高等特点的电极,简化了操作步骤,是一种可用于现场快速检测的电化学感知器件^[10-11]。

为了提高 AChE 电化学生物传感器的性能,增加传

感材料的表面积和提高导电性能是实现快速响应的关键。石墨烯基纳米复合材料因其出色的比表面积、优异的导电性以及出色的化学稳定性而备受关注,是目前研究的重要焦点^[12]。与氧化石墨烯(GO)相比,还原氧化石墨烯(rGO)的导电能力显著提升,而且已被广泛验证^[13]。电化学还原 GO 与传统热还原方法和化学还原方法相比,具有简单、省时、绿色等优点^[14]。此外,rGO 和金纳米颗粒(AuNPS)的结合具有独特的性质,可以作为电子传导途径,促进氧化还原体系和电极材料之间的电子转移。如金纳米颗粒具有很好的生物相容性和良好的导电性,强大的吸附能力,以及独特的物理和化学属性,由于这两个组分之间的协同作用,将金负载到石墨烯或其衍生物上时,金的电催化活性进一步提高^[15]。

研究通过层层组装将 rGO、AuNPS 和 AChE 固定在电极表面,制备具有 AChE/rGO/AuNPS/SPCE 结构的生物传感器,对生物传感器的电子传输特性、结构稳定性、催化活性和存储稳定性进行评价,优化传感器的催化时间,并进行真实样本测试,完成对甲基对硫磷的快速检测。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

氧化石墨烯分散液:南京先锋纳米材料科技有限公司;

乙酰胆碱酯酶(来自电鳗,500 U)、乙酰硫代胆碱氯化物(ATCl)、戊二醛(GA,50%)、牛血清白蛋白(BSA):美国 Sigma-Aldrich 公司;

磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、氯化钠、氯化钾、铁氰化钾、亚铁氰化钾、硫酸钾、氯金酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲基对硫磷:北京百灵威科技有限公司;

丝网印刷电极:波探科技(威海)有限公司;

电化学工作站:DH7000C 型,江苏东华分析仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜:JSM-7610FPlus 型,深圳市蓝星宇电子科技有限公司;

X 射线光电子能谱仪:ESCALAB 250Xi 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.2 AChE/rGO/AuNPS/SPCE 的制备

首先将丝网印刷电极在 0.1 mol/L PBS(pH 7.4)中施加范围-0.6~+0.8 V 的循环电位,扫速 100 mV/s,进行电极激活,直到获得稳定的循环伏安图。处理完用蒸馏水对电极表面进行冲洗。如图 1 所示,取 5 μ L 0.5 mg/mL 的 GO 分散液滴涂在电极表面,使其自然干燥,之后将其置于 0.1 mol/L KCl 溶液中 CV 还原,施加 0~-1.8 V 的电位以 100 mV/s 的速度扫描 5 圈,然后用蒸馏水冲洗,

并在室温下自然干燥。再通过 CV 法进行电沉积纳米金,将样品浸入含有 0.01 mol/L K_2SO_4 和 0.001 mol/L $HAuCl_4$ 的溶液中沉积 10 min,最后,将 10 μ L 的 AChE (0.2 U/ μ L)和 2.0%的 BSA 混合液滴涂于电极表面(记为 AChE/AuNPS/rGO/SPCE),35 $^{\circ}C$ 干燥 30 min,完成 AChE/rGO/AuNPS/SPCE 的构建。

1.3 甲基对硫磷电化学检测

AChE/rGO/AuNPS/SPCE 先在 1 mmol/L 的 ATCL 中孵育 5 min,再进行 DPV 表征。将传感器浸泡在一定浓度的 MP 溶液中,抑制 10 min,接着在 1 mmol/L 的 ATCL 中孵育 5 min,最后进行 DPV 表征。按式(1)计算甲基对硫磷对传感器的抑制率。

$$I = [(I_0 - I_{\text{cat}}) / I_0] \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

I ——传感器抑制率,%;

I_0 ——传感器在被抑制前催化 1 mmol/L ATCl 时的峰值电流, μA ;

I_{cat} ——传感器在被抑制后催化 1 mmol/L ATCl 时的峰值电流, μA 。

1.4 数据处理

采用 Origin 2021 软件对试验数据进行处理分析并绘图。

2 结果和讨论

2.1 材料表征

通过 SEM 技术,对 GO、rGO、rGO/AuNPS 改性 SPCE 的表面形貌特征进行了表征。从图 1(a)和图 1(b)可以清晰地观察到电极表面上石墨薄膜独有的褶皱纹理,这些褶皱提高了修饰电极的比表面积,为修饰金纳米提供更多的活性位点^[16]。此外,GO 和 rGO 薄膜中 C 和 O 的存在也可以通过 EDX 图像得到证实,如图 2(a)和图 2(b)所示。GO 中 O 的信号从 22.08%显著降低到 13.21%,说明 GO 成功还原为 rGO。基于图 1(c),大量 AuNPS 密集且均匀分散在 rGO 膜表面。rGO/AuNPS 纳米复合材料的 EDX 光谱也显示了 C、O 和 Au 信号的存在,如图 2(c),包括 83.36%的 C 元素、2.58%的 O 元素和 14.06%的 Au 元素。这些结果清楚地证实了 rGO/AuNPS 纳米复合材料在 SPCE 上的形成^[17]。为了进一步验证复合纳米材料成功修饰在电极表面,使用 X 射线光电子能谱仪测试电极表面的化学元素组成和价态分布,并对能谱进行分析如图 3 所示。图 3(a)中出现了 C1s、O1s 和 Au 4f 的峰,并分别对其进行了拟合。图 3(b)和图 3(c)在 284.8,532.4 eV 处分别为 O1s 和 C1s 的特征峰,图 3(d)为 Au 4f 的特征峰,其在 84.3,88.0 eV 处出现两个特征峰,分别归属于 Au 4f7/2 和 Au 4f5/2,表明 Au 元素被有效修饰在电极表面。

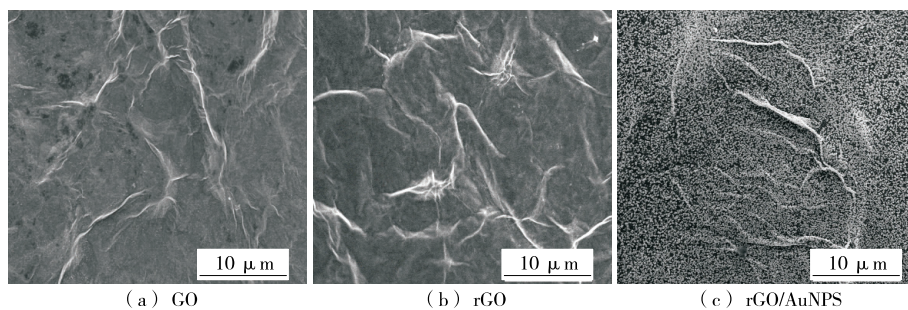


图 1 GO、rGO 和 rGO/AuNPS 修饰的 SPCE 的 SEM 图像

Figure 1 SEM images of SPCE modified by GO, rGO and rGO/AuNPS

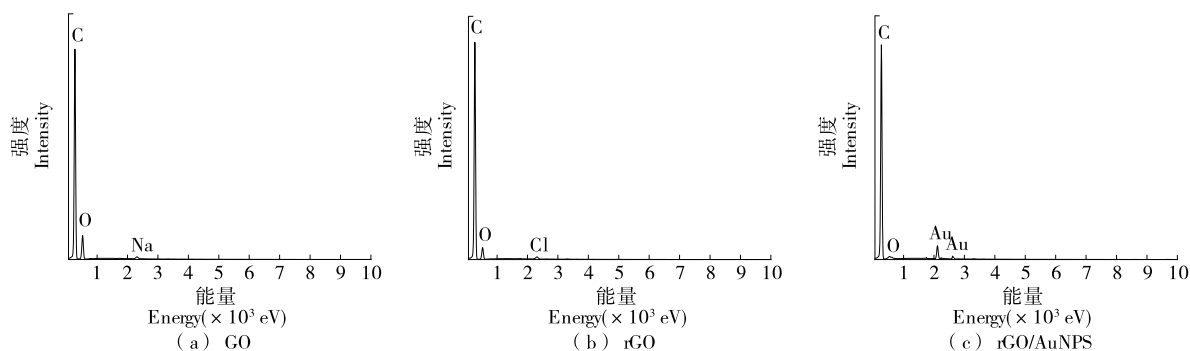


图 2 GO、rGO 和 rGO/AuNPS 修饰的 SPCE 的 EDX 图像

Figure 2 EDX images of SPCE modified by GO, rGO and rGO/AuNPS

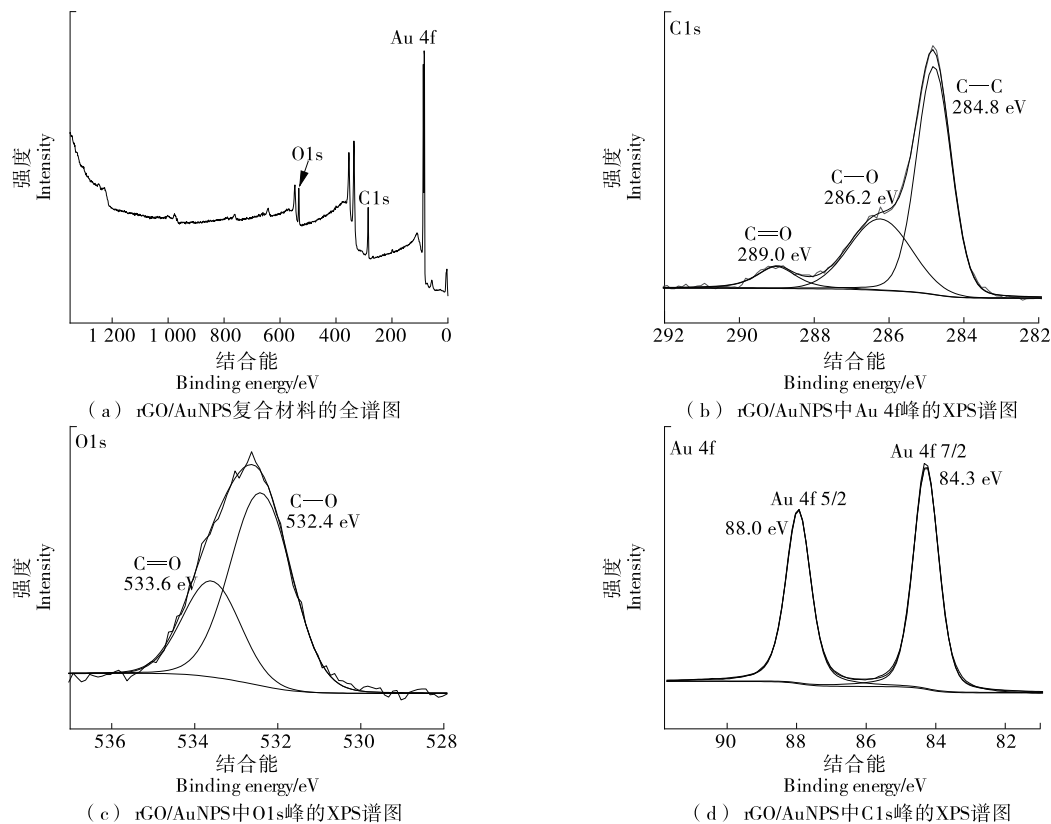


图 3 rGO/AuNPS 的 XPS 能谱图及组成元素的 XPS 谱图

Figure 3 XPS spectra of rGO/AuNPS and its components

2.2 生物传感器的催化活性

生物传感器的催化活性是传感器最重要的性能参数之一。米氏常数(K_m)可以用来衡量酶的亲和力,其值越小,表明酶的亲和力越强。米氏常数可以通过 Lineweaver Burk 方程计算:

$$\frac{1}{I_{\text{cat}}} = \frac{K_m}{I_{\text{max}}} \times \frac{1}{C_{\text{ATCl}}} + \frac{1}{I_{\text{max}}}, \quad (2)$$

式中:

I_{cat} ——添加 ATCl 时的电流值, μA ;

I_{max} ——ATCl 饱和状态下的最大电流值, μA ;

C ——ATCl 浓度, mmol/L ;

K_m ——米氏常数, mmol/L 。

图 4 为传感器在 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0 mmol/L 的 ATCl 中使用 DPV 进行表征。随着 ATCl 浓度的增加, 生物传感器的氧化峰值电流显著增加。从图 5 可以看出, 峰值电流的倒数与 ATCl 浓度的倒数呈线性关系, 得

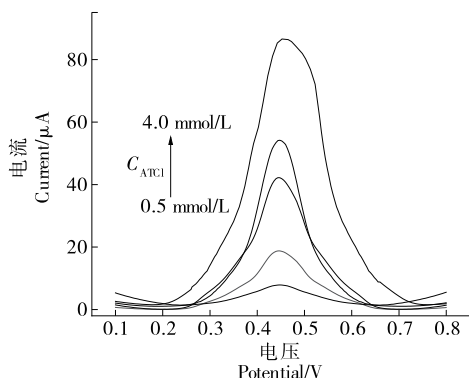


图 4 AChE/AuNPS/rGO/SPCE 电极对不同浓度 ATCl 的 DPV 响应

Figure 4 DPV response of AChE/AuNPS/rGO/SPCE electrode to different concentrations of ATCl

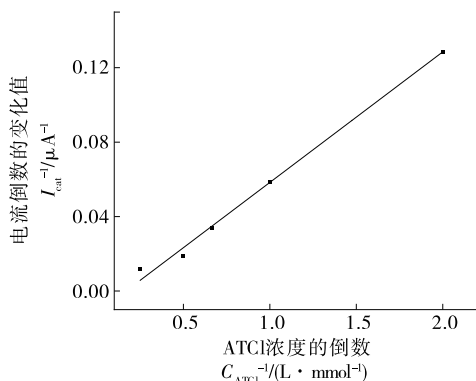


图 5 峰值电流的倒数与乙酰硫代胆碱氯化物浓度的倒数的校准曲线

Figure 5 Relationship between reciprocal of the peak current and reciprocal concentration of acetylthiocholine chloride

到方程 $I_{\text{cat}}^{-1} = 0.0697 C_{\text{ATCl}}^{-1} - 0.0253$ ($R^2 = 0.998$)。根据式(2), 计算得到 K_m 为 2.76 mmol/L 。在生物化学中, K_m 越小, 表明固定化的酶活性越好, 该值小于文献[18—19]中的, 表明固定化 AChE 保持其催化活性, 同时具有对 ATCl 更好的亲和力。

2.3 电化学表征

图 6(a) 描述了在 5 mmol/L $\text{Fe}_3(\text{CN})_6/0.1 \text{ mol/L}$ KCl 溶液中不同修饰电极的 CV 图, 扫描速度为 0.1 V/s , 电位范围为 $-0.6 \sim 0.8 \text{ V}$ 。在未修饰任何材料前, SPCE 具有明确的可逆电化学响应。经过 GO 修饰, 峰值电流显著下降, 主要归因于 GO 的导电性较差。此外, 与裸电极和 GO 修饰电极相比, 还原后的 rGO 修饰的 SPCE 具有很好的导电性, 表明 rGO 的优异导电性和大表面积有助于加快整个电化学过程[20]。

在沉积 AuNPS 后形成 rGO/AuNPS 复合材料, AuNPS 充当电子转移通道, 进一步提高 rGO 膜的导电性, 改性层和电解质(离子)之间的电荷转移过程加快并更有效地发生。根据 Randles-Sevcik 方程测定了修饰 rGO/AuNPS 电极的电活性表面积, 并与 SPCE 的电活性表面积进行了比较。

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}, \quad (3)$$

式中:

I_p ——循环伏安响应的峰值电流, μA ;

n ——氧化还原反应中的电子转移数;

A ——电极表面积, cm^2 ;

C ——氧化还原指示剂 $\text{Fe}_3(\text{CN})_6$ 的浓度, mol/L ;

D ——扩散系数, cm^2/s ;

v ——扫描速率, V/s 。

根据计算, SPCE 与 rGO/AuNPS/SPCE 的电活性面积分别为 0.061, 0.124 cm^2 。由此可知, 在 rGO 和 AuNPS 协同作用下, 复合修饰电极显示出良好的导电性和较大的电活性表面积[21—22]。最后, 在修饰 AChE 后, 由于酶不导电, 峰值电流下降。图 6(b) 显示了在 5 mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}/0.1 \text{ mol/L}$ KCl 溶液中, 频率范围为 0.01 ~ 100 kHz 时不同修饰电极的 Nyquist 图。半圆描述了电极与电解质界面之间的电荷转移电阻(R_{ct})。 R_{ct} 值的顺序为 GO/SPCE ($R_{\text{ct}} = 7.57 \text{ k}\Omega$) > $\text{AChE/AuNPS/rGO/SPCE}$ ($R_{\text{ct}} = 4.82 \text{ k}\Omega$) > SPCE ($R_{\text{ct}} = 3.56 \text{ k}\Omega$) > rGO/SPCE ($R_{\text{ct}} = 689 \Omega$) > rGO/AuNPS/SPCE ($R_{\text{ct}} = 62.8 \Omega$)。

2.4 优化设计

从图 7(a) 可以看出, 响应电流的最大值在 pH 7.5 时, 电解液过酸或过碱都会影响所固定的 AChE 的生物活性。因此, 在随后的试验中选用 pH 7.5 的 PBS。从图 7(b) 可以看出, 随着 AChE 酶修饰量的增加, 峰值电流会先上升后下降, 可能是由于 AChE 的过厚导致其电阻增大。因此, 选择 10 μL AChE 作为最佳修饰量。从

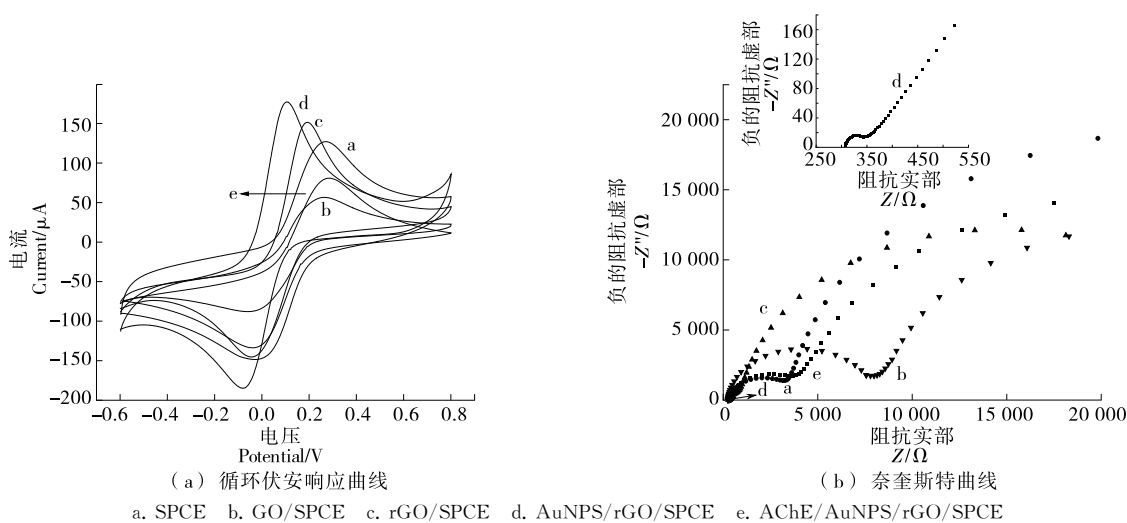


图6 不同修饰电极的循环伏安响应曲线图和奈奎斯特曲线图

Figure 6 Cyclic volt-ampere response curves and Nyquist curves of different modified electrodes

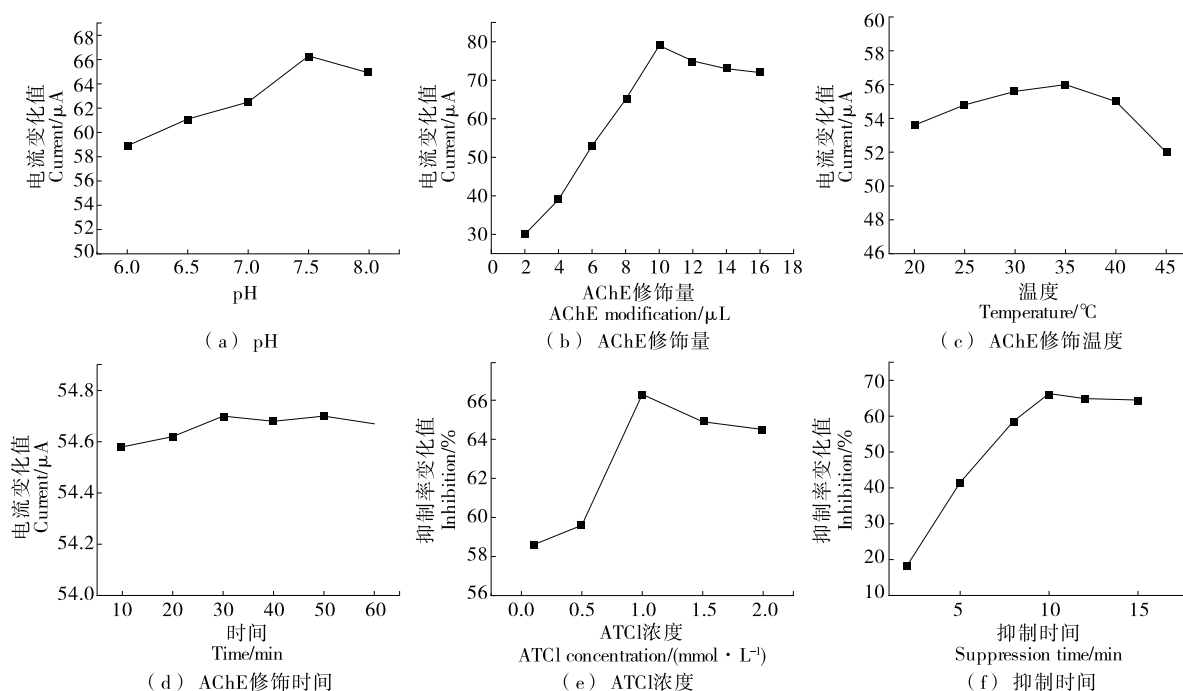


图7 pH值、AChE 修饰量、底物浓度和抑制时间优化图

Figure 7 pH, AChE modification amount, substrate concentration and inhibition time optimization diagram

图7(c)可以看出,AChE的最适温度为35℃,温度超过35℃其峰值电流出现下降,可能是温度过高对酶活性造成了影响。从图7(d)可以看出,酶的修饰时间对其影响较小,最终选择30 min作为AChE的修饰时间。从图7(e)可以看出,当底物浓度为1.0 mmol/L时,MP对AChE的抑制率达到最大,当ATCl浓度>1.0 mmol/L时,抑制率呈下降趋势。这是因为ATCl浓度的增加导致酶活性中心逐渐被底物占据,在此过程中,酶分子上积累了过多的底物,产生了胆碱、乙酸等非活性中间体,这些

不活跃的中间产物影响了电流反馈。因此,后续试验选择1.0 mmol/L作为底物浓度。另外,抑制时间对抑制率也有一定的影响,如图7(f)所示,AChE/AuNPS/rGO/SPCE在50 ng/mL的MP溶液中浸泡不同时间。结果表明,MP对AChE的抑制率随抑制时间的延长而增加,当抑制时间超过10 min时,曲线趋于平稳,表明农药与酶的结合达到了平衡。因此,选择浸泡时间为10 min。

2.5 农药含量检测

图8(a)显示在最优底物浓度的情况下进行DPV测

试,随着不断加大农药质量浓度,传感器催化活性降低。由图 8(b)可以看出,随着农药质量浓度的增加,抑制率呈线性变化。显示了两个线性范围:1~50 ng/mL 的抑制率方程分别为 $I = 0.513\ 8\ C_{MP} + 10.298 (R^2 = 0.981)$,

50~500 ng/mL 的抑制率方程为 $I = 0.066\ 5C_{MP} + 34.561 (R^2 = 0.987)$ 。该传感器的检出限为 0.692 ng/mL(使用 $3\sigma/N$ 规则计算)。表 1 总结了不同修饰电极材料对于 MP 的电化学检测。

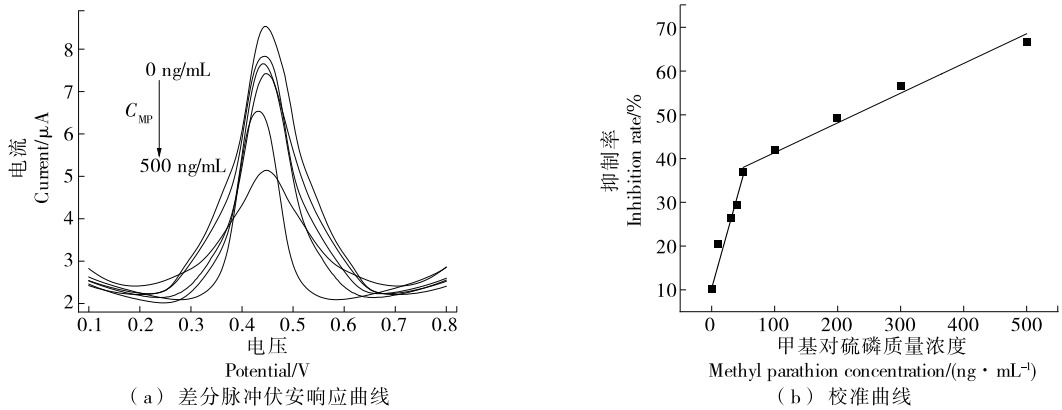


图 8 AChE/AuNPS/rGO/SPCE 在不同浓度甲基对硫磷抑制 10 min 后在 1 mmol/L ATCl 中的差脉冲伏安响应曲线和抑制率与甲基对硫磷质量浓度之间的关系

Figure 8 Differential pulse voltammetry response curve of AChE/AuNPS/rGO/SPCE at 1 mmol/L ATCl after 10 min inhibition with different concentrations of methyl parathion and relationship between inhibition rate and methyl parathion concentration

表 1 与常见修饰电极的比较

Table 1 Comparison with common modified electrodes

修饰电极	检出限	线性范围	参考文献
CCM/Uio-66	0.98 ng/mL	20~20 000 ng/mL	[23]
PEDOT/YSZ@rGO	1.57 ng/mL	5~4 000 ng/mL	[24]
Sn/MoC@NC	8.9 ng/mL	0.05~10 μg/mL	[25]
GR-MWCNTs-COOH@CeO ₂	0.028 5 mmol/L	0.01~10 mmol/L	[26]
VXC-72R/ZrO ₂	0.053 μmol/L	1~100 μmol/L	[27]
rGO/AuNPS	0.692 ng/mL	50~500 ng/mL	

2.6 干扰研究

为评估 AChE/AuNPS/rGO/SPCE 的选择性,将 0.1 mol/L NaCl、KCl 和 K₂ SO₄、0.1 mmol/L PBS、1 mg/mL 葡萄糖 (Glucose) 分别加入到质量浓度为 50 ng/mL 的 MP 中。如图 9 所示,添加干扰后 MP 溶液的电流响应无明显变化,表明制备的传感器在受到干扰时仍具有令人满意的选择性。

2.7 实际样品检测

通过向生菜和苹果样品中添加一定量的 MP 来进行回收试验。样品是从附近菜市场购买,用破壁机榨汁,并用 PBS 稀释 10 倍。将 MP 添加到稀释的果汁样品中以制备所需浓度 MP 测试溶液。收集其上清液进行电化学分析。计算其回收率,结果见表 2。由表 2 可知,MP 在样品中的回收率为 93.6%~101.6%,相对标准偏差(RSD)为 1.84%~6.12%,与气相色谱法的检测结果基本一致。

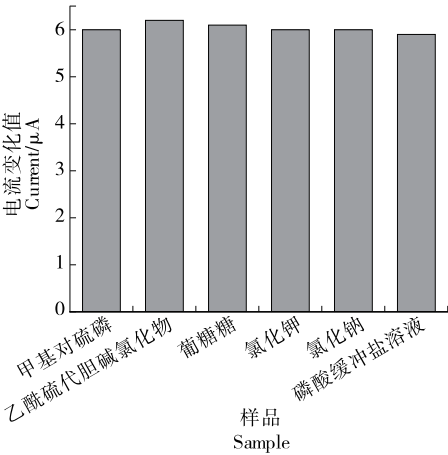


图 9 不同物质对 MP 安培响应的干扰

Figure 9 Interference of different substances on MP amperage response

表 2 样品中甲基对硫磷的检测

Table 2 Detection of methyl parathion in lettuce

方法	样品	添加量/ (ng · mL ⁻¹)	回收率/ %	RSD(n=3)/ %
AChE/ AuNPS/ rGO/SPCE 电化学检测	生菜	1	101.6	2.75
		50	97.5	1.84
		100	96.8	4.63
	苹果	1	98.2	6.12
		50	93.6	2.87
		100	94.1	3.65
气相色谱法	生菜	1	98.6	2.56
		50	94.3	3.12
		100	95.2	3.28

结果表明,该生物传感器可以非常准确地检测甲基对硫磷。

2.8 重现性、重复性、储存稳定性

选取 5 个酶电极,在最优试验条件下,研究了酶电极的重现性、重复性与储存稳定性,记录其对 1 mmol/L 底物的 DPV 响应电流,其相对标准偏差范围为 3.10% ~ 5.60%。单个电极连续 5 次在 1 mmol/L 底物溶液中测定的标准偏差为 4.30%。随后用 PBS 冲洗后储存在 4 ℃ 的冰箱中,干燥密封。测量结果为在 7 d 后保持初始状态 95% 以上,在 30 d 后仍保留了其初始电流响应的 80%。结果表明,相比于传统的三电极,该丝网印刷电极依然具有不错的稳定性。

3 结论

该传感器将还原氧化石墨烯、金纳米颗粒和乙酰胆碱酶采用逐层组装的方法修饰在丝网印刷电极表面,制备了乙酰胆碱酶/金纳米颗粒/还原氧化石墨烯/丝网印刷电极电化学生物传感器用于检测甲基对硫磷。结果表明,甲基对硫磷的线性范围为 5~500 ng/mL,检出限为 0.692 ng/mL,具有低成本和良好的选择性与稳定性。

参考文献

[1] CHAUHAN N, PUNDIR C S. An amperometric acetylcholinesterase sensor based on Fe₃O₄ nanoparticle/multi-walled carbon nanotube-modified ITO-coated glass plate for the detection of pesticides[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 67: 79-86.

[2] SOUSA S, MAIA M L, CORREIRA-SÁ L, et al. Chemistry and toxicology behind insecticides and herbicides[M]. Cham: Springer International Publishing, 2019: 59-109.

[3] 鲍茂林, 胡雪莹, 李紫兰, 等. 萝卜中吡啶类物质造成气相色谱法检测甲基对硫磷假阳性[J]. *食品安全导刊*, 2021(21): 106-107.

BAO M L, HU X Y, LI Z L, et al. Indoles in radish caused false positive detection of methyl parathion by gas chromatography[J].

Guide to Food Safety, 2021(21): 106-107.

[4] ARIAS P G, MARTÍNEZ-PÉREZ-CEJUELA H, COMBÈS A, et al. Selective solid-phase extraction of organophosphorus pesticides and their oxon-derivatives from water samples using molecularly imprinted polymer followed by high-performance liquid chromatography with UV detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1 626: 461346.

[5] ANH D H, CHEUNRUNGSIKUL K, WICHITWECHKARN J, et al. A colorimetric assay for determination of methyl parathion using recombinant methyl parathion hydrolase[J]. *Biotechnology Journal*, 2011, 6(5): 565-571.

[6] ZHENG Z Z, ZHOU Y L, LI X Y, et al. Highly-sensitive organophosphorous pesticide biosensors based on nanostructured films of acetylcholinesterase and CdTe quantum dots[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, 26(6): 3 081-3 085.

[7] XUE X D, WEI Q, WU D, et al. Determination of methyl parathion by a molecularly imprinted sensor based on nitrogen doped graphene sheets[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 116: 366-371.

[8] GANNAVAPU K P, GANESH V, THAKKAR M, et al. Nanostructured Diatom-ZrO₂ composite as a selective and highly sensitive enzyme free electrochemical sensor for detection of methyl parathion[J]. *Sens Actuators B Chem*, 2019, 288: 611-617.

[9] JEERAPAN I, POORAHONG S. Review-flexible and stretchable electrochemical sensing systems: Materials, energy sources, and integrations[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167 (3): 37573.

[10] LIANG G, HE Z Y, ZHEN J H, et al. Development of the screen-printed electrodes: A mini review on the application for pesticide detection [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2022, 28: 102922.

[11] 陈定, 杜黎, 徐忠欣, 等. 基于 Fe₃O₄@C-Pt 修饰电极的乙酰胆碱酯酶传感器快速检测甲基对硫磷[J]. *食品科技*, 2021, 46(5): 279-284.

CHEN D, DU L, XU Z X, et al. Rapid detection of methyl parathion by acetylcholinesterase sensor based on Fe₃O₄@C-Pt modified electrode[J]. *Food Science and Technology*, 2021, 46(5): 279-284.

[12] TANG Y H, HUANG R, LIU C B, et al. Electrochemical detection of 4-nitrophenol based on a glassy carbon electrode modified with a reduced graphene oxide/Au nanoparticle composite[J]. *Analytical Methods*, 2013, 5(20): 5 508-5 514.

[13] WU S, HUANG F F, LAN X Q, et al. Electrochemically reduced graphene oxide and Nafion nanocomposite for ultralow potential detection of organophosphate pesticide[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 177: 724-729.

[14] JAMPASA S, SIANGPROH W, DUANGMAL K, et al. Electrochemically reduced graphene oxide-modified screen-printed carbon electrodes for a simple and highly sensitive electrochemical detection of synthetic colorants in beverages[J]. *Talanta*, 2016, 160: 113-124.

- [15] 贾丽丛, 任晓雪, 郝紫羽, 等. 纳米金/聚多巴胺—还原氧化石墨烯复合膜修饰传感器的构建及对百草枯测定研究[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(10): 1 753-1 758.
- JIA L C, REN X X, HAO Z Y, et al. Construction of Nano-gold/Polydopamine-reduced GO composite membrane modified sensor and its determination of Paraquat [J]. Chemical Research and Application, 2020, 32(10): 1 753-1 758.
- [16] TING S L, GUO C X, LEONG K C, et al. Gold nanoparticles decorated reduced graphene oxide for detecting the presence and cellular release of nitric oxide[J]. Electrochimica Acta, 2013, 111: 441-446.
- [17] GONCALVES G, MARQUES P A A P, GRANADEIRO C M, et al. Surface modification of graphene nanosheets with gold nanoparticles: The role of oxygen moieties at graphene surface on gold nucleation and growth[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(20): 4 796-4 802.
- [18] ZHANG J H, WANG B, LI Y R, et al. An acetylcholinesterase biosensor with high stability and sensitivity based on silver nanowire-graphene-TiO₂ for the detection of organophosphate pesticides[J]. RSC Advances, 2019, 9(43): 25 248-25 256.
- [19] CUI H F, WU W W, LI M M, et al. A highly stable acetylcholinesterase biosensor based on chitosan-TiO₂-graphene nanocomposites for detection of organophosphate pesticides [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2018, 99: 223-229.
- [20] MUHAMMAD N, ABDULLAH J, SULAIMAN Y, et al. Electrochemical determination of 3-nitrophenol with a reduced graphene oxide modified screen printed carbon electrode[J]. Sensor Letters, 2017, 15: 187-195.
- [21] WANG X L, ZHANG X L. Electrochemical co-reduction synthesis of graphene/nano-gold composites and its application to electrochemical glucose biosensor[J]. Electrochimica Acta, 2013, 112: 774-782.
- [22] SHAMS N, LIM H N, HAJIAN R, et al. Electrochemical sensor based on gold nanoparticles/ethylenediamine-reduced graphene oxide for trace determination of fenitrothion in water [J]. RSC Advances, 2016, 6(92): 89 430-89 439.
- [23] DUAN S, WU X Y, SHU Z X, et al. Curcumin-enhanced MOF electrochemical sensor for sensitive detection of methyl parathion in vegetables and fruits [J]. Microchemical Journal, 2023, 184: 108182.
- [24] LU Y C, YANG T, HOU X M, et al. Zirconia nanofibers-loaded reduced graphene oxide fabrication for specific electrochemical detection of methyl parathion [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 904: 163798.
- [25] LI R X, SHANG M G, ZHE T T, et al. Sn/MoC@NC hollow nanospheres as Schottky catalyst for highly sensitive electrochemical detection of methyl parathion [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 447: 130777.
- [26] WANG Z K, LIU Y H, LI F, et al. Electrochemical sensing platform based on graphitized and carboxylated multi-walled carbon nanotubes decorated with cerium oxide nanoparticles for sensitive detection of methyl parathion[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19: 3 738-3 748.
- [27] LIU R Q, WANG Y S, LI B, et al. VXC-72R/ZrO₂/GCE-based electrochemical sensor for the high-sensitivity detection of methyl parathion[J]. Materials, 2019, 12(21): 3 637.

(上接第 46 页)

- [19] 魏丹, 国明, 张菊. 加速溶剂萃取—磁固相萃取—高效液相色谱—串联质谱法测定水产品中 10 种氟喹诺酮类药物残留[J]. 色谱, 2020, 38(12): 1 413-1 422.
- WEI D, GUO M, ZHANG J. Determination of 10 fluoroquinolones residues in aquatic products by accelerated solvent extraction/solid phase extraction and high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chromatographic, 2020, 38(12): 1 413-1 422.
- [20] 罗来庆, 焦宇知, 周济扬. 加压毛细管电色谱法测定不同烹饪方式食品中丙烯酰胺含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(16): 6 498-6 504.
- LUO L Q, JIAO Y Z, ZHOU J Y. Determination of acrylamide content in food with different cooking methods by pressurized capillary electrochromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(16): 6 498-6 504.
- [21] 彭海川, 钱琴, 母运龙, 等. 不同烹饪方式处理的鲟鱼肉营养成分和风味比较[J]. 现代食品科技, 2022, 38(2): 236-244.
- PENG H C, QIAN Q, MU Y L, et al. Comparison of nutritional composition and flavor of sturgeon meat (Acipenser sturio Linnaeus) treated by different cooking methods[J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(2): 236-244.
- [22] 黄季维, 樊文明, 刘桂丹, 等. QuEChERS 净化液相色谱质谱/质谱法用于测定禽畜肉中 18 种喹诺酮类抗生素[J]. 预防医学情报杂志, 2021, 37(11): 1 596-1 603.
- HUANG J W, FAN W M, LIU G D, et al. Application of QuEChERS extraction-liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in the determination of 18 quinolones antibiotics in livestock and poultry [J]. Journal of Preventive Medicine Information, 2021, 37(11): 1 596-1 603.
- [23] 黄燕红, 蒋湘, 盘正华, 等. 豆芽中 30 种植物生长调节剂和喹诺酮类药物残留的快速筛查[J]. 食品工业科技, 2021, 42(23): 287-295.
- HUANG Y H, JIANG X, PAN Z H, et al. Rapid screening of 30 plant growth regulators and quinolone antibiotics in bean sprout samples[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(23): 287-295.
- [24] 薛哲, 李刚, 李少华, 等. β -内酰胺类抗生素对热的稳定性的研究[J]. 江西医学院学报, 2008(4): 42-43, 46.
- XUE Z, LI G, LI S H, et al. Study on of β -lactam class antibiotic stability of hot [J]. Journal of Nanchang University (Medical Sciences), 2008(4): 42-43, 46.