DOI:10.13652/j.spjx.1003.5788.2023.80754 [文章编号] 1003-5788(2024)04-0233-08

纳米材料在食品重金属离子快速检测中的应用研究进展

Research progress of nanomaterials in the rapid detection of heavy metal ions in food

王义平 苏淑芳 袁亚兰 毛 宁

WANG Yiping SU Shufang YUAN Yalan MAO Ning

(平凉市疾病预防控制中心,甘肃 平凉 744000)

(*Pingliang Center for Disease Control and Prevention, Pingliang, Gansu* 744000, *China*)

摘要:纳米材料因具有比表面积大、良好稳定性、特殊的结构、易于修饰、良好的生物相容性等优点,已被广泛应用于食品中重金属离子检测领域。文章重点综述了碳纳米管、石墨烯、碳量子点、金属有机骨架、纳米酶等纳米材料在食品中重金属离子检测方面的研究与应用现状,并展望了纳米材料在食品中重金属离子检测领域面临的挑战和应用前景。

关键词:纳米材料;食品;重金属离子;检测

Abstract: Nanomaterials have been widely used in the detection of heavy metal ions in food due to their large specific surface area, good stability, special structure, easy modification, and good biocompatibility. This review focuses on the research and application status of nanomaterials such as carbon nanotubes, graphene, carbon quantum dots, metal-organic frameworks and nanoenzymes in the detection of heavy metal ions in food. The challenges and application prospects of nanomaterials in the detection of heavy metal ions in food are also discussed.

Keywords: nanomaterials; food; heavy metal ion; detection

重金属离子在自然界无处不在,当人体通过食物积累或摄入超量时,相比其他污染物不易降解,会对人体产生各种危害,如损伤脏器、损伤神经系统、损伤生殖系统、损伤免疫系统、致癌性等,严重影响人体健康[1]。重金属检测主要有常规检测方法和快速检测方法,见表 1。快速检测法较常规检测法具有成本低、快速和实时的优点,已成为了研究热点。但假阳性率高、灵敏度和准确性低一直是快速检测法需要解决的问题。纳米材料碳纳米管[13]、石墨烯[14]、碳量子点[15]、金属有机骨架[16]、纳米酶[17]等,因具有比表面积大、良好稳定性、特殊的结构、易于修饰、良好的生物相容性等优良特点,目前已被广泛应用于环境和食品中重金属离子快速检测领域[18],但相比于环境检测尤其是水中重金属的检测,纳米材料在食品检测中应用较少。基于纳米材料开发的食品中重金属离子快速检测方法,具有快速、简单、成本低、假阳性率低、灵敏度和准确性高等优点能够弥补常规检测方法的不足,为食品中重金属离子快速检测提供了新的机遇。文章以碳纳米管、石墨烯、碳量子点、金属有机骨架和纳米酶纳米材料为主,系统综述了纳米材料在食品中重金属离子快速检测方法的应用,并对纳米材料在食品中重金属离子快速检测方法所面临的挑战和发展前景进行总结和展望,以期为食品中重金属离子快速检测方法的建立提供参考。

1 碳纳米管材料在重金属离子快速检测中的应用

碳纳米管由多层和单层圆柱形石墨烯卷曲而成,其每个碳原子表面呈六角形排列,根据层数可分为多壁碳纳米管和单壁碳纳米管。作为纳米材料,碳纳米管具有比表面积大、稳定性好,易修饰、特殊的结构以及各层石墨管之间的空隙等特点,故对重金属离子具有良好吸附能力,因而被广泛应用于食品中重金属离子的快速检测[19-20],见表 2。王忠政等[21]基于多壁碳纳米管/Nafion修饰电极的溶出伏安法测定大豆和大米重金属铅含量。线性范围为 0.1~20.0 μmol/L,实样加标对大豆中铅的回收率为 99.50%~100.37%,相对标准偏差(RSD)小于 5.36%,对大米中铅的回收率为 98.75%~101.25%,RSD 小于 5.63%。Priya 等[22]通过透明质酸(Hyalu)功能化多

基金项目:平凉市科技计划资助项目(编号:PL-STK-2023B-072)

作者简介:王义平(1979—),男,平凉市疾病预防控制中心副主任技师。E-mail:1522948212@qq.com

收稿日期:2023-08-07 **改回日期**:2024-02-27

表 1　常规检测方法和快速检测方法

Table 1　Conventional detection methods and rapid detection methods

类型	检测方法	基质	重金属元素	检出限	优缺点	文献
常规检测	原子吸收光谱法	玉米	Cd^{2+}、Pb^{2+}	Cd^{2+} 0.24 μg/kg、Pb^{2+} 6.9 μg/kg	优点：灵敏度和准确性高	[2]
	原子荧光光谱法	葡萄汁	Sb	20 ng/L	缺点：前处理复杂，耗时长，仪器昂贵，无法满足快速、即时检测的需求	[3]
	X 射线荧光光谱法	干制黑木耳	Cd、As	Cd 0.035 mg/kg、As 0.012 mg/kg		[4]
	紫外—可见分光光度法	茶叶	Pb^{2+}	1.53 μg/L		[5]
	电感耦合等离子体原子发射光谱法	水果	Cd、Co、Cu、Ni、Pb、Zn	0.17，0.19，1.60，2.60，0.92，1.50 μg/L		[6]
	电感耦合等离子体质谱法	蔬菜和油脂	As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Sn	5～38 ng/kg		[7]
快速检测	酶联免疫吸附技术	牛奶、绿色蔬菜、海带	Hg^{2+}	0.08 ng/mL	优点：成本低、快速和实时	[8]
	试纸法	茶叶	Pb	30 mg/L	缺点：假阳性率高、灵敏度和准确性低	[9]
	适配体技术	柑橘、生菜	As^{3+}	3.42 μmol/L		[10]
	传感技术	食用菌	Cu^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}	Cu^{2+} 0.2 μg/L、Pb^{2+} 0.7 μg/L、Cd^{2+} 0.4 μg/L		[11]
	荧光探针技术	螃蟹	Hg^{2+}	3.62 nmol/L		[12]

表 2　碳纳米管在重金属离子快速检测中的应用

Table 2　Application of carbon nanotubes in rapid detection of heavy metal ions

检测方法	基质	重金属元素	检出限	优点	文献
电化学传感器	大豆和大米	Pb^{2+}	0.005 76 μmol/L	稳定性好、抗干扰能力强、操作方便、环保节约	[21]
电化学传感器	蛋清、蜂蜜和椰子	Cd^{2+}、Pb^{2+}	0.032，0.015 μg/L	快速、假阳性率低、灵敏度和准确性高	[22]
电化学传感器	大米和茶叶	Hg^{2+}	0.012 μg/L	表现出良好的选择性、重现性和稳定性	[23]
电化学传感器	猪肉、猪肝和猪肾	Cd^{2+}	0.2 μg/L	多壁碳纳米管提高了电子传输能力	[24]

壁碳纳米管（A-MWCNT），分别用 *L*-半胱氨酸（A-MWCNT/Hyalu/L-Cys）和 *L*-丝氨酸（A-MWCNT/Hyalu/L-Ser）进一步修饰，实现了 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的电化学同步检测，见图 1，Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 质量浓度为 0.4～4.0 μg/L 时，电流与其呈线性关系，Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在 A-MWCNT/Hyalu/L-Cys 修饰的玻碳电极上检出限分别为 0.032，0.015 μg/L，在 A-MWCNT/Hyalu/L-Ser 修饰的玻碳电极上检出限分别为 0.057，0.034 μg/L。A-MWCNT/Hyalu/L-Cys 修饰的玻碳电极和 A-MWCNT/Hyalu/L-Ser 修饰的玻碳电极对于 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的超低浓度测定具有较高的灵敏度，可用于分析蛋清、蜂蜜和椰子中的靶金属离子 Cd^{2+} 和 Pb^{2+}。冯通等[23]以逐步电沉积的方式构建了植酸掺杂的碳纳米管网格（PACNTnet）和爆米花状铜粒子（popCu）丝网印刷碳电极 Hg^{2+} 电化学传感器，应用于大米和茶叶样品 Hg^{2+} 的检测。PACNTnet 含有丰富含氧官能团和磷酸根，为 Hg^{2+} 提供了大量的结合位点，PACNTnet 优良的电子传输能力，有效改善了电极的导电性。而且所制备的电化学传感器对于 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 的检测表现出良好的选择性、重现性和稳定性，线性范围为 0.02～2.00 μg/L，检测限低至 0.012 μg/L。加标回收试验结果和电感耦合等离子体质谱仪检测结果对比，表明此传感器可应用于大米、茶叶等农产品中 Hg^{2+} 的高灵敏检测。Wang 等[24]采用一锅法合成了胺功能化 Zr^{4+} 金属有机骨架（UiO-66-NH_2）和多壁碳纳米管（MWCNTs）（UiO-66-NH_2@MWCNTs）复合材料，制备了一种 UiO-66-NH_2@MWCNTs 复合材料修饰的电极，可用于检测猪肉、猪肝和猪肾中的 Cd^{2+}。该复合材料修饰的电极中 MWCNTs 起到了提高电子传输能力的作用。在最佳试验条件下，传感器在 0.5～170.0 μg/L 范围内呈良好的线性关系。最后，将该传感器成功应用于肉类样品中检测 Cd^{2+}，RSD 小于 4.5%，回收率为 95.1%～107.5%。

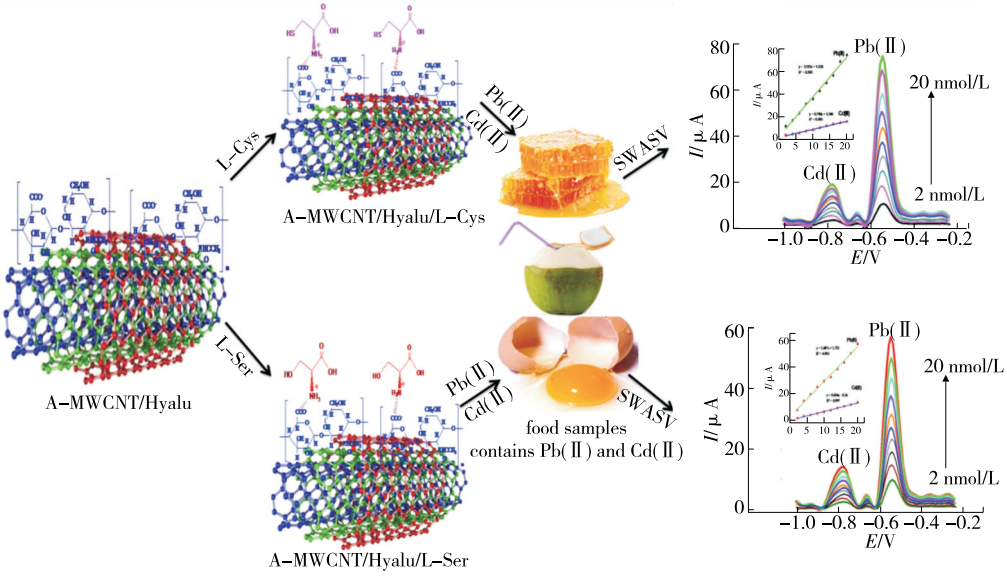

图 1　Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 与 A-MWCNT/Hyalu/L-Cys 和 A-MWCNT/Hyalu/L-Ser 相互作用的示意图[22]

Figure 1　Schematic diagram for the possible interaction of Cd^{2+} and Pb^{2+} with MWCNT/Hyalu/L-Cys and A-MWCNT/Hyalu/L-Ser surface

2　石墨烯材料在重金属离子快速检测中的应用

石墨烯具有大量的含氧官能团和较大的比表面积，在重金属吸附方面具有良好应用前景[25]。但石墨烯在吸附过程中易发生团聚现象，这一缺点极大限制了其对重金属离子的吸附[26]。因此，将石墨烯合成石墨烯功能材料，改善石墨烯的物理或化学性能从而弥补其原有缺陷，提高对重金属吸附性能[27]，见表 3。Tan 等[28]构建了一种新型的氟化石墨烯/金纳米粒子复合材料(FGP/AuNC)修饰的玻碳电极，FGP/AuNC 复合材料具有较大的有效比表面积(0.093 cm^2)和更快的电子转移率(R_{ct}=36 Ω)，采用阳极溶出伏安法同时分析 Zn^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}、Cu^{2+} 和 Hg^{2+}，线性范围分别为 6～7 000，4～6 000，6～5 000，4～4 000，6～5 000 μg/L，FGP/AuNC 电极具有满意的重复性(重复 7 次，RSD＜2%)，重现性好(9 个平行电极 RSD＜8.2%)，稳定性好(30 d，RSD＜6.2%)，且选择性极佳(干扰效果＜10%)。将该方法应用于花生、油菜和茶中同时检测 Zn^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}、Cu^{2+} 和 Hg^{2+}，回收率在 93.5%～105.0%，RSD 小于 6.16%。FGP/AuNC 电极的缺点不能检测土壤和饲料等更复杂基质中的重金属离子。翟琨等[29]利用两条部分互补的富含胸腺嘧啶(T 碱基)的单链核酸，结合氧化石墨烯及核酸染料 SYBR Green Ⅰ，采用同步荧光分析法，建立一种高灵敏度、高选择性的 Hg^{2+} 双色荧光定量检测方法。氧化石墨烯具有丰富的表面官能团和大的比表面积。氧化石墨烯对单链核酸具有很强的吸附能力，但对双链核酸的吸附能力很弱。另外，氧化石墨烯对荧光染料具有极高的猝灭作用，且猝灭范围很广。Hg^{2+} 在 5×10^{-10}～500×10^{-10} mol/L 具有良好的线性关系。将该方法应用于大米中 Hg^{2+} 的检测，获得了满意的结果。Li 等[30]将 Au@Ag/石墨烯上转换(Au@Ag-GU)材料，通过 DNA 的互补配对，固定在核壳结构的聚甲基丙烯酸磁珠簇(MCNCs/PMAA MBs)表面，制备了双通道生物传感器，用于检测牛奶中的 Hg^{2+}，在最佳试验条件下，双通道生物传感器取得了优异的性能。彭爱红等[31]以自制离子液体/石墨烯电极(IL/GNs HME)为工作电极，采用微分脉冲阳极溶出伏安法(DPASV)原位镀铋，实现了对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的同步测定，见图 2。测得的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的线性范围均为 1.0～45.0 μg/L。同时检测了扇贝、褶牡蛎、长竹蛏、菲律宾蛤

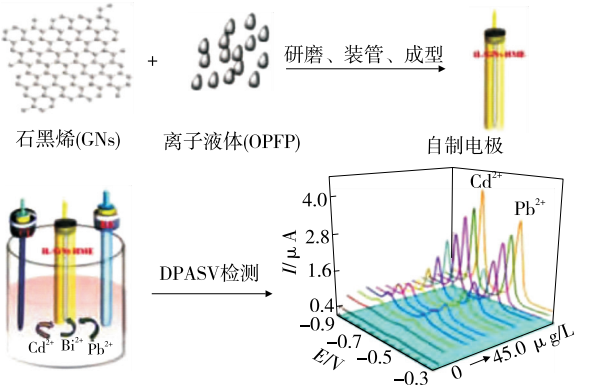

图 2　IL/GNs HME 电极的制备及其对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 响应的示意图[31]

Figure 2　The schematic diagram of the preparation of IL/GNS HME electrode and its response to Pb^{2+} and Cd^{2+}

表 3　石墨烯在重金属离子快速检测中的应用

Table 3　Application of graphene in rapid detection of heavy metal ions

检测方法	基质	重金属元素	检出限	优点	文献
电化学传感器	花生、油菜和茶	Zn^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}、Cu^{2+}、Hg^{2+}	0.08,0.09,0.05,0.19,0.01 μg/L	重复性、重现性、稳定性好、选择性好	[28]
荧光法	大米	Hg^{2+}	2×10^{-10} mol/L	操作简单、检测速度快、检出限低	[29]
表面增强拉曼光谱法和荧光法	牛奶	Hg^{2+}	表面增强拉曼光谱法:0.33 μg/L;荧光法:1 μg/L	仪器便宜,重复性好,操作方便,高效、双通道、特异、技术简单	[30]
电化学传感器	扇贝、褶牡蛎、长竹蛏、菲律宾蛤子	Pb^{2+}、Cd^{2+}	0.5,0.8 μg/L	廉价、操作简便、灵敏度高、电极可再生	[31]

子中 Pb^{2+}、Cd^{2+} 含量,所得结果均与电感耦合等离子体质谱检测结果相符,可实现对贝类中 Pb^{2+}、Cd^{2+} 含量的快速、同步测定。基于 IL/GNs HME 构建的电化学传感进一步应用于其他水产品中重金属含量的测定,也可推广到其他食品安全方面的应用。

3　碳量子点在重金属离子快速检测中的应用

碳量子点是一种新型的碳基纳米结构材料,具有独特的荧光性质、碳源来源广泛、合成绿色、环境友好、良好的水溶性和生物相容性等优点,因而受到广泛关注。碳量子点与特定的重金属离子结合后,荧光强度会出现不同程度的增强或减弱,基于此可实现重金属离子的荧光(蓝色、绿色、黄色和红色等)检测[32]。然而,传统的碳量子由于存在自身荧光强度不高、对重金属离子检测的灵敏度与选择性较差等缺陷,导致其应用效果并不理想。对碳量子点进行杂原子掺杂可提供更多的活性位点,丰富碳量子点的能级结构,提升碳量子点的荧光强度,从而提高荧光检测的灵敏度,因而在食品中重金属检测中得到广泛的应用[33],见表 4。Li 等[34]制备了一种新型、简单、高灵敏度的铜纳米簇和氮掺杂碳量子点比例荧光探针(CuNCs-CNQDs),用于检测紫菜中 Pd^{2+}。该探针在 468 nm 和 632 nm 处具有双发射峰,CuNCs 传递响应信号,荧光 Pb^{2+} 通过聚集诱导的发射增强(AIEE)对其进行了增强。CNQDs 提供自校准信号,其荧光和 Pd^{2+} 共存时基本保持不变。Pb^{2+} 的质量浓度在 0.010～2.500 mg/L 范围内与荧光强度呈线性,可用 CuNCs-CNQDs 检测紫菜中 Pb^{2+}。Gan 等[35]研制了一种检测 Hg^{2+} 的铕(Eu^{3+})配合物修饰的碳量子点双发射荧光传感器(CQDs@Ad-Eu-DPA),该荧光传感器对 Hg^{2+} 的检测具有较高的选择性和灵敏度,检测限为 0.2 nmol/L,检测范围为 1～20 nmol/L。随着 Hg^{2+} 浓度的增加,荧光强度显著增强,颜色呈现出由肉眼清晰可见的深蓝色、淡蓝色、淡紫色、深紫色的变化规律。回收率为 97.6%～105.4%,成功地用于牛奶中低浓度 Hg^{2+} 的超灵敏检测。孟铁宏等[36]以维生素 C(V_C)为碳源,尿素为氮源,经微波一步法制备得到一种具有高荧光强度的氮掺杂碳量子点(N-CQDs)。所合成的氮掺杂碳量子点富含—OH、$—NH_2$ 和 C═O 等基团,平均粒径约为 4.1 nm,在 365 nm 紫外光照射下发射出明亮的蓝色荧光。并基于 N-CQDs 与 Cu^{2+} 的相互作用,建立了一种简单、快速、灵敏的 Cu^{2+} 的检测方法。将该方法应用于蛇莓中痕量 Cu^{2+} 的荧光检测,加标回收率为 100.3%～107.3%,RSD 为 0.23%～1.20%。

表 4　碳量子点在重金属离子快速检测中的应用

Table 4　Application of carbon quantum dots in rapid detection of heavy metal ions

荧光探针类型	检测方法	基质	重金属元素	优点	检出限	文献
CuNCs-CNQDs	硝酸铜、柠檬酸钠	紫菜	Pb^{2+}	方法新颖、简单、高灵敏度	0.003 1 mg/L	[34]
CQDs@Ad-Eu-DPA	柠檬酸、硝酸铕	牛奶	Hg^{2+}	肉眼观察到的深紫色、淡蓝色、淡紫色等颜色变化	0.2 nmol/L	[35]
N-CQDs	维生素 C、尿素	蛇莓	Cu^{2+}	检测方法快速、简便、灵敏且成本低	0.19 μmol/L	[36]

4　金属有机骨架在重金属离子快速检测中的应用

金属有机骨架材料(MOFs)是一类由无机金属离子或金属离子簇与有机化合物中的羧基、氨基等通过自组装作用形成的周期性网络结构的新型多孔材料,具有良好的化学稳定性、结构多样性和较大的比表面积。MOFs和其他功能材料(离子液体[37]、量子点[38]、石墨烯[39]、金属纳米粒子[40]等)结合制备MOFs功能材料,不仅保留了MOFs自身的优良性能,而且结合了其他功能材料的优良性能,具有结构多样多孔、比表面积大、超高的孔隙率、功能位点增多等优点,是一种极具潜力的功能材料,在食品中重金属检测方面有着广泛的应用前景,见表5。刘钊等[41]以2,5-呋喃二甲酸和六水硝酸锌为原料在*N*,*N*-二甲基甲酰胺溶剂中合成一种锌金属有机骨架材料(Zn-MOF),锌离子属于具有荧光特性的d^{10}电子组态,通过与有机羧酸配体形成配合物材料存在电荷转移现象而具有荧光特性,可应用于荧光探针材料。该材料热稳定性和水溶液稳定良好(稳定到400 ℃),荧光光谱显示,在波长379 nm和398 nm处有很强的荧光发射峰,Fe^{3+}能选择性地使该材料产生荧光猝灭现象,对Fe^{3+}具有较高的灵敏度和选择性,可以用于检测黑木耳、紫菜、猪肝、奶粉中的Fe^{3+}。Chen等[42]以2,2′-联吡啶-5,5′-二胺和苯-1,3,5-三醛为单体制备了联吡啶识别位点的共价有机框架(BPD-COFs),以苯甲醛和2,2′-联吡啶-5,5′-二胺为原料合成了2,2′-联吡啶-5,5′-二亚胺苯(BPDB)。BPD-COFs因具有大共轭结构、高的比表面、规则的孔径和预先设计的联吡啶连接点等独特的结构,使得BPD-COFs的荧光猝灭度是BPDB的2倍。BPD-COFs检测Ni^{2+}的浓度范围为4.20×10^{-10}～1.26×10^{-6} mol/L(BPDB为4.20×10^{-7}～1.26×10^{-7} mol/L),检测下限为6.80×10^{-11} mol/L(BPDB为4.50×10^{-8} mol/L)。结果表明,BPD-COFs表现出更强荧光响应,浓度范围更广,选择性更好,可用于巧克力和茶叶复杂体系中Ni^{2+}的检测,见图3。Singh等[49]利用水热法合成了立方铜金属有机骨架(Cu-MOF)的纳米颗粒,研制了一种新型检测Hg^{2+}的电化学传感器。Cu-MOF具有多孔结构和大而独特的表面积,有利于Hg^{2+}吸附和预富集。在最佳条件下,检测限为0.063 3 nmol/L,线性范围为0.1～50 nmol/L。该传感器对Hg^{2+}的检测具有良好的抗干扰性、重现性、可靠性。

表5　金属有机骨架在重金属离子快速检测中的应用

Table 5　Application of MOFs in rapid detection of heavy metal ions

金属有机骨架类型	检测方法	基质	重金属元素	优点	检出限	文献
Zn-MOF	荧光光谱法	黑木耳、紫菜、猪肝、婴幼儿奶粉	Fe^{3+}	材料稳定性高、方法便捷灵敏	/	[41]
BPD-COFs	荧光探针	巧克力和茶叶	Ni^{2+}	特异性强、线性范围宽、检出限低、方法快速	6.80×10^{-11} mol/L	[42]
Cu-MOF	电化学传感器	金枪鱼罐头	Hg^{2+}	具有良好的抗干扰性、再现性、可靠性、可重复性和适用性	0.063 3 nmol/L	[43]

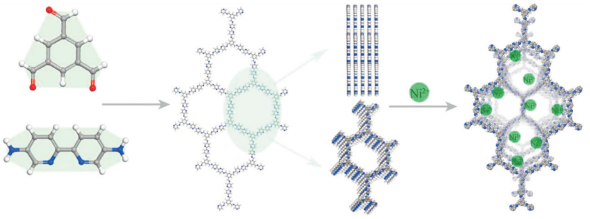

图3　BPD-COFs的合成及其对Ni^{2+}的荧光传感示意图[42]

Figure 3　Synthesis process of BPD-COFs and the fluorescence sensing of Ni^{2+}

5　纳米酶在重金属离子检测中的应用

纳米酶是一类具有类似天然酶催化性质和酶促反应的新兴纳米材料,具有成本低、稳定性好、易于批量生产、可设计、可裁剪、易于修饰等独特优势,克服了天然酶成本高和稳定性差的弊端,被广泛应用于食品检测[44]、生物传感[45]、医学[46]、环境[47]等领域。研究[48]表明,重金属离子可增强或抑制纳米酶的催化活性,故可应用于食品中重金属离子的检测。Tang等[49]采用两步液相还原法合成了一种叶酸修饰的银铂双金属量子点纳米酶(FA@Ag-Pt QDs),应用于饮料和农产品中的Hg^{2+}检测。FA@Ag-Pt QDs表现出较强的协同过氧化物酶样活性和稳定性,米氏常数(K_m)和最大反应速率(V_{max})为1.15 mmol/L和3.88×10^{-8} mol/(L·s),微量Hg^{2+}可以改变FA@Ag-Pt类过氧化物酶的性能,可明显观察到颜色从蓝色到无色的变化。应用于实际饮料和农产品中Hg^{2+}的检测回收率为96.8%～104.3%,最低检出限为4.00×10^{-10} mol/L。Yan等[50]采用均相氧化还原法构建了基于β-环糊精、氧化石墨烯和AgRu双金属介孔材料的纳米酶(AgRu@β-CD-co-GO),介孔结构和含有大量羟

基的氧化石墨烯芳基环赋予了 AgRu@β-CD-co-GO 优异的过氧化物酶样活性，见图 4。在最佳条件下（pH 4.0，350 μL 1.5 mmol/L TMB，200 μL 1.0 mol/L H_2O_2，25 ℃下孵育 30 min），AgRu@β-CD-co-GO 可以加速氧化无色 3，3′，5，5′-四甲基联苯胺（TMB）在 H_2O_2 存在下转化为蓝色的 oxTMB。Hg^{2+} 会改变 AgRu@β-CD-co-GO 过氧化物酶活性，并在 653 nm 处的特有紫外—可见吸收强度降低，颜色由蓝色变为无色，AgRu@β-CD-co-GO 成功应用于 Hg^{2+} 的可视化检测，Hg^{2+} 的检出限为 3.2×10^{-10} mol/L。赵海萍等[51]通过共沉淀法制备了具有氧化物酶活性的 Ni/Co 层状双金属氢氧化物 Ni/Co LDHs，建立了一种基于 Ni/Co 层状氢氧化物模拟氧化物酶的传感器比色检测海产品中 Hg^{2+} 的方法。结果表明，Ni/Co LDHs 可使 3，3′，5，5′-四甲基联苯胺（TMB）氧化为蓝色的 oxTMB。优化得到检测 Hg^{2+} 的最佳条件为 pH 4.0、TMB 浓度为 0.5 mmol/L、孵育温度为 25 ℃、孵育时间为 10 min、Ni/Co LDHs 质量浓度为 0.8 mg/mL。Hg^{2+} 的检测限为 30.60 nmol/L。加标回收率为 92.74%～114.40%。该研究为海产品中 Hg^{2+} 的检测提供了一种新思路。

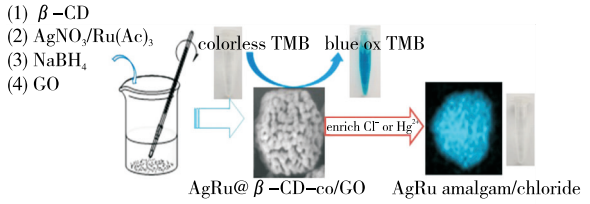

图 4　AgRu@ β-CD-co-GO 纳米酶制备和应用示意图[50]

Figure4　The diagrammatic illustration for preparation and application of the proposed AgRu@ β-CD-co-GO

6　结论及展望

碳纳米管、氧化石墨烯和金属有机骨架材料因优良的吸附性能、稳定的化学特性、大的比表面积、良好的导电性能和快速响应而被应用于食品中重金属离子的快速检测；碳量子点独特的荧光性质、合成绿色、环境友好、良好的水溶性和生物相容性等优点，与特定的重金属离子结合后，荧光强度会出现不同程度的增强或减弱，可实现食品中重金属离子的荧光检测；纳米酶具有类似天然酶催化性质和酶促反应，具有成本低、稳定性好、可设计、可裁剪、易于修饰等独特优势，重金属离子可增强或抑制纳米酶的催化活性，可应用于食品中重金属离子的快速检测。

纳米材料在食品中重金属离子的快速检测方法相比常规检测方法具有环境友好、前处理省时、快速、灵敏度和准确性高等优点，但在实际应用中仍面临着挑战。首先，纳米材料主要应用于电化学传感技术领域，在酶联免疫吸附技术、试纸法、适配体技术、荧光探针技术方法应用较少。可能是电化学传感技术稳定性好，方法简单，而其他快速检测技术对于检测试验条件和试验环境要求较高。其次，纳米材料在快速中检测机理研究尚浅且存在争议。可利用理论模拟和计算分析，结合新型表征手段和人工智能，深入探究检测机理，开发新型功能纳米材料，实现食品中痕量重金属离子分析具有重要意义。再次，纳米材料对于食品中重金属离子检测方法都是在实验室完成的，尚未应用于实际商业大规模检测中，距离实际商业应用尚有差距。因此，急需在现有方法的基础上进行创新，研究适用于食品中大规模商业检测的方法。最后，快速检测方法多为显色法，虽然具有操作简单、成本低等优势，但快速检测方法大多都是在一定试验条件下对某一重金属离子的检测，应建立多技术相结合的方法，加强对于食品中多种重金属离子检测的研究，构建智能检测技术。

参考文献

[1] 傅亚平，吴卫国. 食品中重金属检测与脱除技术研究进展[J]. 食品与机械，2015，31(2)：252-256.
FU Y P，WU W G. Progress on detection and removal technology of heavy metals in food[J]. Food & Machinery，2015，31(2)：252-256.

[2] GONG Z Y，CHAN H T，CHEN Q L，et al. Application of nanotechnology in analysis and removal of heavy metals in food and water resources[J]. Nanomaterials，2021，11(7)：1 792.

[3] 孟登辉，曹慧，徐斐，等. 双频超声辅助酶解提取—石墨炉原子吸收光谱法测定玉米中镉和铅[J]. 分析试验室，2022，41(1)：75-80.
MENG D H，CAO H，XU F，et al. Determination of Cd (Ⅱ) and Pb (Ⅱ) in corn using dual-frequency ultrasound-assisted enzymatic digestion coupled with graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory，2022，41(1)：75-80.

[4] LIMA E A，CUNHA F A S，OLIVEIRAl M J，et al. Fast automated method for the direct determination of total antimony in grape juice samples by hydride generation and atomic fluorescence spectrometric detection without external pretreatment [J]. Food Chemistry，2022，381：132194.

[5] 王一凡，于铭心，裴龙英，等. 高清 X 射线荧光光谱法快速测定干制黑木耳中镉和砷的含量[J]. 食品工业科技，2023，44(9)：333-339.
WANG Y F，YU M X，PEI L Y，et al. Rapid detection of cadmium and arsenic in dried auricularia auricula by high definition X-ray fluorescence spectrometry [J]. Science and Technology of Food Industry，2023，44(9)：333-339.

[6] YAGMUROGLU O. Determination of trace lead in cleavers

(Galium aparine) tea by Uv-vis spectrophotometry after preconcentration with deep eutectic solvent/DTZ probe-based liquid-liquid microextraction[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2023, 118: 105164.

[7] BARBARA F, BARBARA M. Preconcentration of heavy metals on activated carbon and their determination in fruits by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Food Chemistry, 2014, 147: 302-306.

[8] KARIMA B, NATIVIDAD R M, BADREDINE S, et al. Determination of heavy metal content in vegetables and oils from spain and morocco by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analytical Letters, 2012, 48(8): 907-919.

[9] WANG Y Z, YANG H, PSCHENITZA M. Highly sensitive and specific determination of mercury ion in water, food and cosmetic samples with an ELISA based on a novel monoclonal antibody[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, 403: 2 519-2 528.

[10] 周睿璐, 付大友, 李雪梅, 等. 试纸法快速检测茶叶中铅含量的研究[J]. 应用化工, 2017, 46(7): 1 318-1 320, 1 324.
ZHOU R L, FU D Y, LI X M, et al. Study on rapid detection of lead content in tea by test paper method[J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(7): 1 318-1 320, 1 324.

[11] 袁敏, 王梦雪, 郑玉竹, 等. 基于核酸适配体和金纳米颗粒的荧光比色双模式检测 As(Ⅲ)[J]. 分析化学, 2021, 49(1): 76-84.
YUAN M, WANG M X, ZHENG Y, et al. Aptamer/gold nanoparticles-based fluorometric and colorimetric dual-mode detection of arsenite[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2021, 49(1): 76-84.

[12] YIN J Q, ZHAI H G, WANG Y, et al. COF/MWCNTs/CLS-based electrochemical sensor for simultaneous and sensitive detection of multiple heavy metal ions[J]. Food Analytical Methods, 2022, 15(12): 3 244-3 256.

[13] MANJU B G, SWAMINATHAN S, UMA M K, et al. A review on detection of heavy metal ions in water-An electrochemical approach[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 213: 515-533.

[14] GADUPUDI P R, CHUNGSYING L, SU F S. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 58(1): 224-231.

[15] WANG D Y, WANG D W, CHEN H A, et al. Photoluminescence quenching of graphene oxide by metal ions in aqueous media[J]. Carbon, 2015, 82: 24-30.

[16] 丁可武, 代莉莉, 黄迪惠, 等. 基于 Bi-Co-BTC 电化学传感器检测食品中 Zn^{2+} Cd^{2+} Pb^{2+} 含量[J]. 食品与机械, 2023, 39(9): 50-56.
DING K W, DAI L L, HUANG D H, et al. Determination of Zn^{2+} Cd^{2+} Pb^{2+} in food base on Bi-Co-BTC electrochemical sensor[J]. Food & Machinery, 2023, 39(9): 50-56.

[17] LI J, LI X D, AHMED A, TASAWAR H, et al. Synthesis of highly porous inorganic adsorbents derived from metal-organic frameworks and their application in efficient elimination of mercury[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 517: 61-71.

[18] 钟平胜, 田春妹, 任佳丽. 电化学修饰电极在食品重金属快速检测中的研究进展[J]. 食品与机械, 2018, 34(4): 192-196.
ZHONG P S, TIAN C M, REN J L. Advances in application of electrochemical modified electrode in the fast detection of heavy metal[J]. Food & Machinery, 2018, 34(4): 192-196.

[19] 王坤, 李忠海. 碳纳米管改性及其在食品检测中的应用进展[J]. 食品与机械, 2016, 32(3): 217-221.
WANG K, LI Z H. Progress on modification of carbon nanotubes and applications in food detection[J]. Food & Machinery, 2016, 32(3): 217-221.

[20] SEEF S F, MOHAMMED A A, WAN Z J, et al. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes[J]. Chemosphere, 2019, 230: 783-793.

[21] 王忠政, 洪琦. 基于多壁碳纳米管/Nafion 修饰电极的溶出伏安法测定大豆和大米重金属铅含量[J]. 中国油料作物学报, 2020, 42(3): 350-355.
WANG Z Z, HONG Q. Determination of heavy metal lead in soybean and rice use a multi-walled carbon nanotube/Nafion modified electrode by stripping voltammetry[J]. Chinese Journal of Oil Crop Sciences, 2020, 42(3): 350-355.

[22] PRIYA T, DHANALAKSHMI N, THENNARASU S, et al. Synchronous detection of cadmium and lead in honey, cocos nucifera and egg white samples using multiwalled carbon nanotube/hyaluronic acid/amino acids nanocomposites[J]. Food Chemistry, 2020, 317: 126430.

[23] 冯通, 钟佳妙, 陈开茶, 等. 负载爆米花状铜粒子的植酸掺杂碳纳米管网络用于 Hg^{2+} 的高灵敏检测[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2023, 49(6): 809-817.
FENG T, ZHONG J M, CHEN K C, et al. Highly sensitive determination of Hg^{2+} based on phytic acid doped carbon nanotube network loaded with popcorn copper[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2023, 49(6): 809-817.

[24] WANG X, XU Y, LI Y, et al. Rapid detection of cadmium ions in meat by a multi-walled carbon nanotubes enhanced metal-organic framework modified electrochemical sensor[J]. Food Chemistry, 2021, 357: 129761.

[25] XU J, ZHEN C, ZHANG Y L, et al. A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism[J]. Chemosphere, 2018, 195: 351-364.

[26] PENG W J, LI H Q, LIU Y Y, et al. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 230: 496-504.

[27] ZHANG L, PENG D, LIANG R P, et al. Graphene-based optical nanosensors for detection of heavy metal ions[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2018, 102: 280-289.

[28] TAN Z, WU W Q, FENG C Q, et al. Simultaneous determination of heavy metals by an electrochemical method based on a nanocomposite consisting of fluorinated graphene and gold nanocage[J]. Microchimica Acta, 2022, 187(414): 1-9.

[29] 翟琨, 王联芝, 向东山. 双色荧光定量检测大米中的汞[J]. 食品科学, 2015, 36(2): 179-183.
ZHAI K, WANG L Z, XIANG D S. Dual color fluorescence quantitative detection of mercury in rice[J]. Food Science, 2015, 36(2): 179-183.

[30] LI H H, HUANG X Q, MEHEDI M, et al. Dual-channel biosensor for Hg^{2+} sensing in food using Au@Ag/graphene-upconversion nanohybrids as metal-enhanced fluorescence and SERS [J]. Microchemical Journal, 2020, 154: 104563.

[31] 彭爱红, 彭家伟, 陈晓梅. 可再生电化学传感器同步检测贝类中痕量铅和镉[J]. 中国食品学报, 2021, 21(11): 252-260.
PENG A H, PENG J W, CHEN X M. A reusable electrochemical sensor for simultaneous determination of trace lead and cadmium in shellfish[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(11): 252-260.

[32] MA X T, LI S R, HESSEL V, et al. Synthesis of luminescent carbon quantum dots by microplasma process [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2019, 140: 29-35.

[33] RASHMITA D, RAJIB B, PANCHANAN P. Carbon quantum dots from natural resource: A review[J]. Materials Today Chemistry, 2018, 8: 96-109.

[34] LI W, HU X T, LI Q, et al. Copper nanoclusters@nitrogen-doped carbon quantum dots-based ratiometric fluorescence probe for lead ions detection in porphyra[J]. Food Chemistry, 2020, 320: 126623.

[35] GAN Z Y, HU X T, HUANG X W, et al. A dual-emission fluorescence sensor for ultrasensitive sensing mercury in milk based on carbon quantum dots modified with europium complexes [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 328: 128997.

[36] 孟铁宏, 钟婷, 姜艳萍, 等. 微波一步法制备氮掺杂碳量子点及其对蛇莓中 Cu^{2+} 的检测[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(10): 1 732-1 738.
MENG T H, ZHONG T, JIANG Y P, et al. Preparation of nitrogen-doped carbon quantum dots by microwave one-step method and detection of Cu^{2+} in snakesberry [J]. Chemical Research and Application, 2019, 31(10): 1 732-1 738.

[37] ROMAIN G, PLUTON P, KEVIN A, et al. Liquid metal-organic frameworks[J]. Nature Materials, 2017, 16: 1 149-1 154.

[38] FRANCESC X, LLABRES X, AVELINO C, et al. Applications for metal-organic frameworks (MOFs) as quantum dot semiconductors[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(1): 80-85.

[39] ZHENG Y, ZHENG S S, XUE H G, et al. Metal-organic frameworks/graphene-based materials: Preparations and applications[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 47: 1804950.

[40] HOI R M, LIM D W, MYUNGHYUN P S. Fabrication of metal nanoparticles in metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42: 1 807-1 824.

[41] 刘钊, 马德运, 孙志会. 一种锌金属有机骨架(Zn-MOF)材料的荧光光谱法在食品 Fe^{3+} 检测中的应用[J]. 食品科学, 2018, 39(24): 327-331.
LIU Z, MA D Y, SUN Z H. Determination of Fe^{3+} in foods by fluorescence spectroscopy using a zinc-based metal-organic framework material[J]. Food Science, 2018, 39(24): 327-331.

[42] CHEN Y J, SUN R, ZHU W H, et al. Desirability of position 2, 2′-bipyridine group into COFs for the fluorescence sensing of Ni[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 344: 130216.

[43] SINGH S, NUMAN A, ZHAN Y, et al. A novel highly efficient and ultrasensitive electrochemical detection of toxic mercury ions in canned tuna fish and tap water based on a copper metal-organic framework[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399: 123042.

[44] HAN J J, ZHANG L, HU L M, et al. Nanozyme-based lateral flow assay for the sensitive detection of *Escherichia coli* O157:H7 in milk[J]. Journal of Dairy Science, 2018, 101(7): 5 770-5 779.

[45] WANG Q Q, WEI H, ZHANG Z Q, et al. Nanozyme: An emerging alternative to natural enzyme for biosensing and immunoassay[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2018, 105: 218-224.

[46] DUAN D M, FAN K L, ZHANG D X, et al. Nanozyme-strip for rapid local diagnosis of Ebola[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015, 74: 134-141.

[47] HONG C Y, MENG X Q, HE J Y, et al. Nanozyme: A promising tool from clinical diagnosis and environmental monitoring to wastewater treatment[J]. Particuology, 2022, 71: 90-107.

[48] 李芙蓉, 向发椿, 曹丽萍, 等. 纳米酶在食品检测中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2022, 43(1): 285-297.
LI F R, XIANG F C, CAO L P, et al. Recent advances in applications of nanozymes in food detection [J]. Food Science, 2022, 43(1): 285-297.

[49] TANG Y L, GOU W X, LU X, et al. Convenient colorimetric-fluorescent dual-mode recognition of I^- in agricultural products and visual determination of Hg^{2+} in drinking beverages using Ag-Pt bimetal quantum dot nanozyme [J]. Food Chemistry, 2023, 408: 135259.

[50] YAN Z Q, XING L, ZHAO L, et al. β-Cyclodextrin and graphene oxide co-strengthened AgRu bimetal mesoporous nanozyme: An efficient strategy for visual detection and removal of toxic Hg^{2+} and Cl^- [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10: 108242.

[51] 赵海萍, 南丽娟, 雒雪丽, 等. Ni/Co 层状氢氧化物模拟氧化物酶可视化检测海产品中 Hg^{2+} [J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(8): 204-211.
ZHAO H P, XIANG L J, LUO X L, et al. Ni/Co layered hydroxide based oxidase-mimicking enzyme for colorimetric detection of Hg^{2+} in seafood[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(8): 204-211.