

# 分子印迹传感器在真菌毒素检测中的应用研究进展

## Application and progress of molecularly imprinted sensors in mycotoxins detection

丁同英      袁 航

DING Tong-ying   YUAN Hang

(无锡城市职业技术学院, 江苏 无锡 214000)

(Wuxi City College of Vocational Technology, Wuxi, Jiangsu 214000, China)

**摘要:** 文章综述了分子印迹传感器(MIS)的工作原理及分类,着重介绍了 MIS 在真菌毒素检测方面的研究成果和应用现状,并对其未来发展方向进行了展望。

**关键词:** 分子印迹聚合物;传感器;真菌毒素;检测

**Abstract:** This article reviews the principle and classification of molecularly imprinted sensors (MIS), focuses on the research results and application status of MIS in mycotoxin detection, and provides reference for better application of MIS to its future development direction.

**Keywords:** molecularly imprinted polymers; sensor; mycotoxin; detection

目前已发现近 400 种由真菌产生的有毒次生代谢产物——真菌毒素<sup>[1]</sup>,其对肝脏、肾脏、造血系统、免疫系统 and 生殖系统均具有严重毒性,还会致癌、致突变、致畸等。污染谷物的真菌毒素主要有黄曲霉毒素(AFs)、伏马毒素(FB)、呕吐毒素(DON)、T-2 毒素(TS)、玉米赤霉烯酮(ZEN)和赭曲霉毒素(OT)等。为预防真菌毒素中毒、维护食品安全,应不断建立及优化准确、简便的真菌毒素检测方法<sup>[2]</sup>。目前,真菌毒素的新型快速检测方法(酶联免疫吸附法、酶抑制法、生物传感器法等<sup>[3-4]</sup>)在不断发展,其中,传感器具有检测抗恶劣环境能力强、成本低廉、操作简单快速、易微型化等显著优点。

分子印迹技术(Molecular Imprinting Technique, MIT)可以制造特异识别“分子钥匙”的“人工锁”即分子印迹聚合物(Molecularly Imprinted Polymers, MIP),该

技术在近几年发展飞速,已能有效识别无机离子、药物、核酸、蛋白质、病毒<sup>[5]</sup>甚至细胞<sup>[6]</sup>等多种模板,并被应用于分离提纯、免疫分析、食品安全、环境检测和生物医药等多种领域。随着该技术的不断发展,MIP 结合传感器检测技术<sup>[7]</sup>已成为研究热点,MIT 可改善化学传感器的选择性并克服生物传感器的不耐热、酸、碱和寿命短等缺点<sup>[8]</sup>,该技术便捷、高效、灵敏度高、成本低且重复性好。文章拟对分子印迹传感器的原理及分类进行阐述,旨在为 MIS 更好地应用于真菌毒素安全检测领域以及其他领域提供依据。

### 1 分子印迹传感器(MIS)的分类

生物传感器是由固定化的生物敏感材料作识别元件,合适的理化换能器及信号放大装置构成的分析工具或系统。MIS 兼具 MIT 和传感器的优点,MIP 作为识别元件特异性识别并结合目标分子,换能器将感知到的物理或化学信号转换成可以输出的其他信号<sup>[9]</sup>。MIP 的出现弥补了传统生物传感器生物识别元件对使用环境要求高的缺陷,使 MIS 取代传统的生物传感器成为一个必然的趋势<sup>[10]</sup>。根据换能器的测量原理不同,MIS 分为电化学传感器、光学传感器和质量传感器等<sup>[11]</sup>,根据应用目的不同,可自由选择合适的传感器。MIS 在真菌毒素快速检测领域已成为一个重要的研究方向。

#### 1.1 电化学传感器

电化学传感器将分析物与电极表面的相互作用转换为分析信号,这种作用可以影响到电流、电压、电导率、电容甚至阻抗<sup>[12]</sup>,当下食品领域的电化学传感器使用的电极主要有玻璃碳电极<sup>[13]</sup>、丝网印刷碳电极<sup>[14]</sup>、丝网印刷金电极等<sup>[15]</sup>。电化学传感器灵敏度高、响应速度快,且价格便宜、便于操作和微型化,但生物感受器的稳定性差和制备困难限制了其应用。MIP 制备简单,成本低,具有很

**基金项目:**“十三五”国家重点研发计划(编号:2017YFD0401200)

**作者简介:**丁同英,女,无锡城市职业技术学院讲师,硕士。

**通信作者:**袁航(1979—),女,无锡城市职业技术学院副教授,硕士。E-mail:604039613@qq.com

**收稿日期:**2021-10-21

高的化学和机械稳定性<sup>[16]</sup>,作为一种传感器识别元件,在传感器分析领域具有广阔的商业前景和较高的实际应用价值<sup>[17]</sup>。Pacheco 等<sup>[18]</sup>用多壁碳纳米管(MWCNT)和 MIP 修饰玻碳电极(GCE)制造了用于 OTA 检测的电化学传感器,其中的 MWCNT 显著提高了该传感器的灵敏度,被应用于啤酒和葡萄酒中 OTA 测定时回收率为 84%~104%,且无需样品前处理步骤。然而,MIS 也存在结合位点有限、重结合/解吸速率慢以及聚合物网络的导电性差而存在灵敏度低的问题<sup>[18-19]</sup>,提高 MIS 的灵敏度和性能将对分析物的定量分析具有重要意义。Hatamluyi 等<sup>[20]</sup>利用氮掺杂石墨量子点(N-GQDs)和 AuNPs 功能化的铜-金属有机框架(Au@Cu-MOF)对 GCE 表面进行修饰,Au@CuMOF 为 MIP 膜提供了更大的比表面积以及用作电分析测量的电活性物质,可用于高灵敏和选择性检测棒曲霉素,基于 N-GQDs 和 Au@Cu-MOF 协同效应结合 MIT 的方法,具有出色的选择性、灵敏度、稳定性和重现性,比色谱方法可以更快速、低成本地检测展青霉素。

## 1.2 光学传感器

将光学生物传感器实时的检测技术与 MIT 高效专一的特点相结合,可直接检测目标物含量,尤其适用于多样本分析环境。根据光信号源的不同,基于 MIT 的光学传感器可分为分子印迹亲和传感器和光电 MIS。分子印迹亲和传感器可用于检测具有固有光学特性(例如荧光和折射率)的分析物,基于 MIP 的光学传感器与目标物结合后,通过测定结合目标物前后的光学变化对目标物进行快速定性定量检测,如荧光猝灭和增强,其中量子点(QDs)和碳点(CDs)是常用的荧光团。Liu 等<sup>[21]</sup>制作了基于 ZnCdSe QDs 和绿色工艺自组装锌卟啉的“Turn off-on”型荧光传感器用于快速、灵敏地检测 OTA,提供了对其现场监测的新策略。Shao 等<sup>[22]</sup>通过非水解溶胶-凝胶法在二氧化硅分子印迹中包封高发光绿色合成 CDs 作为快速选择性荧光传感器测定谷物的玉米赤霉烯酮。

表面等离子体共振(SPR)<sup>[23]</sup>、光纤(OFS)<sup>[24]</sup>、表面增强拉曼散射(SERS)<sup>[25]</sup>等也可与 MIT 广泛结合。Zhu 等<sup>[26]</sup>使用聚二甲基硅氧烷(PDMS)混合阳极氧化铝(AAO)为模板制备 PDMS/AAO 固体基材。然后,在 PDMS/AAO 的表面溅射适量 Au 获得 Au/PDMS/AAO SERS 基板,原位聚合制备的 MIP-SERS 基板显示出很好的 SERS 增强效果和对展青霉素良好的选择性,检测限为  $8.5 \times 10^{-11}$  mol/L。光电 MIS 利用具有光学特性的单体感知周围环境的变化,将被测量到的变化转换成光信号的变化,再借助光电元件将非电信号转换成电信号<sup>[27]</sup>。但光电 MIS 仍存在适用的光电活性材料少、光电转换效率低等问题,因此直接影响传感器的检测灵敏度<sup>[28]</sup>。伴随着传感器在小型化、多功能和智能化方面的发展趋势,已有研究<sup>[12]</sup>将智能手机与光电传感器结合用于现场快速

食品安全检测。

## 1.3 质量敏感传感器

质量敏感传感器将质量变化或由质量改变导致的声波参数的变化转化为电信号的频率变化来进行检测<sup>[29]</sup>,将 MIT 与石英晶体微天平(QCM)和表面声波(SAW)传感器结合是两大研究热点,高灵敏度质量敏感传感与 MIP 结合显著增大了晶体表面涂层的特异选择性。目前最常见的 MIP 质量敏感传感器是 QCM-MIPs 传感器,其适用范围广、灵敏度高,测量精度高。现阶段质量敏感传感器应用较少,传感机制主要依靠压电现象。王皓<sup>[30]</sup>将制备的展青霉素 MIP 用作敏感膜材料覆至石英晶片上组装特异吸附展青霉素的 MIP 压电传感器,其吸附容量高、传质速度较快,检出限为  $3.1 \times 10^{-3}$   $\mu\text{g/mL}$ ,检测的线性范围可达  $7.5 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-2}$   $\mu\text{g/mL}$ 。

## 2 MIS 在真菌毒素检测中的应用

谷物真菌毒素污染的监管需要有效的检测手段,多种传统的毒素检测技术虽已经有较大突破,但在检测准确性、成本和可操作性方面仍有待完善,开发高通量、快速、稳定、低成本的多种毒素同步检测技术,依然是食品安全领域面临的一项挑战。

### 2.1 展青霉素

展青霉素(PAT)由青霉和曲霉产生,毒性很强,常污染苹果及制品,对人体具有影响生育、致癌和免疫等毒理作用等<sup>[31]</sup>。Nafiseh 等<sup>[32]</sup>利用 AgNPs@ZnMOF 复合材料的类过氧化物活性制备 MIP 与荧光检测系统结合设计 PAT 探针,在复杂介质中对 PAT 的检出限为 0.06  $\mu\text{mol/L}$ 。张文刚等<sup>[33]</sup>筛选出模板分子、功能单体、交联剂的最佳摩尔比(1:4:8),利用假模板和表面分子印迹凝胶-溶胶技术制备磷光纳米传感器以检测果汁中的 PAT,其检测限(LOD)为 0.32  $\mu\text{mol/L}$ 且具极强的抗干扰能力。Guo 等<sup>[34]</sup>利用假模板技术制作的电化学传感器检测 PAT 的线性响应范围为  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$  mol/L,LOD 为  $7.57 \times 10^{-13}$  mol/L,且该传感器具有高速实时检测能力且样品消耗量少、灵敏度高、干扰小、稳定性好,是一种极有前景的 PAT 检测方法。

### 2.2 桔霉素

桔霉素(CIT)由柑橘青霉产生,极易污染植物来源食品,其毒性很高、能与人血蛋白结合,且致癌、致畸、致突变,威胁性很强<sup>[35]</sup>。刘桂洋<sup>[36]</sup>利用具三维结构和大比面积的纳米颗粒功能复合物作为传感器的增敏材料,增加了电极表面有效印迹位点的数量,提高了设计的检测 CIT 的压电传感器的灵敏度。利用溶胶-凝胶技术进行 MIP 的合成,获得了对 CIT 有较高选择性的印迹材料并实现荧光传感检测,检测回收率可达 85.5%<sup>[36]</sup>。Atar 等<sup>[37]</sup>设计了基于玻璃碳电极(GCE)的新型分子印迹伏安传感器测定黑麦样品中的 CIT,其检测限低( $2.0 \times$

$10^{-13}$  mol/L)且对 CIT 具有较高灵敏度。

### 2.3 赭曲霉毒素(OT)

OT 由曲霉菌及青霉菌等产生,其中赭曲霉毒素 A (OTA)的毒性最强、分布最广泛。OTA 可导致急性或慢性肾脏、肝脏损伤以及胎儿畸形、流产甚至死亡<sup>[38]</sup>。王庆玲<sup>[39]</sup>利用 MIP 对 OTA 的特异识别功能构建了两种分子印迹电化学发光传感器,其检测限为 2.97 fg/mL,回收率可达 85.1%~107.9%。Yang 等<sup>[40]</sup>将滚环扩增技术用于电化学发光传感器的制作,其中 MIP 综合了适体的高选择性、高支化滚环扩增的高扩增效率和电化学传感技术的高灵敏度等优点,检测 OTA 时最低检测限为 0.02 pg/mL,且已被应用于检测玉米样品中的 OTA。Wang 等<sup>[41]</sup>制备了基于  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (RUSiNPs)和 MIP 的灵敏度和选择性都很高的纳米颗粒电化学传感器,检测 OTA 范围为 0.10 pg/mL~14.76 ng/mL,且回收率较理想(95.3%~99.3%),RSD 为 5.2%~6.1%。

### 2.4 黄曲霉毒素

由曲霉属产生的 AFs 会严重污染食物,具有剧毒、致癌性,会导致严重的健康后果<sup>[42]</sup>,其中,威胁性最大的为黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> (AFB<sub>1</sub>)。江梦娟<sup>[43]</sup>设计的 MIS 利用对氨基苯硫脲修饰的金纳米粒子的电聚合以实现 AFB<sub>1</sub> 的检测,其线性范围广(3.2 fmol/L~3.2  $\mu\text{mol/L}$ )、检测限低(3 fmol/L),对 AFB<sub>1</sub> 的选择性好。以 7-乙氧基香豆素(7-EOC)为虚拟模板,将表面增强拉曼光谱技术与 MIT 结合构建了高灵敏度、高选择性的 MIP-SERS 传感器,实现了对 AFB<sub>1</sub> 的快速分离和检测,对花生中 AFs 的检测极限低至  $10^{-7}$  g/L,回收率在 93%~102%<sup>[43]</sup>。Wang 等<sup>[44]</sup>通过改变用于电化学沉积的支持电解质构建具有特殊形态和大光电响应的新型 ZnO 纳米结构,以及进一步调节光电化学性能,开发出分子印迹光电化学(PEC)传感器,可在 0.10~10.00 ng/mL 范围内对 AFB<sub>1</sub> 线性响应,检出限为 0.058 ng/mL,且具优异的实用性能。

### 2.5 玉米赤霉烯酮(ZEN)

ZEN 由镰刀菌产生,广泛存在于发霉的玉米、小麦等谷物中,对人和动物都有很强的危害性<sup>[45]</sup>。其不仅会抑制动物的繁殖机能,还具有免疫抑制毒性、肝毒性、细胞毒性,甚至会诱发肿瘤形成。Radi 等<sup>[46]</sup>开发的一种用于 ZEN 测定的阻抗 MIS 呈现出优异的重复性和较好的稳定性,检测范围为 2.50~200.00 ng/mL。李宁<sup>[47]</sup>以 ZEN 结构类似物为假模板、多巴胺为功能单体以及丹磺酰多巴胺作为荧光功能单体合成 MIP 并与酶标仪联用组建传感器,用于食品中 ZEN 的快速检测。Sergeyeva 等<sup>[48]</sup>利用原位合成构建 ZEN 特异性 MIP 膜后与传感器识别元件结合组成微型传感器,可使用智能手机对 ZEN 的天然荧光进行配准并使用应用程序进一步处理记录的图像,在直接感应模式下其检测限为 1  $\mu\text{g/mL}$ 。这种便携式的

传感器系统是食品质量分析的一种新颖、廉价的手段,可方便地用于现场测量。

### 2.6 伏马毒素(FB)

FB 广泛存在于谷物、干果、葡萄酒、牛奶、咖啡豆、可和肉制品等多种农产品中,极易危害公共健康和影响国家经济。Munawar 等<sup>[49]</sup>将纳米 MIP 共价连接到导电聚吡咯-锌卟啉复合材料的薄膜上,获得了稳定性高、保质长期、坚固耐用、能抵抗恶劣外部条件、合成制备简单和生产成本低廉的电化学传感器。Mao 等<sup>[50]</sup>将 CdS 量子点(QD)与适量的氧化石墨烯(GO)结合制备的 MIP-PEC 传感器对 FB 的检测下限为 4.7 pg/mL。张薇<sup>[51]</sup>利用三联吡啶钨和 CdTe 量子点的电化学发光特性,构建了用于食品中 FB 的定量分析检测的表面增强的分子印迹电化学传感器,其检测限更低为 0.35 pg/L,且具有良好的选择性、稳定性和重现性。

## 3 展望

分子印迹技术有着极好的特异吸附能力,已成为多学科交叉研究的热点,与传感器结合更是极大增强了该技术的应用性,但分子印迹传感器针对真菌毒素的检测技术仍有待深入研发。在分子印迹聚合物的聚合过程中选择更多元的功能单体、替代模板是分子印迹技术的一个发展方向,且分子印迹技术有望与更多特点鲜明的载体结合以提高其检测能力、抗外界环境能力、灵敏度等。将来的研究也有望在以下方向突破:发展新的印迹技术制备高容量、高选择性的优异印迹材料;与现代自动化仪表技术结合进行生物信号的再加工、实现结果的简易可视化,以便进入市场;探索大规模合成路线,以促进分子印迹传感器产品的商业化;设计同时提取两种或多种真菌毒素的分子印迹传感器,扩大应用范围。

### 参考文献

- [1] 陈鑫璐,邱月,张建友,等.国内外谷物中多种真菌毒素限量和同步检测标准及方法研究进展[J].中国粮油学报.(2021-04-20) [2021-06-18]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2864.TS.20210420.1742.006.html>.
- CHEN Xin-lu, QIU Yue, ZHANG Jian-you, et al. Research progress on limits and simultaneous detection standards and methods of multiple mycotoxins in cereals at home and abroad[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association. (2021-04-20) [2021-06-18]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2864.TS.20210420.1742.006.html>.
- [2] 袁航,丁同英.食品中主要真菌毒素检测方法研究进展[J].食品与机械,2020,36(12):203-206.
- YUAN Hang, DING Tong-ying. Progress on detection methods of main mycotoxins in food[J]. Food & Machinery, 2020, 36(12): 203-206.
- [3] TURNER N W, SUBRAHMANYAM S, PILETSKY S A. Analytical methods for determination of mycotoxins: A review[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 632(2): 168-180.

- [4] 胡元斌, 许艳霞, 王达能, 等. 超导量点—免疫荧光法快速测定粮食中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub>的方法验证[J]. 食品与机械, 2020, 36(1): 84-87.  
HU Yuan-bin, XU Yan-xia, WANG Da-neng, et al. Validation of the method for determination of aflatoxin by QD-Infinity immunofluorescence method in grain[J]. Food & Machinery, 2020, 36(1): 84-87.
- [5] 马珍珍, 何金兴, 赵涛, 等. 基于皮克林乳液聚合四环素磁性分子印迹—生物炭微球的研制[J]. 食品与机械, 2020, 36(5): 70-75.  
MA Zhen-zhen, HE Jin-xing, ZHAO Tao, et al. Study on the preparation of tetracycline magnetic molecularly imprinted biochar microspheres based on pickering emulsion polymerization[J]. Food & Machinery, 2020, 36(5): 70-75.
- [6] KARASEVA N A, PLUHAR B, BELIAEVA E A, et al. Synthesis and application of molecularly imprinted polymers for trypsin piezoelectric sensors[J]. Sens Actuator B-Chem, 2019, 280: 272-279.
- [7] 王强, 杜洪振, 韩格, 等. 分子印迹传感器在肉品安全检测中的应用进展[J]. 食品科学. (2021-05-31) [2021-07-02]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210531.1333.010.html>.  
WANG Qiang, DU Hong-zhen, HAN Ge, et al. Application progress of molecularly imprinted sensors in meat safety detection[J]. Food Science. (2021-05-31) [2021-07-02]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210531.1333.010.html>.
- [8] 韩爽, 丁雨欣, 冷秋雪, 等. 分子印迹电化学传感器在食品检测中的研究进展[J]. 食品与机械, 2021, 37(2): 205-210.  
HAN Shuang, DING Yu-xin, LENG Qiu-xue, et al. Research progress of molecularly imprinted electrochemical sensors in the field of determination in food safety[J]. Food & Machinery, 2021, 37(2): 205-210.
- [9] UZUN L, TURNER A P. Molecularly-imprinted polymer sensors: Realising their potential[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 76: 131-144.
- [10] CRAPNELL R D, HUDSON A, FOSTER C W, et al. Recent advances in electrosynthesized molecularly imprinted polymer sensing platforms for bioanalyte detection[J]. Sensors, 2019, 19(5): 1 204.
- [11] CHEN Ling-xin, WANG Xiao-yan, LU Wen-hui, et al. Molecular imprinting: Perspectives and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(8): 2 137-2 211.
- [12] CAPOFERRI D, ÁLVAREZ-DIDUK R, DEL CARLO M, et al. Electrochromic molecular imprinting sensor for visual and smartphone-based detections [J]. Analytical chemistry, 2018, 90(9): 5 850-5 856.
- [13] PACHECO J G, CASTRO M, MACHADO S, et al. Molecularly imprinted electrochemical sensor for ochratoxin A detection in food samples[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 215: 107-112.
- [14] GUO Wei, PI Fu-wei, ZHANG Hong-xia, et al. A novel molecularly imprinted electrochemical sensor modified with carbon dots, chitosan, gold nanoparticles for the determination of patulin[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 98: 299-304.
- [15] BEITOLLAHI H, MOHAMMADI S Z, SAFAEI M, et al. Applications of electrochemical sensors and biosensors based on modified screen-printed electrodes: A review[J]. Analytical Methods, 2020, 12(12): 1 547-1 560.
- [16] HAUPT K, MOSBACH K. Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors[J]. Chemical Reviews, 2000, 100(7): 2 495-2 504.
- [17] SCHELLER F W, ZHANG X, YARMAN A, et al. Molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensors for biopolymers[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2019, 14: 53-59.
- [18] WANG Yan-ying, CHENG Jing, LIU Xin, et al. C3N4 nanosheets/metal-organic framework wrapped with molecularly imprinted polymer sensor: Fabrication, characterization, and electrochemical detection of furosemide [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(12): 16 847-16 858.
- [19] XIA Yuan-yuan, ZHAO Fa-qiong, ZENG Bai-zhao. A molecularly imprinted copolymer based electrochemical sensor for the highly sensitive detection of L-Tryptophan[J]. Talanta, 2020, 206: 120245.
- [20] HATAMLUYI B, REZAYI M, BEHESHTI H R, et al. Ultra-sensitive molecularly imprinted electrochemical sensor for patulin detection based on a novel assembling strategy using Au@ Cu-MOF/N-GQDs [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 318: 128219.
- [21] LIU L, HUANG Q, TANVEER Z I, et al. “Turn off-on” fluorescent sensor based on quantum dots and self-assembled porphyrin for rapid detection of ochratoxin A [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 302: 127212.
- [22] SHAO Man-yu, YAO Ming, SAEGGER S D, et al. Carbon quantum dots encapsulated molecularly imprinted fluorescence quenching particles for sensitive detection of zearalenone in corn sample[J]. Toxins (Basel), 2018, 10(11): 1-10.
- [23] CHOI S W, CHANG H J, LEE N, et al. A surface plasmon resonance sensor for the detection of deoxynivalenol using a molecularly imprinted polymer[J]. Sensors, 2011, 11(9): 8 654-8 664.
- [24] TON X A, ACHA V, BONOMI P, et al. A disposable evanescent wave fiber optic sensor coated with a molecularly imprinted polymer as a selective fluorescence probe[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015, 64: 359-366.
- [25] WU Long, YAN Heng, LI Guang-hui, et al. Surface-imprinted gold nanoparticle-based surface-enhanced raman scattering for sensitive and specific detection of patulin in food samples [J]. Food Analytical Methods, 2019, 12(7): 1 648-1 657.
- [26] ZHU Yuan-yuan, WU Long, YAN Heng, et al. Enzyme induced molecularly imprinted polymer on SERS substrate for ultrasensitive detection of patulin [J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1 101: 111-119.
- [27] WREN S P, PILETSKY S A, KARIM K, et al. Computational design and fabrication of optical fibre fluorescent chemical probes for the detection of cocaine[J]. Journal of Lightwave Technology, 2015, 33(12): 2 572-2 579.
- [28] ZHAO Xue, DU Jie, WU Yong-zhong, et al. Synthesis of highly luminescent POSS-coated CdTe quantum dots and their application

- in trace  $\text{Cu}^{2+}$  detection[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013 (38): 11 748-11 753.
- [29] SPIEKER E, LIEBERZEIT P A. Molecular imprinting studies for developing QCM-sensors for *Bacillus cereus*[J]. *Procedia Engineering*, 2016, 168: 561-564.
- [30] 王皓. 展青霉素分子印迹压电传感检测方法的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2015: 9-12.  
WANG Hao. Research on patulin molecularly imprinted piezoelectric sensing detection method[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2015: 9-12.
- [31] MOAKE M M, PADILLA-ZAKOUR O I, WOROBO R W. Comprehensive review of patulin control methods in foods[J]. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 2005, 4(1): 8-21.
- [32] BAGHERI N, KHATAEE A, HABIBI B, et al. Mimetic Ag nanoparticle/Zn-based MOF nanocomposite ( $\text{AgNPs}@ \text{ZnMOF}$ ) capped with molecularly imprinted polymer for the selective detection of patulin[J]. *Talanta*, 2018, 179: 710-718.
- [33] 张文刚. 分子印迹 Mn 掺杂 ZnS 量子点磷光法检测苹果汁中的展青霉素[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2017: 7-11.  
ZHANG Wen-gang. Determination of patulin in apple juice by molecularly imprinted Mn-doped ZnS quantum dot phosphorescence[D]. Yangling: Northwest Sci Tech University of Agriculture and Forestry, 2017: 7-11.
- [34] GUO Wei, PI Fu-wei, ZHANG Hong-xia, et al. A novel molecularly imprinted electrochemical sensor modified with carbon dots, chitosan, gold nanoparticles for the determination of patulin[J]. *Biosens Bioelectron*, 2017, 98: 299-304.
- [35] HIROTA M, MENTA A B, YONEYAMA K, et al. A major decomposition product, citrinin  $\text{H}_2$ , from citrinin on heating with moisture[J]. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 2002, 66 (1): 206-210.
- [36] 刘桂洋. 分子印迹压电传感检测桔霉素的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2016: 6-13.  
LIU Gui-yang. Research on the detection of citrinin by molecularly imprinted piezoelectric sensors[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2016: 6-13.
- [37] ATAR N, YOLA M L, EREN T. Sensitive determination of citrinin based on molecular imprinted electrochemical sensor[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 362: 315-322.
- [38] 舒文祥, 徐炜, 李艳, 等. 胶体金免疫层析法快速检测赭曲霉毒素 A 的研究[J]. *农产品加工(创新版)*, 2011(10): 53-56.  
SHU Wen-xiang, XU Wei, LI Yan, et al. Colloidal gold immunochromatographic method for rapid detection of ochratoxin A[J]. *Processing of Agricultural Products (Innovative Edition)* 2011 (10): 53-56.
- [39] 王庆玲. 赭曲霉毒素 A 电化学发光传感器的制备及其分析应用[D]. 武汉: 湖北大学, 2016: 3-8.  
WANG Qing-ling. Preparation and analytical application of electrochemiluminescence sensor for ochratoxin A[J]. Wuhan: Hubei University, 2016: 3-8.
- [40] LIN Zheng-yu, CHEN Guo-nan, YANG Lin-lin, et al. Electrochemiluminescence biosensor for ultrasensitive determination of ochratoxin A in corn samples based on aptamer and hyperbranched rolling circle amplification[J]. *Biosens Bioelectron*, 2015, 70: 268-274.
- [41] WANG Qing-ling, ZHANG Hai-qing, WEN Xiu-hua, et al. Solid-state electrochemiluminescence sensor based on RuSi nanoparticles combined with molecularly imprinted polymer for the determination of ochratoxin A[J]. *Sens Actuator B-Chem*, 2016, 222: 264-269.
- [42] 张鹏斐. QuEChERS-高效液相色谱法同时测定植物固体饮料中 10 种植物毒素[J]. *食品与机械*, 2020, 36(6): 93-98.  
ZHANG Pen-fei. Determination of ten phytotoxins in botany solid beverage by ultra high performance liquid chromatography coupled with QuEChERS[J]. *Food & Machinery*, 2020, 36(6): 93-98.
- [43] 江梦娟. 多巴胺电极表面可控聚合和几种电化学传感器的研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2016: 5-10.  
JIANG Meng-juan. Research on controllable polymerization of dopamine electrode and several electrochemical sensors[D]. Wuhan: Central China Normal University, 2016: 5-10.
- [44] WANG Cai-yun, WANG Hao, ZHANG Meng, et al. Molecularly imprinted photoelectrochemical sensor for aflatoxin  $\text{B}_1$  detection based on organic/inorganic hybrid nanorod arrays [J]. *Sens Actuator B-Chem*, 2021, 339: 1-9.
- [45] LI Ge-yuan, ZHANG Kai, FIZIR M, et al. Rational design, preparation and adsorption study of a magnetic molecularly imprinted polymer using a dummy template and a bifunctional monomer[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(15): 7 092-7 101.
- [46] RADİ A E, EİSSA A, WAHDAN T. Molecularly imprinted impedimetric sensor for determination of mycotoxin zearalenone[J]. *Electroanalysis*, 2020, 32(8): 1 788-1 794.
- [47] 李宁. 荧光分子印迹传感器快速检测微生物活性及其毒素[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017: 3-7.  
LI Ning. Fluorescent molecularly imprinted sensor for rapid detection of microbial activity and toxins[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017: 3-7.
- [48] SERGEYEVA T, YARYNKA D, DUBEY L, et al. Sensor based on molecularly imprinted polymer membranes and smartphone for detection of fusarium contamination in cereals[J]. *Sensors*, 2020, 20 (15): 1-20.
- [49] MUNAWAR H, GARCIA-CRUZ A, MAJEWSKA M, et al. Electrochemical determination of fumonisin  $\text{B}_1$  using a chemosensor with a recognition unit comprising molecularly imprinted polymer nanoparticles[J]. *Sens Actuator B-Chem*, 2020, 321: 1-28.
- [50] MAO Le-bao, JI Kai-lun, YAO Lin-li, et al. Molecularly imprinted photoelectrochemical sensor for fumonisin  $\text{B}_1$  based on GO-CdS heterojunction[J]. *Biosens Bioelectron*, 2019, 127: 57-63.
- [51] 张薇. 电化学发光传感器的制备及其对霉菌毒素的分析应用[D]. 武汉: 湖北大学, 2018: 4-8.  
ZHANG Wei. Preparation of electrochemiluminescence sensor and its application to mycotoxin analysis[D]. Wuhan: Hubei University, 2018: 4-8.