

分子印迹电化学传感器在兽药残留检测中的应用进展

韩颜蓉¹ 陈彦荣¹ 王晨宇¹ 匡奕山² 张 博¹

(1. 长沙理工大学食品与生物工程学院, 湖南 长沙 410114;

2. 长沙理工大学化学与医药工程学院, 湖南 长沙 410114)

摘要: 兽药在保障畜牧业的健康发展方面发挥了重要作用, 然而兽药的不当使用或滥用可能对生态环境与人类健康构成威胁。为实现对兽药残留的有效监控, 多种检测技术应运而生。其中, 分子印迹电化学传感器 (molecularly imprinted electrochemical sensor, MIECS) 结合了分子印迹聚合物 (molecularly imprinted polymers, MIPs) 的高特异性识别能力与电化学分析法快速、灵敏的优点, 成为兽药残留检测领域的有力工具, 展现出巨大的应用潜力, 但其走向规模化应用仍面临诸多挑战。文章系统综述了 MIECS 在不同种类 (抗生素类、磺胺类、激素类、镇定类、抗寄生虫类和硝基呋喃类) 兽药残留检测中的应用进展, 并阐述了其未来研究方向及应用前景。

关键词: 分子印迹聚合物; 电化学传感器; 兽药残留; 食品安全

Progress in the application of molecularly imprinted electrochemical sensors in the detection of veterinary drug residues

HAN Yanrong¹ CHEN Yanrong¹ WANG Chenyu¹ KUANG Yishan² ZHANG Bo¹

(1. School of Food Science and Bioengineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China; 2. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China)

Abstract: Veterinary drugs play a crucial role in ensuring the healthy development of the livestock industry. However, improper or excessive use of veterinary drugs may pose threats to the environment and human health. To achieve effective monitoring of veterinary drug residues, various detection technologies have emerged. Among them, molecularly imprinted electrochemical sensors (MIECSs) combines the high recognition specificity of molecularly imprinted polymers (MIPs) with the rapid and sensitive advantages of electrochemical analysis, becoming a powerful tools in the detection of veterinary drug residues and demonstrating great application potential. However, its transition to large-scale application still faces many challenges. This article systematically reviews the progress in the application of MIECS in the detection of different types of veterinary drug residues (antibiotics, sulfonamides, hormones, sedatives, antiparasitics and nitrofurans) and elaborates on its future research directions and application prospects.

Keywords: molecular imprinted polymers; electrochemical sensors; veterinary drug residues; food safety

在全球范围内, 人口的持续增长和人类饮食习惯的演变使动物源食品的需求激增^[1]。畜牧业、水产养殖业的集约化发展, 推动了兽药的广泛使用, 主要包括抗生素类、磺胺类、激素类、镇定类、抗寄生虫类和硝基呋喃类等^[2]。兽药的合理使用对降低畜禽的发病率和死亡率, 提高饲料转化效率, 促进动物生长及保障产品质量具有至

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 32302222); 湖南省自然科学基金 (编号: 2023JJ40020)

通信作者: 张博 (1989—), 男, 长沙理工大学讲师, 博士。E-mail: zhangbo0083@126.com

收稿日期: 2025-04-24 **改回日期:** 2025-06-30

引用格式: 韩颜蓉, 陈彦荣, 王晨宇, 等. 分子印迹电化学传感器在兽药残留检测中的应用进展[J]. 食品与机械, 2025, 41(7): 207-218.

Citation: HAN Yanrong, CHEN Yanrong, WANG Chenyu, et al. Progress in the application of molecularly imprinted electrochemical sensors in the detection of veterinary drug residues[J]. Food & Machinery, 2025, 41(7): 207-218.

关重要的作用。然而,兽药的不规范使用(如超剂量、滥用)及未严格遵守休药期规定,可导致药物在动物组织器官中蓄积残留。这些残留不仅影响动物源性食品品质,还可能通过食物链传递,对生态环境与人类健康构成严重威胁^[3-5]。鉴于此,世界多国已建立了针对兽药残留的长期监控体系^[6-9]。

目前,兽药残留的主流检测方法包括液相色谱串联质谱法(LC-MS)、气相色谱串联质谱法(GC-MS)、免疫层析法、酶联免疫吸附剂测定法(ELISA)等^[10-13]。这些方法虽能提供可靠的检测结果,但通常存在操作复杂、耗时长、成本高等局限性,难以满足现场快速检测的需求。因此,开发兼具高灵敏度、高特异性与高精度的分析新方法显得尤为重要。在众多新兴技术中,电化学传感器因其操作简便、响应快速、成本低廉、试剂消耗少及环境友好等优点备受青睐。然而,传统电化学传感器在分析成分复杂的实际样品时,易受基质干扰,导致选择性和准确性下降^[14]。为解决此问题,构建具备精确识别能力的传感界面成为关键。抗体、酶等天然生物识别元件虽具有高亲和力,但其固有的不稳定性(对温度、pH、有机溶剂等敏感)限制了其实际应用^[15]。

分子印迹技术(molecular imprinting technology, MIT)为制备具有预定选择性的高稳定性聚合物—分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs)提供了有效途径。MIPs的制备遵循“锁钥”原理(图1):①模板分子(即目标分析物)与功能单体通过非共价或共价作用形成复合物;②在交联剂存在下引发聚合,形成三维聚合物网络,将模板分子包埋其中;③通过洗脱去除模板分子,在聚合物基质中留下与其在尺寸、形状和官能团排布上高度互补的识别“空腔”。这些印迹空腔能够特异性地重新结合目标分子,赋予了MIPs类似天然抗体的识别能力,且MIPs具有成本低、稳定性好、易于制备等显著优势^[17]。将MIPs作为识别元件与电化学传感器集成,构成的分子印迹电化学传感器(molecularly imprinted electrochemical sensor, MIECS)极大地提升了传感器的选

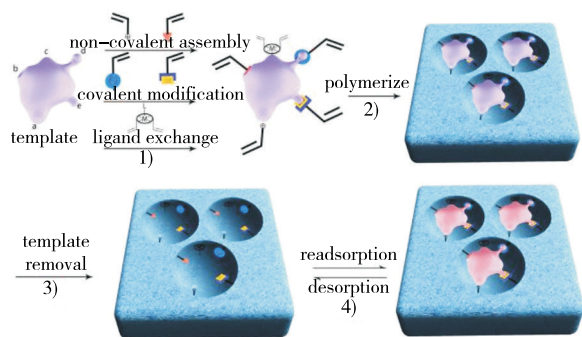


图1 MIP示意图^[16]

Figure 1 Schematic diagram of MIP

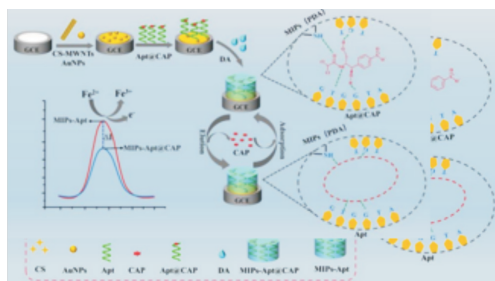
择性和抗干扰能力,在药物监测、环境污染物检测、生物标志物分析和食品安全等领域展现出广阔的应用前景^[17]。文章旨在综述MIECS的研究进展,并系统阐述其在各类兽药残留检测中的具体应用,以期为推动MIECS技术发展、创新兽药残留检测方法及保障食品安全提供参考。

1 抗生素类兽药

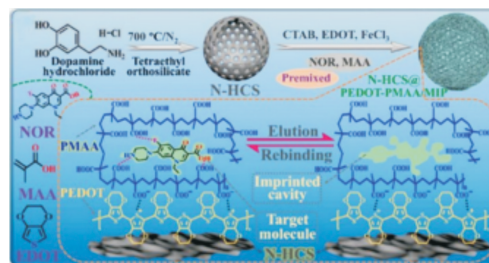
随着养殖业的集约化发展,大量兽用抗生素被用于预防和治疗动物感染性疾病。主要类别包括四环素类、喹诺酮类和氨基糖苷类等。抗生素在动物体内代谢不完全、超剂量使用以及未遵守休药期规定是造成兽药残留的主要原因。利用MIECS对抗生素残留进行检测,有助于监控兽药的规范使用,确保动物源性食品安全。氯霉素(chloramphenicol, CAP)是一种广谱抗生素。Geng等^[18]设计了一种基于MIP和核酸适配体(apptamer, Apt)双重识别策略的电化学传感器,用于CAP的高灵敏度、特异性识别检测。该传感器以壳聚糖修饰的多壁碳纳米管(CS-MWNTs)和金纳米颗粒(AuNPs)为增敏材料,通过电聚合多巴胺(dopamine, DA)形成聚多巴胺(polydopamine, PDA)层以固定Apt-CAP复合物。MIP和Apt提供的双识别位点显著增强了传感器的特异性。当CAP存在时,其与印迹空腔的结合阻碍了电子转移,导致电流信号降低,从而实现定量检测,检出限为 1.0×10^{-11} mol/L。该双重识别策略有效降低了复杂基质中的非特异性吸附,使传感器在稳定性、选择性和实际样品检测中表现出卓越性能。诺氟沙星(norfloxacin, NOR)作为第三代喹诺酮类抗生素,其在食品和环境中的残留问题备受关注。Zhou等^[19]采用氮掺杂空心碳球(N-HCS)与聚(3,4-乙烯二氧噻吩)—聚甲基丙烯酸(PEDOT-PMMA)复合物构建了MIP传感器。N-HCS的大比表面积和PEDOT-PMMA的优异导电性为传感器提供了良好的电化学性能。印迹后的复合材料对NOR表现出高效的吸附能力和选择性,在湖水、蜂蜜和牛奶等实际样品中获得了可靠的检测结果,回收率为98.0%~105.2%。Xiong等^[20]则将多肽与磁性MIP技术相结合,构建了MIP/BSA-AuNPs/Fe₃O₄@ZIF-8/GCE传感器。Fe₃O₄@ZIF-8磁性核壳结构不仅增大了电极表面积,还有利于材料的固载。多肽的引入进一步提升了传感器的选择性,使其在NOR检测中表现出宽线性范围(1.0×10^{-12} ~ 8.0×10^{-9} mol/L)和低检出限(1.08×10^{-13} mol/L)。Fu等^[21]开发了一种基于Cu²⁺掺杂的共价有机框架(COF)的MIECS。该传感器通过共价作用将诺氟沙星(norfloxacin, NFX)印迹层连接于玻碳电极,Cu²⁺掺杂提升了导电性,层间共价键确保了高稳定性,实现了对牛奶样品中痕量NFX的快速、经济检测。此外,针对盐酸环丙沙星(ciprofloxacin, CPFX)、硫霉

素 (thiamphenicol, TAP)、氯四环素 (chlortetracycline, CTC)、氨基糖苷类抗生素 (aminoglycoside antibiotics, AAs) 和左氧氟沙星 (levofloxacin, LEV) 等, 研究者们也开发了一系列高性能 MIECS。例如, Xiong 等^[22]利用硫-钴铁基金属有机框架 (S-CoFe-MOFs) 和 AuNPs 构建了高选择性的 CPFX 传感器。Jin 等^[23]基于密度泛函理论 (DFT) 辅助设计, 利用 MnO-Fe₃O₄@C 复合纳米球制备了用于检测 TAP 的 MIECS。Sun 等^[24]将二硫化锡/双金属有机骨架 (SnS₂/ZnCo-MOF) 与 AuNPs 结合, 构建了高稳定

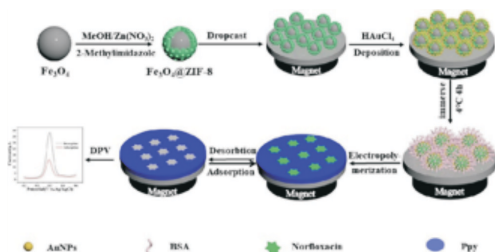
性的 CTC 传感平台。Zhang 等^[25]利用磁性分子印迹颗粒 (magnetic molecularly imprinted particles, MMIPs) 和金属离子信号放大策略, 实现了对卡那霉素 (kanamycin, KAN)、妥布霉素 (tobramycin, TOB) 和庆大霉素 (gentamicin, GEN) 的间接高灵敏检测。Cheng 等^[26]则利用聚 (3,4-亚乙二氧基噻吩)/壳聚糖 (PEDOT/CS) 复合材料为固定基质, 成功开发了用于选择性检测 LEV 的 MIP 传感器。不同 MIECSs 对抗生素类兽药的检测示意图如图 2 所示。



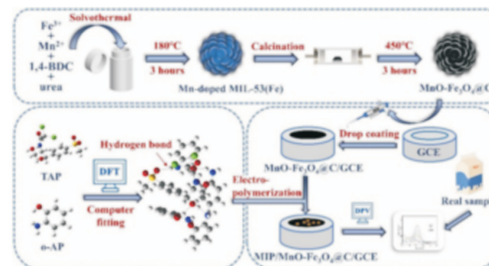
(a) MIPs-Apt/AuNPs/CS-MWNTs/GCE



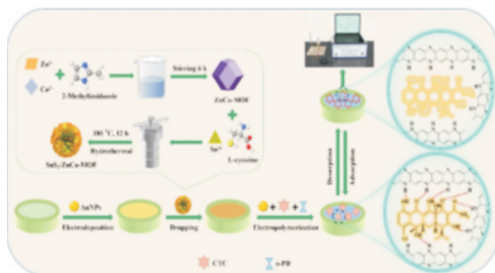
(b) MIP/N-HCS@PEDOT-PMAA/GCE



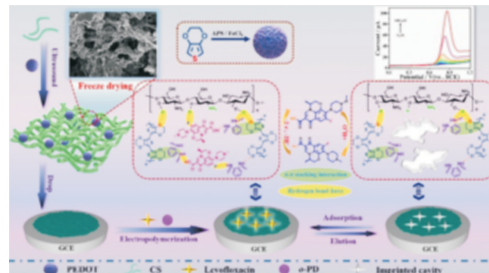
(c) MIP/BSA-AuNPs/Fe₃O₄/ZIF-8/GCE



(d) MIP/MnO-Fe₃O₄/C/GCE



(e) Au-MIP/SnS₂/ZnCo-MOF/Au/GCE



(f) MIP/PEDOT/CS/GCE

图 2 不同 MIECSs 对抗生素类兽药的检测示意图^[18-20,23-24,26]

Figure 2 Schematic diagrams of different MIECSs used for the detection of veterinary antibiotics

目前对抗生素类兽药的 MIECS 研究已呈现出多元化和精细化的发展趋势。研究者不再局限于单一的 MIPs 构建, 而是通过多策略协同来提升传感器性能: ① 以 MOFs、COFs 等新型纳米材料为核心, 实现了电化学信号的有效放大, 显著提升了检测灵敏度; ② 通过构建双重识别体系 (如 MIP-适配体) 和引入功能性生物分子 (如多肽), 突破了单一识别位点的局限, 大幅增强了传感器的特异性和抗干扰能力。尤其是, DFT 辅助的理性设计等方法的引入, 正

推动着传感器构建从“经验试错”向“精准定制”迈进。这些综合策略的应用, 共同促使抗生素 MIECS 在灵敏度、选择性及实际样品分析的可靠性方面取得了显著进步。各类 MIECSs 对抗生素类兽药的检测性能如表 1 所示。

2 磺胺类兽药

磺胺类药物因其广谱抗菌活性和低成本, 在养殖业中被广泛用作饲料添加剂或治疗药物。磺胺嘧啶、磺胺甲恶唑等是常见的磺胺类兽药, 其在动物源性食品中的

表 1 各类 MIECSs 对抗生素类兽药的检测性能

Table 1 Detection performance of various MIECSs for veterinary antibiotics

待测物	修饰电极	检测范围/ (mol·L ⁻¹)	检出限/ (mol·L ⁻¹)	回收率/%	检测样品
氯霉素(CAP) ^[18]	MIPs-Apt/AuNPs/CS-MWNTs/GCE	3.1×10 ⁻¹¹ ~3.1×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻¹¹	98.13~107.85	废水、牛奶和蜂蜜
诺氟沙星(NOR) ^[19]	MIP N-HCS@PEDOT-PMAA /GCE	5.0×10 ⁻¹⁰ ~3.1×10 ⁻⁵	6.1×10 ⁻¹¹	98.0~105.2	湖水、蜂蜜和牛奶
诺氟沙星(NOR) ^[20]	MIP/BSA-AuNPs/Fe ₃ O ₄ @ZIF-8/GCE	1.0×10 ⁻¹² ~8.0×10 ⁻⁹	1.08×10 ⁻¹³	96.24~104.88	牛奶和环境
诺氟沙星(NFX) ^[21]	MIP/Cu-COF/GCE	3.0×10 ⁻⁸ ~1.0×10 ⁻⁴	5.94×10 ⁻⁹	92.4~99.0	牛奶
盐酸环丙沙星 (CPFx) ^[22]	MIPs/S-CoFe-MOFs/AuNPs/GCE	1.5×10 ⁻¹⁰ ~1.5×10 ⁻⁶	1×10 ⁻¹¹	89.04~110.26	牛奶
甲矾霉素(TAP) ^[23]	MIP/MnO-Fe ₃ O ₄ @C/GCE	1×10 ⁻⁸ ~4×10 ⁻⁵	7×10 ⁻⁹	98.03~108.43	牛奶和鸡蛋
氯四环素(CTC) ^[24]	Au-MIP/SnS ₂ /ZnCo-MOF/Au/GCE	1.0×10 ⁻⁷ ~1.0×10 ⁻⁴	7.2×10 ⁻¹¹	96.08~104.60	动物源食品
卡那霉素(KAN)	MMIPs /MGCE	5.0×10 ⁻⁹ ~1.0×10 ⁻⁴	4.88×10 ⁻⁹	96.8~104.5	牛奶
妥布霉素(TOB)		1.0×10 ⁻⁹ ~1.0×10 ⁻⁵	1.28×10 ⁻⁹	98.5~104.8	
庆大霉素(GEN) ^[25]		1.0×10 ⁻⁹ ~1.0×10 ⁻⁴	1.07×10 ⁻⁹	95.4~103.5	
左氧氟沙星(LEV) ^[26]	MIP/PEDOT/CS/GCE	1.9×10 ⁻⁹ ~1.0×10 ⁻³	4.0×10 ⁻¹⁰	96.7~101.2	牛奶、河水和药片

残留可能引起过敏反应、破坏肠道菌群平衡,甚至诱导细菌耐药性。利用 MIECS 对磺胺类药物进行快速、准确的监测,对保障食品安全具有重要意义。Koçak^[27]开发了一种基于氧化锌(ZnO)、聚噻吩乙酸(PTAA)和 AuNPs 的 MIECS,用于同时检测磺胺胍(sulfaguanidine,SGN)和磺胺嘧啶(sulfamerazine,SMR)。ZnO 和 AuNPs 的协同作用增强了电极的比表面积和电化学响应,使传感器对两种药物均表现出良好的选择性和灵敏度,检测范围为 5.0×10⁻⁸~5.0×10⁻⁵ mol/L,SGN 和 SMR 的检出限分别为 3.0×10⁻⁸,4.6×10⁻⁸ mol/L。针对磺胺二甲嘧啶(sulfadiazine,SDZ)和对乙酰氨基酚(acetaminophen,AP)的联合用药场景,Sun 等^[28]构建了基于氧化石墨烯@共价有机框架(GO@COF)复合材料的 MIECS,通过双模板印迹技术,实现了在肉类样品中对两种药物的同时、准确定量,回收率为 82%~108%。Yu 等^[29]则提出了一种新颖的差分比率传感策略。以没食子酸丙酯(propyl gallate,PG)为内参分子,与 SDZ 进行双模板印迹,构建了 MIP@CuInS₂/ZnS/GCE 传感器。通过计算目标物与内参物的电流比值($\Delta I_{SDZ}/\Delta I_{PG}$),有效抑制了背景干扰和试验条件波动,显著提升了检测的稳定性和重现性。为进一步提升传感器性能,研究者们引入了多种新型纳米材料。Niu 等^[30]借助 DFT 理论优化了模板与功能单体的比例,并利用 CNT/MoS₂-CoNi 纳米催化材料构建了高灵敏度的 SDM 检测传感器。Hatamluyi 等^[31]将石墨烯量子点(GQDs)与 ZIF-8 相结合,制备了超灵敏的 SDM 传感器,其检出限达到了皮摩尔级别(6.3 pmol/L)。Yang 等^[32]利用二维材料 Nb₂CTx 和带有烯基二茂铁的交联剂,开发了用于磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole,SMX)比率电化学检测的 MIP-SiO₂@Nb₂CTx/GCE 传感器,实现了信号的内置

校准。Han 等^[33]则通过自由基聚合与 DA 自聚合相结合,制备了双体系分子印迹聚合物(DIPs),相比单体系 MIPs,其对 SMX 的选择性和灵敏度均有显著提升。此外,Bai 等^[34]将垂直生长的 COF 与单壁碳纳米管(V-COF@SWCNTs-COOH)结合,并改良了便携式丝网印刷碳电极(SPCE),开发出一种可用于现场快速检测磺胺二甲嘧啶(sulfadimidine,SM₂)的高性能传感器,其检测结果与 LC-MS/MS 法具有良好的一致性。不同 MIECSs 对磺胺类兽药的检测示意图如图 3 所示。

磺胺类药物 MIECS 的研究展现出鲜明的“技术驱动”特征。比率传感策略的广泛应用,标志着研究重心从单纯追求低检出限向提升检测稳定性和准确性的转变;通过开发新型聚合物体系(如 DIPs)和引入理性设计(如 DFT 辅助),研究人员从根本上优化了 MIPs 的识别性能。更为重要的是,多目标同时检测和便携式传感器开发的成功,表明 MIECS 技术正逐步突破实验室限制,向着满足复杂样品分析和现场快速筛查等实际需求的方向坚实迈进。这些进展共同推动了磺胺类兽药残留检测技术的实用化进程。各类 MIECSs 对磺胺类兽药的检测性能如表 2 所示。

3 激素类兽药

激素类兽药(如糖皮质激素和性激素)在养殖业中用于调节动物生长、提高饲料转化率和繁殖性能。然而,其残留可能通过食物链进入人体,干扰内分泌系统,影响生殖与免疫功能。因此,对激素类兽药残留的精确检测对于保障食品安全至关重要。针对去甲肾上腺素(norepinephrine,NE),一种关键的神经递质和激素,Murugesan 等^[35]通过分子模拟筛选功能单体,在 SPCE 上构建了 MIECS,实现了对人血浆样品中皮摩尔级别 NE 的快

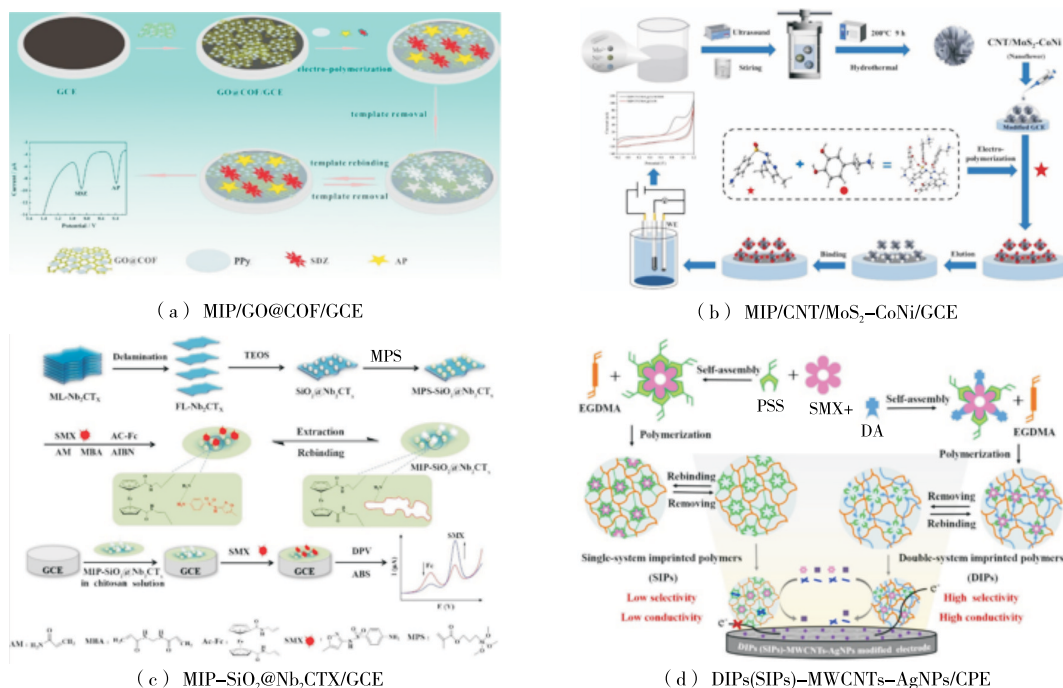
图3 不同MIECSs对磺胺类兽药的检测示意图^[28,30,32-33]

Figure 3 Schematic diagrams of different MIECSs used for the detection of veterinary sulfonamide

表2 各类MIECSs对磺胺类兽药的检测性能

Table 2 Detection performance of various MIECSs for veterinary sulfonamides

待测物	修饰电极	检测范围/ (mol·L ⁻¹)	检出限/ (mol·L ⁻¹)	回收率/%	检测样品
磺胺胍(SGN)	MIP/ZnO/TAA-SGN or SMR@AuNP/ GCE	$5.0 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-5}$	3.0×10^{-8} 4.6×10^{-8}	97.0~98.4	人血清、尿液样本
磺胺嘧啶(SMR) ^[27]					
磺胺嘧啶(SDZ)、对乙酰氨基酚(AP) ^[28]	MIP/GO@COF/GCE	$5.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-4}$ $5.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-5}$	1.6×10^{-7} 3.2×10^{-8}	82.0~108.0	猪肉、鸡肉
磺胺嘧啶(SDZ) ^[29]	MIP@CuInS ₂ /ZnS/GCE	$5.0 \times 10^{-8} \sim 2.5 \times 10^{-5}$	2.1×10^{-9}	96.2~105.0	牛乳、牛肉和鱼
磺胺二甲嘧啶(SDM) ^[30]	MIP/CNT/MoS ₂ -CoNi/GCE	$1.0 \times 10^{-7} \sim 8.0 \times 10^{-4}$	3.3×10^{-8}	98.0~103.6	肉类
磺胺二甲嘧啶(SDM) ^[31]	MIP/GQDs/ZIF-8/GCE	$1.0 \times 10^{-11} \sim 1.0 \times 10^{-9}$ $1.00 \times 10^{-9} \sim 2.75 \times 10^{-7}$	6.3×10^{-12}	96.3~107.0	牛奶和水样
磺胺甲恶唑(SMX) ^[32]	MIP-SiO ₂ @Nb ₂ CTx/GCE	$2.5 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-5}$	1.5×10^{-7}	100.4~100.9	废水样本
磺胺甲恶唑(SMX) ^[33]	DIPs(SIPs)-MWCNTs-AgNPs/CPE	$1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-5}$	4.0×10^{-9}	98.0~102.8	鸡肉、猪肉和鸡蛋
磺胺二甲嘧啶(SM ₂) ^[34]	MIP/v-COF@SWCNTs-COOH/SPCE	$3.2 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$	2.1×10^{-10}	95.0~104.8	牛奶和鱼类

速、选择性检测。检测范围为 $1 \times 10^{-13} \sim 5 \times 10^{-12}$ mol/L, 检出限为 3×10^{-14} mol/L。对于压力激素皮质醇(cortisol, Cor), Wang等^[36]将MIP与导电水凝胶(PEDOT/SA)相结合, 构建了具有优异抗生物污染能力的传感器, 成功应用于唾液、汗液等复杂生物介质中痕量Cor的检测。Mani等^[37]则利用金纳米颗粒掺杂的羧化石墨烯(GO-COOH)作为基底, 制备了具有良好电催化活性的MIP-Cor/GCE传感器, 检出限低至飞摩尔级别。对于合成雌激素己烯

雌酚(diethylstilbestrol, DES), Dong等^[38]利用AuNPs-聚邻苯二胺(PoPD)纳米复合材料作为内置氧化还原探针和修饰基底, 构建了MI-PoPD/AuNPs-PoPD/GCE传感器, 实现了牛奶样品中DES的有效检测, 回收率为90.6%~106.2%。Sun等^[39]创新性地将MIP与核酸适配体结合, 以氮掺杂碳化钼-石墨烯(N-Mo₂C-Gr)为支撑材料, 构建了分子印迹电化学适体传感器(molecularly imprinted electrochemical aptasensor, MIEAS), 通过双重识别机制,

对地塞米松(dexamethasone, Dex)的检出限为 1.79×10^{-14} mol/L。Florea 等^[40]利用对氨基噻吩功能化的AuNPs,电聚合制备了用于检测 17β -雌二醇(17β -estradiol, 17β -E2)的MIP薄膜传感器。此外,针对睾酮(testosterone, T)、孕酮(progesterone, P4)等性激素,研究者们也开发了多种MIECSs。Sanchez-Almirola 等^[41]在微型丝网印刷电极上快速制备了PoPD-MIPs传感器,实现了对唾液中T的无标记检测,展现了其在即时检测(point-of-care, POC)中的潜力。Huang 等^[42]开发了基于 SnO_2 -Gr/AuNPs的MIEAS用于P4检测,均获得了高灵敏度和高选择性。不同MIECSs对激素类兽药检测示意图如图4所示。

激素类兽药 MIECS 的研究高度聚焦于解决实际应用

中的核心难题即在复杂生物基质中实现高特异性检测。其最显著的特征是双重识别策略,尤其是MIP-适配体传感器的兴起,已成为提升选择性的主流技术路径。同时,抗生物污染材料(如水凝胶)的引入与便携式POC设备的集成,正推动该技术向临床诊断和现场快速筛查等实用化场景迈进。而计算模拟辅助的理性设计,则为从源头提升MIPs识别性能提供了强有力的理论工具。这些前沿策略的融合,使得激素类兽药的检测在特异性、抗干扰性和便捷性方面取得了重要突破。各类MIECSs对激素类兽药的检测性能如表3所示。

4 镇定类兽药

镇定类兽药(如氯丙嗪、赛拉嗪)常用于缓解动物应

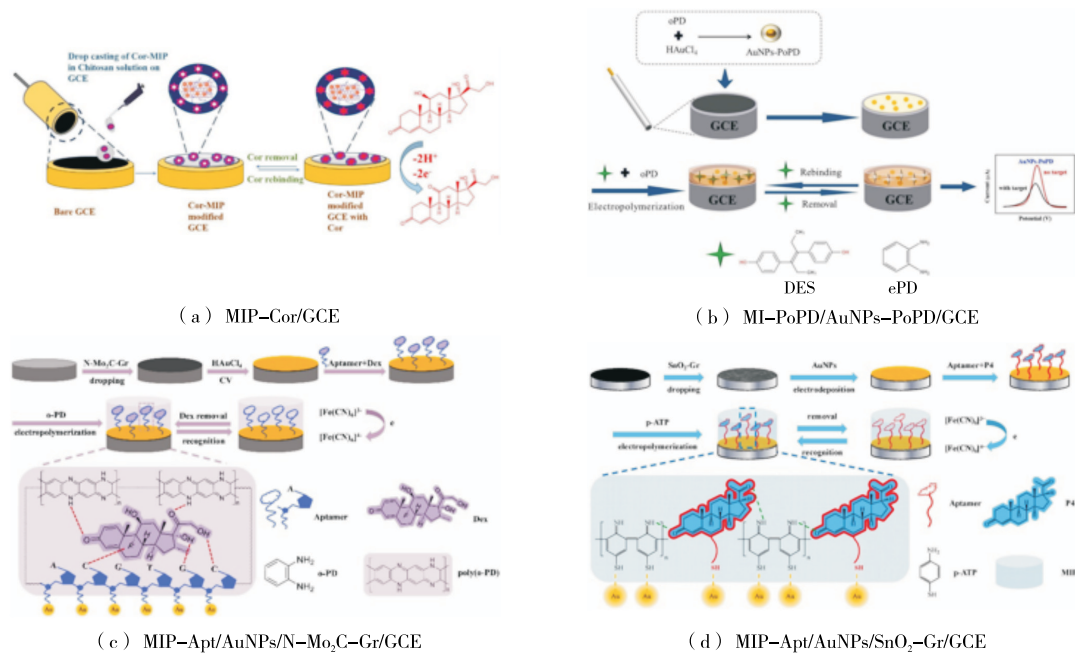


图4 不同MIECSs对激素类兽药的检测示意图^[37-39,42]

Figure 4 Schematic diagrams of different MIECSs used for the detection of veterinary hormones

表3 各类MIECSs对激素类兽药的检测性能						
Table 3 Detection performance of various MIECSs for veterinary hormones						
待测物	修饰电极	检测范围/(mol·L ⁻¹)	检出限/(mol·L ⁻¹)	回收率/%	检测样品	
去甲肾上腺素(NE) ^[35]	MIP//SPCE	$1.0\times 10^{-13}\sim 5.0\times 10^{-12}$	3.0×10^{-14}	90~104	人血浆样品	
皮质醇(Cor) ^[36]	SA-MIP/PEDOT/GCE	$1.0\times 10^{-12}\sim 1.0\times 10^{-8}$	3.14×10^{-13}	96.2~107.1	人类唾液、汗液和血清	
皮质醇(Cor) ^[37]	MIP-Cor/GCE	$1.0\times 10^{-14}\sim 1.0\times 10^{-3}$	6.1×10^{-10}	96~101	人血清样品	
己烯雌酚(DES) ^[38]	MI-PoPD/AuNPs-PoPD/GCE	$1.0\times 10^{-7}\sim 1.0\times 10^{-5}$	6.2×10^{-8}	90.6~106.2	牛奶	
地塞米松(Dex) ^[39]	MIP-Apt/AuNPs/N-Mo ₂ C-Gr/GCE	$1.0\times 10^{-13}\sim 1.0\times 10^{-5}$	1.79×10^{-14}	96.3~105.0	水和片剂样品	
17β -雌二醇(17β -E2) ^[40]	MIP-PATP/AuNPs/SCE	$3.6\times 10^{-15}\sim 3.6\times 10^{-9}$	1.09×10^{-15}	102.1	河水	
睾酮(T) ^[41]	PoPD-MIPs/SPE	$3.47\times 10^{-11}\sim 8.67\times 10^{-10}$	3.47×10^{-11}		唾液	
孕酮(P4) ^[42]	MIP-Apt/AuNPs/SnO ₂ -Gr/GCE	$1.0\times 10^{-14}\sim 1.0\times 10^{-5}$	1.73×10^{-15}	95.6~105.1	自来水和牛奶	

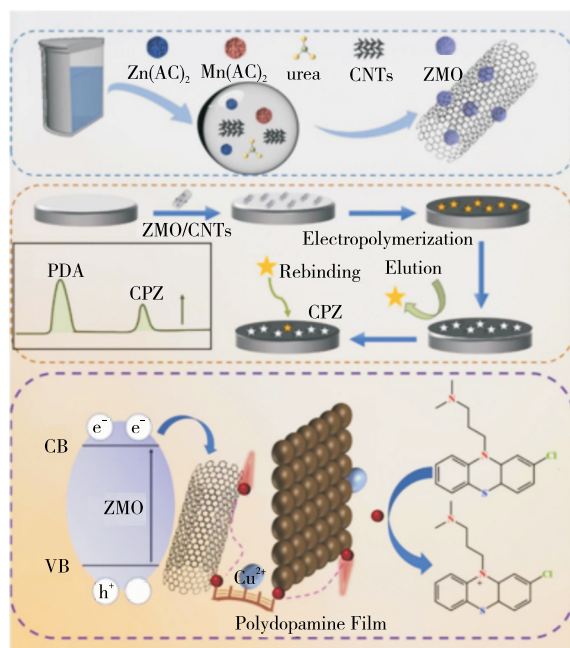
激反应,其在动物体内代谢不完全易导致残留,通过食物链进入人体可能引发中枢神经系统抑制等不良反应。因此,建立该类药物残留的快速检测方法对保障食品安全具有重要意义。氯丙嗪(chlorpromazine, CPZ)是一种典型的镇定类药物。Motaharian等^[43]通过悬浮聚合法制备了MIP-多壁碳纳米管(MWCNT)纳米复合材料,并将其用于修饰SPCE,成功开发了用于测定生物液体中痕量CPZ的传感器,所制备的传感器具有宽的检测范围($7.50 \times 10^{-10} \sim 2.50 \times 10^{-7}$ mol/L)和低的检出限(2.96×10^{-10} mol/L)。Yuan等^[44]构建了一种基于铜离子配位的PDA-MIP和ZnMn₂O₄/MWCNTs复合材料的比率电化学传感器。其中,PDA不仅作为MIP的骨架,还充当内参探针,有效校准了环境波动对测量的影响,提升了检测的可靠性,其检出限可低至 4.2×10^{-10} μ mol/L。Lu等^[45]利用生物质碳、不对称碳基纳米球和NiS₂纳米颗粒构建了复合基底,并采用双模板印迹技术,成功研制了可同时检测DA和CPZ的电化学传感器,检出限分别为 2.8×10^{-9} , 2.5×10^{-10} mol/L。Liu等^[46]开发了一种基于双单体MIP(DMMIP)和Pt/Co₃O₄纳米粒子的信号开关比率电化学传感器,通过共聚两种功能单体,增强了聚合物的稳定性和选择性,并在实际样品测定中获得了满意的回收率(95.3%~108.0%)。其他镇定类药物的MIECS研究也取得了显著进展。例如,Lu等^[47]基于双金属MOF和比例定量策略,构建了高灵敏度的CPZ传感器。Soliman等^[48]利用核壳结构MIP和聚苯胺(PANI)修饰的SPE,开发了用

于即时检测氯胺酮(ketamine, KTM)的电化学传感器。此外,针对异丙嗪(promethazine, PMZ)、盐酸塞拉嗪(xylazine, XYL)以及咪达唑仑(midazolam, MDZ)等药物,研究者们^[49-52]也分别报道了基于MIP技术的高性能电化学传感器,并在实际样品检测中表现出优异的性能。不同MIECSs对镇定类兽药的检测示意图如图5所示。

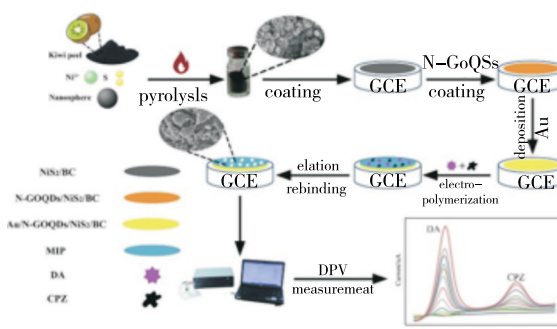
基于分子印迹聚合物(MIPs)的电化学传感器在镇定类兽药残留检测领域展现出显著优势与广阔前景。通过巧妙结合高性能纳米材料(如碳纳米管、金属氧化物、MOF、生物质碳)、创新的传感策略(比率检测、内参比较准、双/多模板印迹、双单体共聚)以及功能化设计(柔性基底、一次性传感平台),研究者们成功开发了一系列具有高灵敏度、低检出限、宽线性范围、优异选择性、强抗干扰能力及良好实用性(高回收率)的先进传感器。这些技术不仅实现了对目标药物的痕量精准检测,部分还具备多目标物同步分析能力,并逐步向即时检测方向推进,为监控兽药残留提供了强有力的、高效可靠的快速检测工具。各类MIECSs对镇定类兽药的检测性能如表4所示。

5 抗寄生虫类兽药

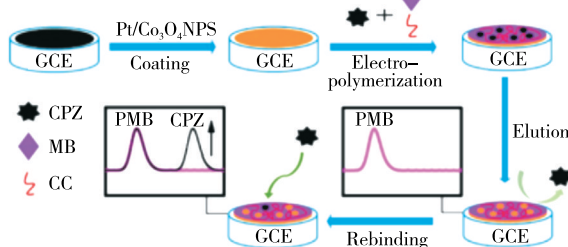
抗寄生虫类兽药(如左旋咪唑、奥芬达唑)常用于防治动物寄生虫感染,其残留问题同样对食品安全和公众健康构成威胁。MIECS为该类药物的检测提供了高效的解决方案。左旋咪唑是一种手性驱虫药。Li等^[53]将双金属MOF(Cu/Zn-BTC)与MIP相结合,构建了具有双手性



(a) Cu-MIP/ZMO/MWCNTs/GCE



(b) MIP/Au/N-GOQDs/NiS₂/BC/GCE



(c) DMMIP/Pt/Co₃O₄/GCE

图5 不同MIECSs对镇定类兽药的检测示意图^[44-46]

Figure 5 Schematic diagrams of different MIECSs used for the detection of veterinary sedatives

表 4 各类 MIECSs 对镇定类兽药的检测性能

Table 4 Detection performance of various MIECSs for veterinary sedatives

待测物	修饰电极	检测范围/(mol·L ⁻¹)	检出限/(mol·L ⁻¹)	回收率/%	检测样品
氯丙嗪(CPZ) ^[43]	MIP-MWCNTs/SPCE	$7.50 \times 10^{-10} \sim 2.50 \times 10^{-7}$	2.96×10^{-10}	94.80~101.87	片剂和人尿液样品
氯丙嗪(CPZ) ^[44]	Cu-MIP/ZMO/MWCNTs/GCE	$1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-5}$	4.2×10^{-10}	85~116	人血清和湖水样品
多巴胺(DA)	MIP/Au/N-GOQDs/NiS ₂ /BC/GCE	$5.0 \times 10^{-8} \sim 4.0 \times 10^{-5}$	2.8×10^{-9}	93.90~106.15	人体血清、尿液和药物
氯丙嗪(CPZ) ^[45]		$5.0 \times 10^{-9} \sim 2.0 \times 10^{-6}$	2.5×10^{-10}		
氯丙嗪(CPZ) ^[46]	DMMIP/Pt/Co ₃ O ₄ /GCE	$5.0 \times 10^{-9} \sim 9.0 \times 10^{-6}$	2.6×10^{-9}	95.3~108.0	血清和药物样品
氯丙嗪(CPZ) ^[47]	MIP/pTHi/Ni-MOF/Fe-MOF-5/ AuNPs/GCE	$1.0 \times 10^{-9} \sim 9.0 \times 10^{-4}$	2.5×10^{-8}	98.11~100.80	生物样品
盐酸氯胺酮(KTM) ^[48]	(MIP)ISM/PANI/C-SPE	$1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2}$	9.29×10^{-7}	87.4~100.6	血浆、尿液和饮料样品
盐酸异丙嗪(PMZ) ^[49]	MIP-CPE	$7.0 \times 10^{-9} \sim 7.0 \times 10^{-6}$	3.2×10^{-9}	93~110	血清样品
盐酸塞拉嗪(XYL) ^[50]	MIP/AuNPs/rGO/SPCE	$4.5 \times 10^{-10} \sim 4.5 \times 10^{-4}$	9.1×10^{-11}	99.5~110.0	牛奶
氯胺酮(KT) ^[51]	MIM-KT/MOFs@G/SPE	$1.0 \times 10^{-10} \sim 4.0 \times 10^{-5}$	4.0×10^{-11}	98~116	尿液和唾液样品
咪达唑仑(MDZ) ^[52]	MIP-Nano/CPE	$5.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-6}$	1.77×10^{-10}	92.8~102.4	药剂和人尿样品

识别能力的电化学传感器。MOF 的高比表面积和强增敏性能放大了电化学信号,而 MIP 则提供了对左旋咪唑(levamisole, LMS)对映异构体的特异性识别,所构筑的传感器实现了肉制品和水体中痕量左旋咪唑的高灵敏检测,回收率为 93.8%~109.0%。针对奥芬达唑(oxfendazole, OFZ),Radi 等^[54]在 SPCE 上电聚合吡咯,构建了一种简单、低成本的 MIECS,并成功应用于牛奶样品中 OFZ 的测定,差分脉冲伏安法(DPV)测定的回收率为 101.8%,与方波伏安法(SWV)检测结果呈一致性。MIECS 对抗寄生虫类兽药的检测示意图如图 6 所示。

通过结合功能纳米材料(如 MOFs)和精巧的印迹设计,MIECS 正被用于解决手性识别等高难度的分析化学问题,彰显了其技术的深度与先进性。此外,基于 SPCE 等低成本平台的简化设计,也展示了其作为常规、快速筛查工具的巨大潜力与广阔应用前景。这种“高精尖”与“普及化”的发展模式,使得 MIECS 在抗寄生虫药物监控领域能够同时满足不同层次的检测需求。各类 MIECSs 对抗寄生虫类兽药的检测性能如表 5 所示。

6 硝基呋喃类兽药

硝基呋喃类兽药(如呋喃唑酮)因其广谱抗菌性曾被广泛使用,但由于其代谢物具有潜在的致癌和致畸风险,已被多数国家禁用。然而,非法使用现象仍时有发生,因

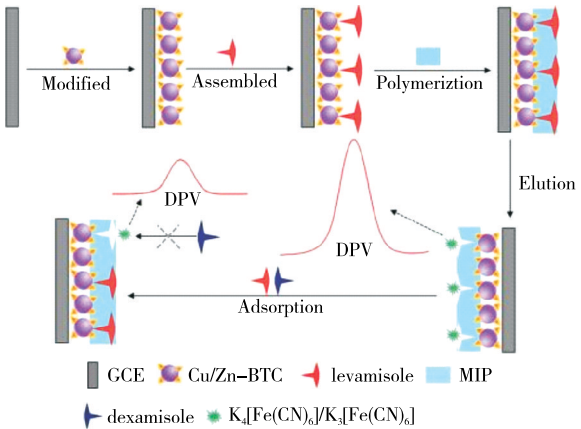


图 6 MIECS 对抗寄生虫类兽药的检测示意图^[53]

Figure 6 Schematic diagrams of MIECS used for the detection of veterinary antiparasitics

此对其残留的检测至关重要。Cheng 等^[55]利用 MOF 衍生的 Cr₂O₃、银纳米粒子(AgNPs)和核桃壳生物质碳(BC)制备了 BC/Cr₂O₃/Ag 复合材料,并以此为基础构建了用于检测硝基呋喃酮(nitrofurazone, NFZ)的 MIECS。该复合材料优异的导电性和大比表面积显著提升了传感器的灵敏度,获得了宽的检测范围($5 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/L)和低的检出限(3×10^{-9} mol/L)。Lu 等^[56]则将沸石咪唑盐框架

表 5 各类 MIECSs 对抗寄生虫类兽药的检测性能

Table 5 Detection performance of various MIECSs for veterinary antiparasitics

待测物	修饰电极	检测范围/(mol·L ⁻¹)	检出限/(mol·L ⁻¹)	回收率/%	检测样品
左旋咪唑(LMS) ^[53]	MIP/Zn-BTC/Cu/GCE	$5.0 \times 10^{-11} \sim 6.0 \times 10^{-8}$	1.65×10^{-12}	93.8~109.0	肉制品和水体
奥芬达唑(OFZ) ^[54]	MIP-SPCE	$9.52 \times 10^{-8} \sim 7.94 \times 10^{-7}$	3.17×10^{-8}	101.8	牛奶

(ZIF)修饰的碳纳米管与双功能单体 MIP 相结合,构建了超灵敏的 NFZ 传感器,其检出限低至 $6.7 \times 10^{-7} \mu\text{mol/L}$ 。Liu 等^[57]将 ECL-MIP 技术与智能手机相结合,开发了一种便携式的即时检测系统。该系统以 $\text{MIP}/\text{Ag}^+ @ \text{UiO}-66-\text{NH}_2/\text{CsPbBr}_3/\text{GCE}$ 传感器为 ECL 发射体,利用智能手机摄像头采集发光图像并进行智能分析,实现了对 NFZ 的现场、可视化、高灵敏检测。针对呋喃唑酮(furazolidone, FRZ), Zhang 等^[58]开发了一种集检测与降解功能于一体的双功能 MIP 复合材料 $\text{CoWO}_4/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 。该材料不仅能作为 MIECS 高选择性地检测 FRZ,还能在光照下高效催化降解 FRZ,为环境中有害抗生素的同步检测与去除提供

了一种创新策略。MIECSs 对硝基呋喃类兽药的检测示意图如图 7 所示。

当前,硝基呋喃类兽药 MIECS 的研究已超越了传统检测的范畴,呈现出“高精尖化”“便携智能化”“功能集成化”三大发展方向。研究者们通过构建复杂的纳米复合平台和优化 MIPs 本身,将检测灵敏度推向了新的极限。更为重要的是,通过引入 ECL-智能手机联用技术和发展“检测—降解”一体化系统,MIECS 正从一个单纯的分析工具,向着智能化的现场快检设备演进。这些前沿探索,为监控和治理兽药残留问题开辟了全新的技术路径。各类 MIECSs 对硝基呋喃类兽药的检测性能如表 6 所示。

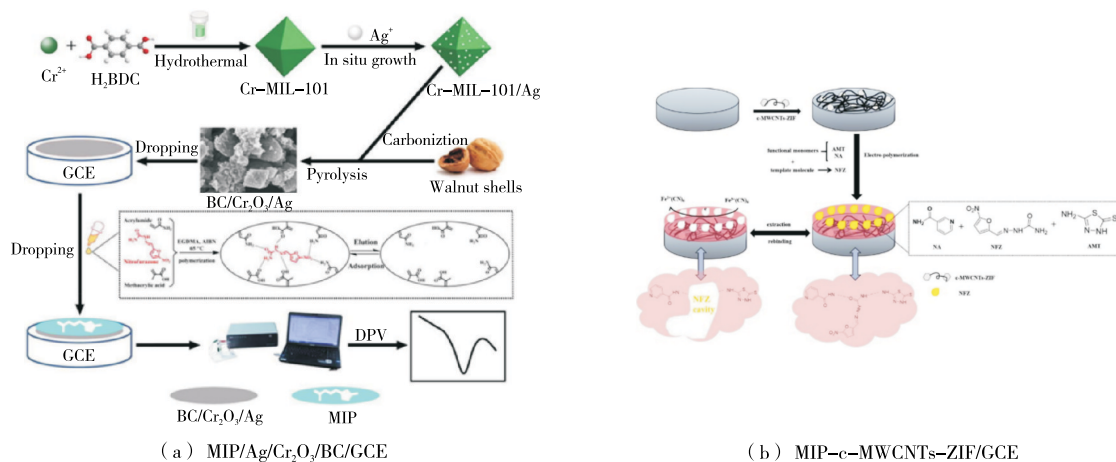


图 7 不同 MIECSs 对硝基呋喃类兽药的检测示意图^[55-56]

Figure 7 Schematic diagrams of MIECSs used for the detection of veterinary nitrofurans

表 6 各类 MIECSs 对硝基呋喃类兽药的检测性能

Table 6 Detection performance of various MIECSs for veterinary nitrofurans

待测物	修饰电极	检测范围/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	检出限/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%	检测样品
硝基呋喃酮(NFZ) ^[55]	$\text{MIP}/\text{Ag}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{BC}/\text{GCE}$	$5.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-5}$	3.0×10^{-9}	98.20~103.04	尿液、血液和药物样本
硝基呋喃酮(NFZ) ^[56]	$\text{MIP}-\text{c-MWCNTs-ZIF}/\text{GCE}$	$1.0 \times 10^{-13} \sim 1.0 \times 10^{-6}$	6.7×10^{-14}	94.1~105.8	人类尿液、水样本
硝基呋喃酮(NFZ) ^[57]	$\text{MIP}/\text{Ag}^+ @ \text{UiO}-66-\text{NH}_2/\text{CsPbBr}_3/\text{GCE}$	$5.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-4}$	9.0×10^{-11}	97.03~108.99	人血液、人尿液、牛奶
呋喃唑酮(FRZ) ^[58]	$\text{MIP}-\text{CoWO}_4/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{GCE}$	$1.0 \times 10^{-12} \sim 1.8 \times 10^{-9}$	2.6×10^{-13}	97.45~104.12	松花江水、自来水

7 挑战与展望

凭借分子印迹聚合物优异的特异性识别能力、高稳定性以及与电化学传感技术的高度兼容性,分子印迹电化学传感器在检测各类兽药残留时展现出灵敏度高、选择性强、响应快速等显著优势。尽管分子印迹电化学传感器在该领域已取得长足进步,但其在走向规模化实际应用的过程中仍面临若干挑战。分子印迹聚合物虽被称为“人工抗体”,但其制备过程中的模板泄露问题和印迹位点不均匀性限制了其性能。模板泄露问题即印迹后残

留的模板分子在后续检测中缓慢释放,导致信号漂移或假阳性结果,影响检测的准确性和长期稳定性;印迹位点不均匀会导致形成的识别空腔在亲和力上的不同,限制其在极低浓度下的检测灵敏度。此外,分子印迹聚合物存在的非特异性吸附也依然是挑战,尤其是在面对结构类似物或复杂基质中的强干扰物时,会显著降低传感器的选择性。目前,绝大多数分子印迹电化学传感器仍是单目标分子检测,难以应对动物源食品中多种兽药和其他化学污染物的共存检测场景,同时来自动物源性食品

复杂基质的干扰效应也不可忽视,如基质中含有的蛋白质、脂肪、糖等多种成分,易在电极表面发生吸附,造成电极污染,不仅会堵塞分子印迹聚合物的识别位点,还会钝化电极表面,阻碍电子转移,严重影响传感器的灵敏度和重现性,而当前大多数报道的分子印迹电化学传感器仍依赖繁琐的样品前处理步骤,这在一定程度上削弱了其作为快速检测技术的优势。

为进一步推动分子印迹电化学传感器的发展,未来研究可在以下几个方面深入探索:① 采用分子模拟方法,在试验前对模板与功能单体间的相互作用进行理论计算和预测,理性筛选出最优的功能单体和交联剂,实现分子印迹聚合物识别位点的“精准定制”,从源头上提升亲和力和特异性。② 动物源性食品中常存在多种兽药共存的情况,开发能够同时、快速、准确检测多种兽药残留的多通道或阵列式分子印迹电化学传感器是必然趋势,而将人工智能(AI)与机器学习算法应用于传感器数据处理,既可以有效解析多通道阵列产生的复杂信号,又可以实现目标物的精准识别和定量。③ 将高性能的分子印迹电化学传感器与小型化、集成化的便携式电化学工作站相结合,开发出真正适用于现场快速检测设备,是推动分子印迹电化学传感器从实验室走向实际应用的关键。这不仅要求传感器本身具有高稳定性和重现性,还需具备操作简便、成本低廉、数据处理与传输智能化等特点。

分子印迹电化学传感器作为一种前景广阔的分析工具,在兽药残留监控和食品安全保障中具有巨大的应用潜力。通过在材料创新、多目标物检测和仪器集成化等方面的持续努力,分子印迹电化学传感器有望在未来发挥更加重要的作用。

参考文献

- [1] 周迎春,刘少博,华向美.我国动物源性食品中兽药残留的危害及现状[J].粮食与油脂,2021,34(6):18-20.
ZHOU Y C, LIU S B, HUA X M. The hazard and status quo of veterinary drug residues in animal derived food in China[J]. Cereals & Oils, 2021, 34(6): 18-20.
- [2] YANG Y F, ZHANG H, ZHOU G Y, et al. Risk assessment of veterinary drug residues in pork on the market in the people's republic of China[J]. Journal of Food Protection, 2022, 85(5): 815-827.
- [3] SIN J E V, SHEN P, TEO G S, et al. Surveillance of veterinary drug residues in food commonly consumed in Singapore and assessment of dietary exposure[J]. Heliyon, 2023, 9(11): e21160.
- [4] CHARUAUD L, JARDÉ E, JAFFRÉZIC A, et al. Veterinary pharmaceutical residues in water resources and tap water in an intensive husbandry area in France[J]. Science of the Total Environment, 2019, 664: 605-615.
- [5] CHARUAUD L, JARDÉ E, JAFFRÉZIC A, et al. Veterinary pharmaceutical residues from natural water to tap water: sales, occurrence and fate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 361: 169-186.
- [6] KIM Y R, PARK D, SIM J H, et al. National long-term monitoring and risk assessment of various veterinary drug residues in livestock products in the Republic of Korea[J]. Food Control, 2025, 167: 110818.
- [7] 李宏,向俊,李丹,等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 同时测定鸡肉中 80 种兽药残留[J]. 食品与机械, 2023, 39(6): 48-54, 80.
LI H, XIANG J, LI D, et al. Simultaneous determination of 80 veterinary drug residues in chicken by QuEChERS-UPLC-MS/MS[J]. Food & Machinery, 2023, 39(6): 48-54, 80.
- [8] SOARES V M, PEREIRA J G, BARRETO F, et al. Residues of veterinary drugs in animal products commercialized in the border region of Brazil, Argentina, and Uruguay[J]. Journal of Food Protection, 2022, 85(6): 980-986.
- [9] OZBAY G, BABU B K, PEATMAN E, et al. Prescreening veterinary drug residues, heavy metal concentration, and genetic authentication in retail catfish fillets in the Northeast United States[J]. Food Control, 2022, 135: 108792.
- [10] BRANDI J, SIRAGUSA G, ROBOTTI E, et al. Analysis of veterinary drugs and pesticides in food using liquid chromatography-mass spectrometry[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2024, 179: 117888.
- [11] JADHAV M R, PUDALE A, RAUT P, et al. A unified approach for high-throughput quantitative analysis of the residues of multi-class veterinary drugs and pesticides in bovine milk using LC-MS/MS and GC-MS/MS[J]. Food Chemistry, 2019, 272: 292-305.
- [12] ZHOU Y S, WANG J N, WU B L, et al. Rapid determination of furazolidone residues in animal foods by time-resolved fluorescence immunochromatography[J]. Food Chemistry, 2024, 445: 138711.
- [13] SHENG W, LI Y Z, XU X, et al. Enzyme-linked immunosorbent assay and colloidal gold-based immunochromatographic assay for several (fluoro) quinolones in milk[J]. Microchimica Acta, 2011, 173: 307-316.
- [14] CETINKAYA A, KAYA S I, OZKAN S A. A review of point-of-care (POC) and lab-on-chip (LOC) approaches in molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensors for biomedical applications[J]. Analytica Chimica Acta, 2025: 344080.
- [15] HE J B, WANG L, LIU H L, et al. Recent advances in molecularly imprinted polymers (MIPs) for visual recognition and inhibition of α -dicarbonyl compound-mediated Maillard reaction products[J]. Food Chemistry, 2024, 446: 138 839-138 851.
- [16] LI Y X, LUO L X, KONG Y Q, et al. Recent advances in molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensors [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2024, 249: 116018.
- [17] WANG L, PAGETT M, ZHANG W. Molecularly imprinted polymer (MIP) based electrochemical sensors and their recent advances in health applications[J]. Sensors and Actuators

- Reports, 2023, 5: 100153.
- [18] GENG L J, SUN J S, LIU M Y, et al. Molecularly imprinted polymers-aptamer electrochemical sensor based on dual recognition strategy for high sensitivity detection of chloramphenicol[J]. Food Chemistry, 2024, 437: 137933.
 - [19] ZHOU Y Q, ABDUREXIT A, JAMAL R, et al. Highly sensitive electrochemical sensing of norfloxacin by molecularly imprinted composite hollow spheres[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2024, 251: 116119.
 - [20] XIONG Y Q, GAO X Y, WANG Y, et al. A combination of polypeptide and magnetic molecular imprinted electrochemical sensor based on BSA-AuNPs/Fe₃O₄@ ZIF-8 for the detection of norfloxacin[J]. Microchemical Journal, 2024, 201: 110583.
 - [21] FU Y C, XIE Y, SHI H Z, et al. Molecularly imprinted electrochemical sensor based on metal-covalent organic framework for specifically recognizing norfloxacin from unpretreated milk[J]. Food Chemistry, 2023, 429: 136921.
 - [22] XIONG Y Q, ZHANG D, YE C Z, et al. Ultra-sensitive detection of ciprofloxacin hydrochloride in milk by molecularly imprinted electrochemical sensor based on S-CoFe-MOFs/AuNPs[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2023, 122: 105439.
 - [23] JIN S W, ZHANG Y J, LIU R L, et al. A novel molecularly imprinted electrochemical sensor based on MnO-Fe₃O₄@ C was designed with DFT theoretical study for the detection of thiamphenicol in food[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 705: 135572.
 - [24] SUN R N, HAN S, ZONG W, et al. Ultrasensitive detection of chlortetracycline in animal-origin food using molecularly imprinted electrochemical sensor based on SnS₂/ZnCo-MOF and AuNPs[J]. Food Chemistry, 2024, 452: 139537.
 - [25] ZHANG M S, ZHANG B J, LI T B, et al. Electrochemical detection of aminoglycoside antibiotics residuals in milk based on magnetic molecularly imprinted particles and metal ions[J]. Food Chemistry, 2022, 389: 133120.
 - [26] CHENG Q, ABDIRYIM T, JAMAL R, et al. A novel molecularly imprinted electrochemical sensor from poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/chitosan for selective and sensitive detection of levofloxacin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 267: 131321.
 - [27] KOÇAK İ. ZnO and Au nanoparticles supported highly sensitive and selective electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer for sulfaguanidine and sulfamerazine detection[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2023, 234: 115518.
 - [28] SUN Y F, HE J B, WATERHOUSE G I N, et al. A selective molecularly imprinted electrochemical sensor with GO@ COF signal amplification for the simultaneous determination of sulfadiazine and acetaminophen[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 300: 126993.
 - [29] YU X F, YANG Y, SHEN Q R, et al. A novel differential ratiometric molecularly imprinted electrochemical sensor for determination of sulfadiazine in food samples[J]. Food Chemistry, 2024, 434: 137461.
 - [30] NIU Z J, SHI Y K, LIU S J, et al. DFT-assisted design of a electrochemical sensor based on MIP/CNT/MoS₂-CoNi for the detection of sulfamethazine in meat[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2025, 140: 107261.
 - [31] HATAMLUYI B, SADEGHZADEH S, BALOUCH ZEHI Z, et al. A rapid and recyclable analysis method for sulfadimethoxine detection based on molecularly imprinted electrochemical sensor reinforced by GQDs/ZIF-8 nanocomposite[J]. Microchemical Journal, 2023, 185: 108266.
 - [32] YANG H X, HU M N, YAN H X, et al. A novel composite of few-layer Nb₂CTx and molecularly imprinted polymer with alkenyl ferrocene as cross-linker for ratiometric electrochemical detection of sulfamethoxazole[J]. Microchemical Journal, 2025, 208: 112540.
 - [33] HAN B, LI W B, SHEN Y, et al. Improving the sensitivity and selectivity of sulfonamides electrochemical detection with double-system imprinted polymers[J]. Science of The Total Environment, 2023, 864: 161173.
 - [34] BAI S M, YANG T T, LIU P Q, et al. Preparation of a V-COF@ SWCNTs-COOH/SPCE supported molecularly imprinted electrochemical sensor for real-time detection of trace sulfadimidine[J]. Talanta, 2025, 282: 127046.
 - [35] MURUGESAN K, KUMAR M D, KANIRAJA G, et al. Theoretical screening and electrochemical sensor for determination of norepinephrine using a molecularly imprinted poly (3-amiophenylboronic acid) [J]. Analytical Biochemistry, 2025, 696: 115676.
 - [36] WANG J S, SUN L Y, ZUO Y X, et al. A highly sensitive molecularly-imprinted electrochemical sensor based on a conducting PEDOT/SA hydrogel for the detection of cortisol with exceptional antifouling properties[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2025, 426: 137133.
 - [37] MANI A, ANIRUDHAN T S. Electrochemical sensing of cortisol by gold nanoparticle incorporated carboxylated graphene oxide based molecularly imprinted polymer[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 493: 152654.
 - [38] DONG J M, LI J Y, XU L D, et al. A molecularly imprinted electrochemical sensor based on Au nanoparticles-poly (o-phenylenediamine) for diethylstilbestrol detection[J]. Synthetic Metals, 2025, 311: 117814.
 - [39] SUN X Y, LIU M M, LIU H, et al. A molecularly imprinted electrochemical aptasensor-based dual recognition elements for selective detection of dexamethasone[J]. Talanta, 2024, 277: 126404.
 - [40] FLOREA A, CRISTEA C, VOCANSON F, et al. Electrochemical sensor for the detection of estradiol based on electropolymerized molecularly imprinted polythioaniline film with signal amplification using gold nanoparticles[J]. Electrochemistry Communications, 2015, 59: 36-39.
 - [41] SANCHEZ-ALMIROLA J, GAGE A, LOPEZ R, et al. Label

- and bio-active free electrochemical detection of testosterone hormone using MIP-based sensing platform[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, 296: 116670.
- [42] HUANG Y, YE D X, YANG J, et al. Dual recognition elements for selective determination of progesterone based on molecularly imprinted electrochemical aptasensor[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2023, 1 264: 341288.
- [43] MOTAHARIAN A, HOSSEINI M R M, NASERI K. Determination of psychotropic drug chlorpromazine using screen printed carbon electrodes modified with novel MIP-MWCNTs nano-composite prepared by suspension polymerization method[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 288: 356-362.
- [44] YUAN J X, WANG S L, CHEN L, et al. A novel ratiometric electrochemical sensor based on bifunctional copper-coordinated polydopamine molecular imprinting for the detection of chlorpromazine[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2025, 440: 137910.
- [45] LU Z W, LI Y F, LIU T, et al. A dual-template imprinted polymer electrochemical sensor based on AuNPs and nitrogen-doped graphene oxide quantum dots coated on NiS₂/biomass carbon for simultaneous determination of dopamine and chlorpromazine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124417.
- [46] LIU Y W, HU X P, XIA Y D, et al. A novel ratiometric electrochemical sensor based on dual-monomer molecularly imprinted polymer and Pt/Co₃O₄ for sensitive detection of chlorpromazine hydrochloride[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022, 1 190: 339245.
- [47] LU Z W, WEI K, MA H, et al. Nanoarchitectonics of on-off ratiometric signal amplified electrochemical sensor for chlorpromazine with molecularly imprinted polymer based on Ni-MOF/Fe-MOF-5 hybrid Au nanoparticles[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 327: 124858.
- [48] SOLIMAN S S, MAHMOUD A M, ELGHOBASHY M R, et al. Point-of-care electrochemical sensor for selective determination of date rape drug "ketamine" based on core-shell molecularly imprinted polymer[J]. *Talanta*, 2023, 254: 124151.
- [49] ALIZADEH T, AKHOUNDIAN M. Promethazine determination in plasma samples by using carbon paste electrode modified with molecularly imprinted polymer (MIP): Coupling of extraction, preconcentration and electrochemical determination[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(20): 5 867-5 873.
- [50] ZHENG Q, CAO Y Y, CHEN Y, et al. Portable electrochemical test strip based on Au/graphene for rapid on-site detection of xylazine in raw milk[J]. *Microchemical Journal*, 2025, 212: 113205.
- [51] FU K X, ZHANG R L, HE J C, et al. Sensitive detection of ketamine with an electrochemical sensor based on UV-induced polymerized molecularly imprinted membranes at graphene and MOFs modified electrode[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2019, 143: 111636.
- [52] PANAHI Y, MOTAHARIAN A, HOSSEINI M R M, et al. High sensitive and selective nano-molecularly imprinted polymer based electrochemical sensor for midazolam drug detection in pharmaceutical formulation and human urine samples[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 273: 1 579-1 586.
- [53] LI S H, WU Y W, MA X H, et al. Monitoring levamisole in food and the environment with high selectivity using an electrochemical chiral sensor comprising an MOF and molecularly imprinted polymer[J]. *Food Chemistry*, 2024, 430: 137105.
- [54] RADI A E, EL-NAGGAR A E, NASSEF H M. Molecularly imprinted polymer based electrochemical sensor for the determination of the anthelmintic drug oxfendazole[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 729: 135-141.
- [55] CHENG J, LI Y F, ZHONG J, et al. Molecularly imprinted electrochemical sensor based on biomass carbon decorated with MOF-derived Cr₂O₃ and silver nanoparticles for selective and sensitive detection of nitrofurazone[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125664.
- [56] LU H, LIU M M, CUI H Y, et al. An advanced molecularly imprinted electrochemical sensor based bifunctional monomers for highly sensitive detection of nitrofurazone[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 427: 140858.
- [57] LIU T, HE J, LU Z W, et al. A visual electrochemiluminescence molecularly imprinted sensor with Ag⁺@UiO-66-NH₂ decorated CsPbBr₃ perovskite based on smartphone for point-of-care detection of nitrofurazone[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132462.
- [58] ZHANG X, LIU R, LIU R J, et al. Target detection and simultaneous degradation of furazolidone by molecularly imprinted CoWO₄/g-C₃N₄[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 705: 135694.