

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250227002

引用格式: 白天, 孙佳一, 贾瑞淑, 等. 基于 MXene 材料和 X 型 DNA 的荧光适配体传感器检测 Pb²⁺和 Cd²⁺[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(15): 101–109.

BAI T, SUN JY, JIA RS, *et al.* Fluorescent aptamer sensors based on MXene materials and X-type DNA for the detection of Pb²⁺ and Cd²⁺ [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(15): 101–109. (in Chinese with English abstract).

基于 MXene 材料和 X 型 DNA 的荧光适配体传感器检测 Pb²⁺和 Cd²⁺

白天¹, 孙佳一², 贾瑞淑², 索志光^{2*}, 卫敏², 金华丽²

(1. 河南省食品和盐业检验技术研究院, 郑州 450000; 2. 河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001)

摘要: **目的** 基于 MXene 纳米材料, 利用 X 型 DNA 和适配体构建了一种新型荧光适配体传感器, 用于同时检测食品中的 Pb²⁺和 Cd²⁺。**方法** 利用碱基互补配对制备 X 型 DNA 结构, 在 Pb²⁺和 Cd²⁺存在的情况下, X 型 DNA 结构中的适配体与目标物特异性结合, 并触发 MXene 表面的解吸, 从而恢复荧光信号。**结果** 在最佳实验条件下, 荧光信号强度与 Pb²⁺和 Cd²⁺在 0.5~500.0 nmol/L 范围内呈线性相关, 检出限分别为 0.33 nmol/L 和 0.28 nmol/L, 结果表明该传感器具有良好的工作性能。**结论** 本研究制备的荧光生物传感器已成功应用于自来水和麦片的加标分析, 具有良好的回收率, 表明可作为检测食品中 Pb²⁺和 Cd²⁺的有效工具。

关键词: MXene 纳米材料; X 型 DNA 纳米结构; 荧光生物传感器; 重金属

Fluorescent aptamer sensors based on MXene materials and X-type DNA for the detection of Pb²⁺ and Cd²⁺

BAI Tian¹, SUN Jia-Yi², JIA Rui-Shu², SUO Zhi-Guang^{2*}, WEI Min², JIN Hua-Li²

(1. Henan Institute of Food and Salt Industry Inspection Technology, Zhengzhou 450000, China;

2. College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: Objective To construct a novel fluorescent aptamer sensor based on MXene nanomaterials by combining X-type DNA with aptamers for the simultaneous detection of Pb²⁺ and Cd²⁺ in food. **Methods** X-type DNA structures were prepared by complementary base pairing, and in the presence of Pb²⁺ and Cd²⁺, the aptamer within the X-type DNA structure specifically bound to the target ions and triggers desorption from the MXene surface, thereby restoring the fluorescent signal. **Results** Under the optimal experimental conditions, the fluorescence signal intensity was linearly correlated with Pb²⁺ and Cd²⁺ in the range of 0.5–500.0 nmol/L, with the limits of detection were 0.33 nmol/L and 0.28 nmol/L, respectively, and the results showed that the sensor had good working performance. **Conclusion** The fluorescent biosensor prepared in this study has been successfully applied to

收稿日期: 2025-02-27

基金项目: 河南省重点研发与推广专项(242103810070); 河南工业大学青年骨干教师培育计划项目(21421234)

第一作者: 白天(1991—), 女, 硕士, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 569878663@qq.com

*通信作者: 索志光(1991—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: zg_suo@163.com

the spiked analysis of tap water and cornmeal with good recoveries, indicating that it can be used as an effective tool for the detection of Pb^{2+} and Cd^{2+} in food.

KEY WORDS: MXene nanomaterials; X-type DNA nanostructures; fluorescent biosensors; heavy metals

0 引言

重金属主要包括铅、汞和镉等元素,其总体密度超过 4.5 g/cm^3 ,具有毒性^[1]。这些元素广泛存在于环境中,可通过空气、水和土壤进入食物链,经过富集,最终进入人体,对人体机能造成损害。人体可能因摄入多种重金属,慢性毒性积累,使神经系统受损,免疫系统异常^[2-5]。多种重金属在人体内能和蛋白质及酶等发生强烈的相互作用,使它们失去活性,在人体的某些器官中累积,造成慢性中毒。目前,重金属的常规检测技术包括光谱法、质谱法、色谱法、电化学分析法和荧光分析法^[6-11]。在不同检测条件下,这些方法能够充分发挥自身优势,灵敏实现食品中重金属离子的定量分析,然而在适用范围、检测时间、检测精度、检测难度和检测成本等方面各有优缺点,尤其是对于多种金属的同时检测难以实现。光谱法分析速度快,检测精度高,操作流程比较容易^[12]。但是仪器设备成本较高,检测过程中容易受到其他元素和叠加峰干扰^[13]。质谱法灵敏度高、准确度好,被广泛应用于材料、化工、食品等领域^[14]。但其设备运行费用较高,需要专业人员操作,难以推广普及和应用。色谱法在识别和量化化学成分方面用途广泛且极其精确,但联用技术成本昂贵,检测过程耗时较长,严重限制了它们的实际应用^[15]。电化学分析法一般可分为电位测定法、溶出伏安法、电导法等^[16-17],该方法具备成本低、设备小巧简单、检出限低的优点,但是重现性差、检测数据不稳定。荧光分析法具有灵活性强、灵敏度高、操作简便、响应速度快等诸多优点^[18]。常见的荧光传感机制会利用荧光基团和猝灭剂,修饰功能核酸来探测靶标引起的动态生物过程,基于光诱导电子转移和荧光共振能量转移等光物理效应来实现对目标物的检测^[19-21]。只有充分了解这些技术在各方面的性能,才能根据环境和要求选择合适的技术来检测食品样品中的重金属。因此要开发一种简单灵敏,可靠性高、检测范围广的多金属同时检测方法。

MXene 是一种新型二维纳米材料,由过渡金属的碳化物、氮化物和碳氮化物组成,具有广泛的物理、化学、电子和光学特性。在能源储存方面可以作为超级电容器电极材料,能提高充放电效率和循环稳定性;在电磁屏蔽领域,凭借高电导率和特殊二维结构,对电磁波有良好的吸收和反射作用,可用于电子设备的电磁屏蔽;在生物医学领域,可用于构建生物传感器检测生物分子,还可对医用植入体表面进行改性,提高其生物相容性和安全性。MXene 因其具有独特的性能被认为是一种很有前景的生

物传感材料,与传统的猝灭材料氧化石墨烯相比, MXene 在可见光到近红外区域的光吸收方面具有显著优势,这使其成为良好的能量接受体和荧光探针的良好猝灭剂^[22-24]。MXene 比表面积大,含有丰富的氧或羟基端面和完整的金属原子层,可通过氢键、范德华力和配位键与核酸等多种生物大分子相互作用^[25],是构建性能优异的荧光 DNA 生物传感器的潜在候选材料。

本研究选择标记有荧光基团且可被特异性识别的 Cd^{2+} -适配体(adapter, Apt)和 Pb^{2+} DNA 酶(DNAzyme)相结合形成 X 型 DNA 纳米结构,并且成功制备出具备良好荧光猝灭性能的新型层状纳米材料 MXene,构建了一种可同时检测 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的荧光生物传感器,在环境和食品中重金属离子的检测方面显示出巨大的应用潜力,可以作为检测食品中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的有效工具。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

本研究所用寡核苷酸序列由上海生工生物工程有限公司合成并经高效液相色谱纯化。DNAzyme-1-5-羧基荧光素(5-carboxyfluorescein, FAM)序列为 5'-CCC AAA GTA GAG AAG G rAT ATC ACC TGA AGG TGA TAA AGC TGG CCG AGC CTC TTC TCT ACG TGA AGC AAT CG-FAM-3'; FAM-DNAzyme-2 序列为 5'-FAM-GC TAA CGA AGT GCA TCT CTT CTC CGA GCC GGT CGA AAT AGT GGA AGT CCA CTA TrAG GAA GAG ATG AAA CCC-3'; 罗丹明 X 染料(5-carboxy-X-rhodamine, ROX)-Apt 和 DNA 互补链(cDNA)序列参考文献[26]得到。

谷物样品购自郑州永辉超市,自来水样品购自河南工业大学莲花街校区供水办公室;米粉样品[编号:GBW(E)100358]、粉丝样品(编号:P52247)和茶叶样品(编号:CFAPA-QC485A)由河南省产品质量监督检验研究院提供。

三(羟甲基)氨基甲烷(Tris)、氢氟酸(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);盐酸、 HNO_3 、 Ti_3AlCl_2 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);30%过氧化氢(H_2O_2 , 优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司); $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,上海金山亭新化工试剂厂)。

JSM-7610F 扫描电镜[捷欧路(北京)科贸有限公司];K-alpha X 射线光电子能谱(美国赛默飞世尔科技公司);SmartLab SE X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司);FP-8550 荧光分光光度计(日本分光株式会社);HC-2066 型高速离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司);MX-S 型涡旋振荡器(北京大龙兴创实验仪器有限公司);ULUP-II-10T 超纯水机(西

安优普仪器设备有限公司); XB120A 电子天平[感量 0.1 mg, 天美仪拓实验室设备(上海有限公司)]。

1.2 实验方法

MXene 材料是用质量分数为 40% 的氢氟酸进行蚀刻制备的。在制备过程中, 首先称取 10 mg Ti_3AlCl_2 , 将 Ti_3AlCl_2 粉末用作前驱体, 将质量分数为 40% 的氢氟酸溶液用作蚀刻介质。首先, 将 10 mL Ti_3AlCl_2 加入 20 mL 质量分数为 40% 的氢氟酸溶液中, 然后在 35 °C 下以 400 r/min 的转速搅拌 24 h。蚀刻反应完成后, 使用去离子水以 4000 r/min 的转速离心 5 min, 并用去离子水洗涤多次, 直至 $\text{pH} \geq 6$ 。得到的沉淀物随后在 60 °C 的真空烘箱中干燥 20 h, 得到风琴状的 MXene 样品, 用于进一步表征。

将 10 μL 1 nmol/L Pb-DNAzyme-2 溶液、10 μL 2 nmol/L ROX-Apt 溶液和 10 μL 1 nmol/L cDNA 溶液混合后, 将离心管置于水浴振荡器中(37 °C)振荡 1 h, 寡核苷酸序列通过碱基互补配对作用以 1:1:1:1 的比例充分结合, 得到 X 型 DNA 结构。FAM 和 ROX 荧光基团位于 X 型 DNA 结构两个分支的末端。然后分别加入 10 μL 15 mg/mL MXene 溶液, 在 37 °C 水浴振荡器上培养 30 min。用 50 mmol/L Tris 缓冲溶液($\text{pH}=7.4$)补充传感器体积至 200 μL , 室温下使用荧光分光光度计进行荧光检测电压设置为 300 V, 激发和发射狭缝宽度设置为 10 nm。在 490 nm 的激发波长处检测 FAM 的荧光光谱, 并记录 520 nm 处的荧光强度。此外, 还检测了激发波长为 580 nm 的 ROX 的荧光光谱, 并记录了 605 nm 处的荧光强度。

1.3 实际样品前处理

为了验证传感器分析真实样品的可靠性, 对自来水和谷物样品进行了加标回收试验。液体样品使用带有 0.22 μm 过滤膜的过滤器对自来水样品进行过滤处理。将固体样品采用微波消解法进行前处理。将 0.5 g 破碎后的固体样品、2 mL H_2O_2 和 8 mL HNO_3 混合于消化罐中, 并放入微波消解仪。按照预先设定好的程序(180 °C 反应温度、400 psi 压力、12 min 加热时间和 15 min 保持时间)进行样品消解^[27]。消解完成后, 将消化罐取出并置于 160 °C 电热板上赶酸, 之后在室温下进行冷却。向消化液中补充超纯水至 10 mL。取上述消化液并向其中加入 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} , 最终, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的加标浓度分别为 1 nmol/L 和 100 nmol/L。

1.4 数据处理

本研究采用方差分析和回归分析等数据处理方法对原始数据进行分析。在制表与绘图环节, 使用 Microsoft Excel 2021 版本进行基础数据表格的制作, 绘图软件则选用 Origin 2021。在统计学水平上, 本研究的每个处理组均进行了 3 次以上独立重复实验, 以确保数据的可靠性和结

果的可重复性。通过多次重复实验, 有效降低随机误差的影响, 提高实验结果的准确性和说服力。实验数据的统计分析采用 *t* 检验, 并使用上述软件进行统计学计算。

2 结果与分析

2.1 荧光适配体传感器的检测原理

在传感系统中, 如果没有 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的存在, DNA 酶的 rA 位点不会被触发, 碱基配对保持不变, 同时带有 FAM 和 ROX 荧光基团的 DNA 单链(ssDNA)也不会脱落。即使加入猝灭材料 MXene, 带有 FAM 和 ROX 荧光基团的 ssDNA 也不会被猝灭材料吸附, 荧光强度也不会受到影响。当同时存在 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 时, Pb^{2+} 可被 FAM-DNA 酶复合物的 rA 位点特异性识别, 导致带有 FAM 荧光基团的 ssDNA 断裂并从传感器中释放出来。与此同时, Cd^{2+} 会与胸腺嘧啶和鸟嘌呤碱基上的 O 和 N 配合, 使标记有 ROX 荧光基团的 ROX-Apt 复合物与传感器分离。从 X 型结构上解离下来的单链 DNA 仍然是完整的直链结构, 被吸附到 MXene 材料表面, 发生光诱导电子转移效应, 导致体系中的荧光被显著猝灭。通过检测 FAM 和 ROX 荧光信号的变化, 可以同时检测到 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的存在。这项工作提出的原理如图 1 所示。

2.2 MXene 材料的表征

MXene 纳米片作为一种新型二维过渡材料, 具有规则的层状结构、优异的导电性、高比表面积和良好的相容性。在不同尺度上, 扫描电镜图像显示出风琴状多层 MXene 纳米片, 具有光滑和超薄的纳米结构(图 2A)。图 2B 是 MXene 的 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)图谱, 显示了 MXene 的不同元素分布。从图 2C 中能够得出 Mxene 的 Zeta 电位为 -11.29 eV, 可以归因于 Mxene 表面存在大量 -OH、-F 等带负电荷的基团, Pb-DNAzyme 和 ROX-Apt 与 Mxene 的混合物的 Zeta 电位出现进一步的负增长(-21.52 eV 和 -23.66 eV), 这表明带有大量负电荷磷酸骨架的寡核苷酸吸附到了 Mxene 表面, 主要得益于材料表面丰富的亲水性基团。

MXene 中的 Ti 2p 光谱如图 3A 所示, 位于 455.1 eV、461.6 eV 的峰分别对应于 Ti-C 2p_{3/2}、Ti-O 2p_{3/2}。位于 456.4 eV 的峰对应于 Ti-O 2p_{1/2}。此外, 高分辨 O 1s 能谱(图 3B)中在 531.8 eV (Ti-O)、530.0 eV (TiO₂)和 532.7 eV (Ti-OH)有 3 个特征峰。如图 3C 所示, 284.8、286 和 288.7 eV 的 C 1s 峰分别代表 Mxene 表面的 C-C、C-O 和 C=O。图 3D 显示了 MXene 纳米材料的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图样。MXene 纳米片材料的 XRD 图谱显示, 在 39° 处没有观察到明显的峰值, 这表明 Al 层已被去除^[28]。观察到的 MXene 材料衍射峰出现在 8.8°、18.2°、41.7° 和 60.7°,

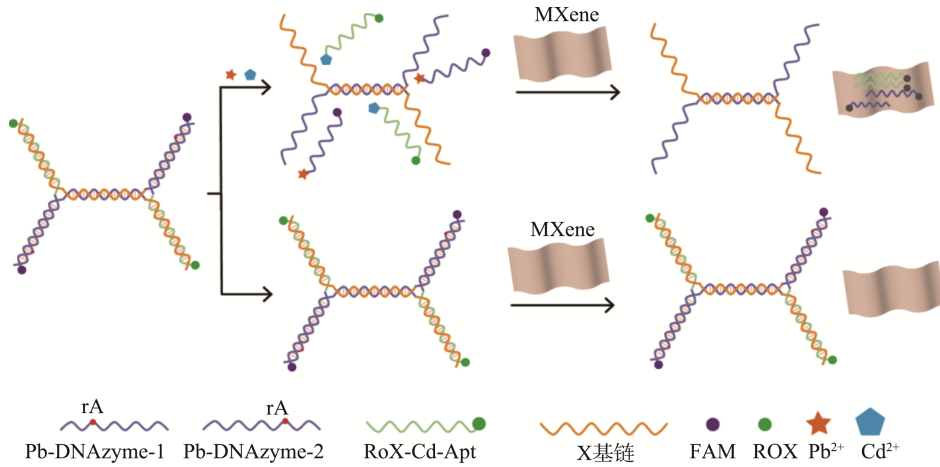
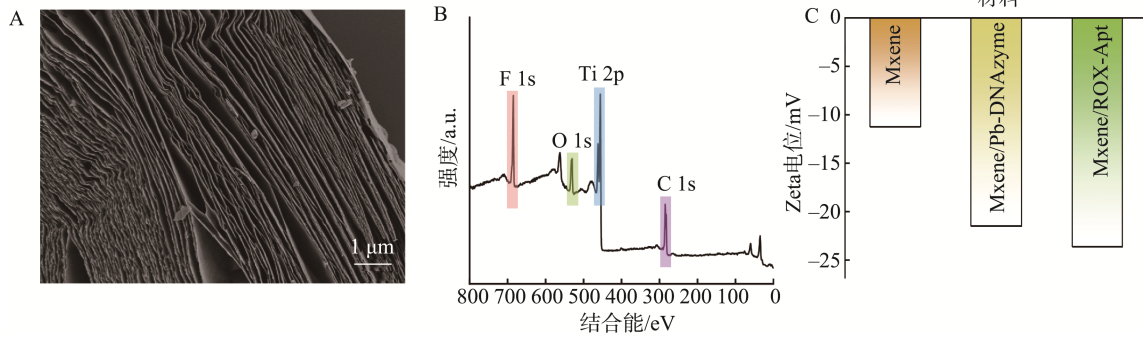


图 1 荧光生物传感器同时检测 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的原理示意图

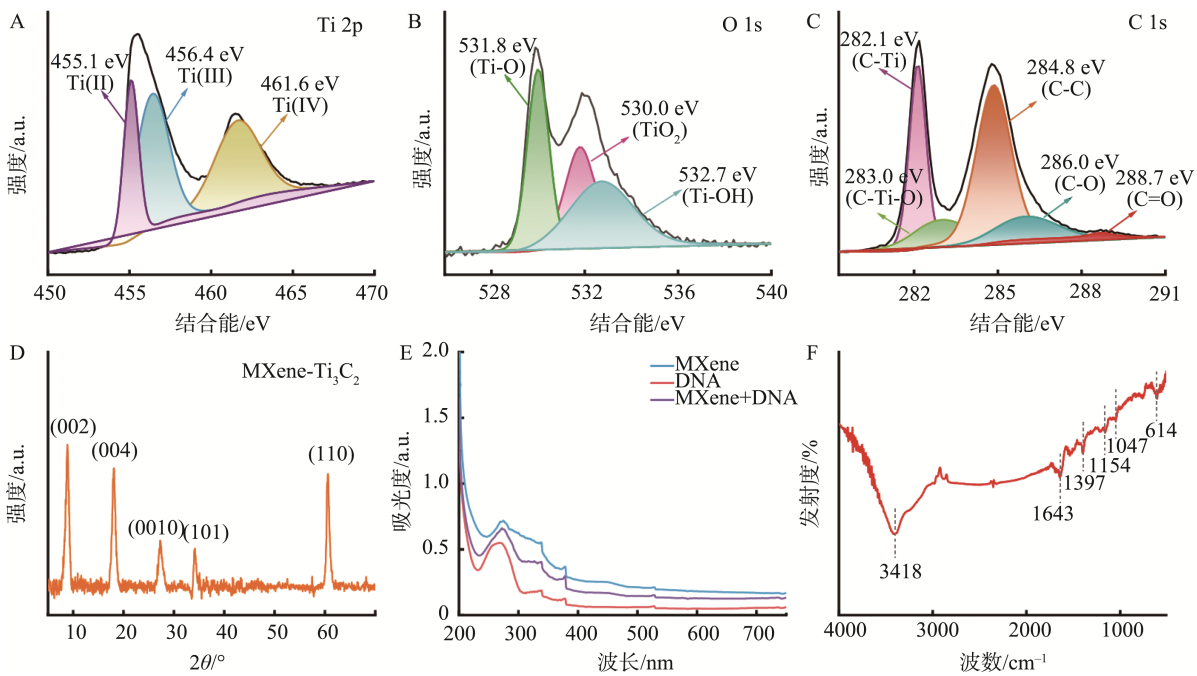
Fig.1 Schematic diagram of the principle of simultaneous detection of Pb^{2+} and Cd^{2+} by fluorescent biosensor



注: A. MXene 的扫描电子显微照片; B. MXene 的 X 射线光电子能谱; C. MXene、MXene/Pb-DNAzyme 和 MXene/ROX-Apt 的 Zeta 电位。

图 2 MXene 的表征

Fig.2 Characterization of MXene



注: A. Ti 2p 光谱; B. O 1s 光谱; C. C 1s 光谱; D. MXene 的 X 射线衍射图; E. MXene 的紫外吸收光谱; F. MXene 的红外光谱。

图 3 MXene 的光谱表征图

Fig.3 Spectral characterization diagram of MXene

分别对应于(002)、(004)、(0010)和(110)峰。图 3E 显示, MXene 材料的峰值出现在 300 nm 左右, 这是因为 MXene 材料表面的 O-H 官能团发生了伸缩振动。DNA 的峰值一般在 260~270 之间, 而 MXene 与 DNA 结合后, 两种材料的特征峰值同时出现。图 3F 显示出现了所有特征峰, 包括 3418 cm^{-1} 左右的 O-H、 1643 cm^{-1} 左右的 C=O、 1379 cm^{-1} 左右的 O-H 和 1047 cm^{-1} 左右的 C-F。其中, 614 cm^{-1} 处的峰值是 Ti-O 键的振动峰^[29]。综合上述表征, 说明材料制备成功。

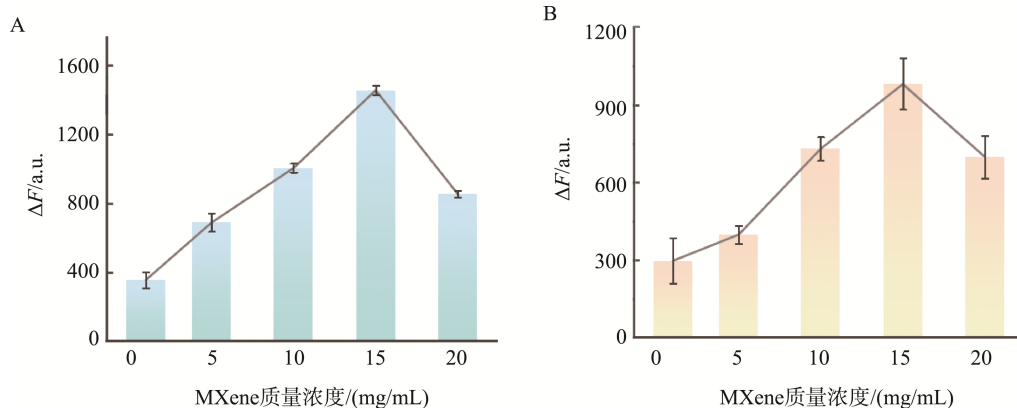
2.3 荧光生物传感器的条件优化

作为一种荧光淬灭材料, MXene 的用量会直接影响最终结果的呈现。如图 4 所示, 比较了在不同的 MXene 质量浓度和不同的 MXene 培养时间下, 加入 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 前后 FAM 和 ROX 的荧光强度变化。随着 MXene 质量浓度的逐渐增加, ΔF 也相应增加。当 MXene 质量浓度达到 15 mg/mL 时达到峰值。这主要是由于 MXene 发出更多的荧光基团, 从而导致 ΔF 增加。随着 MXene 含量的继续增加, 观察到 ΔF 逐渐减小。这是由于 MXene 的过度聚集降低了目标物

存在时的荧光响应, 从而导致传感器检测目标物的能力下降。因此, 选择 15 mg/mL 作为 MXene 的理想质量浓度。

如图 5 所示, 在探索 MXene 的最佳孵育时间时, 在 10~30 min 的时间范围内, ΔF 随 MXene 的孵育时间逐渐增加, 当 MXene 的孵育时间继续增加时, ΔF 逐渐减小。这主要是由于随着时间的延长, 传感器的背景信号逐渐减弱, 导致猝灭效应减弱, ΔF 逐渐减小。为了获得最佳实验结果, 选择 30 min 作为培养 MXene 材料的最佳时间。

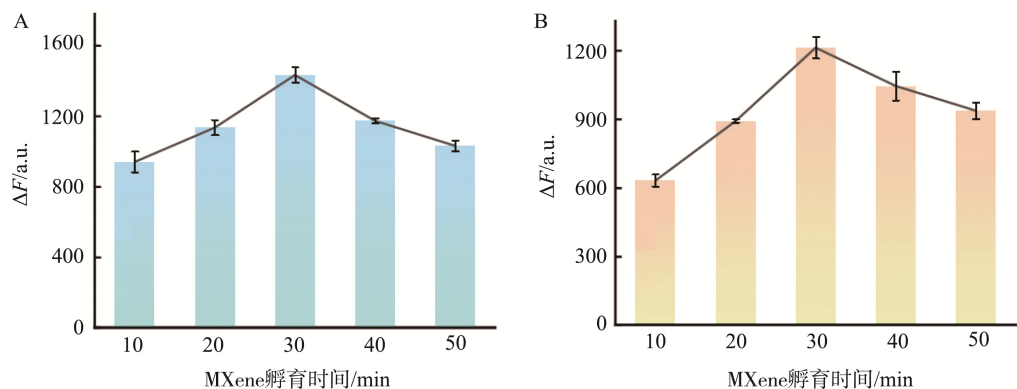
最终, 为了更有效地利用时间并获得最佳检测结果, 本研究对目标物体的孵育时间进行了调整和优化。从图 6 中可以看出, 在 10~30 min 的时间范围内, ΔF 随目标物孵育时间的延长而逐渐增大, 当孵育时间达到 30 min 时, ΔF 达到峰值, 但当孵育时间进一步延长时, ΔF 的增大并不明显。这主要是因为 30 min 左右时, 目标 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 已将大部分 FAM-DNAzyme 复合物和 ROX-Apt 复合物从 X 型 DNA 结构中分离出来, 并被 MXene 材料吸收进行猝灭, 猝灭效果无法通过延长孵育时间来提高。因此选择 30 min 作为目标物的最佳孵育时间。



注: A. FAM 的 ΔF 随 MXene 质量浓度的变化; B. ROX 的 ΔF 随 MXene 质量浓度的变化。

图 4 MXene 质量浓度的优化

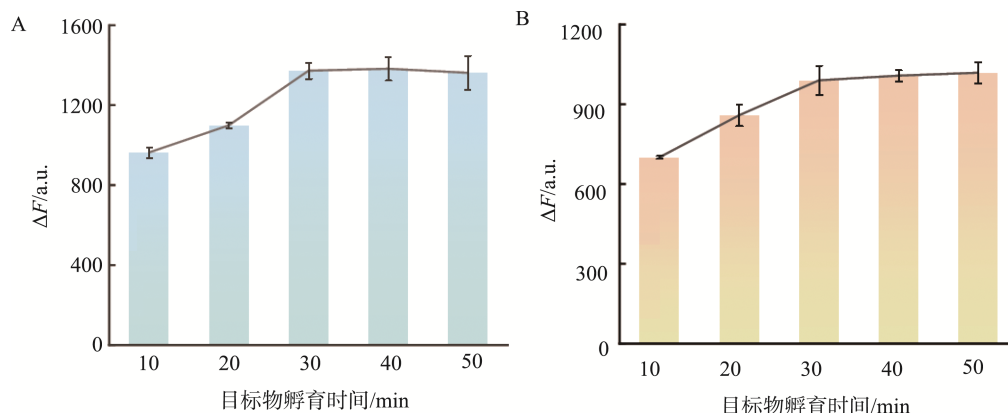
Fig.4 Optimization of MXene mass concentration



注: A. FAM 的 ΔF 随 MXene 孵育时间的变化; B. ROX 的 ΔF 随 MXene 孵育时间的变化。

图 5 MXene 孵育时间的优化

Fig.5 Optimization of MXene incubation time



注: A. FAM 的 ΔF 随目标物孵育时间的变化; B. ROX 的 ΔF 随目标物孵育时间的变化。

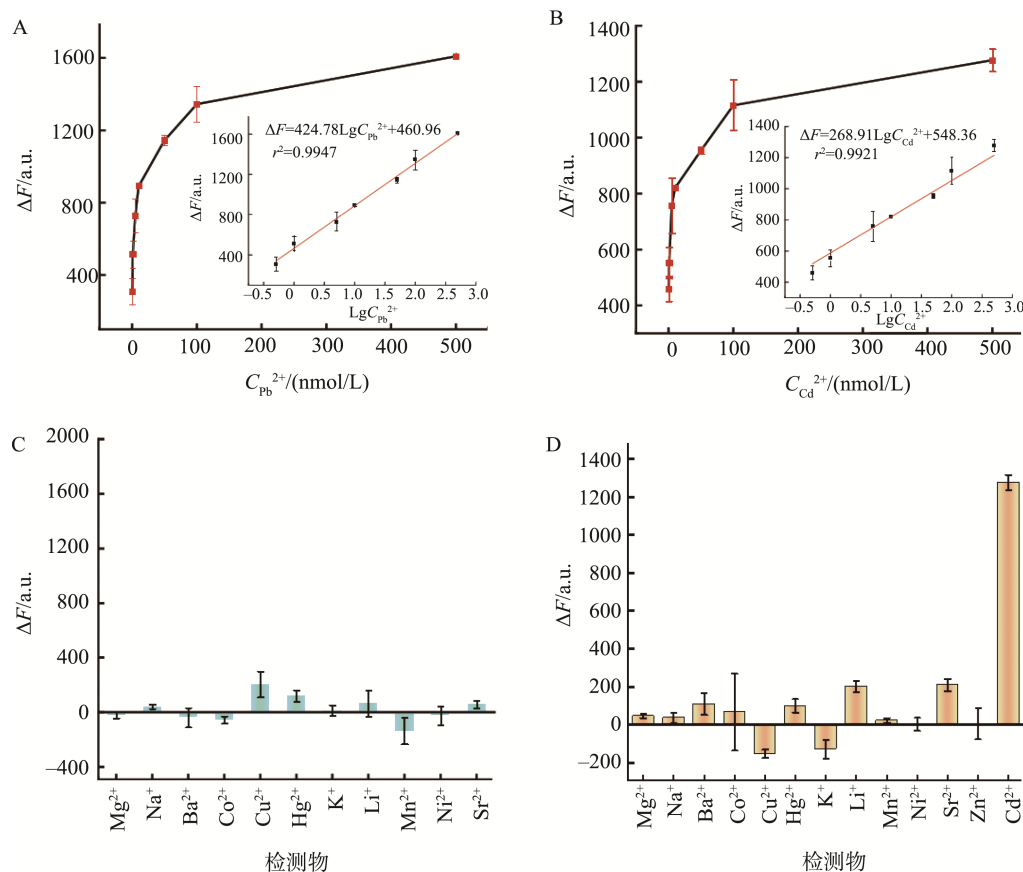
图6 目标物孵育时间的优化

Fig.6 Optimization of target incubation time

2.4 荧光生物传感器的性能分析

在最佳实验条件下,以不同浓度的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 为分析物,得到了该荧光生物传感器的检测范围和检出限。通过研究 FAM 的荧光强度与 Pb^{2+} 浓度、ROX 的荧光强度与 Cd^{2+} 浓度之间的关系,可以得出在 0.5~500.0 nmol/L

的浓度区间内, FAM 和 ROX 的荧光强度差值与 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度的对数之间分别存在理想的线性关系,线性方程为 $\Delta F=424.78\text{Lg}C_{\text{Pb}^{2+}}+460.96$ ($r^2=0.9947$)、 $\Delta F=268.91\text{Lg}C_{\text{Cd}^{2+}}+548.36$ ($r^2=0.9921$) (图 7A 和图 7B), Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的检出限分别为 0.33 nmol/L 和 0.28 nmol/L。



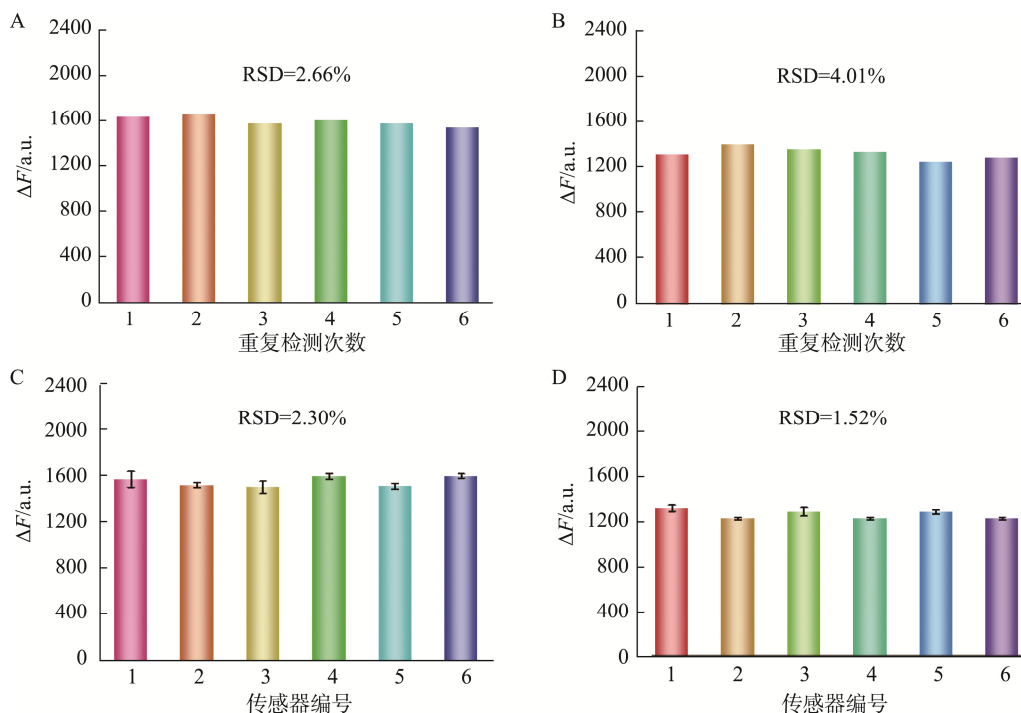
注: A. 0.5~500.0 nmol/L 范围内 Pb^{2+} 浓度与 FAM 的 ΔF 的关系曲线(插图: Pb^{2+} 浓度对数与 FAM 的 ΔF 的线性曲线); B. 在 0.5~500.0 nmol/L 范围内, Cd^{2+} 浓度与 ROX 的 ΔF 关系曲线(插图: Cd^{2+} 浓度对数与 ROX 的 ΔF 的线性曲线); C. 传感器对 Pb^{2+} 的特异性; D. 传感器对 Cd^{2+} 的特异性。

图7 标准曲线的建立和传感器特异性研究

Fig.7 Establishment of standard curves and study of sensor specificity

抗干扰实验检验了荧光生物传感器对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的选择性。利用所制备的传感器对 50 nmol/L Pb^{2+} 和 50 nmol/L Cd^{2+} 和浓度高于靶标金属离子 100 倍的干扰离子(包括 Na^+ 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ba^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Li^{2+})进行测定。从图 7C 和图 7D 中可以看出, 当其他干扰金属离子的浓度比 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 高 100 倍时, 传感器的 ΔF 仍然相对较低。然而, 在较低浓度的 Pb^{2+} 或 Cd^{2+} 存在下, 传感器的荧光强度 ΔF 显著降低, 这表明该生物传感器具有很强的抗干扰能力, 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 具有良好的特异性。

最佳实验条件下, 使用同一个传感器对浓度为 500 nmol/L 的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 标准样品进行 6 次连续测量, 相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 分别为 2.66% 和 4.01%, 表明该传感器具有优异的重复性(图 8A 和 B)。此外, 利用 6 个相同的传感器对浓度为 500 nmol/L 的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 标准样品进行测量, 以验证其重现性, 计算得 RSD 值分别为 2.30% 和 1.52%, 表明该方法具有可接受的再现性(图 8C 和 D)。从以上数据得出结论, 本研究制备的新型荧光生物传感器在重复性和再现性方面表现良好。



注: A. 传感器对 Pb^{2+} 的重复性研究; B. 传感器对 Cd^{2+} 的重复性研究; C. 传感器对 Pb^{2+} 的重现性研究; D. 传感器对 Cd^{2+} 的重现性研究。

图 8 传感器重复性和重现性研究

Fig.8 Study of sensor repeatability and reproducibility

比较不同检测方法同时检测 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度范围和检出限(表 1), 可以得出结论: 本研究建立的荧光生物传感器具有良好的线性响应。本研究开发的荧光生物传感器具有良好的线性响应范围和检出限, 可以满足目前检出限的要求。

2.5 实际样品检测

实际样品检测均采用优化的实验程序进行, 测试结果见表 2。 Pb^{2+} 的加标回收率在 94.15% 至 102.00% 之间, Cd^{2+} 的加标回收率为 101.00%~105.47%, RSDs 均小于 5%。该灵敏度传感器有望应用于各种实际样品中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的检测。通过检测含 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的米粉、含 Pb^{2+} 的粉丝和含 Cd^{2+} 的茶叶样品的质量控制样品, 进一步验证了传感器的准确性。通过 t 检验进行的统计分析表明, 本研究制备的荧光生物传感器在检测实际样品时是可靠和准确的(表 3)。

表 1 本研究荧光生物传感器与其他检测 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的生物传感器的比较

Table 1 Comparison of the fluorescent biosensor of this topic with other assays for simultaneous detection of Pb^{2+} and Cd^{2+}

| 方法 | 目标物 | 线性范围 /(nmol/L) | 检出限 /(nmol/L) | 参考文献 |
|-----|------------------|-------------------|------------------|------|
| 电化学 | Pb^{2+} | 0.05~5 | 8 | [30] |
| | Cd^{2+} | 0.01~5 | 6 | |
| 电化学 | Pb^{2+} | 4.8~386.1 | 1.0 | [31] |
| | Cd^{2+} | 8.9~622.7 | 2.8 | |
| 比色 | Pb^{2+} | 0~20000 | 420 | [32] |
| | Cd^{2+} | 0~80000 | 530 | |
| 比色 | Pb^{2+} | 1000~10000 | 10 | [33] |
| | Cd^{2+} | 20~12000 | 10 | |
| 荧光 | Pb^{2+} | 2500~60000 | 190 | [34] |
| | Cd^{2+} | 5000~50000 | 430 | |
| 荧光 | Pb^{2+} | 25~1000 | 8.4 | [35] |
| | Cd^{2+} | 10~1000 | 3.7 | |
| 荧光 | Pb^{2+} | 0.5~500.0 | 0.33 | 本研究 |
| | Cd^{2+} | 0.5~500.0 | 0.28 | |

表 2 实际样品的测试结果

Table 2 Test results of actual samples

| 样品 | 重金属 | 加标值 (nmol/L) | 检测值 (nmol/L) | 平均 回收率/% | RSDs /% |
|-----|------------------|-------------------|-----------------------|-------------|------------|
| 自来水 | Pb ²⁺ | 1 | 0.941 | 94.15 | 0.27 |
| | | 100 | 97.601 | 97.60 | 3.72 |
| | Cd ²⁺ | 1 | 1.055 | 105.47 | 1.28 |
| | | 100 | 102.680 | 102.68 | 4.54 |
| 麦片 | Pb ²⁺ | 1×10 ⁴ | 1.02×10 ⁴ | 102.00 | 1.13 |
| | | 1×10 ² | 0.983×10 ² | 98.30 | 1.32 |
| | Cd ²⁺ | 1×10 ⁴ | 1.125×10 ⁴ | 112.50 | 2.10 |
| | | 1×10 ² | 1.01×10 ² | 101.00 | 1.12 |

表 3 质量控制样品的检测结果(n=3)

Table 3 Detection results of quality control samples (n=3)

| 质控样 | 重金属 | 认证值 (mg/kg) | 检测值 (mg/kg) | t |
|------------------|------------------|----------------|----------------|------|
| GBW(E)100358(米粉) | Pb ²⁺ | 0.064 | 0.063 | 1.91 |
| | Cd ²⁺ | 0.62 | 0.631 | 0.67 |
| P52247(粉丝) | Pb ²⁺ | 1.88 | 1.892 | 0.62 |
| CFAPA-QC485A(茶叶) | Cd ²⁺ | 0.369 | 0.358 | 2.81 |

3 结论

本研究基于 DNA 酶和适配体识别目标的高特异性,设计了一种 X 型 DNA 纳米结构,利用 MXene 材料对不同结构 DNA 的亲合力差异和荧光分子的猝灭效应,建立了一种同时检测食品中 Pb²⁺和 Cd²⁺的荧光生物传感器。荧光传感器的重复性、再现性和特异性验证了该方法的可靠性。此外,该传感器还可有效地用于实际样品中 Pb²⁺和 Cd²⁺的检测,并与传统的 HPLC 方法具有良好的相关性。鉴于其方便、快速和灵敏的特点,荧光适配体传感器有望监测和准确评估复杂食品基质中 Pb²⁺和 Cd²⁺的含量。

参考文献

- [1] 苏丹. 食品重金属检测技术质量控制的优化路径[J]. 中国食品工业, 2023(21): 62–64, 67.
SU D. Optimisation path for quality control of food heavy metal detection technology [J]. China Food Industry, 2023(21): 62–64, 67.
- [2] 潘沛玲. 食品塑料包装中重金属检测技术的应用现状[J]. 塑料助剂, 2023(1): 36–38, 43.
PAN PL. Application status of heavy metal detection technology in food plastic packaging [J]. Plastic Additives, 2023(1): 36–38, 43.
- [3] 范艳艳, 张海华, 苏晓明. 食品包装材料中重金属检测技术及质量控制[J]. 食品安全导刊, 2023(4): 131–133.
FAN YY, ZHANG HH, SU XM. Heavy metal detection technology and quality control in food packaging materials [J]. China Food Safety Magazine, 2023(1): 131–133.
- [4] 徐静. 食品塑料包装中重金属检测技术的应用[J]. 化工管理, 2021(32): 70–71.

XU J. Application of heavy metal detection technology in food plastic packaging [J]. Chemical Enterprise Management, 2021(32): 70–71.

- [5] 王薇. 浅谈食品包装材料中重金属检测技术与质量控制[J]. 酿酒, 2024, 51(5): 40–43.
WANG W. A brief discussion on heavy metal detection technology and quality control in food packaging materials [J]. Liquor Making, 2024, 51(5): 40–43.
- [6] SILVA EFR, SANTOS BR, MINHO LAC, *et al.* Characterization of the chemical composition (mineral, lead and centesimal) in pine nut (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) using exploratory data analysis [J]. Food Chemistry, 2022, 369: 130672.
- [7] PAULELLI ACC, CESILA CA, DEVOZ PP, *et al.* Evidence of a population exposed to high levels of Al, As, Hg, and Ni after a human biomonitoring study [J]. Environmental Research, 2022, 205: 112524.
- [8] IBRAHIMOVIC E, PUGONJA E, TRAKO N, *et al.* Heavy metal contamination of street dust of Canton Sarajevo, Bosnia and Herzegovina—health risk assessment [J]. Human and Ecological Risk Assessment. 2022, 28(1): 100–113.
- [9] BOBKOVÁ A, DEMIANOVÁ A, BELEJ L, *et al.* Detection of changes in total antioxidant capacity, the content of polyphenols, caffeine, and heavy metals of teas in relation to their origin and fermentation [J]. Foods, 2021, 10(8): 1821.
- [10] WANG Y, WANG X, LIU Z, *et al.* Ce-MOFs fluorescent probes with different ligands for phosphate detection [J]. Journal of Analysis and Testing, 2024: 1–10. DOI: <https://doi.org/10.1007/s41664-024-00325-y>
- [11] SINGH K, MAURYA KK, MALVIYA M. Review of electrochemical sensors and biosensors based on first-row transition metals, their oxides, and noble metals nanoparticles [J]. Journal of Analysis and Testing, 2024, 8(2): 143–159.
- [12] 钟海林, 张润何, 赵超敏, 等. 基于便携式高灵敏 X 射线荧光光谱技术快速检测小麦粉中砷、镉、铅含量的研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2022, 34(4): 744–749.
ZHONG HL, ZHANG RH, ZHAO CM, *et al.* Study on rapid detection of arsenic, cadmium and lead in wheat flour based on portable high-sensitivity X-ray fluorescence spectroscopy [J]. China Journal of Food Hygiene, 2022, 34(4): 744–749.
- [13] WEN X, WU P, CHEN L, *et al.* Determination of cadmium in rice and water by tungsten coil electrothermal vaporization-atomic fluorescence spectrometry and tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry after cloud point extraction [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 650(1): 33–38.
- [14] ZHAO Y, NING J, SHANG D, *et al.* Determination of free inorganic cadmium ions in marine bivalves by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016: 1277–1280. DOI: 10.11895/j.issn.0253-3820.160240
- [15] ZHOU Q, LEI M, LIU Y, *et al.* Simultaneous determination of cadmium, lead and mercury ions at trace level by magnetic solid phase extraction with Fe@Ag@Dimercaptobenzene coupled to high performance liquid chromatography [J]. Talanta, 2017, 175: 194–199.
- [16] WEN L, DONG J, YANG H, *et al.* A novel electrochemical sensor for simultaneous detection of Cd²⁺ and Pb²⁺ by MXene aerogel-CuO/carbon cloth flexible electrode based on oxygen vacancy and bismuth film [J]. Science of the Total Environment, 2022, 851: 158325.

- [17] BAGHERI H, AFKHAMI A, KHOSHSAFAR H, *et al.* Simultaneous electrochemical determination of heavy metals using a triphenylphosphine/MWCNTs composite carbon ionic liquid electrode [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 186: 451–460.
- [18] 陈文倩, 杨宁, 林丽芳, 等. 基于核酸适配体与 DNA 长距自组装的电化学传感器定量检测赭曲霉毒素 A [J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(19): 181–187.
- CHEN WQ, YANG N, LIN LF, *et al.* Quantitative detection of ochratoxin A based on aptamer and DNA long-range self-assembly electrochemical sensor [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2024, 15(19): 181–187.
- [19] WANG C, ZHAO X, GU C, *et al.* Fabrication of a versatile aptasensing chip for aflatoxin B₁ in photothermal and electrochemical dual modes [J]. *Food Analytical Methods*, 2022, 15(12): 3390–3399.
- [20] WANG C, GU C, ZHAO X, *et al.* Self-designed portable dual-mode fluorescence device with custom python-based analysis software for rapid detection via dual-color FRET aptasensor with IoT capabilities [J]. *Food chemistry*, 2024, 457: 140190.
- [21] JAIN S, NEHRA M, KUMAR R, *et al.* Development of a FRET aptasensor based on MoS₂-doped Zn-MOF as luminophore for selective detection of cadmium in aqueous solutions [J]. *Microchimica Acta*, 2024, 191(6): 1–11.
- [22] CHAUDHARI NK, JIN H, KIM B, *et al.* MXene: An emerging two-dimensional material for future energy conversion and storage applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(47): 24564–24579.
- [23] LIN C, SONG X, YE W, *et al.* Recent progress in optical sensors based on MXenes quantum dots and MXenes nanosheets [J]. *Journal of Analysis and Testing*, 2024, 8(1): 95–113.
- [24] WANG C, GU C, RON G, *et al.* Detection of AFB₁ in corn by MXene paper-based unlabeled aptasensor [J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2024, 47(6): e14654.
- [25] MATHEW M, ROUT CS. Electrochemical biosensors based on Ti₃C₂Tx MXene: Future perspectives for on-site analysis [J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2021, 30: 100782.
- [26] HONG S, YANG Z, MOU Q, *et al.* Monitoring leaching of Cd²⁺ from cadmium-based quantum dots by an Cd aptamer fluorescence sensor [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2023, 220: 114880.
- [27] WU Y, SHI Y, DENG S, *et al.* Metal-induced G-quadruplex polymorphism for ratiometric and label-free detection of lead pollution in tea [J]. *Food Chemistry*, 2021, 343: 128425.
- [28] CHANG FY, LI CS, YANG J, *et al.* Synthesis of a new graphene-like transition metal carbide by de-intercalating Ti₃AlC₂ [J]. *Materials Letters*, 2013, 109: 295–298.
- [29] ZHANG Q, WANG F, ZHANG H, *et al.* Universal Ti₃C₂ MXenes based self-standard ratiometric fluorescence resonance energy transfer platform for highly sensitive detection of exosomes [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(21): 12737–12744.
- [30] 何祖宇, 李普旺, 周闯, 等. 羧甲基壳聚糖水凝胶修饰电极的制备及其对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的同时检测研究 [J]. *现代化工*, 2023, 43(11): 236–242.
- HE ZY, LI PW, ZHOU C, *et al.* Preparation of carboxymethyl chitosan-based hydrogel-modified electrode and its simultaneous detection of Cd²⁺ and Pb²⁺ [J]. *Modern Chemical Industry*, 2023, 43(11): 236–242.
- [31] 乔欣. 碳基材料构建的电化学传感方法应用于铅离子、镉离子的检测 [D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2023.
- QIAO X. Electrochemical sensing method constructed by carbon-based materials for the detection of lead ions and cadmium ions [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2023.
- [32] ZHANG Y, CHEN L, YANG J, *et al.* An “OR-AND” logic gate based multifunctional colorimetric sensor for the discrimination of Pb²⁺ and Cd²⁺ [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 232: 118163.
- [33] LI M, LI DW, LI YT, *et al.* Highly selective in situ metal ion determination by hybrid electrochemical “adsorption–desorption” and colorimetric methods [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 701(2): 157–163.
- [34] DESAI ML, BASU H, SAHA S, *et al.* Fluorescence enhancement of bovine serum albumin gold nanoclusters from La³⁺ ion: Detection of four divalent metal ions (Hg²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺) [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 336: 116239.
- [35] CHEN M, KUTSANEDZIE FYH, CHENG W, *et al.* Ratiometric fluorescence detection of Cd²⁺ and Pb²⁺ by inner filter-based upconversion nanoparticle-dithizone nanosystem [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 144: 296–302.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)