DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260417001
引用格式: 李亚杰, 曾叠雁, 万宇, 等. 基于纳米氧化铜修饰电极电化学检测食品中的多菌灵[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(18): 173–181.
Li Yajie, Zeng Dieyan, Wan Yu, et al. Electrochemical detection of carbendazim in foods based on copper oxide nanoparticle-modified electrode [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(18): 173–181. (in Chinese with English abstract).

基于纳米氧化铜修饰电极电化学检测食品中的多菌灵

李亚杰[1], 曾叠雁[2], 万　宇[2], 李亚贤[1], 陆　智[1*], 董　浩[2], 刘凤松[1], 赵晓娟[2*]

[1. 无限极(中国)有限公司, 广州　510405; 2. 仲恺农业工程学院轻工食品学院, 广州　510225]

摘　要: 目的　建立基于纳米氧化铜修饰电极电化学检测食品中的多菌灵的方法。**方法**　利用滴涂法制备 3 种修饰电极, 采用循环伏安法和电化学阻抗谱对丝网印刷电极(screen-printed electrode, SPE)及 3 种修饰电极进行表征与筛选; 通过循环伏安法研究多菌灵在纳米氧化铜修饰 SPE (copper oxide nanoparticles-modified SPE, CuONPs/SPE)表面的电化学响应行为及扫描速率的影响; 采用差分脉冲伏安法优化测试底液的种类及 pH 条件, 并考察方法的检出限、重复性等分析性能。**结果**　多菌灵在不同电极表面的氧化峰电流存在显著差异, 其中 CuONPs/SPE 表现出最大的氧化峰电流响应。在最优条件下, 多菌灵摩尔浓度在 0.1~200.0 μmol/L 范围内与其氧化峰电流呈良好线性关系, 检出限为 29.6 nmol/L。将该方法应用于鲜香菇、鲜山药和草鱼样品分析, 加标回收率分别为 92.7%~113.9%、84.9%~110.2%和 89.0%~93.5%。**结论**　所建立的 CuONPs/SPE 电化学传感检测方法具有电极制备简单、检测成本低、响应快速等优点, 适用于不同实际样品中多菌灵含量的快速测定。

关键词: 多菌灵; 纳米材料; 电化学传感器; 修饰电极; 差分脉冲伏安法
中图分类号: TS207.3　　**文献识别码:** A　　**文章编号:** 2095–0381(2026)18–0173–09

Electrochemical detection of carbendazim in foods based on copper oxide nanoparticle-modified electrode

LI Ya-Jie[1], ZENG Die-Yan[2], WAN Yu[2], LI Ya-Xian[1], LU Zhi[1*], DONG Hao[2], LIU Feng-Song[1], ZHAO Xiao-Juan[2*]

[1. *Infinitus* (*China*) *Company Ltd*., *Guangzhou* 510405, *China*; 2. *College of Light Industry and Food Science*, *Zhongkai University of Agriculture and Engineering*, *Guangzhou* 510225, *China*]

ABSTRACT: Objective　To establish an electrochemical sensing method based on a copper oxide nanoparticle-modified electrode for the determination of carbendazim in foods. **Methods**　The 3 kinds of modified

收稿日期: 2026-04-17
基金项目: 广州市科技计划项目(2024B03J1349)
第一作者: 李亚杰(1990—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品风险评估。E-mail: lyjsunny@163.com
***通信作者:** 陆智(1981—), 男, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全控制。E-mail: lukchi@qq.com
赵晓娟(1980—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为电分析化学与食品安全检测。E-mail: xiao0692@163.com

electrodes were prepared by the drop-coating method. The screen-printed electrode (SPE) and the 3 kinds of modified electrodes were electrochemically characterized and screened by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The electrochemical response behavior of carbendazim on the surface of copper oxide nanoparticle-modified SPE (CuONPs/SPE) and the effects of scan rate were investigated by cyclic voltammetry. The supporting electrolyte and pH were optimized by differential pulse voltammetry, and the analytical performance such as the limit of detection and repeatability of the method was investigated. **Results** The oxidation peak current of carbendazim on different electrode surfaces showed significant differences. Among them, CuONPs/SPE exhibited the largest oxidation peak current response. Under the optimal conditions, the oxidation peak current showed a good linear relationship with carbendazim concentration in the range of 0.1–200.0 μmol/L, and the limit of detection was 29.6 nmol/L. This method was applied to detect fresh shiitake mushrooms, fresh yam and grass carp samples. The spiked recoveries were 92.7%–113.9%, 84.9%–110.2% and 89.0%–93.5%, respectively. **Conclusion** The established CuONPs/SPE electrochemical sensing method has the advantages of simple electrode preparation, low detection cost and rapid response. It is suitable for the rapid determination of carbendazim content in various actual samples.

KEY WORDS: carbendazim; nanomaterials; electrochemical sensor; modified electrode; differential pulse voltammetry

0 引 言

多菌灵是一种广泛使用的广谱苯并咪唑类杀菌剂，也是苯菌灵的代谢产物。因其对多种真菌病害具有较好防治效果，长期以来在果蔬、食用菌及块根类作物生产中被广泛使用[1–2]。此外，多菌灵在水环境中的残留问题同样不容忽视。随着稻渔综合种养模式的推广，多菌灵随农田径流进入水体的风险增加，可能导致其在鱼、虾等水产品中残留。多菌灵最早在 20 世纪 70 年代由中国科学家张少铭为控制农业中各种真菌病害而研制，在当时取得了可观的经济效益及社会效益。然而，过度使用不可避免地导致环境和食品中农药残留物的积累，最终对人体健康构成重大威胁[3–4]。毒理学研究表明，多菌灵在妊娠关键时期的暴露可引起明显的胚胎/胎儿不良结局，包括胚胎致死、发育迟缓及多系统畸形等，并且胎儿对其影响可能更为敏感[5]。因此，建立面向农产品尤其是高风险品类的多菌灵快速检测方法，对于食品安全风险管控与市场监管具有重要意义。

目前，多菌灵检测主要依赖高效液相色谱法、气相色谱-质谱法等仪器分析方法[6–9]，具有灵敏度高、准确性好等优势，但通常需要复杂的样品前处理与专业仪器平台，检测周期较长、成本较高，难以满足基层监管与现场快速筛查的需求[10]。电化学传感技术凭借仪器便携、成本较低、响应速度快以及易于微型化和现场化等特点[11]，近年来已在多个领域展现出广泛应用前景。在医学与临床诊断领域，电化学传感器被广泛用于肿瘤标志物、感染性疾病标志物及代谢相关分子的检测[12]；在药物与生物样品分析领域，电化学传感器已被用于抗炎药、抗生素及其代谢物等目标物的检测[13]；在环境监测领域，电化学传感器可用于重金属离子及多种污染物的快速测定，具备现场监测和在线分析的应用优势[14]；在食品领域，相关研究已广泛拓展至病原菌、毒素、重金属、兽药和农药残留等分析对象，显示出其在食品安全快速筛查和质量控制中的重要应用价值[15–17]。通过修饰功能性材料改性工作电极[18–19]，可实现对目标物的富集与电化学信号放大，从而提升检测灵敏度与选择性[20]。例如，Neto 等[21]构建了聚乙烯亚胺功能化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子修饰电极，利用方波伏安法(square wave voltammetry, SWV)对多菌灵进行检测，检出限(limit of detection, LOD)为 10 nmol/L。王晓云等[22]将碳酸根插层的镍锰层状双氢氧化物(NiMn-LDH)纳米片原位生长于碳化钼(Mo_2C)表面并修饰丝网印刷电极(screen-printed electrode, SPE)，采用差分脉冲伏安法(differential pulse voltammetry, DPV)实现了多菌灵的灵敏检测，LOD 为 0.2 nmol/L。上述研究表明，电化学传感技术在多菌灵快速检测领域具有良好的应用潜力。然而，这些方法普遍存在电极修饰过程复杂、耗时较长等问题，限制了其在基层检测与现场快速筛查中的应用。基于此，本研究旨在开发一种制备简便、响应快速且结果可靠的电化学传感器，用于多菌灵的现场快速检测。

纳米氧化铜(copper oxide nanoparticles, CuONPs)是一种 p 型半导体材料，具有比表面积大、电化学活性良好、能够促进界面电子转移，且制备成本相对较低等优势，在电化学传感器领域具有良好的应用前景[23]，常被用于电化学传感器的电极修饰[24]。基于此，本研究拟构建基于 CuONPs 修饰丝网印刷电极(copper oxide nanoparticles- modified screen-printed electrode, CuONPs/SPE)的电化学传感器，通过优化关键实验条件，实现对多菌灵的可靠定量检测(图 1)。同时，以鲜香菇、鲜山药及草鱼为实际样品，结合加标回收实验及重复性/稳定性评估，验证该方法在复杂基质中的适用性，为多菌灵残留的快速筛查与现场检测提供一种可行的技术方案。

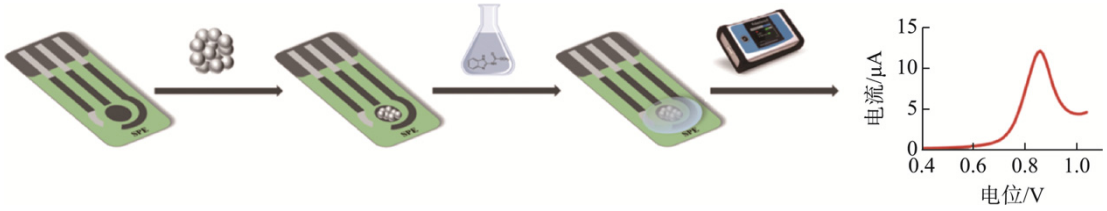


图 1　CuONPs/SPE 电化学传感器构建过程

Fig.1　Construction process of CuONPs/SPE electrochemical sensor

1　材料及方法

1.1　材料与试剂

鲜香菇、鲜山药和草鱼样品购于广州市场。

多菌灵标准品(纯度 99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); CuONPs(纯度 99.5%, 粒径 100~200 nm, 球形)、柠檬酸钠二水合物、柠檬酸二钠盐倍半水合物、无水硫酸镁、乙醇(分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司); 氯化钾(KCl)、$K_3[Fe(CN)_6]$、$K_4[Fe(CN)_6]$、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、氢氧化钠(分析纯, 天津市福晨化学试剂厂); 乙腈(纯度 99.9%, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 氯化钠(分析纯)、乙酸乙酯(纯度 99.5%)(天津市大茂化学试剂厂); 实验用水为 NW 超纯水系统制备的超纯水, 电阻率为 18.2 MΩ • cm。

1.2　仪器与设备

PalmSens4C 电化学工作站(荷兰 PalmSens Instruments 公司); 200 型 SPE[含碳工作电极(直径 4 mm)、碳对电极和银参比电极, 长沙三郡电子科技有限公司]; KQ118 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); Vortex Mixer V6 漩涡混匀器(美国安胜科技有限公司); RE-52A 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂); HR/T20M 型台式高速冷冻离心机(湖南赫西仪器装备有限公司); NW 超纯水系统(上海力康生物医疗科技控股有限公司)。

1.3　实验方法

1.3.1　标准溶液的配制

准确称取一定质量的多菌灵标准品, 用乙醇溶解得到浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 的标准品储备液。实验中, 用 0.1 mol/L 的磷酸盐缓冲溶液(phosphate buffer solution, PBS) (pH 6.0)将储备液稀释成不同浓度的标准溶液, 现用现配。

1.3.2　电极的制备

分别称取 1 mg CuONPs、氮掺杂榴莲碳(nitrogen-doped durian carbon, N-DPC)分散于 1 mL 去离子水中, 超声 30 min, 得到 1 mg/mL 悬浮液。分别将 10 μL CuONPs、10 μL N-DPC 悬浮液滴涂于 SPE 电极表面, 置于红外灯下 20 min 晾干, 得到 CuONPs/SPE 和 N-DPC/SPE 修饰电极。取 10 μL N-DPC 悬浮液滴涂于 SPE 电极表面, 置于红外灯下 20 min 晾干后, 再滴涂 10 μL CuONPs 悬浮液, 晾干, 得到 CuONPs/N-DPC/SPE 修饰电极。

1.3.3　电化学测试条件

电化学表征测试在含有 0.1 mol/L KCl 的 5.0 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液中进行, 实验温度为室温(25 ℃)。循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)测试在 –0.4~0.8 V 电位范围、扫描速率为 0.05 V/s 进行, 电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试在振幅为 0.005 V, 频率范围为 0.1~100000.0 Hz 下进行。

多菌灵的电化学测定是利用 DPV 在 0.1 mol/L pH 6.0 PBS 中进行。测试时将 80 μL 多菌灵标准溶液或样品溶液滴于 SPE 表面, 静置 60 s 后, 于电位范围 0.4~1.1 V、电位增量为 0.01 V, 脉冲幅度为 0.05 V, 脉冲时间为 0.05 s, 扫描速率为 0.1 V/s 条件下进行 DPV 扫描, 得到响应电流值(I)与电位(E)之间的关系曲线。

1.3.4　样品前处理

分别称取 10 g 鲜香菇、鲜山药匀浆样品(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 涡旋 1 min 后, 加入 4 g 无水硫酸镁并涡旋 30 s, 再加入 1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠和 0.5 g 柠檬酸氢二钠, 涡旋 1 min 后 6000 r/min 离心 10 min, 得到香菇上清液和山药上清液, 准确吸取上清液氮吹至近干, 加入 2 mL 乙醇复溶并用 PBS (pH 6.0)定容至 10 mL, 过 0.22 μm 滤膜, 用于电化学检测[25]。

将草鱼肌肉切成小块后充分均质备用。准确称取 5.0 g 样品于 50 mL 离心管中, 加入 3 mL 碳酸钠溶液和 20 mL 乙酸乙酯, 涡旋 2 min, 混匀后超声提取 10 min, 再于 4000 r/min 离心 10 min, 收集上清液于 100 mL 梨形瓶中。残渣再用 10 mL 乙酸乙酯重复提取 1 次, 合并两次上清液后, 于 40 ℃旋转蒸发至近干。加入 2 mL 乙醇溶液溶解残留物并用 PBS (pH 6.0)缓冲溶液定容至 10 mL, 过 0.22 μm 滤膜, 供后续检测使用。

1.4　数据处理

所有数据均为 3 次平行取其平均值, 图谱绘制、线性拟合、回归分析及统计学分析均采用 GraphPad Prism 10.0 软件完成。组间差异采用单因素方差分析(one-way analysis of variance, one-way ANOVA)进行检验, 以 $P<0.05$ 为差异具有统计学意义。分析方法 LOD 计算公式为 $LOD=3\sigma/S$, 式中 σ 为多次空白测量的标准差($n>8$), S 为方法的灵敏度(线性方程斜率)。

2 结果与分析

2.1 修饰电极的电化学表征及选择

在含有 0.1 mol/L KCl 的 5 mmol/L $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$中对 SPE 及不同修饰电极进行循环伏安电化学表征(图 2A), $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$在不同电极表面的氧化还原峰电流存在显著差异。与 SPE 相比, CuONPs/SPE 的氧化还原峰电流明显减小, 而 N-DPC/SPE 和 CuONPs/N-DPC/SPE 的峰电流明显增大, 其中 N-DPC/SPE 的峰电流最大, 这一现象可归因于修饰材料不同的导电性质。N-DPC 具有高导电性, 且氮掺杂引入了丰富的缺陷/活性位点, 能够促进电子转移并提供较大的电化学活性面积[26]。相反, CuONPs 是一种 p 型半导体材料, 本身导电性有限, 当直接修饰在电极表面时在一定程度上会阻碍电子在界面的传递, 从而导致 $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$的电化学响应下降。在 CuONPs/N-DPC/SPE 复合电极中, 高导电性的 N-DPC 网络为电子传输提供了高效通道, 有效抵消了 CuONPs 的阻碍效应, 因此其电流响应与 N-DPC/SPE 相当。

为进一步验证上述结果, 采用 EIS 对各电极的界面电荷转移行为进行考察(图 2B)。在 Nyquist 图中, 高频区的半圆直径对应电荷转移电阻(charge transfer resistance, Rct), 其大小与电荷转移难易程度成正比[27]。从图 2B 中可以看出, 各电极的 Rct 大小顺序为: CuONPs/SPE> SPE>CuONPs/N-DPC/SPE>N-DPC/SPE。该结果与上述 CV 表征的峰电流变化趋势完全吻合, 进一步证实了不同修饰材料在导电性质上的显著差异。值得注意的是, 尽管 CuONPs/SPE 表现出最大的 Rct, 但其表面丰富的 Cu^{2+}活性位点是实现多菌灵特异性识别的关键所在。

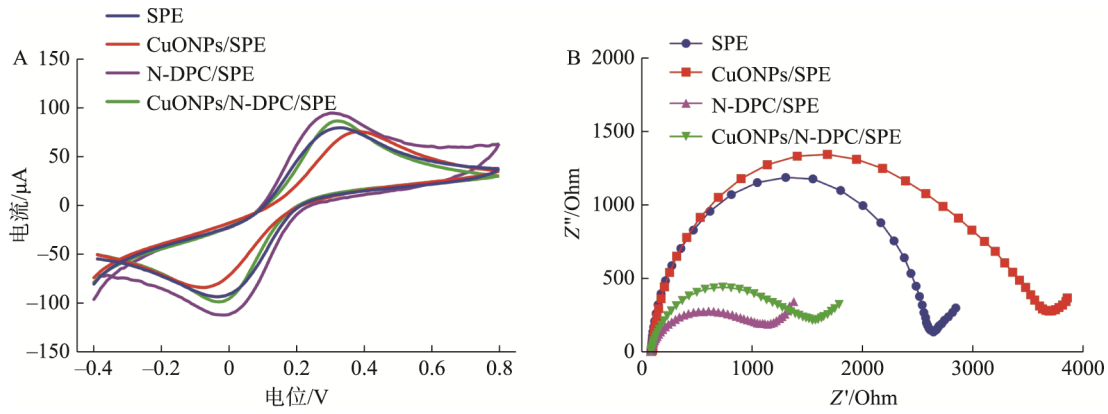
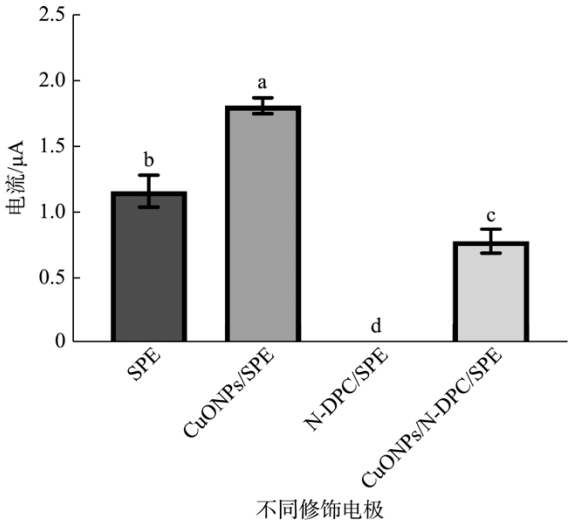


图 2 SPE、CuONPs/SPE、N-DPC/SPE、CuONPs/N-DPC/SPE 在 5 mmol/L $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$溶液中的 CV 图(A)、EIS 图(B)

Fig.2 Diagrams of CV (A) and EIS (B) of SPE, CuONPs/SPE, N-DPC/SPE and CuONPs/N-DPC/SPE in 5 mmol/L $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ solution

基于上述表征结果, 进一步考察了各电极对 50 μmol/L 多菌灵(0.1 mol/L pH 6.0 PBS)的电化学响应, 结果如图 3 所示。多菌灵在不同电极表面的氧化峰电流存在显著差异。与 SPE 相比, CuONPs/SPE 的氧化峰电流明显增大, 而 CuONPs/N-DPC/SPE 的峰电流明显减小, N-DPC/SPE 则几乎没有响应。CuONPs/SPE 的优异性能主要归因于 CuONPs 提供了丰富的特异性结合/催化位点(Cu^{2+})。多菌灵分子中的氮、氧原子能与 Cu^{2+}形成稳定的配位键, 这种特异性相互作用不仅能够有效富集多菌灵分子于电极表面, 还能促进其电化学氧化。尽管 CuONPs 作为半导体材料会阻碍电子传递(如$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$表征结果所示), 但其与多菌灵之间的强特异性相互作用足以克服这一局限, 使得化学亲和力成为决定电流响应的主导因素。相比之下, N-DPC/SPE 和 CuONPs/N-DPC/SPE 虽然在$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$探针体系中表现出良好的导电性, 但其表面缺乏可与多菌灵特异作用的活性位点, 仅依靠较大的比表面积和良好的导电性无法实现对多菌灵的有效检测。综合以上结果, 多菌灵与 CuONPs 中 Cu^{2+}之间的特异性配位亲和力是其灵敏检测的关键因素。因此, 选择 CuONPs/SPE 作为检测多菌灵的工作电极。



注: 不同字母表示组间具有显著性差异(P<0.05)。

图 3 不同电极对 50 μmol/L 多菌灵的电化学响应

Fig.3 Electrochemical response of different electrodes to 50 μmol/L carbendazim

2.2　多菌灵在 CuONPs/SPE 表面的电化学响应及测试条件优化

2.2.1　多菌灵在 CuONPs/SPE 上的电化学响应

采用 CV 分别考察了 SPE 和 CuONPs/SPE 在 50 μmol/L 多菌灵溶液(0.1 mol/L pH 6.0 PBS)及空白 PBS 溶液中的电化学响应(图 4)。在空白 PBS 溶液中, 两种电极均未出现明显的氧化还原峰, 说明两者在测试电位窗口内背景电流稳定, 无干扰响应。加入 50 μmol/L 多菌灵后, SPE 和 CuONPs/SPE 在约 0.83 V 处均出现了一个较为明显的氧化峰, 且 CuONPs/SPE 的峰电流更大, 表明 CuONPs 的修饰增强了电极对多菌灵的电化学氧化响应。

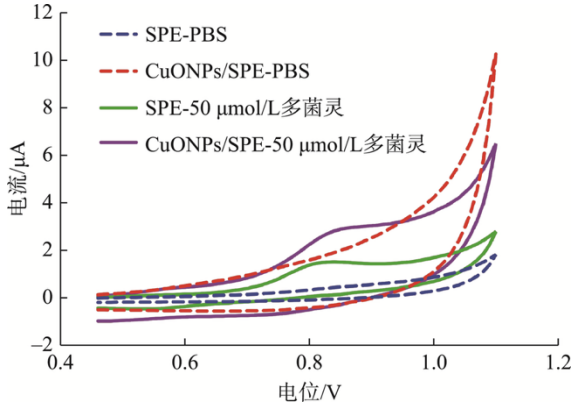


图 4　SPE 和 CuONPs/SPE 在含/不含多菌灵溶液中的 CV 响应

Fig.4　CV responses of SPE and CuONPs/SPE in solutions containing/without carbendazim

2.2.2　扫速研究

为进一步探究多菌灵在 CuONPs/SPE 表面的电化学行为, 采用 CV 考察不同扫速下的响应特性(图 5)。随着扫速的增大, 多菌灵的氧化峰电流逐渐增加, 峰电位略向正向移动。将峰电流与扫速平方根作图, 结果显示 Ip 与 $v^{1/2}$ 呈良好线性关系, 线性回归方程为 $Ip=10.50v^{1/2}-0.1024$, $r^2=0.9846$, 表明多菌灵在 CuONPs/SPE 表面的电化学过程主要受扩散控制。

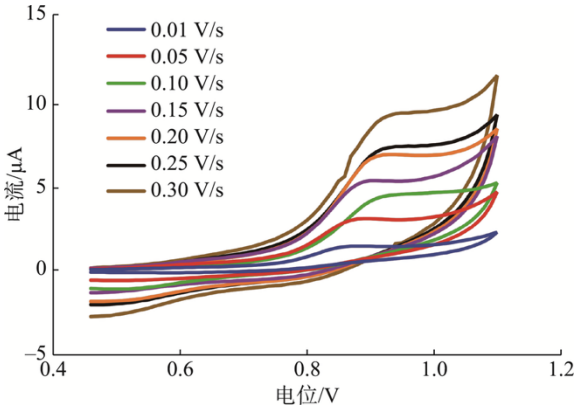


图 5　不同扫描速率下 CuONPs/SPE 在 50 μmol/L 多菌灵溶液中的 CV 响应

Fig.5　CV responses of CuONPs/SPE in 50 μmol/L carbendazim solution at different scan rates

2.2.3　测试底液和 pH 的选择

多菌灵是一种苯并咪唑类化合物, 其在 25 ℃下的 pKa 为 4.48。该化合物可溶于酸并形成可溶性盐, 但在碱性溶液中不稳定, 会发生缓慢分解, 且分解速率随 pH 升高而加快。测试底液的类型和 pH 对 CuONPs/SPE 的电子传递能力及多菌灵的存在形式均有重要影响。基于多菌灵的酸碱稳定性特征, 并综合考虑常用缓冲溶液的 pH 适用范围, 分别考察了 PBS、醋酸-醋酸钠缓冲溶液(acetic acid-sodium acetate buffer solution, ABS)和伯瑞坦-罗宾森缓冲溶液(Beritan Robinson buffer solution, BR)在不同 pH 条件下对 50 μmol/L 多菌灵氧化峰电流的影响, 结果如图 6A 所示。在 pH 4~8 范围内, 3 种缓冲液中多菌灵的电流响应均在 pH 6 时达到最大值, 主要是由于随着 pH 从 4 升至 6 时, 多菌灵逐渐去质子化, 从带正电转变为中性分子, 其氮、氧原子重新暴露孤对电子, 恢复了与 CuONPs 表面 Cu^{2+} 的强配位能力, 从而实现了有效的电子转移, 电流响应随之持续增大, 并在 pH 6 时达到峰值。当 pH 继续升高时, 虽然多菌灵仍保持有利于配位的中性形态, 但溶液中增多的 OH^- 会与多菌灵竞争 CuONPs 表面的 Cu^{2+} 活性位点, 抑制配位作用的发生; 同时, 碱性增强也加速了多菌灵的分解, 导致其有效浓度下降。在 pH 6 时, PBS 中多菌灵的响应电流明显高于 ABS 和 BR。因此, 选择 pH 6 的 PBS 作为后续实验的最佳测试底液。

进一步对氧化峰电位(anodic peak potential, Epa)与 pH 之间的关系进行分析, 如图 6B 所示, 随着 pH 的升高, Epa 发生负移, 表明质子直接参与了该电化学反应过程。将 Epa 与 pH 进行线性拟合, 结果显示峰电位与 pH 呈现良好的线性关系, 线性回归方程为 $Epa=-0.05497pH+1.154$, $r^2=0.9903$。根据能斯特方程 $Epa=E^0-0.059(m/n)pH$, 式中: E^0 为标准电极电位, m 为电极反应过程中转移的质子数, n 为转移电子数, 计算得到 $m/n=0.05497/0.059\approx1$, 表明多菌灵在 CuONPs/SPE 表面的电化学氧化过程为等质子等电子的反应, 与文献[28]报道一致。

2.3　线性范围及检出限

在最优条件下, 采用 DPV 考察不同浓度多菌灵溶液在 CuONPs/SPE 上的电流响应。结果如图 7 所示。随着多菌灵浓度的增加, 氧化峰电流逐渐增大, 且峰形保持良好, 表明该电极对多菌灵具有良好的响应特性。以峰电流对多菌灵浓度作图, 结果显示, 在 0.1~200.0 μmol/L 范围内峰电流与浓度呈良好线性关系, 线性回归方程为: $Ip=0.04651c+0.03010$, $r^2=0.9985$, 基于 $3\sigma/S$ 计算 LOD 为 29.6 nmol/L。与现有文献报道的其他电化学传感技术相比(表 1), 本方法的 LOD 虽不具突出优势, 但具有以下显著特点: (1)电极制备简便, 无须复杂烦琐的修饰步骤; (2)响应速度快, 单个样品检测时间短; (3)成本低廉, CuONPs 修饰材料易得; (4) SPE 可批量生产、使用便携, 适合现场快速检测。综合以上优势, 该电化学法在满足实际样品中多菌灵的现场快速检测需求方面具有良好的应用潜力。

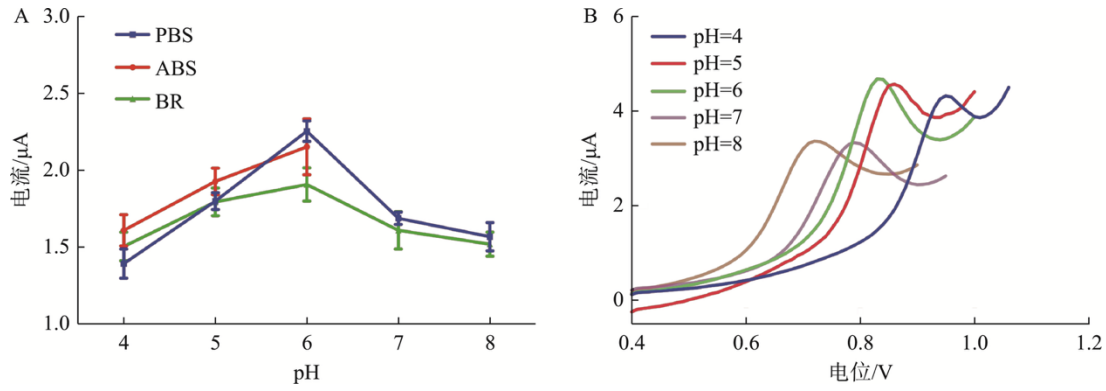


图 6 底液类型及 pH 对 50 μmol/L 多菌灵测定的影响(A)及不同 pH PBS 中多菌灵的 DPV 图(B)

Fig.6 Effects of the type and pH of buffers on the response of 50 μmol/L carbendazim (A) and DPV diagram of carbendazim in PBS at different pH (B)

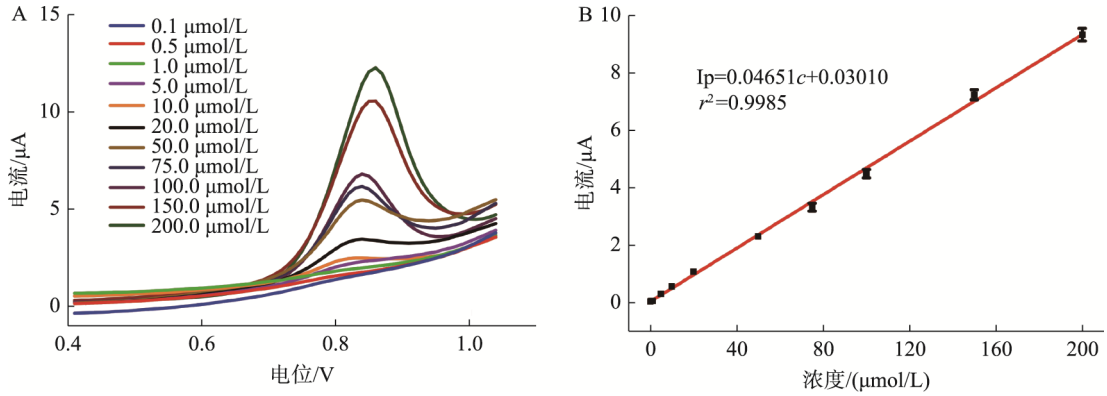


图 7 CuONPs/SPE 对不同浓度多菌灵的 DPV 图(A)及多菌灵氧化峰电流与其浓度之间的关系(B)

Fig.7 DPV diagram of CuONPs/SPE to carbendazim of different concentrations (A) and the relationship between the oxidation peak current of carbendazim and its concentration (B)

表 1 多菌灵电化学检测方法的比较

Table 1 Comparison of the electrochemical detection methods for carbendazim

传感器类型	线性范围/(μmol/L)	LODs/(μmol/L)	制备时间/h	实际样品	参考文献
NiMn-LDH/Mo_2C/SPE	0.001~230.000	0.0002	44	环境水、果蔬、土壤	[22]
MIP/AgNPs@PDA@Gr/GCE	0.000001~1.000000	0.000000237	18	西红柿、苹果	[29]
Apt/AgCu/His-GQD/G/GCE	0.000001~1.000000	0.00000029	18	黄瓜	[30]
$ZnFe_2O_4$/SWCNTs/GCE	0.5~100.0	0.09	25	苹果、番茄、韭菜、水样	[31]
CoS-FeCo-HSNC/GCE	0.001~10.000	0.0003	41	生菜、黄瓜、苹果	[28]
CoCu/COF/SWCNT/GCE	0.001~10.000	0.00065	21	自来水、梨	[32]
G-Ni/C/GCE	0.04~10.00	0.0089	16	池塘水、桃子、柠檬	[33]
CuONPs/SPE	0.1~200.0	0.0296	1	鲜香菇、鲜山药、草鱼	本研究

注：分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymer, MIP)；银纳米粒子(silver nanoparticles, AgNPs)；聚多巴胺(polydopamine, PDA)；石墨烯(graphene, Gr/G)；玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE)；适配体(aptamer, Apt)；银铜双金属纳米粒子(silver-copper bimetallic nanoparticles, AgCu)；组氨酸功能化石墨烯量子点(histidine-functionalized graphene quantum dot, His-GQD)；单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)；具有大孔壁的多掺杂空心碳泡沫(multi-doped hollow carbon foam with macropore walls, CoS-FeCo-HSNC)；共价有机框架(covalent organic framework, COF)；镍掺杂纳米多孔碳-石墨烯复合材料(Ni-doping nanoporous carbon-graphene composite, G-Ni/C)。

2.4　性能测试

2.4.1　重复性

(1)制作重复性

按照相同的方法制备 6 支 CuONPs/SPE, 在最优实验条件下对 50 μmol/L 的多菌灵溶液进行测定, 其响应电流如图 8A 所示。6 支电极的氧化峰电流相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 2.5% (*n*=6), 表明 CuONPs/SPE 具有良好的制作重复性。

(2)测试重复性

选取同一支 CuONPs/SPE, 在 50 μmol/L 的多菌灵溶液中连续测定 10 次, 其氧化峰电流如图 8B 所示。计算得到氧化峰电流的 RSD 为 2.4% (*n*=10), 说明 CuONPs/SPE 对多菌灵的检测具有良好的测试重复性。

2.4.2　稳定性

制备若干 CuONPs/SPE, 于第 1 d 在最优条件下测定其对 50 μmol/L 多菌灵溶液的氧化峰电流值(记为初始值)。随后将其余电极置于 4 ℃冰箱中避光保存, 第 7 d、17 d 在相同条件下再次测定, 多菌灵的响应电流变化如图 8C 所示。第 17 d 测得的峰电流仍保留在初始测量值的 81.9%, 表明该修饰电极在 17 d 内对多菌灵的电化学响应较为稳定, 具有良好的储存稳定性。

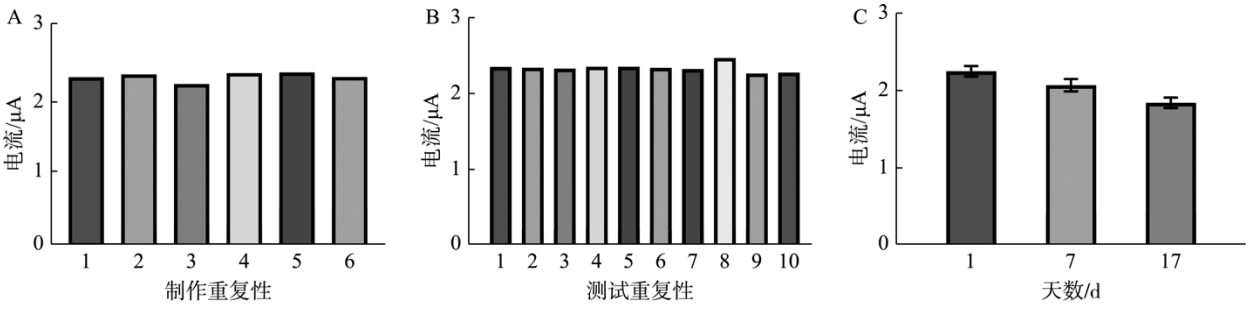


图 8　CuONPs/SPE 的制作重复性(A)、测试重复性(B)和稳定性(C)

Fig.8　Fabrication repeatability (A), test repeatability (B) and stability (C) of CuONPs/SPE

2.5　样品分析

取前处理后的鲜香菇、鲜山药和草鱼样品溶液, 在最优条件下利用 DPV 进行检测, 结果如表 2 所示。鲜香菇和鲜山药样品溶液均在 0.83 V 附近出现了多菌灵的特征氧化峰, 表明两种样品中均检出多菌灵残留, 其浓度分别为 4.85 μmol/L、1.02 μmol/L。为便于与国家限量标准进行对比, 将浓度换算为质量分数。经计算, 鲜香菇和鲜山药中多菌灵的含量分别为 2.78 mg/kg、0.73 mg/kg, 均在 GB 2763—2026《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》限量范围内。草鱼样品溶液没有出现多菌灵的特征氧化峰, 表明未检出多菌灵。为进一步验证方法的准确性和可靠性, 采用标准加入法进行加标回收实验。在低、中、高 3 个加标水平下, 鲜香菇、鲜山药和草鱼的加标回收率分别为 92.7%~113.9%、84.9%~110.2%和 89.0%~93.5%, RSDs 分别为 4.4%~6.2%、2.7%~5.2%和 2.6%~7.9%, 表明本方法具有良好的准确度和精密度, 可应用于实际样品中多菌灵含量的检测。

表 2　实际样品中多菌灵的检测结果(*n*=3)

Table 2　Detection results of carbendazim in actual samples (*n*=3)

样品	初始浓度(含量)	加标量/(μmol/L)	检出量/(μmol/L)	回收率/%	RSDs/%
鲜香菇	4.85±0.16 μmol/L [(2.78±0.09) mg/kg]	1	5.80±0.26	95.3	4.4
		10	16.24±0.83	113.9	5.1
		100	97.54±6.00	92.7	6.2
鲜山药	1.02±0.07 μmol/L [(0.73±0.05) mg/kg]	1	2.12±0.11	110.2	5.2
		10	11.29±0.46	102.7	4.1
		100	85.91±2.35	84.9	2.7
草鱼	0	1	0.93±0.05	93.5	5.7
		10	8.90±0.70	89.0	7.9
		100	90.60±2.37	90.6	2.6

3 结 论

本研究构建了一种基于 CuONPs/SPE 的电化学传感器, 用于多菌灵的快速检测。通过对不同修饰电极的比较发现, CuONPs 对多菌灵具有较高的响应灵敏度, 表明其表面的活性位点有利于目标物的识别与电化学氧化。通过扫速研究发现, 多菌灵在 CuONPs/SPE 表面的氧化过程主要受扩散控制, 并伴随等质子等电子转移。在 pH 6.0 的 PBS 缓冲液中, CuONPs 表面的 Cu^{2+}与多菌灵形成强配位作用, 促进了电子转移, 使电流响应值达到最大。该方法在 0.1~200.0 μmol/L 范围内具有良好的线性关系, LOD 为 29.6 nmol/L。尽管该 LOD 相较于部分高复杂度传感平台不具优势, 但该方法具有电极制备时间短、操作简便、成本低、适于批量制备等突出特点, 更符合快速筛查与现场检测的实际需求。

在实际样品(鲜香菇、鲜山药和草鱼)的分析中, 该方法获得了理想的加标回收率和较低的 RSDs, 证明其在复杂食品基质中具有良好的准确性与可靠性。此外, CuONPs/SPE 表现出良好的重复性和储存稳定性。综上, 所建立的 CuONPs/SPE 电化学检测方法为多菌灵残留的快速监测提供了一种简便可行的技术方案, 并为 SPE 在食品安全现场检测中的应用提供参考。

参考文献

[1] 代鑫, 翟竟余, 段云丽, 等. 农药多菌灵检测方法研究进展[J]. 云南化工, 2025, 52(5): 14–17.
Dai Xin, Zhai Jingyu, Duan Yunli, et al. Advances in detection methods for carbendazim pesticide [J]. Yunnan Chemical Technology, 2025, 52(5): 14–17.

[2] Venegas C J, Bollo S, Sierra-Rosales P. Carbon-based electrochemical (bio)sensors for the detection of carbendazim: a review [J]. Micromachines, 2023, 14(9): 1752.

[3] Xia Erdong, Tao Wuqun, Yao Xi, et al. Effects of processing on carbendazim residue in *Pleurotus ostreatus* [J]. Food Science & Nutrition, 2016, 4(4): 645–650.

[4] Zhou Tangrong, Guo Tao, Wang Yan, et al. Carbendazim: ecological risks, toxicities, degradation pathways and potential risks to human health [J]. Chemosphere, 2023, 314: 137723.

[5] Sitarek K. Embryolethal and teratogenic effects of carbendazim in rats [J]. Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis, 2001, 21(5): 335–340.

[6] 焦绍明, 马雪琴, 潘存庆, 等. LC-MS/MS 测定淡水鱼中多菌灵等 8 种农药残留[J]. 中外食品工业, 2025(18): 106–108.
Jiao Shaoming, Ma Xueqin, Pan Cunqing, et al. Determination of 8 pesticide residues such as carbendazim in freshwater fish by LC-MS/MS [J]. Global Food Industry, 2025(18): 106–108.

[7] 杨志敏, 常巧英, 李坚, 等. 羟基多壁碳纳米管分散固相萃取/气相色谱-串联质谱法测定党参中 75 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2022, 41(6): 827–834.
Yang Zhimin, Chang Qiaoying, Li Jian, et al. Determination of 75 pesticide residues in *Codonopsis Radix* by gas chromatography-tandem mass spectrometry with dispersive solid phase extraction based on hydroxylated multi-walled carbon nanotubes [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2022, 41(6): 827–834.

[8] 陆丽华, 李海东, 刘腾飞, 等. 高效液相色谱-串联质谱法快速测定桃中赤霉素和多菌灵残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(18): 12–18.
Lu Lihua, Li Haidong, Liu Tengfei, et al. Rapid determination of gibberellin and carbendazim residues in *Prunus persica* (L.) Batsch by high performance liquid chromatopraphy-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(18): 12–18.

[9] 周婷婷, 刘芫汐, 张婉茹, 等. 基于便携式质谱技术的中药材中啶虫脒与多菌灵测定方法研究[J]. 分析测试学报, 2025, 44(11): 2376–2382.
Zhou Tingting, Liu Yuanxi, Zhang Wanru, et al. Determination of acetamiprid and carbendazim in Chinese medicinal materials based on portable mass spectrometry technique [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2025, 44(11): 2376–2382.

[10] Huang Xiaowei, Zhang Ning, Li Zhihua, et al. Rapid detection of carbendazim residue in apple using surface-enhanced Raman scattering and coupled chemometric algorithm [J]. Foods, 2022, 11(9): 1287.

[11] Zhao Xiaojuan, Yang Chunting, Ma Ya, et al. Highly sensitive determination of putrescine in pork by an electrochemical biosensor constructed with unfolded hemoglobin and diamine oxidase [J]. Food Control, 2023, 154: 110012.

[12] Kuswandi B, Amalia R, Pitaloka D A E, et al. Electrochemical nanobiosensors for low-cost clinical diagnosis [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2025, 20(11): 101205.

[13] Mello G A B, Benjamin S R, de Lima F, et al. Recent advances in electrochemical sensors for the detection of anti-inflammatory and antibiotic drugs: a comprehensive review [J]. Biosensors, 2025, 15(10): 676.

[14] Shan Xuefei, Jia Xiuxiu, Chen Jianbing, et al. Emerging inorganic nanomaterial-based electrochemical sensors for heavy metal detection in food: advances, challenges, and prospects [J]. Current Research in Food Science, 2026, 12: 101346.

[15] Wu Junquan, Zhao Xiaojuan, Zou Yuting, et al. Electrochemical determination of diethylstilbestrol in livestock and poultry meats by L-cysteine/gold nanoparticles modified electrode [J]. Microchemical Journal, 2021, 164: 105952.

[16] Wanniarachchi P C, Upul Kumarasinghe K G, Jayathilake C. Recent advancements in chemosensors for the detection of food spoilage [J]. Food Chemistry, 2024, 436: 137733.

[17] Mohamed A M, Fouad F H, Raouf Fayek G, et al. Recent advances in electrochemical sensors based on nanomaterials for detection of red dyes in food products: a review [J]. Food Chemistry, 2024, 435: 137656.

[18] Zheng Yuqing, Wang Jiahao, Huang Hongkai, et al. Research and application of MOFs-derived porous carbon materials in food safety detection: a review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2024, 147: 104449.

[19] Wang Jiahao, Zheng Yuqing, Huang Hongkai, et al. An overview of signal amplification strategies and construction methods on phage-based biosensors [J]. Food Research International, 2024, 191: 114727.

[20] Huang Hongkai, Wang Jiahao, Zheng Yuqing, et al. A screen-printed carbon electrode modified with bismuth nanoparticles and conjugated

mesoporous polymer for simultaneous determination of Pb(II) and Cd(II) in seafood samples [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2024, 125: 105837.

[21] Neto D M A, da Costa L S, Sousa C P, et al. Functionalized Fe_3O_4 nanoparticles for electrochemical sensing of carbendazim [J]. Electrochimica Acta, 2022, 432: 141193.

[22] 王晓云, 陈礼洪, 牛佳, 等. 镍锰层状双氢氧化物/碳化钼电化学传感器检测多菌灵[J/OL]. 复合材料学报, 2025-12-08. https: //doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb. 20251208. 001.
Wang Xiaoyun, Chen Lihong, Niu Jia, et al. Detection of carbendazim with Ni-Mn layered double hydroxide/molybdenum carbide electrochemical sensor [J/OL]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025-12-08. https: //doi.org/10.13801/j.cnki. fhclxb.20251208.001.

[23] Singh S, Kumar N, Kumar M, et al. Electrochemical sensing and remediation of 4-nitrophenol using bio-synthesized copper oxide nanoparticles [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 283–292.

[24] Elugoke S E, Fayemi O E, Adekunle A S, et al. Electrochemical sensor for the detection of dopamine using carbon quantum dots/copper oxide nanocomposite modified electrode [J]. FlatChem, 2022, 33: 100372.

[25] 尤明慧. 电化学检测香菇中硝基类农药的基质效应分析与控制[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2025: 32–33.
You Minghui. Analysis and control of the matrix effect of electrochemical detection of nitro pesticide in *Lentinus edodes* [D]. Yangling: Northwest A & F University, 2025: 32–33.

[26] Ma Ya, Zheng Yuqing, Wang Jiahao, et al. Cu-MOF derived porous carbon and nitrogen-doped Longan shell carbon modified electrochemical sensor for rapid detection of enrofloxacin [J]. Microchimica Acta, 2026, 193(3): 168.

[27] Huang Hongkai, Wang Jiahao, Zheng Yuqing, et al. Synthesis and application of bismuth nanoparticle-loaded Longan porous carbon for simultaneous electrochemical determination of Pb(II) and cd(II) in seafoods [J]. Food Chemistry, 2024, 452: 139572.

[28] Zou Jiamin, Liu Shuwu, Li Li, et al. Directional construction of multi-doped hollow carbon foam with macropores-walls for ultrasensitive electrochemical detection of carbendazim [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 499: 156440.

[29] 常惟丹, 杨源, 李超凡, 等. 基于 AgNPs@PDA@Gr 分子印迹电化学传感器的制备及对多菌灵的测定[J]. 化学研究与应用, 2025, 37(4): 1019–1025.
Chang Weidan, Yang Yuan, Li Chaofan, et al. Development of a molecularly imprinted electrochemical sensor based on AgNPs@PDA@Gr for carbendazim detection [J]. Chemical Research and Application, 2025, 37(4): 1019–1025.

[30] 徐丹, DJIMA Hassan Ali, 李瑞怡, 等. 银铜双金属/组氨酸功能化石墨烯量子点/石墨烯杂化物的制备及其在电化学法测定黄瓜中毒死蜱、克百威和多菌灵上的应用[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(9): 1063–1070.
Xu Dan, Ali DJIMA Hassan, Li Ruiyi, et al. Preparation of silver-copper bimetallic/histidine-functionalized graphene quantum dot/graphene hybrid and its application in electrochemical determination of chlorpyrifos, carbofuran and carbendazim in cucumber [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis), 2022, 58(9): 1063–1070.

[31] Dong Yuanyuan, Yang Lijun, Zhang Lei. Simultaneous electrochemical detection of benzimidazole fungicides carbendazim and thiabendazole using a novel nanohybrid material-modified electrode [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(4): 727–736.

[32] Wang Xue, Yang Shuang, Bai Xuting, et al. Bimetallic CoCu nanoparticles anchored on COF/SWCNT for electrochemical detection of carbendazim [J]. Science of the Total Environment, 2023, 902: 166530.

[33] Guo Linna, Zhao Bin, Hao Lin, et al. An electrochemical sensor based on MOF-derived porous carbon/graphene composite for sensitive determination of carbendazim [J]. Microchimica Acta, 2022, 189(12): 454.

(责任编辑: 安香玉　范彩旭)