陈志炎, 赵祖云, 陈怡鑫, 等. 基于 g-C_3N_4 的电化学传感器高效检测菌菇中黄嘌呤含量 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(3): 284−291. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025020172

CHEN Zhiyan, ZHAO Zuyun, CHEN Yixin, et al. Efficient Detection of Xanthine Content in Edible Mushrooms Using Electrochemical Sensors Based on g-C_3N_4[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(3): 284−291. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025020172

· 分析检测 ·

基于 g-C_3N_4 的电化学传感器高效检测菌菇中黄嘌呤含量

陈志炎[1,2], 赵祖云[3], 陈怡鑫[3], 任怡璇[4], 高亚军[3,*]

（1.扬州大学旅游烹饪学院, 江苏扬州 225127;
2.中餐非遗技艺传承文化和旅游部重点实验室, 江苏扬州 225127;
3.扬州大学食品科学与工程学院, 江苏扬州 225127;
4.山东农业大学农学院, 山东泰安 271017）

摘　要: 本研究旨在构建一种基于石墨相 N 化碳（g-C_3N_4）修饰材料的高灵敏度、可靠和低成本的电化学传感器，用于高效检测菌菇中黄嘌呤含量。通过高温煅烧法制备 g-C_3N_4 材料，利用扫描电镜（Scanning Electron Microscope，SEM）、透射电镜（Transmission Electron Microscope，TEM）、循环伏安法（Cyclic Voltammetry，CV）和差分脉冲伏安法（Differential Pulse Voltammetry，DPV）等技术进行表征。结果显示，g-C_3N_4 材料呈二维的片状纳米结构，具有较高的石墨化程度和丰富的 N 官能团含量，比表面积达到了 61.35 m^2/g。利用复合材料修饰玻碳电极（Glassy Carbon Electrode，GCE）构建电化学传感器 g-C_3N_4/GCE，在最优条件下（pH5.5，富集电位 0.3 V，富集时间 5 min），传感器的峰电流与黄嘌呤浓度呈现良好的线性关系。在低浓度 0.5~5 μmol/L 范围内，线性关系为 Ipa=0.310C_{XA}+2.859（Ipa 为峰电流，C_{XA} 为黄嘌呤浓度），决定系数 R^2=0.990，在高浓度 5~200 μmol/L 范围内，线性关系为 Ipa=0.051C_{XA}+4.034，R^2=0.997，最低检测限（LOD）为 0.28 μmol/L。使用该传感器测定双孢蘑菇、茶树菇、玉木耳中黄嘌呤含量分别为 307.50、229.22、47.27 mg/100 g。相比常用的高效液相色谱法，g-C_3N_4 电化学传感器稳定性好，相对标准偏差（RSD）为 1.45%~3.69%，操作简便，能够用于菌菇中黄嘌呤的检测。

关键词: 石墨相 N 化碳（g-C_3N_4）, 电化学传感器, 黄嘌呤, 菌菇

中图分类号: TS207.3　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)03−0284−08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025020172

本文网刊:

Efficient Detection of Xanthine Content in Edible Mushrooms Using Electrochemical Sensors Based on g-C_3N_4

CHEN Zhiyan[1,2], ZHAO Zuyun[3], CHEN Yixin[3], REN Yixuan[4], GAO Yajun[3,*]

（1.School of Tourism and Culinary Science, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China;
2.Key Laboratory of Chinese Cuisine Intangible Cultural Heritage Technology Inheritance, Ministry of Culture and Tourism, Yangzhou 225127, China;
3.School of Food Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China;
4.School of Agronomy, Shandong Agricultural University, Tai'an 271017, China）

Abstract: This study aimed to construct a highly sensitive, reliable, and low-cost electrochemical sensor based on graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) modified materials for efficient and convenient detection of purine content in edible mushrooms. The g-C_3N_4 material was fabricated through a high-temperature calcination method, and characterized by scanning electron

收稿日期: 2025−02−24

基金项目: 国家自然科学基金项目（32302229）; 中餐非遗技艺传承文化和旅游部重点实验室开放课题（WLB2203）。

作者简介: 陈志炎（1982−）, 男, 硕士, 副教授, 研究方向: 食品（烹饪）质量与安全控制, E-mail: zhiyan@yzu.edu.cn。

*** 通信作者:** 高亚军（1984−）, 男, 博士, 讲师, 研究方向: 微生物检测及生物传感的构建与应用, E-mail: gaoyajun@yzu.edu.cn。

microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), cyclic voltammetry (CV), and differential pulse voltammetry (DPV). The results indicated that the g-C_3N_4 material exhibited a two-dimensional sheet-like nanostructure, characterized by a high degree of graphitization, abundant N-functional group content, and a specific surface area of 61.35 m^2/g. An electrochemical sensor (g-C_3N_4/GCE) was fabricated by modifying a glassy carbon electrode (GCE) with the composite material. Under optimal conditions (pH5.5, enrichment potential of 0.3 V, and enrichment time of 5 min), the peak current of the sensor demonstrated a favorable linear relationship with the concentration of xanthine. Within the low concentration range of 0.5~5 μmol/L, a linear relationship was established as Ipa=0.310C_{XA}+2.859 (where Ipa represented the peak current and C_{XA} denoted the xanthine concentration), with a coefficient of determination R^2=0.990. In the high concentration range of 5~200 μmol/L, the linear relationship was determined to be Ipa=0.051C_{XA}+4.034, with R^2=0.997. The minimum detection limit (LOD) was calculated to be 0.28 μmol/L. According to this sensor, the xanthine content in shiitake mushrooms, tea tree mushrooms, and wood ears were 307.50, 229.22, and 47.27 mg/100 g, respectively. Compared with the commonly used high-performance liquid chromatography method, the g-C_3N_4 electrochemical sensor exhibited good stability, with a relative standard deviation (RSD) of 1.45%~3.69%, and the operation was simple, which could be used for the detection of xanthine in edible mushrooms.

Key words: graphitic carbon nitride (g-C_3N_4); electrochemical sensor; xanthine; edible mushrooms

黄嘌呤广泛存在于多种食物中，如肉类、豆制品以及多种蘑菇等[1]。黄嘌呤是人体内尿酸代谢的前体物质，同时也具有温和的兴奋和支气管扩张等生理作用，适量摄入对特定人群的健康有益，如哮喘患者[2−3]。但是，过量的黄嘌呤摄入可能会引发高尿酸血症，进而导致慢性关节炎、痛风、高血压[4−5]、肾脏疾病、泌尿系感染[6−7]及心脑血管疾病等问题[8]。此外，过量摄入黄嘌呤也可能导致失眠、心悸、情绪激动等不良反应[9−10]。天然食物中的菌菇作为一种常见的食物，不仅含有丰富的营养物质如矿物质、纤维素及多酚类物质等，同时也具有较高含量的黄嘌呤，过多食用可能对痛风患者产生潜在威胁[11]。因此，有必要建立一种高效灵敏的检测方法以评估食物中黄嘌呤的含量，这对于为消费者尤其是痛风患者提供科学的膳食指导具有重要意义。

常用的黄嘌呤检测方法包括高效液相色谱法[12−16]、毛细管电泳法[16−18]、质谱法[19−20]、光纤表面等离子体共振法等[10,21]。然而，这些方法成本高、操作复杂，无法实现食品中黄嘌呤含量的快速筛查[22−23]。近年来，将电化学传感器应用于食品中黄嘌呤检测受到了广泛的关注，耿吴越等[24]合成了系列金属卟啉基共价-有机框架/炭黑复合材料(COF-366/CB)，并用于修饰玻碳电极，能同时检测出鸟嘌呤、N6-甲基腺嘌呤和腺嘌呤，且互不干扰。宋光捷等[25]制备了壳聚糖/氮掺杂还原氧化石墨烯(CS/N-RGO)复合材料，其对黄嘌呤有着优异的电化学响应。电化学法具有样品损耗低、敏感度高、反应迅速以及设备小型化等显著优点，但样品中的其他电活性物质(如抗坏血酸、多巴胺等)可能干扰嘌呤的检测，导致信号重叠或假阳性结果[26]，另外电极材料的制备工艺、表面修饰方法以及操作条件(如 pH、温度)可能影响检测结果的重现性[27]。为了追求更好的电化学传感器性能，研究具有高电催化活性的新型纳米材料对于放大电化学信号、提高检测灵敏度至关重要[28]。石墨相氮化碳(g-C_3N_4)纳米材料凭借其比表面积大、活性位点丰富等优异的理化性能，能够显著增强电化学响应信号，被广泛应用于电化学传感器领域[29−31]。因此，本研究通过合成 g-C_3N_4 纳米材料，测试其对黄嘌呤的检测性能，建立一种高灵敏度的菌菇中黄嘌呤含量检测的电化学传感器方法。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

黄嘌呤(≥98%)、葡萄糖(≥99.0%)、维生素 C(≥99%)、谷胱甘肽(≥99%)　上海麦克林生化科技有限公司；三聚氰胺(≥99.9%)、醋酸钠(NaAc)(≥99%)、甘氨酸(≥99%)、乳糖(≥99%)、半乳糖(≥99%)、蔗糖(≥99.5%)、麦芽糖(≥98%)　上海阿拉丁生化科技股份有限公司；乙醇(≥99.7%)、磷酸二氢钠(≥99%)、磷酸氢二钠(≥99%)　均为分析纯，国药集团(上海)化学试剂有限公司；双孢蘑菇、茶树菇、玉木耳干货　扬州永辉超市；实验用水均为去离子水。

XW-80C 型涡旋混合器　上海医大仪器有限公司；Tecnai 12 型透射电子显微镜(TEM)　荷兰飞利浦公司；S-4800 Ⅱ 型场发射扫描电子显微镜(SEM)　日本日立公司；In Via Reflex 型拉曼光谱仪　英国雷尼绍公司；Autosorb IQ3 型比表面分析及孔径综合分析仪(BET)　美国康塔仪器公司；ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)　赛默飞世尔科技公司；CHI660E 型电化学工作站　上海辰华仪器有限公司；KQ5200 型超声波清洗器　昆山市超声仪器有限公司；LC-DMS-ProN 型磁力搅拌器、PHS-3E 型 pH 计　上海力辰邦西仪器科技有限公司；DHG-9036A 型电热恒温鼓风干燥箱　上海精宏实验设备有限公司；500A 型多功能粉碎机　永康市速锋工贸有限公司；BSA124S 型电子天平　赛多利斯科学仪器有限公司；TG16-WS 台式高速离心机　湖南湘仪实验室仪器开发有限公司。

1.2　实验方法

1.2.1　g-C_3N_4 材料的制备　在氮气氛围下，将 10 g

三聚氰胺在 500 ℃ 下以 5 ℃/min 的加热速率煅烧 2 h, 得到浅黄色的 g-C_3N_4[32]。

1.2.2 g-C_3N_4 材料的表征 通过 SEM、TEM、拉曼光谱仪、XPS 以及 BET 等手段对制备得到的 g-C_3N_4 材料进行外部形貌及内部元素状态的表征。利用 SEM 在电压为 10 kV、放大倍数为 5 万倍的测试条件下, 对经过喷金处理后的复合材料进行形貌表征; 利用 TEM 分析样品的微观结构: 加速电压 200 kV, 点分辨率 0.23 nm, 放大倍数 10 万倍; 利用拉曼光谱仪分析样品的石墨化和缺陷程度: 激发波长 532 nm, 扫描时间 10 s/次, 激光功率 20 mW, 光谱采集范围 600~2200 cm^{-1}; 利用 XPS 鉴定压片后的粉末样品中化学元素的组成和电子价态; 利用 BET 对复合材料的比表面积及孔径分布进行表征: 以高纯氮气为吸附质、液氮(77.35 K)为吸附温度, 样品经 150 ℃ 真空脱气 6 h 预处理后, 在 0.001~0.995 P/P_0 范围采集数据, 比表面积用 BET 多点法(0.05~0.3 P/P_0, $R^2 \geq 0.999$)计算, 孔径分布采用 BJH/DFT 模型分析。

1.2.3 g-C_3N_4/GCE 修饰电极的制备 使用 0.3 μm 厚的氧化铝颗粒打磨出具有良好表面的玻璃电极(GCE), 接着将其依次放入水、乙醇中做深度清洁, 然后用高纯度的流动高压氮气吹干。随后将大约 5 μL 的 g-C_3N_4 水基悬浮剂以 2 g/mL 的比例加入到已经准备好的电极上, 最后自然风干即为带有 g-C_3N_4 涂层的改良型电极 g-C_3N_4/GCE。

1.2.4 g-C_3N_4/GCE 检测条件的优化 实验以浓度 0.1 mol/L 的 PBS 磷酸缓冲溶液为电解质溶液, 采用差分脉冲伏安法(DPV)进行测试, 扫描速率为 100 mV/s。在单因素优化实验中, 首先设定富集电位为 0.3 V、富集时间为 5 min 作为基准条件, 依次考察 pH5.0~8.0 的 PBS 缓冲溶液、0~0.6 V 的富集电位以及 0~8 min 的富集时间等检测条件对 g-C_3N_4/GCE 传感器氧化峰响应电流的影响。其中, 当考察某一因素时, 其余条件均保持上述基准值。

1.2.5 电化学法检测黄嘌呤 使用预先准备好的电化学检测设备对包含 0.5~200 μmol/L 黄嘌呤的 10 mL PBS 溶液(浓度为 0.1 mol/L, pH 为 5.5)进行 DPV 分析。将电压设定在 0.3 V 并持续收集数据 5 min。测试区间为 0.4~1.1 V, 脉冲强度为 50 mV, 脉冲长度为 50 ms。

1.2.6 传感器性能评价方法 本研究通过以下实验评估传感器性能: 重现性为连续 7 次测定 150 μmol/L 黄嘌呤的电流响应; 稳定性为将传感器在 4 ℃ 储存 0~30 d 后, 测定相同浓度黄嘌呤的电流变化; 选择性为比较传感器对 200 μmol/L 黄嘌呤与等浓度常见干扰物的响应差异。

1.2.7 实际样品中黄嘌呤的检测 分别称取 50 g 双孢蘑菇、茶树菇、玉木耳干货, 用多功能粉碎机粉碎, 过 60 目网筛[29]。精密称取 50 mg 双孢蘑菇、茶树菇、玉木耳粉末, 分别加入 5%(v/v)乙醇溶液 5 mL, 超声萃取 30 min。5000 r/min 离心 10 min, 去除沉淀, 将上清液用 0.5 μm 针式过滤器过滤, 然后用 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 7.0, 使用 5% 乙醇定容至 50 mL, 待用。采用标准加入法测定样品中黄嘌呤的含量: 取等体积的样品提取液和已知量的黄嘌呤溶液(黄嘌呤终浓度分别为 40、80 和 120 μmol/L)混合均匀。按照 1.2.5 进行黄嘌呤的电化学检测。

1.2.8 高效液相色谱法(HPLC)的测定 取等体积样品提取液分别与终浓度为 40、80 和 120 μmol/L 的黄嘌呤溶液混合, 在如下色谱条件下测定: 色谱柱选用岛津 GL Science C_{18}(4.6 mm×250 mm, 5 μm)/C_{18}-AQ(4.6 mm×250 mm, 5 μm); 流动相为 0.01 mol/L 磷酸二氢钾缓冲液(含 0.005 mol/L 四丁基溴化铵), pH6.0; 流速 1.0 mL/min, 柱温 30 ℃, 进样量 20 μL。定性分析: 利用特定色谱条件(固定相类型、流动相组成、柱温、流速等)下, 各物质与固定相相互作用差异导致的保留时间不同, 同时结合紫外吸收光谱特征(如黄嘌呤在 266.4 nm 处呈现最强吸收峰), 通过对比样品与标准品的吸收波长及保留时间确定物质属性。定量分析: 采用外标法, 具体为: 配制系列浓度的黄嘌呤标准品溶液, 在相同色谱条件下测定峰面积, 以峰面积为纵坐标、标准液浓度为横坐标绘制标准曲线, 建立线性方程。根据测得的峰面积, 代入线性方程计算样品中黄嘌呤含量[33]。

1.3 数据处理

每组做三个平行, 结果取平均值; 采用 Origin 2021 与 ChemDraw 22.0.0 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 g-C_3N_4 材料的表征

利用 SEM 和 TEM 观察合成材料的表面形貌和微观结构, 结果如图 1 所示。图 1(A)显示 g-C_3N_4 材料为典型的微米级块体, 由每块二维纳米片在热聚合过程中聚集团聚形成。图 1(B)显示二维 g-C_3N_4 材料呈片状结构。SEM 与 TEM 观察到的结果一致, 均显示 g-C_3N_4 材料为二维纳米结构。

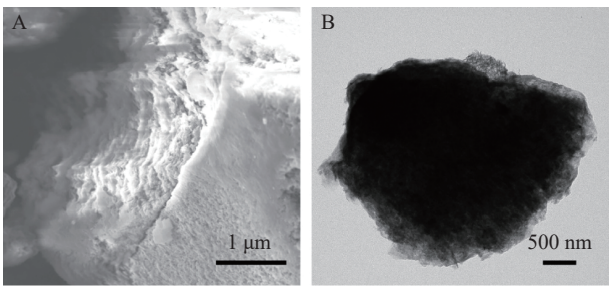


图 1 g-C_3N_4 材料的 SEM(A)和 TEM(B)图像

Fig.1 SEM (A) and TEM (B) images of the g-C_3N_4

采用拉曼光谱研究 g-C_3N_4 的石墨化和缺陷程度。如图 2 所示, 缺陷无序(D)带和石墨(G)带引起的谱带分别在约 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 处观察到。这些带的积分强度之比(IG/ID)是碳质材料的石墨化

和结晶度的量度[33]。将 D 峰和 G 峰的光谱强度做比值，得出 g-C_3N_4 的 IG/ID 值为 0.84，表明 g-C_3N_4 石墨化程度较高，这为材料具备较高的电传输速率和优异的电化学响应性能奠定了基础。

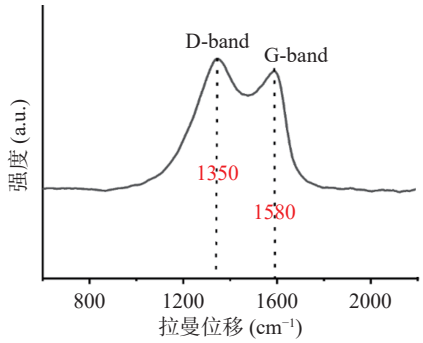


图 2　g-C_3N_4 的拉曼光谱

Fig.2　Raman spectra of g-C_3N_4

利用 XPS 光谱研究了 g-C_3N_4 的元素组成和化学键结构。如图 3(A)所示，XPS 分析表明 g-C_3N_4 由 C、N 和 O 元素组成，且 g-C_3N_4 的含 N 量为 55%。高精度的 XPS 光谱显示了 g-C_3N_4 的 N1s 光谱特征(图 3(B))，主要包括两组能量分别为 396.86 和 398.73 eV 的拟合峰，这些峰来自吡啶 N (N-6)和吡咯 N (N-5)[34]。由于吡啶 N 具备吸附质子和氧气及向催化位置传递的能力，因此它能够作为一种有效的 N 源参与反应过程。此外，吡咯 N 在氧还原反应中起着重要作用，会促进电子转移过程，从而加快催化反应的速度[35]。

利用 N_2 吸附-脱附实验探究 g-C_3N_4 的比表面积。如图 3(C)所示，根据 N_2 吸附-脱附过程等温曲线推算出 g-C_3N_4 的 BET 比表面积达到了 61.35 m^2/g。g-C_3N_4 较大的比表面积使其能有效地为电子传递及目标物的吸收提供充足的空间[36]。图 3(D)表明，g-C_3N4 的多尺寸空隙结构有利于其吸附与催化性能。结合以上结果，g-C_3N_4 具有大的比表面积、丰富的 N 官能团含量(吡啶 N 和吡咯 N)的优点，意味着 g-C_3N_4 具有良好的催化活性，在电化学和比色分析检测应用中具有良好的潜力。

2.2　g-C_3N_4/GCE 的电化学行为

利用循环伏安法(CV)在外部氧化还原剂 $[Fe(CN)_6]^{3-}$的存在下，研究了 g-C_3N_4 修饰电极的电化学性能[37−38]。记录了 GCE 和 g-C_3N_4/GCE 修饰电极在 100 mV/s 下的 CV 图(图 4(A))。结果显示，相较于原始 GCE，经过 g-C_3N_4 修饰后的 GCE 呈现出两个明显的氧化还原峰，其峰值电流大幅度提升，表明 g-C_3N_4 对 GCE 进行了有效的改造，从而增加了其导电性能和表面电子传输速度。

通过电化学阻抗谱法(EIS)探究电极表面的界面性质[39]。从 EIS 图来看，电子转移电阻(Ret)和电化学阻抗谱的半圆直径有直接关系。观察图 4(B)可以发现，当运用 g-C_3N_4 涂层到电极上时，其半圆形

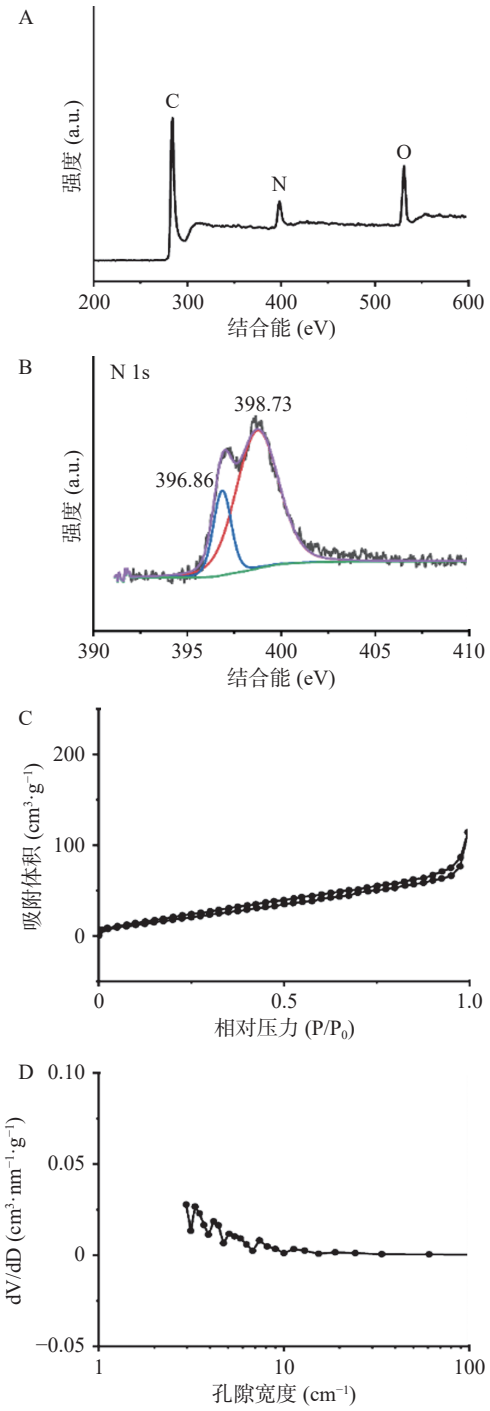


图 3　g-C_3N_4 的 XPS 全光谱(A)、N1s 光谱(B)、N_2 吸附/脱附等温线(C)、孔径分布图(D)

Fig.3　XPS survey spectrums (A), high resolution XPS spectra of N1s (B), nitrogen adsorption/desorption isotherms (C), pore size distribution (D) of g-C_3N_4

注：C 图中左侧/下部曲线(相对压力升高过程)为吸附线，右侧/上部曲线(相对压力下降过程)为脱附线。

的直径比未加任何处理的 GCE 小得多，表明经过改良后的电极 g-C_3N_4/GCE 拥有最小的界面电荷转移电阻，这个结果与 CV 测试的数据一致。

2.3　g-C_3N_4/GCE 检测黄嘌呤的可行性

用差分脉冲伏安法(DPV)研究原始 GCE 和修饰电极 g-C_3N_4/GCE 在 0.1 mol/L 的 PBS 缓冲溶液(pH5.0)中的电流响应[40]。使用 100 mV/s 的扫描速

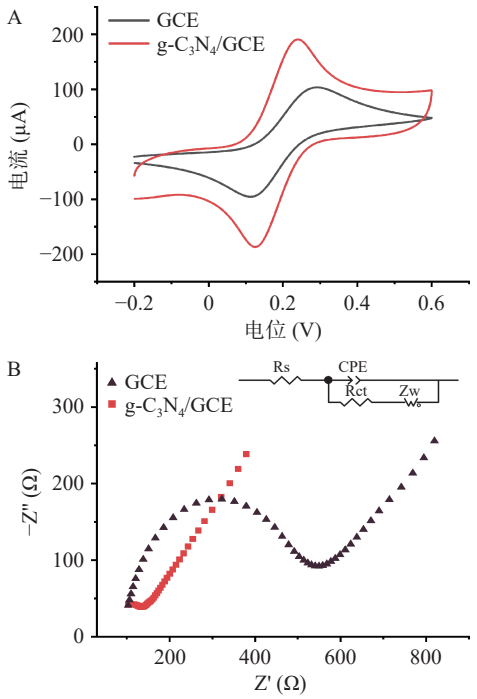


图 4 GCE、g-C_3N_4/GCE 的 CV 图(A)和 EIS 图(B)

Fig.4 CV (A) and EIS (B) of GCE, g-C_3N_4/GCE

率, 对 GCE 和 g-C_3N_4/GCE 进行了扫描。从图 5 可以看出, 不存在黄嘌呤的情况下, 原始 GCE 没有出现可见峰。随后加入 150 μmol/L 的黄嘌呤, 此时原始 GCE 在 0.72 V 左右出现微弱的氧化峰电流, 这是由于黄嘌呤在电极表面发生氧化反应, 而修饰电极 g-C_3N_4/GCE 的氧化峰有明显增强, 峰值约为 11 μA, 为 GCE 响应电流的 2.2 倍。这说明 g-C_3N_4/GCE 对黄嘌呤具有良好的电催化性能。

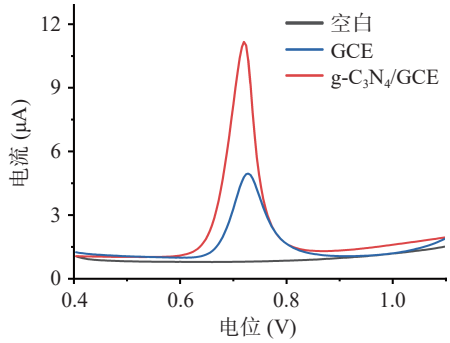


图 5 g-C_3N_4/GCE 检测黄嘌呤的 DPV 图

Fig.5 DPV of g-C_3N_4/GCE for the detection of xanthine

2.4 g-C_3N_4/GCE 检测条件优化

考虑到 PBS 溶液对黄嘌呤在修饰电极上的电化学响应有显著影响, 因此采用 DPV 法研究在不同 pH(5.0~8.0)的 0.1 mol/L PBS 溶液中黄嘌呤电化学传感器性能的变化[28]。由图 6(A)可见, 氧化峰电位随着 pH 升高呈现负移动趋势, 表明黄嘌呤在 g-C_3N_4/GCE 上的氧化还原反应伴随着质子的转移。由图 6(B)可见, 当 pH 达到 5.5 时, 氧化峰电流值达到最高, 然后逐渐降低, 这可能是由于弱酸性条件下, 黄嘌呤的五元咪唑环可以被质子化, 更快地从核苷酸

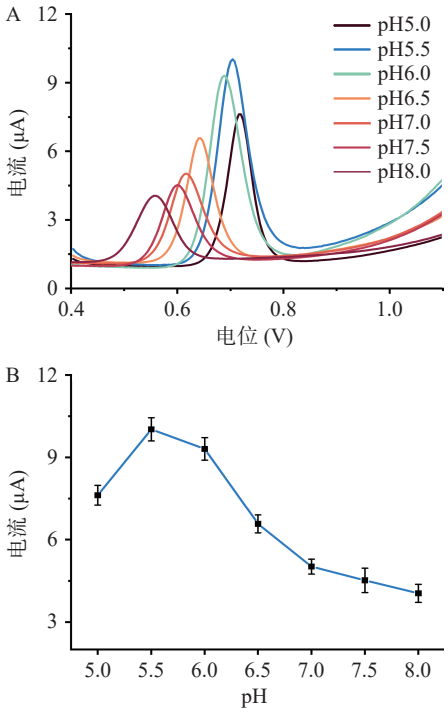


图 6 pH 的对氧化峰电位(A)和电流(B)的影响

Fig.6 Effect of pH on oxidation peak potential (A) and current (B)

中水解并游离出来[11], 因此选择 pH5.5 作为后续优化条件。

图 7(A)显示了富集电位对黄嘌呤响应信号的影响。富集电位在 0~0.6 V 范围内, 富集时间为 5 min。当富集电位从 0 V 增加到 0.3 V 时, 黄嘌呤的氧化峰电流逐渐增加。当富集电位由 0.3 V 增加至 0.6 V 时, 黄嘌呤的氧化峰电流迅速减少。因此采用

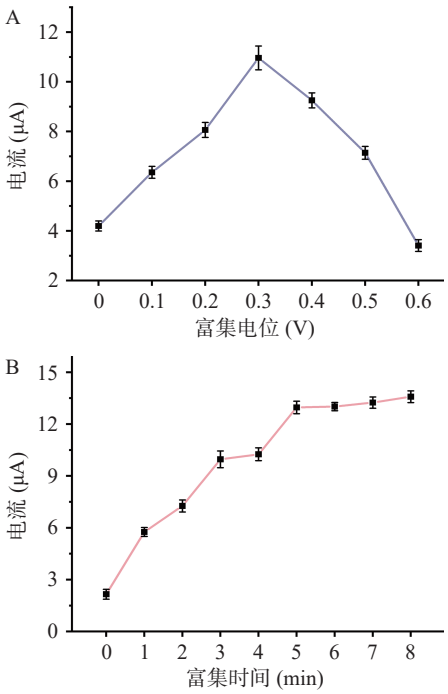


图 7 富集电位(A)和富集时间(B)对电流的影响

Fig.7 Effect of enrichment potential (A) and enrichment time (B) on electric current

0.3 V 作为富集电位。富集时间对黄嘌呤响应信号的影响如图 7(B)所示。富集时间由 0 增至 5 min 后，黄嘌呤的氧化峰电流明显增强，说明一定时间的富集能提高敏感度。继续增大富集时间至 8 min，氧化峰值电流逐渐稳定，说明黄嘌呤在电极表面上的富集数量已经接近了上限值。考虑到灵敏度和检测时间的因素，选择富集时长为 5 min。

2.5　g-C_3N_4/GCE 检测性能分析

在最佳条件下使用 DPV 测定了制备的黄嘌呤电化学传感器的分析性能，电势扫描范围为 0.4~1.1 V。在测定中，只有目标分子的浓度发生了变化。结果如图 8(A)所示，黄嘌呤的阳极电流随着其浓度增加而增加(0.5~200 μmol/L 范围)。图 8(B)显示了加入不同浓度的黄嘌呤后，g-C_3N_4/GCE 的响应电流和浓度的线性关系。在低浓度 0.5~5 μmol/L 范围内，线性关系为 Ipa=0.310C_{XA}+2.859，R^2=0.990，在高浓度 5~200 μmol/L 范围内，线性关系为 Ipa=0.051C_{XA}+4.034，R^2=0.997，最低检测限 LOD 为 0.28 μmol/L。结果表明，该方法对黄嘌呤的检测具有良好的定量性能。

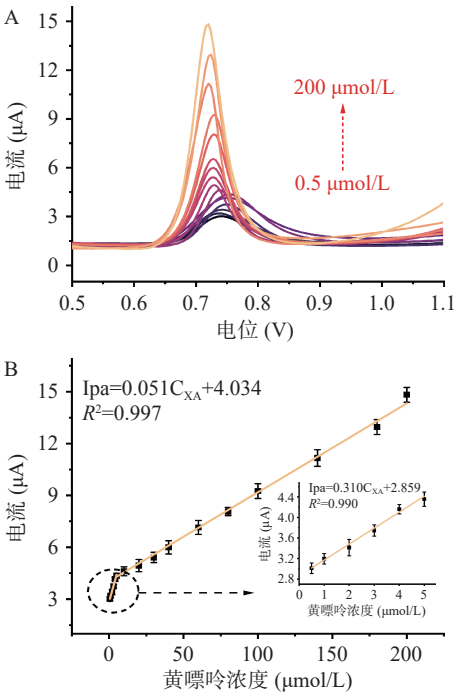


图 8　g-C_3N_4/GCE 检测方法对黄嘌呤的定量检测

Fig.8　Quantitative detection of xanthine by g-C_3N_4/GCE assay

注：(A)电化学传感器对不同浓度黄嘌呤的 DPV 响应曲线；(B)氧化峰电流与黄嘌呤浓度之间的线性关系。

2.6　重现性和稳定性

在最佳检测条件下，对传感器的重现性进行了评估。根据图 9(A)显示的结果，对 150 μmol/L 黄嘌呤的电流值进行了多次测定，其相对标准偏差为 2.2%，证明了所制备的黄嘌呤电化学传感器具有良好的重现性。接下来进行了传感器稳定性的评估，在 4 ℃ 下储存了 0、5、10、15、20、25 和 30 d 后，使用 150 μmol/L 的黄嘌呤处理并检测，记录了峰值电流数据。如图 9(B)所示，实验结果显示，在 30 d 后，电流值仍保持在初始信号的 90%，表明该传感器具有良好的稳定性。

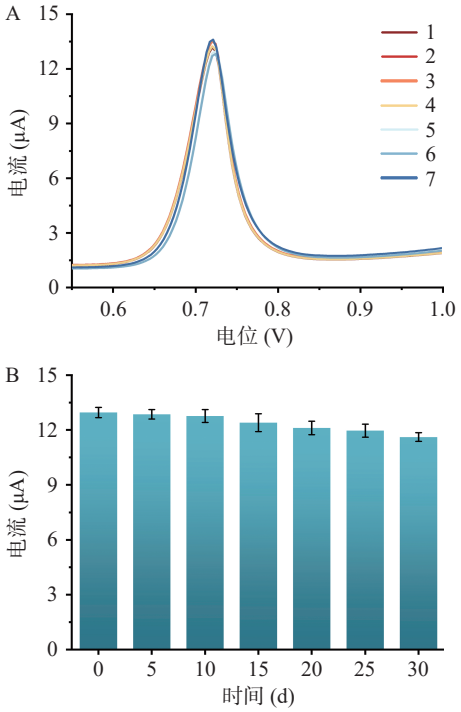


图 9　传感器的重现性(A)和稳定性(B)

Fig.9　Reproducibility (A) and stability (B) of the sensor

注：曲线 1~7 为同一条件下对黄嘌呤电流响应的测定次数。

2.7　选择性

选择性测试是评估电化学传感器实用性的重要参数。生物体内存在多种与黄嘌呤结构相似、性质相近的化合物，这些化合物在检测过程中可能产生干扰，影响黄嘌呤的准确测定。本研究选取了甘氨酸、L-半胱氨酸、葡萄糖、乳糖、半乳糖、麦芽糖、蔗糖为参考物质进行实验，同时还测试了谷胱甘肽和抗坏血酸。图 10 结果显示，在相同浓度条件下(200 μmol/L)，除了黄嘌呤的电流响应值达到 14 μA 以上，其他物质的电流响应值均低于 2 μA，说明该传感器对黄嘌呤的选择性好，精确度高。

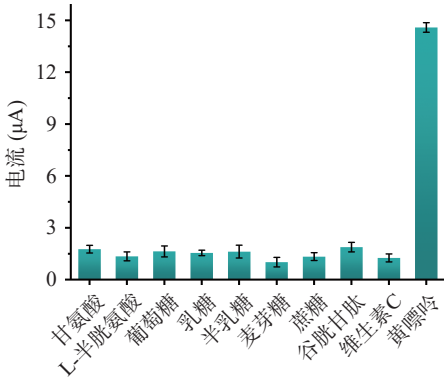


图 10　传感器对黄嘌呤及其干扰物测定的电流响应值

Fig.10　Current response values of sensors for the determination of xanthine and its interferents

2.8 菌菇中黄嘌呤的检测

为了验证本方法对菌菇中黄嘌呤检测的适用性，选取了双孢蘑菇、茶树菇、玉木耳进行测试。采用加标回收法检测黄嘌呤的回收率和 RSD，并与高效液相色谱法（HPLC）进行对比。将已知浓度（40、80 和 120 μmol/L）的黄嘌呤标准溶液加入检测系统中，结果如表 1 所示。在加标量为 40 μmol/L 时，电化学法检测黄嘌呤的回收率为 102.02%~103.78%，RSD 为 1.45%~3.21%，HPLC 法检测黄嘌呤的回收率为 88.35%~94.74%，RSD 为 1.03%~2.17%，此时电化学法的回收率明显高于 HPLC 法。当加标量为 80 μmol/L 和 120 μmol/L 时，两种方法的加标回收率没有明显差异。样品中实际黄嘌呤含量的检测结果显示，电化学法对 3 种菌菇中黄嘌呤的检出量均高于 HPLC 法，说明电化学法的检测灵敏度更高。此外，对基于镍掺杂二硫化锡/多壁碳纳米管（Ni/SnS_2/MWCNTs）[41] 和金掺杂沸石咪唑酸盐框架-8/有序介孔碳（Au-ZIF-8/OMC）[42] 两种复合材料构建的电化学传感器进行对比分析。结果表明，前者对黄嘌呤的加标回收率为 92.9%~112.6%，后者为 96%~106%。相比之下，本研究方法在三种加标水平下均表现出更稳定、更接近 100% 的回收率，展示出更高的准确性和灵敏度。

表 1 $g\text{-}C_3N_4$ 传感器与 HPLC 法的对比结果

Table 1 Comparison results of $g\text{-}C_3N_4$ sensors and HPLC method

样品	加标量（μmol/L）	$g\text{-}C_3N_4$传感器法			HPLC法		
		回收率（%）	RSD（%）	样品中黄嘌呤含量（mg/100 g）	回收率（%）	RSD（%）	样品中黄嘌呤含量（mg/100 g）
双孢蘑菇	40	102.02	1.45	307.50	88.35	1.15	286.3
	80	97.28	2.98		101.42	2.36	
	120	100.93	2.76		100.40	2.13	
茶树菇	40	103.78	3.21	229.22	94.74	2.17	208.9
	80	101.38	2.54		95.23	2.63	
	120	101.23	3.16		104.27	3.12	
玉木耳	40	102.63	1.69	47.27	92.97	1.03	44.2
	80	100.76	2.87		100.28	2.93	
	120	100.93	3.69		110.60	3.17	

3 结论

本研究构建了一种基于 $g\text{-}C_3N_4$ 材料无标记电化学传感器用于快速检测双孢蘑菇、茶树菇、玉木耳中的黄嘌呤。在最优条件下，$g\text{-}C_3N_4$/GCE 具有良好的线性范围，最低检测限 LOD 为 0.28 μmol/L。通过本研究建立的电化学分析法能够准确测定双孢蘑菇、茶树菇、玉木耳中黄嘌呤含量。该电化学传感器具有灵敏度高、稳定性好和响应速度快等优点，能够用于菌菇中黄嘌呤的快速检测。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] SINGH N, SHRESHTHA A K, THAKUR M S, et al. Xanthine scaffold: Scope and potential in drug development[J]. Heliyon, 2018, 4(10): e00829.

[2] BILKAN M T, NAJEEB H A, POSLU A H, et al. Synthesis, spectroscopic analysis, quantum chemical calculations and *in silico* biological activity studies of a new series of 8-aryl xanthine[J]. Journal of Molecular Structure, 2024, 1302: 137485.

[3] HONG Chengyi, GUAN Lingyan, HUANG Lei, et al. Colorimetric determination of xanthine with xanthine oxidase and WSe_2 nanosheets as a peroxidase mimic[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(23): 10459−10465.

[4] IBRAHIM H, TEMERK Y. Sensitive electrochemical sensor for simultaneous determination of uric acid and xanthine in human biological fluids based on the nano-boron doped ceria modified glassy carbon paste electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, 780: 176−186.

[5] CHEN Xiaoxiao, LI Pu, LUO Chen, et al. A photoelectrochemical sensor combining CS-GSH-CuNCs and xanthine oxidase for the detection of xanthine[J]. ChemElectroChem, 2022, 9(10): e202200237.

[6] LAVANYA N, SEKAR C, MURUGAN R, et al. An ultrasensitive electrochemical sensor for simultaneous determination of xanthine, hypoxanthine and uric acid based on Co doped CeO_2 nanoparticles[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 65: 278−286.

[7] HU Rui, WU Yijun, HE Haoliang, et al. Simultaneous determination of nine gout factors in cooked foods[J]. Food Analytical Methods, 2025, 18(3): 326−334.

[8] DESIDERI G, BORGHI C. Xanthine oxidase inhibition and cardiovascular protection: Don't shoot in the dark[J]. European Journal of Internal Medicine, 2023, 113: 10−12.

[9] WU Manli, ZHANG Wangang, SHEN Xixi, et al. Simultaneous determination of purines and uric acid in Chinese chicken broth using TFA/FA hydrolysis coupled with HPLC-VWD[J]. Foods, 2021, 10(11): 2814.

[10] SEKIZUKA H. Uric acid, xanthine oxidase, and vascular damage: Potential of xanthine oxidoreductase inhibitors to prevent cardiovascular diseases[J]. Hypertension Research, 2022, 45(5): 772−774.

[11] KAMBE J, MIYATA S, LI C M, et al. Xanthine-induced deficits in hippocampal behavior and abnormal expression of hemoglobin genes[J]. Behavioural Brain Research, 2023, 449: 114476.

[12] COOPER N, KHOSRAVAN R, ERDMANN C, et al. Quantification of uric acid, xanthine and hypoxanthine in human serum by HPLC for pharmacodynamic studies[J]. Journal of Chromatography B, 2006, 837(1-2): 1−10.

[13] LI G, LIU F, HAO J Q, et al. Determination of purines in beer by HPLC using a simple and rapid sample pretreatment[J]. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 2015, 73(2): 137−142.

[14] INAZAWA K, SATO A, KATO Y, et al. Determination and profiling of purines in foods by using HPLC and LC-MS[J]. Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids, 2014, 33(4−6): 439−444.

[15] VLASSA M, MIUȚA F, DRAGOMIR C. Simultaneous quantifications of four purine derivatives biomarkers in cow milk by SPE HPLC-DAD[J]. Czech Journal of Food Sciences, 2021, 39(2): 122−130.

[16] SMIRNOVA L A, RYABUKHA A F, ABRAMOV O K, et al. Quantitative determination of angipur drug substance in blood plasma by HPLC with fluorescence detection[J]. Pharmaceutical Chemistry Journal, 2021, 55(2): 202−205.

［17］ PLESKACOVA A, BREJCHA S, PACAL L, et al. Simultaneous determination of uric acid, xanthine and hypoxanthine in human plasma and serum by HPLC–UV: Uric acid metabolism tracking[J]. Chromatographia, 2017, 80(4): 529−536.
［18］ 杨更亮, 李海鹰, 刘海燕, 等. 毛细管区带电泳法测定冬虫夏草中的腺苷、腺嘌呤和尿嘧啶[J]. 分析化学, 2002, 30(9): 1081−1084. ［YANG Gengliang, LI Haiying, LIU Haiyan, et al. Determination of adenosine, adenine and uracil in *Cordyceps inensis* (Berk.) Sacc and artificial *Cordyceps* by capillary zone electrophoresis[J]. Chinese Journal of Analytieal Chemistry, 2002, 30(9): 1081−1084.］
［19］ CLARIANA M, GRATACÓS-CUBARSÍ M, HORTÓS M, et al. Analysis of seven purines and pyrimidines in pork meat products by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography. A, 2010, 1217(26): 4294−4299.
［20］ HOU C L, XIAO G H, AMAKYE W K, et al. Guidelines for purine extraction and determination in foods[J]. Food Frontiers, 2021, 2(4): 557−573.
［21］ KANT R, TABASSUM R, GUPTA B D. Xanthine oxidase functionalized Ta_2O_5 nanostructures as a novel scaffold for highly sensitive SPR based fiber optic xanthine sensor[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2018, 99: 637−645.
［22］ CUI Ying, LI Junhua, LIU Mengqin, et al. Convenient synthesis of three-dimensional hierarchical CuS@Pd core-shell cauliflowers decorated on nitrogen-doped reduced graphene oxide for non-enzymatic electrochemical sensing of xanthine[J]. Microchimica Acta, 2020, 187(11): 589.
［23］ RAHMAN M M, MARWANI H M, ALGETHAMI F K, et al. Xanthine sensor development based on ZnO-CNT, ZnO-CB, ZnO-GO and ZnO nanoparticles: An electrochemical approach[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(14): 6262−6271.
［24］ 耿吴越, 骆昱晖, 朱凯, 等. 金属卟啉基共价-有机框架/炭黑复合修饰电极同时检测鸟嘌呤、6-甲基嘌呤和腺嘌呤[J]. 中国科学：化学, 2022, 52(8): 1417−1426. ［GENG Wuyue, LUO Yuhui, ZHU Kai, et al. Facile construction of carbon-loaded metalloporphyrin-based covalent-organic framework composites for simultaneous electrochemical detection of guanine, N6-methyladenine and adenine[J]. Scientia Sinica (Chimica), 2022, 52(8): 1417−1426.］
［25］ 宋光捷, 武调弟, 刘福鑫, 等. 壳聚糖/氮掺杂还原氧化石墨烯修饰电极对黄嘌呤的检测及尿酸抑制的研究[J]. 化学学报, 2020, 78(1): 82−88. ［SONG Guangjie, WU Tiaodi, LIU Fuxin, et al. Electrochemical detection of xanthine and study for the inhibition of uric acid based on chitosan/nitrogen doped reduced graphene oxide modified electrode[J]. Acta Chimica Sinica, 2020, 78(1): 82−88.］
［26］ LI Meng, LI Yuanting, LI Dawei, et al. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays: A review[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 734: 31−44.
［27］ PING Jianfeng, WANG Yixian, WU Jian, et al. Development of an all-solid-state potassium ion-selective electrode using graphene as the solid-contact transducer[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(12): 1529−1532.
［28］ SONG Debin, CHEN Qiaowei, ZHAI Chunyang, et al. Label-free $ZnIn_2S_4$/UiO-66-NH_2 modified glassy carbon electrode for electrochemically assessing fish freshness by monitoring xanthine and hypoxanthine[J]. Chemosensors, 2022, 10(5): 158.
［29］ 王国宇, 单晓梦, 椎木弘. 基于 g-C_3N_4-UiO-66 复合物修饰电极的电化学发光传感器用于测定水中邻苯二酚的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2023, 59(4): 380−386. ［WANG G Y, SHAN X M, HIROSHI S G. An electrochemiluminescence sensor based on the g-C3N4-UiO-66 complex-modified electrode for the determination of catecholol content in water[J]. Physical and Chemical Inspection-Chemistry Volume, 2023, 59(4): 380−386.］
［30］ 李星杰, 孙玮, 明邱焱, 等. 硫掺杂 g-C_3N_4 制备及其光催化产氢性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2024, 37(1): 70−75. ［LI Xingjie, SUN Wei, MING Qiuyan, et al. Preparation of sulfur-doped g-C_3N_4 and its photocatalytic performance for hydrogen evolution[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2024, 37(1): 70−75.］
［31］ 王华瑜, 程林, 姜涛, 等. AgCl-姜黄素-g-C_3N_4 复合杀菌剂的结构表征及杀菌性能[J]. 食品工业科技, 2025, 46(21): 249−255. ［WANG Huayu, CHENG Lin, JIANG Tao, et al. Structure characterization and antibacterial performance of AgCl-curcumin-g-C_3N_4 [J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(21): 249−255.］
［32］ YANG Zhengfei, ZHOU Xinyong, YIN Yongqi, et al. Metal-organic framework derived rod-like Co@carbon for electrochemical detection of nitrite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 911: 164915.
［33］ 赵祖云, 高亚军. HPLC 法检测双孢蘑菇中的 4 种嘌呤[J]. 食品安全导刊, 2023(20): 110−112,116. ［ZHAO Zuyun, GAO Yajun. Determination of four purines in *Agaricus bisporus* by HPLC [J]. China Food Safety Magazine, 2023(20): 110−112,116.］
［34］ WANG Lan, FAN Zhaoya, YUE Feng, et al. Flower-like 3D MoS_2 microsphere/2D C_3N_4 nanosheet composite for highly sensitive electrochemical sensing of nitrite[J]. Food Chemistry, 2024, 430: 137027.
［35］ ZHENG Yao, JIAO Yan, GE Lei, et al. Two-step boron and nitrogen doping in graphene for enhanced synergistic catalysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(11): 3110−3116.
［36］ GAO Yajun, LI Tingting, ZHANG Tianyuan, et al. Rational design of ultrahigh sensitive sunset yellow sensor based on 3D hierarchical porous graphitic carbon with sub-nanopores[J]. Food Chemistry, 2021, 365: 130631.
［37］ JI Q, LU L P. Determination of trace mercury ions by Ti_3C_2/CuS composite modified[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2023, 51(12): 1915-1923.
［38］ SHAHROKHIAN S, ZARE-MEHRJARDI H. Electrochemical synthesis of polypyrrole in the presence of Congo red; application to selective voltammetric determination of dopamine in the presence of ascorbic acid[J]. Electroanalysis, 2009, 21(2): 157−164.
［39］ FAN X Y, ZHUANG Q C, WEI G Z, et al. Electrochemical impedance spectroscopy study on phase transformation of Cu_6Sn_5 alloy anode[J]. Acta Chimica Sinica, 2009, 67(14): 1547−1552.
［40］ JIN Yan, CHEN Miao, JIN Qinghui, et al. On-line detection of Cu (II) in bioleaching system by anodic stripping differential pulse voltammetry[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(2): 582−587.
［41］ YANG Lingfan, NIU Zijun, WANG Songlei, et al. Flower-like nickel-doped tin disulfide multi-walled carbon nanotube-based electrochemical sensor for the detection of xanthine and hypoxanthine[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2024, 135: 106586.
［42］ ZHANG Yingcong, JIANG Jinghui, ZHANG Ze, et al. Electrochemical strategy with zeolitic imidazolate framework-8 and ordered mesoporous carbon for detection of xanthine[J]. IET Nanobiotechnology, 2020, 14(2): 120−125.