武汉大学学报(理学版)
J. Wuhan Univ. (Nat. Sci. Ed.) 1～9

DOI: 10.14188/j.1671-8836.2026.0077

电化学发光成像阵列纸芯片用于多种真菌毒素可视化快检

侯沁仪[1,2],刘　豪[1,2],熊成义[1,2],张修华[1,2],王升富[1,2],陈苗苗[1,2†]

1. 湖北大学 化学化工学院,湖北 武汉 430062;

2. 湖北大学 食品安全研究院,湖北 武汉 430062

收稿日期:2026-04-22 † 通信联系人 E-mail:chen_mm@hubu.edu.cn

基金项目:湖北省自然科学基金杰出青年科学基金(2023AFA100)

第一作者:侯沁仪,女,硕士生,现从事食品安全传感检测研究。E-mail:houqinyi2023@163.com

摘　要:真菌毒素是由真菌侵染食品、饲料及农产品产生的有毒次生代谢产物。粮食中常发生多种真菌毒素混合污染并易产生累积毒性。电化学发光(ECL)技术与纸芯片联用,可克服传统试纸条快检中的交叉反应和灵敏度不足等问题。本研究通过在涂覆碳油墨的色谱纸表面构建环状碳电极,研制了具有9个独立检测单元的阵列纸芯片。将Ru@SiO_2与氮掺杂石墨烯量子点(N-GQDs)复合制备的Ru@SiO_2/N-GQDs材料,分别与黄曲霉毒素B1(AFB_1)、赭曲霉毒素A(OTA)、伏马毒素B1(FB_1)的抗体偶联,得到3种真菌毒素抗体的Ru@SiO_2/N-GQDs探针,将其修饰于阵列纸芯片的不同检测单元,通过智能手机采集ECL成像信号,实现了对AFB_1、OTA、FB_1的同时检测,检出限分别为0.31、0.32、0.49 ng/mL。将该阵列纸芯片应用于玉米样品分析,加标回收率为96.0%～104.0%。该方法适用于多种真菌毒素的现场快速分析。

关　键　词:电化学发光成像;阵列纸芯片;真菌毒素;生物传感;快速检测

中图分类号:O657.1　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1671-8836(XXXX)XX-0001-09

Electrochemiluminescence imaging array paper chips for visual and rapid detection of multiple mycotoxins

HOU Qinyi[1,2], LIU Hao[1,2], XIONG Chengyi[1,2], ZHANG Xiuhua[1,2], WANG Shengfu[1,2], CHEN Miao-miao[1,2†]

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, Hubei, China;

2. Food Safety Research Institute, Hubei University, Wuhan 430062, Hubei, China

Abstract: Mycotoxins are toxic secondary metabolites produced by fungal contamination of food, feed, and agricultural products, and their widespread co-occurrence in foods poses potential cumulative toxicity to human health. The integration of electrochemiluminescence (ECL) with paper chips provides a promising strategy for minimizing cross-reactivity and improving detection sensitivity compared with conventional lateral flow assays. In this study, an arrayed paper chip comprising nine independent detection units was fabricated by constructing ring-shaped carbon electrodes on chromatography paper coated with carbon ink. Ru@SiO_2/N-GQDs composites were prepared by combining Ru@SiO_2 with nitrogen-doped graphene quantum dots (N-GQDs) and subsequently conjugated with antibodies against aflatoxin B_1 (AFB_1), ochratoxin A (OTA), and fumonisin B_1 (FB_1), and then immobilized in separate detection units of the arrayed paper chip. By capturing ECL imaging signals using a smartphone, simultaneous detection of AFB_1, OTA, and FB_1 was achieved, with detection limits of 0.31 ng/mL, 0.32 ng/mL, and 0.49 ng/mL, respectively. This method was used for corn sample analysis, and good recoveries in the range of 96.0%-104.0% were obtained, demonstrating its potential for the on-site rapid analysis of multiple mycotoxins.

引用格式:侯沁仪,刘豪,熊成义,等. 电化学发光成像阵列纸芯片用于多种真菌毒素可视化快检[J]. 武汉大学学报(理学版),XXXX,XX(XX):1-9. DOI:10.14188/j.1671-8836.2026.0077.

HOU Qinyi,LIU Hao,XIONG Chengyi,*et al*. Electrochemiluminescence imaging array paper chips for visual and rapid detection of multiple mycotoxins [J]. *J Wuhan Univ (Nat Sci Ed)*,XXXX,XX(XX):1-9. DOI:10.14188/j.1671-8836.2026.0077(Ch).

Key words: electrochemiluminescence imaging; paper-based array; mycotoxin; biosensing; rapid detection

0 引 言

真菌毒素(mycotoxin)是由真菌侵染食品、饲料及农产品产生的天然次生代谢产物,在粮食作物种植、收获或贮运的任何阶段都可能产生并造成污染和经济损失[1]。真菌毒素具有强毒性,进入食物链后易引发人和动物致畸、致癌、免疫抑制、神经毒性等重大疾病[2-4]。粮食中常发生多种真菌累积污染的现象,如玉米常受到黄曲霉和镰刀菌的同时污染,产生黄曲霉毒素B1(aflatoxin B_1,AFB_1)、赭曲霉毒素A(ochratoxin A,OTA)、伏马毒素B_1(fumonisin B_1,FB_1)等多种真菌毒素,可能导致协同和附加毒理作用[5]。因此,发展多种真菌毒素的高灵敏度、高选择性的快速同时检测方法,对于保障食品安全具有重要意义[6]。

近年来,酶联免疫法、侧流免疫层析法、荧光标记免疫层析法等分析技术在真菌毒素快速可视化检测方面发挥了重要作用[7-9]。然而,真菌毒素通常在极低浓度下即具生物毒性,现有快速检测方法仍面临灵敏度亟需提升和抗干扰能力亟待增强的重要挑战。纸芯片因简单易得、可任意设计、生物相容性好等优点,已广泛应用于食品和环境污染物的快速检测[10]。目前,基于比色、荧光、电化学的纸芯片已用于多种真菌毒素的定量检测[11-13],但在一定程度上存在交叉反应、传感灵敏度不足等问题。电化学发光(electrochemiluminescence,ECL)是发光体在外加电压条件下,发生电子转移反应产生激发态物质,再跃迁回基态时发射光子的过程[14],反应迅速、可控,易小型化,具有极高的信噪比[15],ECL成像技术在生物分析领域的应用发展迅速[16-17]。然而,现有ECL检测方法在真菌毒素检测中的应用多为单污染物组分检测[18-19],尚未实现同一样品中多种真菌毒素的同时定量。

基于此,本研究在纸基上构建了环状碳电极,开发了9孔ECL成像阵列纸芯片(图1)。将$Ru@SiO_2$纳米粒子与氮掺杂石墨烯量子点(N-GQDs)复合,制备$Ru@SiO_2$/N-GQDs作为探针,与AFB_1、OTA和FB_1的抗体分别偶联,利用智能手机采集ECL成像信号,实现了对目标分子AFB_1、OTA和FB_1的同时检测。本研究为多种真菌毒素混合污染的现场快速检测提供了新方法,并拓展了ECL成像纸芯片在食品安全分析中的应用。

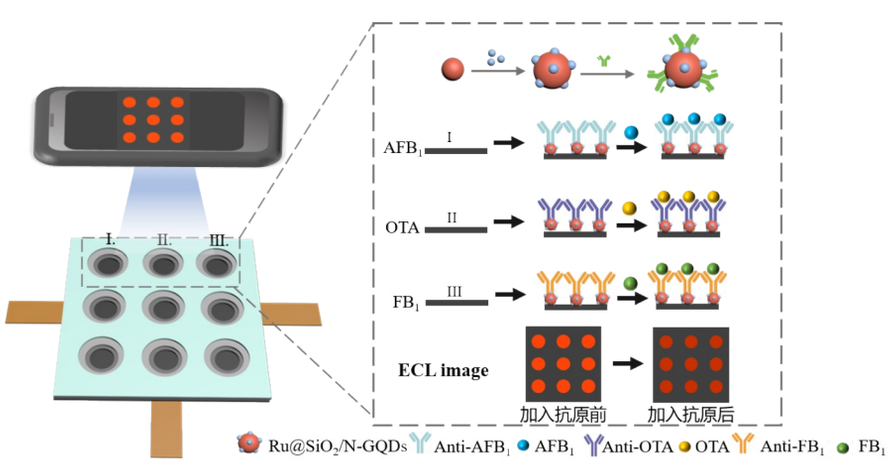


图1 ECL成像阵列纸芯片用于多种真菌毒素检测示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the ECL imaging array paper chip for multiplex mycotoxin detection

1 实验部分

1.1 仪器、材料及试剂

仪器:CHI660E电化学工作站(辰华公司)、UV-2700紫外-可见分光光度计(Shimadzu公司)、Talos F200透射电子显微镜(TEM,Thermo Fisher公司)、Zeiss Sigma扫描电子显微镜(SEM,Zeiss公司)、vivo S1智能手机(维沃公司)、Dionex UltiMate 3000高效液相色谱仪(Thermo Fisher公司)、MPI-E Ⅱ电化学发光检测仪(西安瑞迈电子科技有限公司)。

材料及试剂:三(2,2′-联吡啶基)六水氯化钌($Ru(bpy)_3Cl_2·6H_2O$)、柠檬酸铵($C_6H_{17}NO_7$)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)、曲拉通X-100(Tri-

ton X-100)、正硅酸四乙酯(TEOS)、正己醇($C_6H_{14}O$)、环己烷(C_6H_{12})、*N*-羟基琥珀酰亚胺(NHS)购自阿拉丁公司;碳油墨购自瑞禧生物科技公司;Whatman I号色谱纸购自上海鼎泽公司;聚氯乙烯(PVC)胶带购自深圳骏业公司;牛血清白蛋白(BSA)、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺盐酸盐(EDC)、AFB_1、FB_1、OTA及其抗体购自Sigma-Aldrich公司。

1.2 实验方法

1.2.1 材料制备

1)氮掺杂石墨烯量子点(N-GQDs)的合成[20]。称取5 g柠檬酸铵溶于150 mL超纯水中,250 ℃反应30 min,待溶液变为亮黄色后停止反应,超纯水透析12 h,于4℃冷藏保存。

2)$Ru@SiO_2$的合成与氨基化。将1.77 mL Triton X-100、7.5 mL环己烷、1.8 mL正己醇、340 μL $Ru(bpy)_3Cl_2\cdot 6H_2O$水溶液(5 mg/mL)混合搅拌30 min,加入100 μL TEOS和60 μL $NH_3\cdot H_2O$继续搅拌24 h,经丙酮破乳并离心(12 000 r/min,5 min),用无水乙醇和超纯水交替各洗涤3次,干燥,得到$Ru@SiO_2$。取3 mg $Ru@SiO_2$溶于30 mL乙醇,加入2 mL APTES室温搅拌反应1 h,用PBS缓冲液离心,洗涤,干燥,得到氨基化的$Ru@SiO_2$。

3)$Ru@SiO_2$/N-GQDs[21]的合成。将5 mL上述N-GQDs溶液与1 mL 0.5 mg/mL NH_2-$Ru@SiO_2$溶液混合搅拌6 h,离心(1 000 r/min,5 min),用超纯水洗涤两次,分散于5 mL PBS缓冲液中,于4 ℃保存。

4)Ab-$Ru@SiO_2$/N-GQDs复合物合成。在1 mL $Ru@SiO_2$/N-GQDs溶液中加入含10 mmol/L EDC和5 mmol/L NHS的PBS缓冲液,反应15 min活化其表面氨基。分别取500 μL上述溶液与500 μL 200 μg/mL的AFB_1、FB_1、OTA的抗体(Ab)溶液混合,在30 ℃温度条件下孵育2 h,用PBS缓冲液离心、洗涤多次,最后分散于1 mL含0.1% BSA的PBS缓冲液中,即得到3种Ab-$Ru@SiO_2$/N-GQDs探针。

1.2.2 ECL成像阵列纸芯片的制备

ECL成像阵列纸芯片由3层构成,自下而上依次为工作电极层、参比电极层和对电极层(图2)。

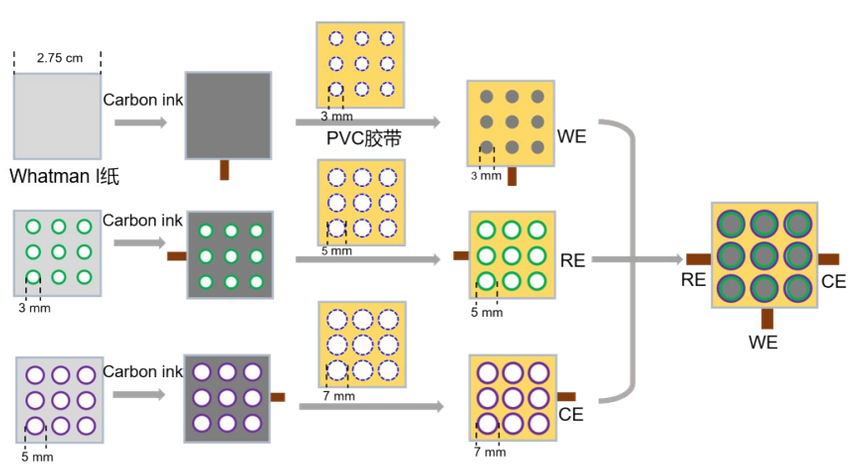


图2 ECL成像阵列纸芯片制备过程

Fig. 2 The fabrication process of the ECL imaging array paper chip

工作电极(WE)基底以边长为2.75 cm的Whatman I号色谱纸为衬底,在其表面均匀涂覆碳油墨后,于70 ℃干燥。参比电极(RE)基底和对电极(CE)基底的制备与工作电极基底类似,另外分别镂空了直径为3 mm和5 mm的3×3圆形阵列。利用激光雕刻机将PVC胶带切割成边长为2.75 cm的正方形绝缘膜,并分别镂空直径为3 mm、5 mm和7 mm的3×3圆形阵列。将制得的3种直径的绝缘膜分别与工作电极(WE)、参比电极(RE)和对电极(CE)基底对准并紧密贴合,得到相应的环状碳油墨工作电极层、参比电极层和对电极层。最后,通过叠拼组装,得到9孔ECL成像阵列纸芯片。

1.2.3 目标物识别与检测

取10 μL 3种真菌毒素的Ab-$Ru@SiO_2$/N-GQDs探针分别修饰于ECL阵列纸芯片的不同检测区域。室温下自然干燥后,用超纯水冲洗电极表面,得到免疫传感阵列纸芯片。将不同浓度的AFB_1、OTA、FB_1溶液分别加入对应抗体修饰的检测区域,采用多电位阶跃法,连续施加0~1.4 V电位(间隔5 s),使用智能手机的相机模式(感光度ISO 6400、曝光时间15 s),在暗箱环境采集ECL成像照片,利用Image J软件对信号强度进行定量分析。

1.2.4 玉米样品的预处理

将10 g新鲜玉米粒加入20 mL甲醇-水(体积比4:1)提取溶剂中,室温下超声分散0.5 h,以12 000 r/min离心10 min,取上清液,用0.1 mol/L PBS缓冲液稀释10倍,分别添加不同浓度(5.0、50.0、500.0 ng/mL)的AFB_1、OTA、FB_1标准溶液进行ECL成像检测分析。

2 结果与讨论

2.1 阵列纸芯片的表征

图3(a)(b)分别为涂覆碳油墨前后纸芯片的表面形貌SEM图。未涂覆油墨时,纸芯片表面呈现清晰的纤维网络结构;涂覆具有导电性的碳油墨后,碳油墨颗粒均匀附着并填充于原有纤维网络结构,表明其成功修饰于纸芯片表面。分别向阵列纸芯片的9个孔中加入5 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$溶液,采用循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱(EIS)对阵列纸芯片的电化学性能进行表征。图3(c)的CV曲线显示,$K_3[Fe(CN)_6]$在阵列纸芯片表面呈现出一对明显的氧化还原峰。图1(d)的EIS谱显示,阵列纸芯片上9个传感区的电荷转移电阻(R_{ct})约为2 000 Ω。上述结果表明,本文所构建阵列纸芯片具备良好的电化学响应性能。

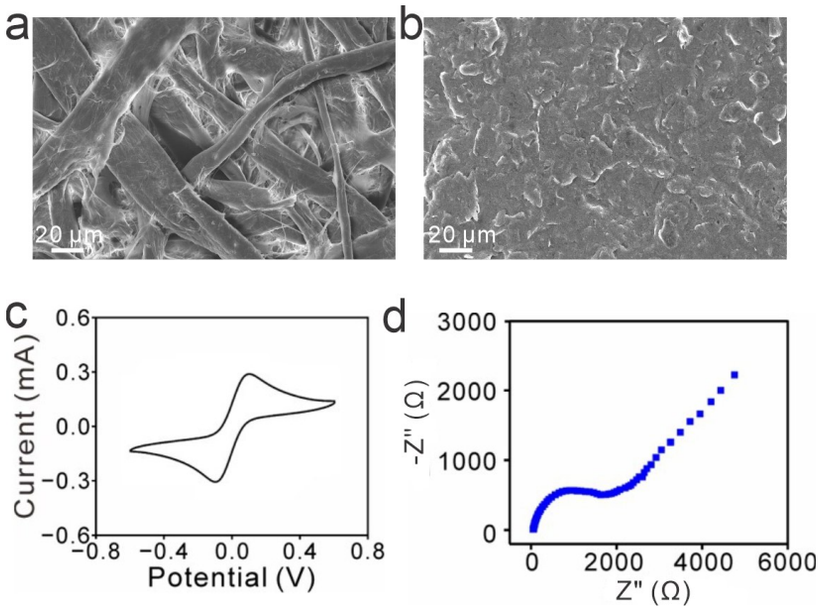


图3 (a)空白纸芯片表面SEM图;(b)碳油墨纸芯片表面SEM图;(c)阵列纸芯片9孔的CV曲线;(d)阵列纸芯片9孔的EIS图

Fig. 3 SEM images of (a) the blank paper substrate and (b) the carbon ink-coated paper chip; (c) CV curves and (d) EIS spectra of the nine sensing zones on the array paper chip

2.2 Ru@SiO_2/N-GQDs的表征

采用透射电子显微镜(TEM)对Ru@SiO_2、N-GQDs和Ru@SiO_2/N-GQDs形貌进行表征。如图4所示,所制备的Ru@SiO_2呈均匀的球形形貌,分散性良好,粒径平均为(77.9±8.0)nm;N-GQDs分散性良好,平均粒径为(14.1±1.2) nm;Ru@SiO_2/N-GQDs复合材料同样呈均匀、规则的球形形貌,平均粒径为(78.5±7.3)nm。

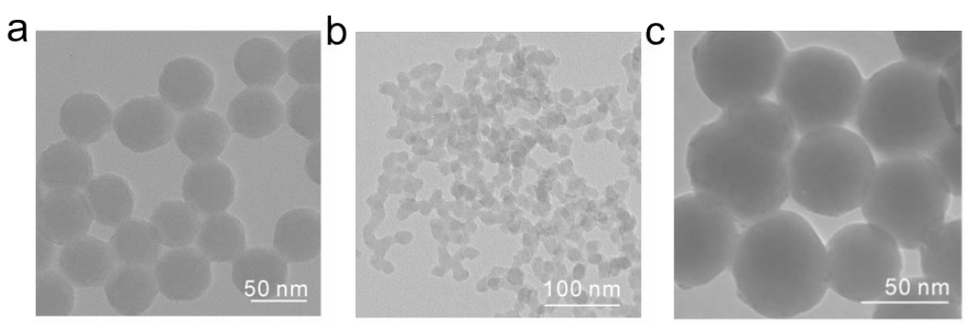


图4 (a)Ru@SiO_2、(b)N-GQDs、(c)Ru@SiO_2/N-GQDs的TEM图

Fig. 4 TEM images of (a) Ru@SiO_2, (b) N-GQDs, and (c) Ru@SiO_2/N-GQDs

通过UV-Vis光谱和荧光光谱对$Ru@SiO_2$/N-GQDs的光学性质进一步表征。UV-Vis光谱(图5(a))显示,N-GQDs的紫外特征吸收峰位于340 nm,归属于芳香族C—C键之间的π-π*共轭作用[22]。$Ru@SiO_2$在286 nm和453 nm处出现两个特征吸收峰,分别归属于$Ru(bpy)_3^{2+}$的配体中心跃迁和金属-配体电荷转移跃迁[22],表明$Ru(bpy)_3^{2+}$已成功封装于SiO_2中。$Ru@SiO_2$/N-GQDs的紫外吸收光谱中同时观察到$Ru@SiO_2$和N-GQDs的特征吸收峰。荧光光谱(图5(b))显示,N-GQDs荧光发射峰位于430 nm处,与$Ru@SiO_2$复合后,$Ru@SiO_2$/N-GQDs在430 nm和617 nm出现两个特征峰,分别归属于N-GQDs和$Ru@SiO_2$[23]。此外,对碳油墨电极、$Ru@SiO_2$修饰电极以及$Ru@SiO_2$/N-GQDs修饰电极的电化学响应行为进行测试。如图5(c)所示,修饰$Ru@SiO_2$后,峰电流显著降低,这是由于绝缘性的SiO_2层阻碍了电子转移。相对于$Ru@SiO_2$修饰电极,$Ru@SiO_2$/N-GQDs复合材料修饰的碳油墨电极的氧化还原峰电流增大,表明N-GQDs的负载促进了电极界面电子传递。

将$Ru@SiO_2$和$Ru@SiO_2$/N-GQDs分别修饰于玻碳电极表面,进行ECL测试。如图5(d)所示,与$Ru@SiO_2$的ECL信号相比,$Ru@SiO_2$/N-GQDs具有更强的ECL信号(约13×10^3 a. u.),表明N-GQDs作为$Ru(bpy)_3^{2+}$的高效分子内共反应剂[24],使$Ru@SiO_2$/N-GQDs具有优异的ECL响应性能。

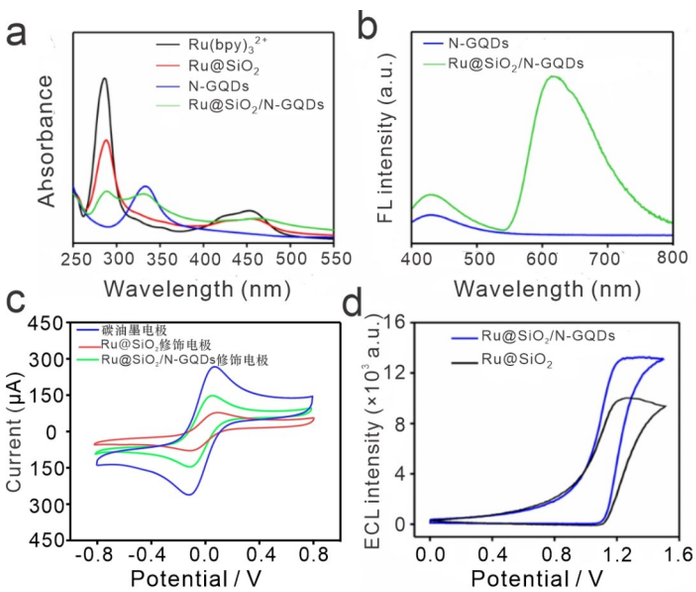


图5 $Ru@SiO_2$和$Ru@SiO_2$/N-GQDs的(a)UV-Vis光谱、(b)荧光光谱、(c)CV曲线以及(d)在玻碳电极表面的ECL强度-电位曲线

Fig. 5 (a) UV-Vis spectra, (b) FL spectra, (c) CV curves, and (d) ECL intensity-potential curves on the glassy carbon electrode surface of $Ru@SiO_2$ and $Ru@SiO_2$/N-GQDs

据文献报道[24],所合成$Ru@SiO_2$/N-GQDs的电化学发光机理如下(图6):1)Ru(Ⅱ)和N-GQDs同时发生电化学氧化,分别生成Ru(Ⅲ)和N-GQDs$^{\cdot+}$;2)N-GQDs$^{\cdot+}$失去质子形成N-GQDs$^{\cdot}$,N-GQDs$^{\cdot}$与Ru(Ⅲ)发生分子内电子转移,生成激发态Ru(Ⅱ)*;3)激发态物质回到基态Ru(II)并释放光子,产生ECL信号。

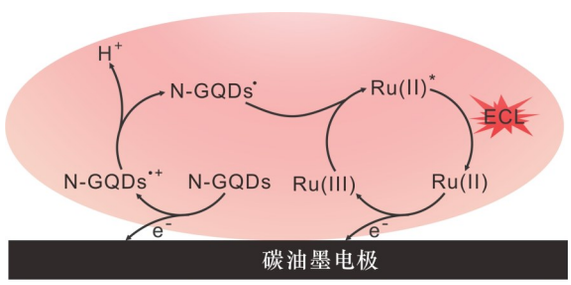


图6 $Ru@SiO_2$/N-GQDs的ECL机制示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the ECL mechanism of $Ru@SiO_2$/N-GQDs

为使$Ru@SiO_2$/N-GQDs具有最佳发光性能,对合成过程中N-GQDs的用量、缓冲液pH值以及激发电位等实验条件进行了优化,结果如图7所示。随着N-GQDs用量增加,ECL强度逐渐增大,用量为5 mL时,ECL信号(Counts表示图像信号强度的相对值)达到最大并趋于稳定(图7(a))。随着缓冲液pH值从6.5增大至8.0,pH值为7.5时,ECL信号最强(图7(b))。这可能是由于过高的pH值削弱了$Ru@SiO_2$和N-GQDs两者的静电相互作用。随着激

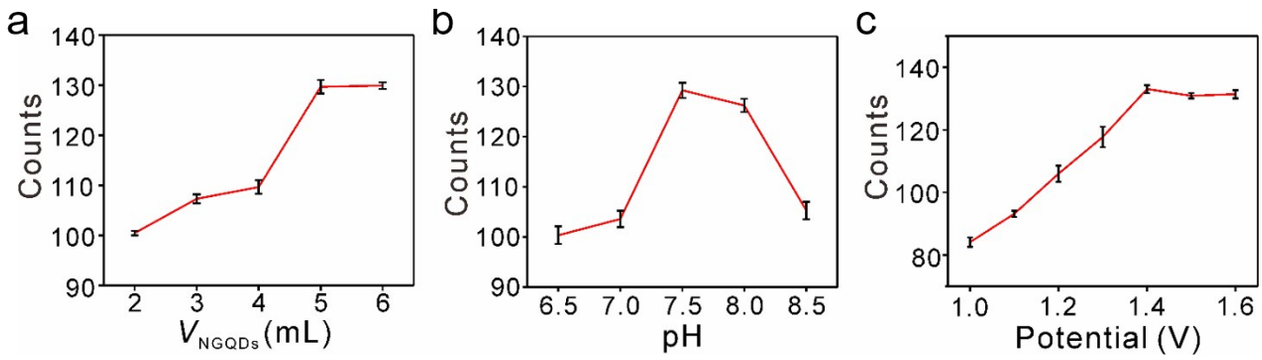


图7 实验条件优化:(a)N-GQDs用量;(b)缓冲液pH;(c)激发电位

Fig. 7 Optimization of experimental conditions: (a) volume of N-GQDs added; (b) pH value of the buffer solution; (c) excitation potential

发电位从1.0增大至1.6 V,ECL信号逐渐增强,当激发电位为1.4 V时,ECL信号达到最大值并保持相对稳定。因此,本文选择N-GQDs用量5 mL、pH 7.5、激发电位1.4 V作为后续测试的实验条件。

2.3 ECL成像阵列纸芯片传感性能

2.3.1 线性检测范围及检出限

基于抗原-抗体免疫识别,在ECL成像阵列纸芯片上实现了对AFB_1、OTA和FB_1的特异性检测。如图8(a)(b)所示,将AFB_1、OTA和FB_1的抗体通过酰胺反应分别与$Ru@SiO_2$/N-GQDs偶联,然后将其修饰在不同检测单元的工作电极表面,目标物被特异性识别后导致ECL成像信号降低。

在1~1 000 ng/mL浓度范围内,对AFB_1、OTA和FB_1进行ECL成像检测。图8(c)-(e)结果表明,不同目标物的ECL信号与其浓度的对数呈良好的线性关系,相关系数均高于0.99;检出限分别为0.31、0.32、0.49 ng/mL(信噪比S/N=3),远低于《食品安全国家标准-食品中真菌毒素限量》(GB 2761—2017)规定的谷物中最大残留限量(AFB 120 μg/kg,OTA 5.0 μg/kg),满足实际检测需求。

2.3.2 选择性与稳定性

进一步考察了ECL成像阵列纸芯片在复杂生

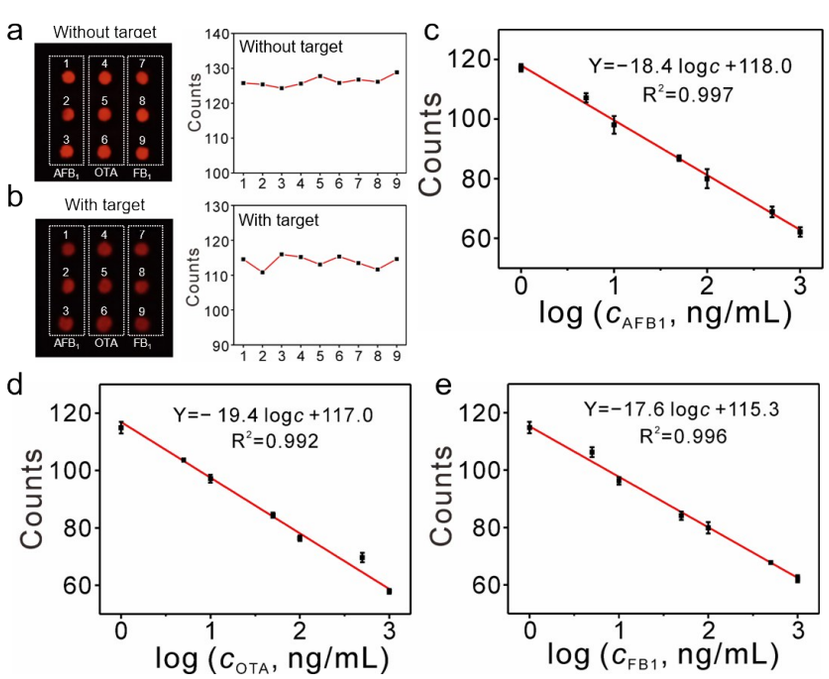


图8 阵列纸芯片在(a)PBS缓冲液及(b)1 ng/mL目标物条件下的ECL图像及相应信号强度;ECL成像阵列纸芯片对AFB_1(c)、OTA(d)和FB_1(e)检测的线性拟合曲线

Fig. 8 ECL images and corresponding signal intensities of the array paper chip in (a) PBS buffer and (b) the presence of 1 ng/mL targets; (c-e) linear calibration curves of the ECL imaging array paper chip sensor for AFB_1 (c), OTA (d), and FB_1 (e) at various concentrations

物基质中的选择性。取同一批次制备的3个纸芯片i～iii,分别滴加1 μg/mL偶联了AFB_1、FB_1和OTA抗体的$Ru@SiO_2$/N-GQDs探针溶液,再加入10 μg/mL干扰毒素进行测试。

如图9(a)所示,以AFB_1作为目标物,将偶联了AFB_1抗体的探针溶液滴加在9个孔中,待干燥后,在左侧3孔中加入含1 μg/mL AFB_1样品溶液,中间3孔及右侧3孔分别滴加10 μg/mL FB_1和OTA样品溶液,加入PBS缓冲液进行测试,结果见图9(b)。结果显示,左侧3孔ECL信号强度显著下降,而中间3孔和右侧3孔的ECL强度基本保持不变。ECL成像阵列纸芯片对FB_1(ii)和OTA(iii)的选择性测试也显示出类似的结果,其对应的ECL成像强度信号统计结果(图9(c)(d))进一步验证了所制备的ECL成像阵列纸芯片对多种真菌毒素的特异性检测能力。

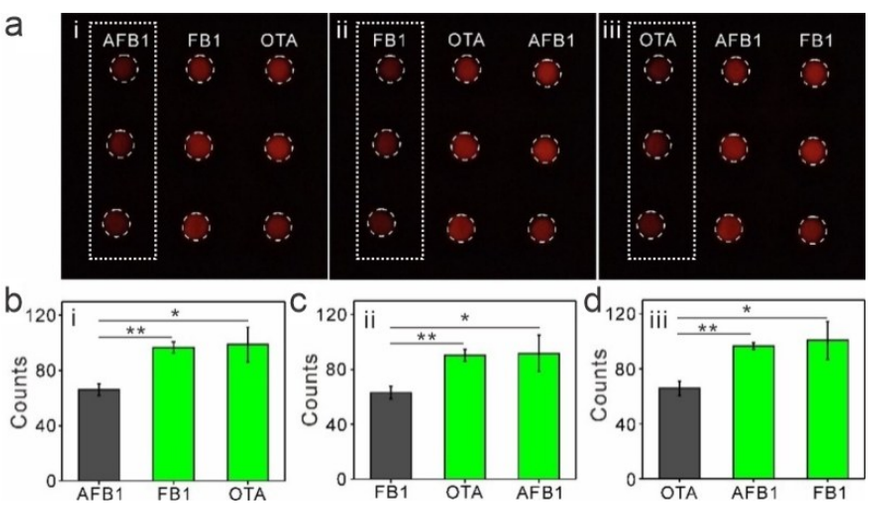


图9 (a)阵列纸芯片对AFB_1(i)、FB_1(ii)和OTA(iii)选择性检测的ECL成像照片;(b)-(d)对应的统计分析结果

采用t检验进行统计学分析:$^{**}p<0.01$,$^{*}p<0.05$

Fig. 9 (a) ECL imaging pictures of the array paper chip for selective detection of AFB_1 (i), FB_1 (ii), and OTA (iii); (b)-(d) corresponding statistical analysis results

Statistical analysis was carried out using the t-test: $^{**}p < 0.01$, $^{*}p < 0.05$

对ECL成像阵列纸芯片检测性能的长期稳定性进行了评估。所制备的ECL成像纸芯片存放20 d后,对1 μg/mL AFB_1的ECL信号响应无明显衰减,相对标准偏差(relative standard deviation,RSD)为2.2%,表明该纸芯片具有良好的储存稳定性。

采用加标回收法考察了ECL成像阵列纸芯片在实际样品中的适用性。如表1所示,在玉米样品中分别添加不同浓度(5.0、50.0、500.0 ng/mL)的AFB_1、OTA、FB_1标准溶液进行ECL成像检测,加标回收率介于96.0%和104.0%之间,且与高效液相色谱法检测结果接近,表明所构建的ECL成像阵列纸芯片具有良好的检测准确性与复杂基质中的

表1 ECL成像阵列纸芯片用于不同真菌毒素的加标回收实验

Table 1 Spiked recovery experiments for different mycotoxins

检测目标	加入量/(ng/mL)	电化学发光阵列纸芯片			高效液相色谱(HPLC)法*		
		检出量/(ng/mL)	回收率/%	RSD/%	检出量/(ng/mL)	回收率/%	RSD/%
AFB_1	5.0	4.9	98.0	1.7	4.7	94.0	3.2
	50.0	50.1	100.2	1.3	48.8	97.6	1.9
	500.0	502.0	100.4	1.2	499.9	99.9	0.8
OTA	5.0	4.8	96.0	0.8	5.4	100.8	3.3
	50.0	49.4	98.8	1.2	50.6	101.2	1.2
	500.0	501.1	100.2	1.5	500.3	100.1	1.8
FB_1	5.0	5.2	104.0	2.2	4.9	98.0	1.5
	50.0	49.8	99.6	1.1	51.2	102.4	2.4
	500.0	499.7	99.9	0.5	500.8	100.2	0.9

注:*HPLC条件为色谱柱C18柱;流动相甲醇-水混合溶液(70:30,体积比),流速1.0 mL/min;进样量20 μL。

适用性。

将所构建的ECL阵列纸芯片与近年来报道的多种真菌毒素快速检测方法[25-27]在检出限、线性范围和检测通量方面进行对比。如表2所示,所构建的ECL阵列纸芯片在检测通量(9通道)和多目标物同时检测能力(3种毒素)方面具有显著优势,且操作简便、成本低廉,为多种真菌毒素的现场快速检测提供了有力工具。

表2 真菌毒素快检方法比较

Table 2 Comparison of rapid detection methods for mycotoxins

检测方法	检测目标	线性范围/(ng/mL)	LOD/(ng/mL)	检测通量
双极电极ECL传感[25]	OTA	5～100	2	双通道
侧流免疫层析法[26]	AFB_1、T-2毒素	AFB_1: 0.01～25 T-2: 0.02～50	AFB_1: 0.01 T-2: 0.02	双通道
表面增强拉曼散射-侧流免疫层析法[27]	AFB_1、玉米赤霉烯酮(ZEN)、呕吐毒素(DON)	AFB_1: 0.5～30 ZEN: 10～1 000 DON: 50～2 000	AFB_1: 0.027 ZEN: 2.768 DON: 20.987	三通道
ECL成像阵列纸芯片	AFB_1、OTA、FB_1	AFB_1: 1～1 000 OTA: 1～1 000 FB_1: 1～1 000	AFB_1: 0.31 OTA: 0.32 FB_1: 0.49	九通道

3 结 语

本文通过组装环状碳电极,研制了一种ECL成像阵列纸芯片,实现了对AFB_1、OTA和FB_1的可视化免疫传感检测。所制备的ECL成像阵列纸芯片具有9个独立检测单元,能够实现9个样本的同时检测,在高通量分析方面展现出显著优势。此外,所合成的自增强ECL纳米复合材料Ru@SiO_2/N-GQDs在不外加共反应试剂条件下,表现出优异的ECL响应性能。结合智能手机成像技术,所构建的ECL成像免疫传感阵列实现了对AFB_1、OTA和$FB_1$3种真菌毒素的可视化、高灵敏同时检测,检出限分别为0.31、0.32和0.49 ng/mL。该ECL成像阵列纸芯片也表现出优异的选择性和在复杂玉米样品基质中的适用性,为多种真菌毒素的现场快速筛查提供了新的技术平台,在食品安全监测领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] ZHANG Z Z, QI X Y, WANG Y L, *et al*. Fungi and mycotoxin types, toxicity, mechanisms, and control of mycotoxin contamination: A review[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2025, **42**(12): 1692-1716. DOI:10.1080/19440049.2025.2575980.

[2] LIU Y, GALANI YAMDEU J H, GONG Y Y, *et al*. A review of postharvest approaches to reduce fungal and mycotoxin contamination of foods [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2020, **19**(4): 1521-1560. DOI:10.1111/1541-4337.12562.

[3] KĘPKA-BORKOWSKA K, BORKOWSKI M, CHAŁAŚKIEWICZ K, *et al*. Deoxynivalenol toxicity along the gut-liver-brain axis in animal models: Mechanisms of action and strategies for mitigation[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2025, **206**: 115766. DOI:10.1016/j.fct.2025.115766.

[4] ABIA W A, FOUPOUAPOUOGNIGNI Y, NFOMBOUOT H P N, *et al*. A scoping review on mycotoxin-induced neurotoxicity[J]. *Discover Toxicology*, 2025, **2**(1): 1. DOI:10.1007/s44339-024-00013-7.

[5] BENITO-FUERTES M, RODRÍGUEZ-GARRAUS A, GASCÓN-CORELLA S, *et al*. Genotoxicity and mutagenicity of emerging mycotoxins: A systematic review[J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, Part B, 2026, **29**(3): 236-273. DOI: 10.1080/10937404.2025.2566495.

[6] KHAN R. Mycotoxins in food: Occurrence, health implications, and control strategies—A comprehensive review[J]. *Toxicon*, 2024, **248**: 108038. DOI:10.1016/j.toxicon.2024.108038.

[7] LU D, JIANG H, ZHANG T Y, *et al*. Dual modal improved enzyme-linked immunosorbent assay for aflatoxin B1 detection inspired by the interaction of amines with Prussian blue nanoparticles[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, **264**: 130479. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.130479.

[8] ADDANTE-MOYA L G, SUAY-FUENTES D, ABAD-SOMOVILLA A, *et al*. A rapid monoclonal antibody-based direct immunoassay and a lateral-flow device for on-site

sensitive analysis of the mycotoxin alternariol[J]. *Microchemical Journal*, 2024, **199**: 109892. DOI: 10.1016/j.microc.2024.109892.

[9] LIANG J F, LI X W, HUANG B, *et al*. Rapid, on-site quantitative determination of mycotoxins in grains using a multiple time-resolved fluorescent microsphere immunochromatographic test strip[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2024, **258**: 116357. DOI:10.1016/j.bios.2024.116357.

[10] LIU S Q, JIANG S X, YAO Z L, *et al*. Aflatoxin detection technologies: Recent advances and future prospects[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, **30**(33): 79627-79653. DOI:10.1007/s11356-023-28110-x.

[11] TANG X Q, ZHANG Q, ZHANG Z W, *et al*. Rapid, on-site and quantitative paper-based immunoassay platform for concurrent determination of pesticide residues and mycotoxins[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, **1078**: 142-150. DOI: 10.1016/j.aca.2019.06.015.

[12] LI X M, WANG J, YI C Q, *et al*. A smartphone-based quantitative detection device integrated with latex microsphere immunochromatography for on-site detection of zearalenone in cereals and feed[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, **290**: 170-179. DOI:10.1016/j.snb.2019.03.108.

[13] ADKINS J, BOEHLE K, HENRY C. Electrochemical paper-based microfluidic devices[J]. *Electrophoresis* , 2015, **36**(16): 1811-1824. DOI:10.1002/elps.201500084.

[14] ZACHARIS C K. Paper-based analytical devices coupled with fluorescence detection and smartphone imaging: Advances and applications[J]. *Sensors*, 2026, **26**(3): 1012. DOI:10.3390/s26031012.

[15] KALLIGOSFYRI P M, SCOGNAMIGLIO L, SOSSICH E, *et al*. Exploring the feasibility of paper-based substrates for user-friendly electrochemiluminescent sensors[J]. *Analytical Chemistry*, 2026, **98**(5): 3485-3492. DOI:10.1021/acs.analchem.5c06606.

[16] LIN Y L, ZHENG Y, ZHANG Y, *et al*. Imaging technologies for multimodal and intelligent mycotoxin analysis and toxicity assessment: Principles, applications, and prospects[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2026, **198**: 118769. DOI:10.1016/j.trac.2026.118769.

[17] PAN J F, ZHANG R F, XIA S Q, *et al*. High-throughput point-of-care testing using the smartphone-based, cloud computing-enabled ECL analyzer and single ITO electrode-based sensing chips[J]. *Microchemical Journal*, 2025, **209**: 112707. DOI:10.1016/j.microc.2025.112707.

[18] DENG M Z, ZHONG M Y, LI M L, *et al*. Research progress on electrochemiluminescence nanomaterials and their applications in biosensors - A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2025, **1361**: 344148. DOI:10.1016/j.aca.2025.344148.

[19] YANG X R, MA L, WANG S Q, *et al*. Electrochemiluminescence-based multiplex immunoassays for multianalyte bioanalysis: Signal encoding strategies and analytical perspectives[J]. *Electrochemistry Communications*, 2026, **186**: 108130. DOI:10.1016/j.elecom.2026.108130.

[20] LUO L J, LI L B, XU X X, *et al*. Determination of pentachlorophenol by anodic electrochemiluminescence of Ru(bpy)$_3^{2+}$ based on nitrogen-doped graphene quantum dots as co-reactant[J]. *RSC Advances*, 2017, **7**(80): 50634-50642. DOI:10.1039/c7ra10247j.

[21] LI L B, CHEN B N, LIU X H, *et al*. 'On-off-on' electrochemiluminescent aptasensor for Hg^{2+} based on dual signal amplification enabled by a self-enhanced luminophore and resonance energy transfer[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, **907**: 116063. DOI:10.1016/j.jelechem.2022.116063.

[22] LUO L J, LIU X H, BI X Y, *et al*. Facile fabrication and application of an innovative self-enhanced luminophore with outstanding electrochemiluminescence properties[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, **312**: 112167. DOI:10.1016/j.sna.2020.112167.

[23] LIU M R, CAI Z X, CHEN X. Signal enhancement of luminol-based electrochemiluminescence systems and their applications[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2025, **31**(26): e202500007. DOI:10.1002/chem.202500007.

[24] LUO L J, MA S, LI L B, *et al*. Monitoring zearalenone in corn flour utilizing novel self-enhanced electrochemiluminescence aptasensor based on N-GQDs-NH_2-Ru@SiO_2 luminophore[J]. *Food Chemistry*, 2019, **292**: 98-105. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.04.050.

[25] WANG F Y, QI Y, JI L, *et al*. Visual detection of ochratoxin a based on GPE-PET bipolar electrode-electrochemiluminescence platform[J]. *Food Chemistry*, 2024, **461**: 140842. DOI:10.1016/j.foodchem.2024.140842.

[26] ZHANG A M, LIU M Z, SUN J R, *et al*. Persistent luminescent nanoparticle-based immunochromatographic assay integrated with a smartphone device for simultaneous detection of aflatoxin B1 and T-2 toxin[J]. *Food Chemistry*, 2026, **499**: 147353. DOI:10.1016/j.foodchem.2025.147353.

[27] SUN B Y, WU H Y, FANG T R, *et al*. Dual-mode colorimetric/SERS lateral flow immunoassay with machine learning-driven optimization for ultrasensitive mycotoxin detection[J]. *Analytical Chemistry*, 2025, **97**(9): 4824-4831. DOI:10.1021/acs.analchem.4c06582.

□