

电化学适配体传感器在重金属离子检测中的研究进展

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.4002

刘媛^{1,2} 何兰兰^{1,2}

张心怡^{1,2} 赵薪萍^{1,2}

1. 南华大学

基础医学院

细胞与遗传研究所

湖南 衡阳 421001

2. 南华大学

未来科学研究院

湖南 长沙 410000

摘要: 重金属离子, 尤其是 Cd^{2+} 、 As^{3+} 、 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} , 对环境和人类健康构成了巨大威胁。基于核酸适配体的电化学传感器成为重金属离子检测领域的研究热点。这类传感器因其适配体的高特异性、电化学分析的灵活性、操作的简便性及检测对象的多样性, 在分子生物分析、食品检测和环境化学检验等多个领域得到了广泛的应用。按照信号来源, 重金属离子电化学适配体传感器分为非标记型和标记型。非标记型电化学适配体传感器通过适配体与目标重金属离子结合引起电化学信号变化, 实现对重金属离子的直接检测。但其对复杂样品检测的灵敏度和抗干扰能力有限。标记型电化学适配体传感器通过引入标记物如氧化还原分子或纳米材料, 提高了检测性能。其中, 纳米粒子标记型和石墨烯标记型传感器, 在信号放大和目标分子识别方面具有独特优势。目前, 电化学适配体传感器在重金属离子检测中仍存在一些挑战, 如适配体筛选过程、传感器的稳定性和重复性都需要进一步优化, 以及解决实际样品检测中基质干扰问题。未来, 应进一步围绕材料创新、信号放大机制优化、便携化平台构建及实际应用拓展等关键方向深入推进, 加速向微型化、集成化和智能化转型, 满足现场监测和个人健康监测的需求。

关键词: 重金属离子; 核酸适配体; 电化学传感器; 食品安全

中图分类号: TP212; O657.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2025)04-0012-12

引文格式: 刘媛, 何兰兰, 张心怡, 等. 电化学适配体传感器在重金属离子检测中的研究进展 [J]. 包装学报, 2025, 17(4): 12-23.

重金属是一类具有较高相对原子质量(63.5~200.6)、密度大于 5 g/cm^3 的金属元素, 如铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、砷(As)及铜(Cu)等。然而, 在采矿、冶金、农药使用等人类活动中, 人为排放的重金属导致其在环境中过量积累, 成为了一个全球性的污染问题^[1]。重金属离子因其高毒性、生物累积性及难以降解的特性, 在通过食物链或饮水途径进入人体后, 会与体内的蛋白质、酶类和核酸等生物大分子结合, 导致这些分子的功能失活或发生基

因突变, 从而引发人体出现急性、亚急性及慢性中毒等多种毒性反应。重金属中毒的临床表现有消化系统症状、神经系统症状、血液系统症状等, 严重情况下, 甚至可能诱发恶性肿瘤^[2, 3]。例如, 长期接触低剂量的铅会对人体的神经系统和造血系统等造成影响^[4]。水俣病是由于人类摄入受甲基汞污染的海产品导致的一种慢性汞中毒^[5]。镉是一种具有高毒性的重金属, 它通过食物链进入人体, 并与蛋白质结合, 抑制酶的活性, 干扰蛋白质的合成, 从而导致组织代谢障碍和

收稿日期: 2025-04-20

基金项目: 博士后面上项目(2024M760883)

作者简介: 刘媛, 女, 讲师, 博士, 主要从事生物传感、纳米功能材料研究, E-mail: gxuliuyuan@163.com

通信作者: 何兰兰, 女, 硕士生, 主要研究方向为生物传感, E-mail: 17347074605@163.com

骨质疏松。长期暴露在微量的重金属环境中,也可能引起肾脏损伤并增加患癌风险^[6-8]。因此,开发高效、准确与灵敏的重金属离子检测技术,对环境污染防控、食品安全保障、农业(工业流程)管理以及疾病预防具有重要的理论意义和实际应用价值。

传统的重金属检测方法,如电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)、原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC),虽然具有高精度和准确性,但这些方法依赖大型仪器、操作复杂、成本高昂,并且不易于现场实时监测,这限制了它们在基层监测和快速筛查中的应用范围。电化学分析方法是基于电化学原理,通过检测重金属离子在溶液体系中的电流、电位等电化学响应信号,进行定量或定性分析的方法^[9]。其因良好的选择性、快速的检测速度、操作简便、成本低廉,以及易于自动化等优点,在分析检测领域备受瞩目^[10, 11]。近年来,电化学传感技术在医学诊断领域取得显著进展,已广泛应用于蛋白质、酶类、抗原及重金属离子等检测中^[12-14]。但目前常用的电化学分析方法^[15-17]在重金属离子分析中存在明显局限性,特别是在灵敏度和选择性方面,这些不足在处理复杂生物样本时尤为显著。

核酸适配体是通过指数富集配体系统进化技术(systematic evolution of ligands by exponential enrichment, SELEX)从随机寡核苷酸文库中筛选出的单链DNA或RNA分子^[18]。其具有高选择性、合

成简便、靶标普适性强和结合特异性高等特点。相较于传统识别分子,核酸适配体在检测成本、分析时间上有显著优势,易于化学修饰,适合电化学传感器设计。此外,核酸适配体还具有良好的生物相容性和环境稳定性,在复杂基质分析中表现出独特优势。因此,基于核酸适配体的电化学传感技术在食品分析、临床检验、环境分析等多个领域中备受关注^[19, 20]。故本文综述电化学适配体传感器在食品重金属离子(Pb^{2+} 、 As^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+})检测中的研究进展,重点分析非标记型和标记型传感器的原理、特点及应用,并对其研究前景进行展望。

1 重金属离子核酸适配体的筛选

以核酸适配体为特异性识别元件的检测方法,在重金属检测中展现出广阔前景,正逐渐成为一种新兴的检测策略。目前,研究者在食品重金属检测(如 Cd^{2+} 、 As^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 等)中已经成功筛选出多种高特异性、高亲和力识别并结合重金属离子的核酸适配体^[21]。根据是否使用标记物进行信号输出,将电化学适配体传感器分为非标记型和标记型两大类,其中标记型进一步分为氧化还原电活性分子标记型和纳米材料标记型。核酸适配体的筛选流程包括初始文库的构建、靶标的孵育和洗脱、聚合酶链式反应(polymerase chain reaction, PCR)扩增、单链DNA的制备与纯化、测序分析等步骤。图1为镉离子适配体的筛选示意图^[22]。

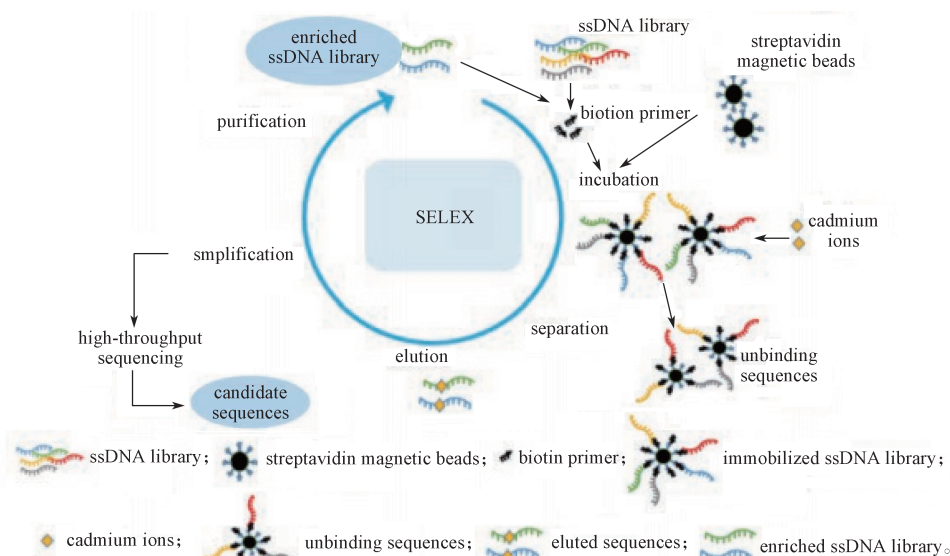


图1 镉离子适配体筛选示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the screening of Cd^{2+} aptamer

2 非标记型电化学适配体传感器

非标记型电化学适配体传感器是一种不依赖于外部标记物的检测技术。其检测原理主要基于适配体与目标重金属离子结合后引起的电化学信号变化。适配体在与目标分子结合时,通常会发生构象变化,进而影响电极表面的电子转移速率,产生可检测的电化学信号。这类传感器因其检测步骤简单、无需复杂的标记修饰、检测成本低廉等优势,成为当前重金属离子检测领域的一个重要研究方向。

在无标记物条件下,传感器的电化学响应通常依赖于适配体探针与目标分子结合前后引起的传质或电子传输阻抗的变化^[23]。鉴于 Pb^{2+} 与DNA具有特异性结合能力,并能形成稳定的G-四链体结构,Gao F.等^[24]采用硫堇(Thi)作为电化学信号分子,利用石墨烯的放大信号效应,成功开发出一种无标记的适配体电化学传感器。石墨烯通过 π - π 作用固定在电极上,再吸附硫堇形成 Pb^{2+} 识别层。 Pb^{2+} 存在时,单链DNA转变为G-四链体,导致复合物释放,进而使信号强度减弱。优化条件后,在 $1.6 \times 10^{-13} \sim 1.6 \times 10^{-10}$ mol/L范围内, Pb^{2+} 浓度对数与峰电流之间呈现出显著线性关系,检出限约为 3.2×10^{-14} mol/L。显然,该传感器具备良好的再生性和重复性,适用于重金属检测。基于此,Zhang Z. X.等^[25]开发了基于 $\text{AuNPs}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ 的无标记电化学适配体传感器。该传感器的制备流程及其对 Pb^{2+} 的检测原理如图2a所示。首先,采用液相剥离与刻蚀法制备出具有高导电性和大比表面积的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ 材料,随后通过电沉积法引入 AuNPs ,以增强电子传输性能并提供活性结合位点。巯基修饰的 Pb^{2+} 适配体通过 Au-S 键固定在材料表面,形成识别层。 Pb^{2+} 存在时,适配体折叠形成G-四链体,进而提升其捕获能力。通过方波伏安法(square wave voltammetry, SWV)检测 Pb^{2+} 的还原峰电流,发现经过一系列条件优化后,在 $5.0 \times 10^{-7} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ mol/L范围内, Pb^{2+} 的还原峰电流与其浓度对数表现出显著线性关系,其检出限为 3.0×10^{-7} mol/L。为进一步提升检测灵敏度,Zhang Z.等^[26]构建了基于三明治结构的 $\text{AuNPs}/\text{PPy}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 无标记电化学适配体传感器,并采用差分脉冲伏安法(differential pulse voltammetry, DPV)进行超灵敏检测 Pb^{2+} 。该传感器检测原理如图2b所示。该复合材料通过一步自组装合成,在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片表面负

载PPy,再吸附 AuNPs ,从而实现适体的固定。捕获探针S1通过 Au-S 键连接,6-巯基-1-己醇(MCH)阻断未结合位点后引入识别探针S2,形成双链结构。检测时, Pb^{2+} 诱导双链转变为G-四链体,释放嵌入的亚甲蓝,导致信号下降。在 $5.0 \times 10^{-14} \sim 1.0 \times 10^{-8}$ mol/L范围内, Pb^{2+} 的还原峰电流与其浓度对数呈良好线性关系,检出限低至 1.0×10^{-14} mol/L。此外,Li R. Y.等^[27]开发了一种基于花状 $\text{AuNPs}@/\text{MoS}_2$ 复合材料和 $\text{Pt}@/\text{Pd}$ 核壳纳米粒子的无标记电化学适配体传感器,以实现超痕量 Pb^{2+} 的检测。此传感器的检测原理如图2c所示。先在玻碳电极上修饰 $\text{AuNPs}@/\text{MoS}_2$,再通过DNA杂交连接含适配体和氧化还原标记物硫堇的 $\text{Pt}@/\text{Pd}$ 信号探针。当 Pb^{2+} 存在时,适配体与其结合,导致信号探针脱落,DPV信号显著下降。在 $5.0 \times 10^{-13} \sim 1.0 \times 10^{-7}$ mol/L范围内, Pb^{2+} 的还原峰电流与其浓度对数呈良好线性关系,检出限低至 1.0×10^{-13} mol/L。该传感器在芹菜和燕麦中的检测展现了出色的特异性、灵敏度和回收率,非常适合用于食品和环境监测。

As^{3+} 的检测同样受到广泛关注。例如,Cui L.等^[28]构建了一种以自组装砷适配体(Ars-3)为识别元件、聚合物/ AuNPs 复合材料为修饰界面的无标记信号增强型电化学适配体传感器。该传感器的超痕量 As^{3+} 检测原理如图2d所示。先在屏幕印刷碳电极(screen-printed carbon electrode, SPCE)表面依次修饰壳聚糖和 AuNPs ,再利用 Au-S 键将硫修饰的 As^{3+} 特异性适配体(Ars-3)自组装固定在电极表面。适配体能够吸附阳离子聚二烯丙基二甲基胺(poly(diallyldimethylammonium chloride), PDDA)并排斥其他阳离子。 As^{3+} 能够诱导适配体构型发生特异性变化,抑制PDDA的吸附,从而增强了 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (RuHex)在电极表面的结合能力,提升了信号响应与检测灵敏度。在最优实验条件下,该传感器的检出限可达 1.5×10^{-10} mol/L。随后,B. P. Yalagandula等^[29]构建了一种以 WO_3 纳米材料作为信号转换界面的非标记电化学适配体传感器。先在玻碳电极(glass carbon electrode, GCE)表面滴涂分散均匀的 WO_3 纳米材料,以形成高比表面积平台,再利用1-乙基-3-(3-二甲苯基)亚胺甲基四氟硼酸酯/N-羟基琥珀酰亚胺(EDC/NHS)交联将 NH_2 修饰的Ars-3共价固定在 WO_3 表面。当适配体与 As^{3+} 特异性结合时,界面电荷转移电阻发生变化,从而调控

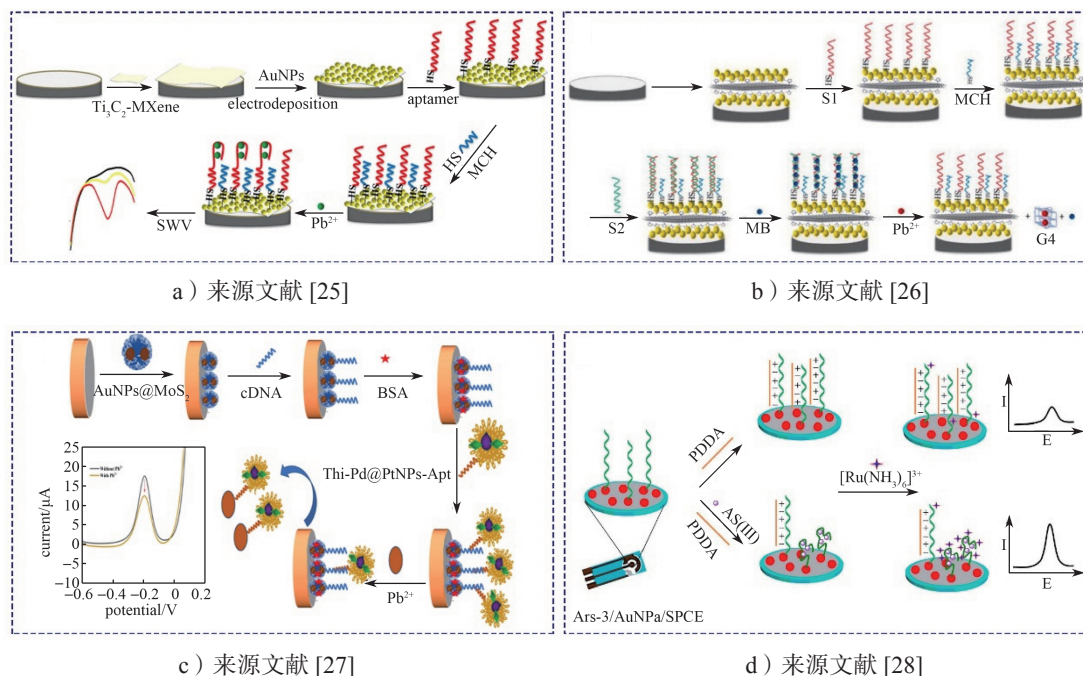


图 2 不同非标记型适配体电化学传感器的重金属离子检测原理图

Fig. 2 Schematic diagram of different unlabelled aptamer electrochemical sensors for the detection of heavy metal ions

了 DPV 和电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 的电化学响应信号。此时, 传感器显示出显著的电流下降和电荷转移电阻增加。在最佳实验条件下, DPV 和 EIS 的检测限分别达到 1.12×10^{-9} , 7.6×10^{-10} mol/L, 响应信号与 As^{3+} 浓度对数呈良好的线性关系。该传感器能够在实际湖水样品中实现高选择性和稳定检测。

针对 Cd^{2+} 的高灵敏度与选择性检测方法, 研究成果亦颇为丰富。本课题组在早期工作中, 开发了一种用于检测 Cd^{2+} 的高灵敏度电化学生物传感器^[30]。以 GCE 作为基底, 在电极表面修饰壳聚糖和 AuNPs, 随后通过巯基修饰的 Cd^{2+} 适配体固定于电极表面。AuNPs 的修饰可提高电极的比表面积, 并一定程度上增强灵敏度。 Cd^{2+} 存在时, 适配体发生构象变化, 这导致其对电化学指示分子 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的吸附量增加, 进而显著提升电化学信号。在 1.0×10^{-12} ~ 1.0×10^{-7} mol/L 范围内, 响应信号与 Cd^{2+} 浓度对数展现出良好线性关系, 检测限达 4.995×10^{-14} mol/L。该传感器成功应用于自来水样品中 Cd^{2+} 的检测, 展示出其在实际环境监测中的应用潜力。此外, S. Rabai 等^[31] 构建了一种无标记电化学适配体传感器, 并通过 EIS 测量实现了 Cd^{2+} 的定量检测。以金电极为基底电极, 通过电化学还原重氮盐修饰电极表面, 引入

羧基, 并通过 EDC/NHS 活化后共价键合氨基修饰的 Cd^{2+} 适配体。适配体与 Cd^{2+} 结合会引发构象改变, 从而抑制电子传递, 并显著增加电荷转移电阻。在 1.0×10^{-10} ~ 1.0×10^{-3} mol/L 范围内, 该传感器线性响应, 检测限为 2.75×10^{-10} mol/L, 展现出良好的灵敏度和选择性, 可用于真实水样中痕量 Cd^{2+} 的检测。

3 标记型电化学适配体传感器

标记型电化学适配体传感器是通过在适配体或靶分子上引入外源性标记物, 以实现电化学信号放大的检测策略。其检测原理主要基于适配体与目标重金属离子结合前后, 标记物的空间构型或电子传递特性发生变化, 从而引起可测量的电化学信号响应。随着分子标记技术的持续改进与日趋成熟, 标记型适配体电化学传感器的应用范围不断扩大^[32]。通过在适配体或靶分子上引入电活性分子、纳米材料等标记物, 显著提升了传感器的检测灵敏度与特异性, 使其在痕量重金属离子检测中展现出巨大的应用潜力。

3.1 氧化还原电活性分子标记型

氧化还原电活性分子标记型电化学适配体传感器是将具有电化学活性的分子 (如亚甲基蓝、二茂铁、硫堇等) 共价修饰在适配体或靶分子末端, 利用适配体与靶标离子结合时, 标记物与电极表面的距离或空

间取向变化引发氧化还原电流的显著改变,从而实现高灵敏度检测。该技术结合了适配体的高特异性与电活性分子的信号放大能力,是重金属离子检测中应用最广泛的标记策略之一。

在 Hg^{2+} 检测中,适配体常通过 Hg^{2+} 与 T 碱基间形成的稳定 T-Hg²⁺-T 结构,实现对 Hg^{2+} 的特异性识别与检测^[33]。Niu X. H. 等^[34]使用 T-Hg²⁺-T 错配机制,设计了由两条适配体序列组成的汞离子识别传感器。其中,一条 (P1) 5' 端修饰六硫基并固定在印刷金电极 (screen-printed gold electrode, SPGE) 表面,另一条 (P2) 3' 端标记铁氧还原物 (ferrocene, Fc) 作为电化学信号分子。 Hg^{2+} 存在时,通过特异性形成 T-Hg²⁺-T 配对,促使 P1 与 P2 杂交,将 P2 固定在电极表面,产生明显的 Fc 电化学信号;无 Hg^{2+} 时,因 T-T 错配, P2 无法与 P1 结合,信号消失。经过优化后,该适配体电化学传感器对 Hg^{2+} 检测的灵敏度可达 $6.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$,其检测原理如图 3a 所示。此外, Wu D. H. 等^[35]将信号分子 Fc 修饰在 DNA 短链末端,并与固定于电极表面的适配体序列部分碱基互补。在 Hg^{2+} 缺失时,双链结构形成, Fc 靠近电极,产生

较强电化学响应;而在 Hg^{2+} 存在的情况下, Hg^{2+} 与适配体特异性结合导致双链解离, Fc 远离电极表面,信号显著降低,从而实现对 Hg^{2+} 的有效识别。该电化学适配体传感器具有较高的检测灵敏度,检测限可达 $6.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$,其检测原理如图 3b 所示。随后,本课题组将 AuNPs 修饰在电极表面, Fc 标记物修饰在适配体末端。在最优的检测条件下,检测限达到 $5.0 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$ ^[36]。

Pb^{2+} 的适配体则主要通过诱导或稳定 G- 四链体、发夹结构实现特异性结合。与其他金属离子 (如 K^+ 、 Na^+) 不同, Pb^{2+} 对核酸结构的稳定能力更强,更倾向于稳定反平行或混合型 G- 四链体,且适配体对其具有高度选择性。这种特异性结合机制为 Pb^{2+} 的高灵敏检测提供了分子基础。例如: Yuan M. 等^[37]报道了一种同时检测 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的高特异性电化学适配体传感器。该传感器在适配体链末端标记了亚甲基蓝 (MB) 和 Fc 作为氧化还原信号分子,检测原理如图 3c 所示。当 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 存在时,重金属离子与其对应适配体特异性结合,破坏了适配体与互补链的双链结构,适配体从电极上脱离,导致 MB 和 Fc 远离

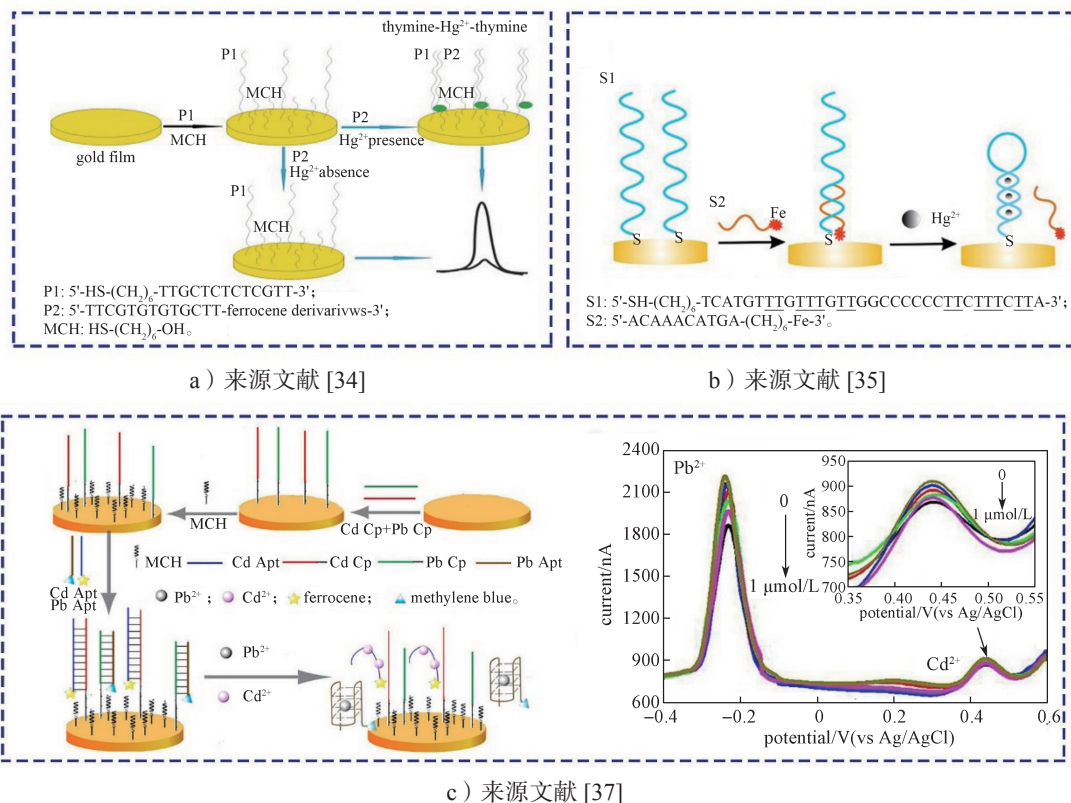


图 3 不同氧化还原电活性分子标记型电化学适配体传感器的重金属离子检测原理图

Fig. 3 Schematic diagram of different redox-active molecules labelled electrochemical aptasensors for the detection of heavy metal ions

电极表面,从而使氧化还原电流显著下降。检测的动态浓度范围为 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ mol/L, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的检测限分别为 1.644×10^{-11} mol/L 和 8.931×10^{-11} mol/L。该传感器在水果和蔬菜实际样品中的加标回收率为 90.06%~97.24%,展现出良好的实用性和应用前景。随着更多重金属离子适配体的获得,为了找到最容易结合的位置及进一步提高灵敏度,所用的适配体长度也在不断缩短。

3.2 纳米材料标记型

纳米材料标记型电化学适配体传感器是一种通过引入纳米材料作为信号标记或信号放大元件,以显著提升重金属离子检测性能的传感技术。其核心原理是将适配体与具有特殊电化学、光学或催化性质的纳米材料结合,利用纳米材料的高比表面积、优异导电性和催化活性,将适配体与目标离子的特异性结合后转化为可定量检测的电信号(如电流、阻抗或电位变化)。该技术突破了传统标记型传感器的灵敏度限制,通过优化传感器界面设计,可实现样品中重金属离子的高效快速检测,成为重金属离子痕量检测的重要研究方向^[38-40]。例如: AuNPs 修饰电极可增加适配体负载量^[30, 35],其催化活性可加速 H_2O_2 还原反应,放大电流信号;氧化石墨烯具有高导电性和比表面积,可增强电极界面电子转移,同时通过 π - π 堆积作用固定适配体。

3.2.1 纳米粒子标记型

按构成成分,纳米粒子可分为金属纳米粒子、半导体纳米粒子、氧化物纳米粒子、聚合物纳米粒子等^[41, 42]。金属纳米材料因其优异的光电性能等特点,常被用于电极表面功能化修饰^[43]。例如, Li Y. F. 等^[44]在屏蔽印刷碳电极表面电沉积纳米金多孔材料(NPG)。与传统 AuNPs 修饰电极及未修饰电极对比,该 NPG 修饰电极对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 均显示出更高的峰电流与更低的检测限,实现了对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 检测限的显著降低。此外,利用金属纳米材料的表面官能团与小分子或生物分子结合特性,构建高选择性的重金属离子传感器^[13]。该传感器表现出良好的分析性能。其中, AuNPs、AgNPs 因其优异的生物相容性和催化活性而备受关注^[45-48]。例如:针对高灵敏检测 Hg^{2+} , Mei C. Y. 等^[49]开发了一种基于表面启动酶促聚合信号放大的电化学传感器。通过 Au-S 键将巯基修饰的捕获 DNA 固定于金电极表面,并用巯基己醇(MCH)封闭非特异性位点。 Hg^{2+} 存在时,

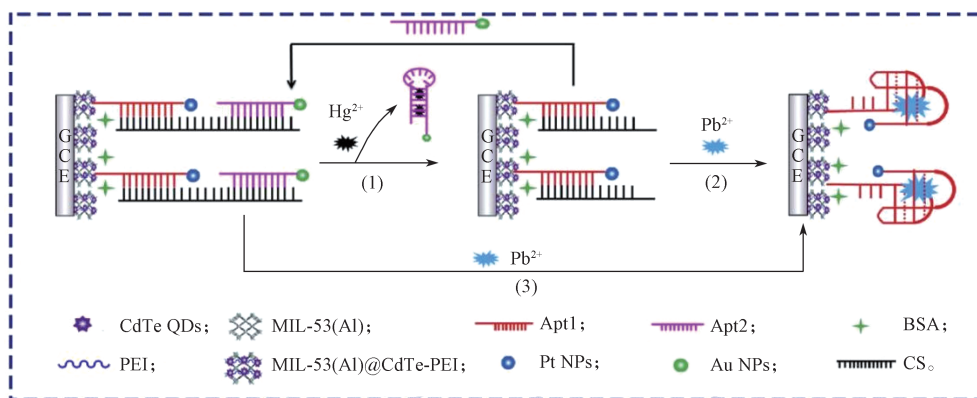
诱导胸腺嘧啶- Hg^{2+} -胸腺嘧啶(T- Hg^{2+} -T)配对,促使错配互补 DNA 与捕获探针杂交。随后,经端粒转移酶催化,生成富含生物素的长链单链 DNA,并结合链霉亲和素功能化银纳米颗粒,通过银的剥离电流信号实现检测。该传感器在 $5.0 \times 10^{-11} \sim 1.0 \times 10^{-7}$ mol/L 范围内具有良好的线性关系,检出限为 2.4×10^{-11} mol/L。

此外,大量环境友好型低毒性材料被成功应用于电极修饰,以实现重金属离子检测。BiNPs^[50]、量子点(QDs)^[51]、ZnO NPs^[52]、 TiO_2 NPs^[53]等新型功能材料为重金属检测技术的发展提供了新的研究方向。QDs 通常具有复合或多层核壳结构,并展现出一系列独特的光电特性,如狭窄的粒径分布、高量子产率、尺寸依赖的荧光发射特性及电化学活性,这些特性结合能实现多种检测模式,如荧光与电化学的联合检测^[54]。例如, Hu T. Y. 等^[55]开发了一种基于 AuNPs 和碲化镉量子点(CdTe QDs)双标记适配体的传感器,实现了对 Hg^{2+} 的高效检测。该传感器的检测范围为 $5.0 \times 10^{-11} \sim 1.0 \times 10^{-9}$ mol/L,最低检出限为 2.5×10^{-12} mol/L。Feng D. F. 等^[56]开发了一种新型电化学发光传感器,实现了对 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 的双重检测。该传感器利用 MIL-53(Al)@CdTe QDs 复合物,以 AuNPs、PtNPs 为标记物。与 Pb^{2+} 结合的适配体(末端标记 PtNPs)修饰在电极上,标记 AuNPs 的 Hg^{2+} 适配体则通过设计互补序列杂交至电极表面。无目标离子时,体系具有强电化学发光信号;当体系中含有 Hg^{2+} 时, Hg^{2+} 适配体与之形成 T- Hg^{2+} -T 结构,导致 AuNPs 标记的适配体脱离电极表面,电化学发光信号下降;当体系中含有 Pb^{2+} 时, Pb^{2+} 适配体与之形成 G-四联体结构,导致 PtNPs 与 CdTe QDs 发生电化学发光能量转移,进而引起电化学发光信号减弱。在最佳的实验条件下,该传感器对可 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 的检出限分别达到 4.1×10^{-12} 、 3.7×10^{-11} mol/L,其检测原理^[56]如图 4 所示。

3.2.2 纳米复合材料标记型

纳米复合材料是由两种及以上纳米材料组成的复合体系,具有协同效应,能够进一步提升传感器的性能。常见的纳米复合材料包括金属-碳基复合材料、核壳型复合材料、金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)基复合材料、二维材料复合物等^[57, 58]。

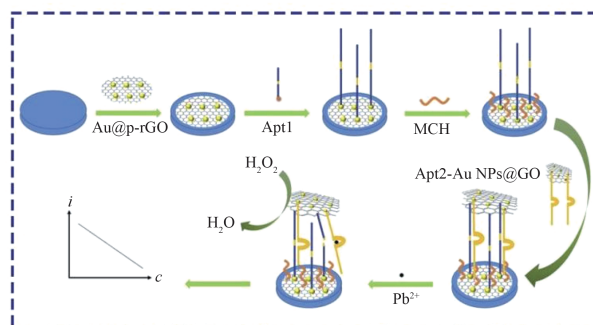
石墨烯是碳基材料的典型,作为一种二维碳纳米材料,因其超高比表面积及优异的导电性、机械强

图 4 纳米粒子标记型电化学适配体传感器检测 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 原理图Fig. 4 Schematic diagram of nanoparticle labelled electrochemical aptasensor for the detection of Hg^{2+} and Pb^{2+}

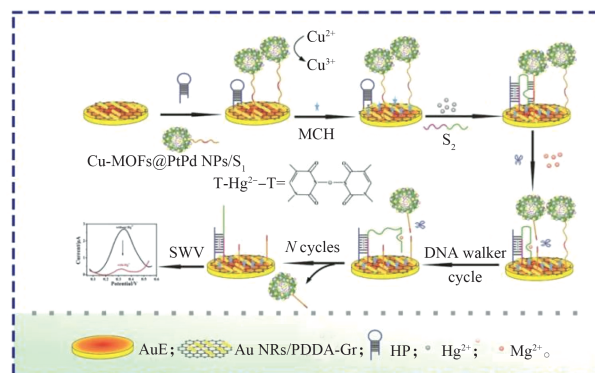
度、化学稳定性,在电化学适配体传感器领域展现出巨大潜力^[59]。基于石墨烯的标记型传感器通过将适配体与石墨烯及其复合材料结合,利用其独特的物理化学性质实现信号放大和界面优化,显著提升了重金属离子检测的灵敏度、选择性和抗干扰能力^[60]。例如:Wang Y. G. 等^[61]以金修饰的氧化石墨烯(Au NPs@GO)为信号探针,研制了一种新型的电化学传感器,以用于 Pb^{2+} 的超灵敏检测(见图 5a)。在电极表面修饰金,得到多孔还原性氧化石墨烯(Au@p-rGO)材料,并将其作为固定 Apt1 的载体。Au@p-rGO 具有很强的负载能力,因此在其上修饰了大量的金纳米粒子(Au NPs),能显著提升导电性能。随后,根据碱基对互补原理,在电极上修饰与催化链连接的 Apt2-Au NPs@GO 信号探针。当 Pb^{2+} 存在时,其与 Apt2 特异性结合,导致底物链 Apt1 断裂,依赖 Pb^{2+} 的 DNAzyme 发挥作用,催化 H_2O_2 产生电化学信号。在最佳条件下,该传感器的检出限达到 1.67×10^{-12} mol/L,在 $5.0 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ mol/L 的浓度范围内呈线性相关。

此外,由金属离子/簇与有机配体通过配位键自组装形成的多孔晶体 MOFs 材料,其高比表面积、可调孔径、丰富的表面化学位点及刺激响应性等优点,使其在适配体电化学传感器中展现出独特优势,尤其在重金属离子检测中实现高灵敏、高选择性分析^[62-65]。例如:Liu H. 等^[65]以 Cu-MOFs@PtPd NPs 复合材料为信号探针,构建了用于 Hg^{2+} 超灵敏检测的电化学适配体传感器(检测原理见图 5b),还构建了 Mg^{2+} 依赖的 DNAzyme 平台。当 Hg^{2+} 存在时,可启动 DNA Walker 的信号放大功能。该传感器所用的信号探针集合了双金属良好的导电性,以及 DNA

Walker 双放大信号策略,极大提高了检测灵敏度,其检出限为 5.2×10^{-13} mol/L。



a) 来源文献 [61]



b) 来源文献 [65]

图 5 纳米复合材料标记型电化学适配体传感器检测 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 原理图Fig. 5 Schematic diagram of nanocomposite labeled electrochemical aptasensor for the detection of Pb^{2+} and Hg^{2+}

近年来,电化学适配体传感器在重金属离子检测中的研究进展如表 1 所示。

表 1 电化学适配体传感器在重金属离子检测中的研究进展表

Table 1 Research progress table of electrochemical aptasensors in the detection of heavy metal ions

检测对象	适配体序列 (5'-3')	信号检测技术	线性范围 /(mol·L ⁻¹)	检测限 /(mol·L ⁻¹)	参考文献
Pb ²⁺	GGGTGGGTGGGTGGGT	DPV	$1.6 \times 10^{-13} \sim 1.6 \times 10^{-10}$	3.2×10^{-14}	[24]
Pb ²⁺	GGGTGGGTGGGTGGGT	SWV	$5.0 \times 10^{-7} \sim 3.0 \times 10^{-4}$	3.0×10^{-7}	[25]
Pb ³⁺	GGGTGGGTGGGTGGGT	SWV	$5.0 \times 10^{-14} \sim 1.0 \times 10^{-8}$	1.0×10^{-14}	[26]
Pb ³⁺	GGGTGGGTGGGTGGGT	DPV	$5.0 \times 10^{-13} \sim 1.0 \times 10^{-7}$	1.0×10^{-13}	[27]
As ³⁺	GGTAATACGACTCACTATAGGGAGATACCAGCTTATT CAATTTTAC AGAACAACCAACGTCGCTC CGGGTACTTCTTCATCGAGATAGTAAGTGCAATCT	DPV	$2.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-7}$	1.5×10^{-10}	[28]
As ³⁺	ACGCACTGTGAAGAGAACCTGGG	DPV and EIS		DPV: 1.2×10^{-9} EIS: 7.6×10^{-10}	[29]
Cd ²⁺	ACCGACCGTGCTGGACTCTGGACTGTTGTGGTATTA TTTTTGGTTGTGCAGTATGAGCGAGCGTTGCG	DPV	$1.0 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-7}$	4.995×10^{-14}	[30]
Cd ²⁺	ACCGACCGTGCTGGACTCTGG ACTGTTG TGGTATTATTTTGG GTTGTGCAGTATGAGCGAGCGTTGCG	EIS	$1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-3}$	2.75×10^{-10}	[31]
Hg ²⁺	P1: TTGCTCTCTCGTT P2: TTCGTGTGTGCTT	CV	$1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-5}$	6.0×10^{-10}	[34]
Hg ²⁺	TCATGTTTGTGTTGTGGCCCCCTTCTTTCTTA	DPV	$1.0 \times 10^{-10} \sim 5.0 \times 10^{-6}$	6.0×10^{-11}	[35]
Hg ²⁺	TCATGTTTGTGTTGTGGCCCCCTTCTTTCTTA	DPV	$1.0 \times 10^{-11} \sim 5.0 \times 10^{-7}$	5.0×10^{-12}	[36]
Pb ²⁺ 、Cd ²⁺	Cd ²⁺ : CTCAGGACGACGGGTTCA CAGTCCGTTGTC Pb ²⁺ : GGTGGTGTGGTTGG	SWV	$1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-6}$	Cd ²⁺ : 8.931×10^{-11} Pb ²⁺ : 1.644×10^{-11}	[37]
Hg ²⁺	DNA 1: ACTGTCATGATCGT DNA 2: ACGTTCTTGTCTGT	LSV	$5.0 \times 10^{-11} \sim 1.0 \times 10^{-7}$	2.4×10^{-11}	[49]
Hg ²⁺ 、Pb ²⁺	Hg ²⁺ : TTTTTTAAAA ATTTTTT Pb ²⁺ : AAA AAAAAGGGG	ECL	Hg ²⁺ : $1.0 \times 10^{-11} \sim 1.0 \times 10^{-7}$ Pb ²⁺ : $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-6}$	Hg ²⁺ : 4.1×10^{-12} Pb ²⁺ : 3.7×10^{-11}	[56]
Pb ²⁺	Apt1: TTTTTTCGATAACTCACT ATrAGGAAGAGATG Apt2: TTTTTTCATCTCTTCTC CGAGCCGGTCGAAATAGTGAGT	DPV	$5.0 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-6}$	1.67×10^{-12}	[61]
Hg ²⁺	CTCTTCAGCGATCCGGAACGGCACCCATGTTAGTGA AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA GACTTTTCGTGCGG	SWV	$1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-7}$	5.2×10^{-13}	[65]

4 结论与展望

重金属离子广泛存在于环境中,一旦被生物体摄入并在体内积累,可能会导致健康问题。因此,开发快速、实时且准确的检测方法显得尤为重要。生物样品通常结构复杂,样本量少、目标离子含量低且干扰因素众多,因此,提升检测的灵敏度和选择性,以及同时检测多种重金属离子至关重要。电化学适配体传感器在检测重金属离子方面表现出色,具有高灵

敏度、良好的选择性、操作简便和成本低廉等优点,展现出广阔的应用前景。本研究综述了非标记型和标记型电化学适配体传感器的研究进展和应用特性。

非标记型电化学适配体传感器因步骤简单和低成本而受到关注。这类传感器通过适配体与目标重金属离子结合引起的电化学信号变化,实现对重金属离子的直接检测。但其对复杂样品检测的灵敏度和抗干扰能力有限。标记型电化学适配体传感器通过引入标记物如氧化还原分子或纳米材料,提高了检测性能。

氧化还原电活性分子标记型传感器利用标记分子的氧化还原特性精准检测目标物, 纳米材料标记型传感器则利用纳米材料的特性(如高比表面积、良好的导电性和催化活性)增强灵敏度和稳定性。特别是金属纳米粒子标记型和石墨烯类纳米材料标记型传感器, 在信号放大和目标分子识别方面具有独特优势, 成为研究热点。

尽管电化学适配体传感器在重金属离子检测中取得了显著进展, 但仍存在一些挑战, 如适配体筛选过程、传感器的稳定性和重复性都需要进一步优化, 以及解决实际样品检测中基质干扰问题。未来, 电化学适配体传感器的发展应进一步围绕材料创新、信号放大机制优化、便携化平台构建及实际应用拓展等关键方向深入推进, 有望实现从实验室研究向实用化、智能化检测平台的跨越, 为重金属污染防控和公共健康保障提供有力技术支撑。新型功能材料如二维材料、金属有机框架和纳米酶等, 能够提高传感器的导电性和催化效率, 进而提升检测灵敏度与稳定性。多种信号放大策略协同作用, 如 DNAzyme 催化、核酸纳米构建、酶联反应及纳米材料催化放大等, 有望突破复杂样品中痕量检测的难题。同时, 随着柔性电子、微流控和无线技术的发展, 传感器将加速向微型化、集成化和智能化转型, 满足现场监测和个人健康监测的需求。此外, 应加强传感器在实际样品中的验证和标准化评估, 推动其在食品安全、环境监测和公共卫生等领域的广泛应用。

参考文献:

- [1] HAMA AZIZ K H, MUSTAFA F S, OMER K M, et al. Heavy Metal Pollution in the Aquatic Environment: Efficient and Low-Cost Removal Approaches to Eliminate Their Toxicity: A Review[J]. RSC Advances, 2023, 13(26): 17595-17610.
- [2] SARAVANAN P, SARAVANAN V, RAJESHKANNAN R, et al. Comprehensive Review on Toxic Heavy Metals in the Aquatic System: Sources, Identification, Treatment Strategies, and Health Risk Assessment[J]. Environmental Research, 2024, 258: 119440.
- [3] GUO W F, ZHANG C X, MA T T, et al. Advances in Aptamer Screening and Aptasensors' Detection of Heavy Metal Ions[J]. Journal of Nanobiotechnology, 2021, 19(1): 166.
- [4] KHOSHBIN Z, HOUSAINDOKHT M R, VERDIAN A, et al. Simultaneous Detection and Determination of Mercury (II) and Lead (II) Ions Through the Achievement of Novel Functional Nucleic Acid-Based Biosensors[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2018, 116: 130-147.
- [5] WU S H, ZHANG B, WANG F F, et al. Heating Enhanced Sensitive and Selective Electrochemical Detection of Hg^{2+} Based on T-Hg²⁺-T Structure and Exonuclease III-Assisted Target Recycling Amplification Strategy at Heated Gold Disk Electrode[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2018, 104: 145-151.
- [6] WU Y G, ZHAN S S, WANG L M, et al. Selection of a DNA Aptamer for Cadmium Detection Based on Cationic Polymer Mediated Aggregation of Gold Nanoparticles[J]. The Analyst, 2014, 139(6): 1550-1561.
- [7] MEHARG A A, NORTON G, DEACON C, et al. Variation in Rice Cadmium Related to Human Exposure[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(11): 5613-5618.
- [8] KHAIRY M, EL-SAFY S A, SHENASHEN M A. Environmental Remediation and Monitoring of Cadmium[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014, 62: 56-68.
- [9] LI Z B, MIAO X M, XING K, et al. Ultrasensitive Electrochemical Sensor for Hg^{2+} by Using Hybridization Chain Reaction Coupled with Ag@Au Core-Shell Nanoparticles[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 80: 339-343.
- [10] SINGH A, SHAH S S, SHARMA C, et al. An Approach Towards Different Techniques for Detection of Heavy Metal Ions: Electrochemical and Sorption Methods[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12: 113032.
- [11] LIU Y, LI T T, LING C X, et al. Electrochemical Sensor for Cd^{2+} and Pb^{2+} Detection Based on Nano-Porous Pseudo Carbon Paste Electrode[J]. Chinese Chemical Letters, 2019, 30(12): 2211-2215.
- [12] SAIDUR M R, ABDUL AZIZ A R, BASIRUN W J. Recent Advances in DNA-Based Electrochemical Biosensors for Heavy Metal Ion Detection: A Review[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 90: 125-139.
- [13] FARZIN L, SHAMSIPUR M, SHEIBANI S. A Review: Aptamer-Based Analytical Strategies Using the Nanomaterials for Environmental and Human Monitoring of Toxic Heavy Metals[J]. Talanta, 2017(174): 619-627.
- [14] SHIJ J, ZHU J C, ZHAO M, et al. A Novel Electrochemical Sensor for Simultaneous Determination of Dopamine and Uric Acid Based on a Graphene Oxide-Gold Nanoparticle Nanocomposite[J]. Talanta, 2018, 183: 237-244.
- [15] CUI L, WU J, JU H X. Electrochemical Sensing of Heavy Metal Ions with Inorganic, Organic and Bio-Materials[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015,

- 63: 276–286.
- [16] GONG Z L, ZHONG Y W. Urea-Bridged Diferrocene: Structural, Electrochemical, and Spectroelectrochemical Studies[J]. *Science China Chemistry*, 2015, 58(9): 1444–1450.
- [17] QI Y, XIU F R, YU G, et al. Simple and Rapid Chemiluminescence Aptasensor for Hg^{2+} in Contaminated Samples: A New Signal Amplification Mechanism[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2017, 87: 439–446.
- [18] BROWN A, BRILL J, AMINI R, et al. Development of Better Aptamers: Structured Library Approaches for SELEX[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(16): e202318665.
- [19] ULLAH S, ZAHRA Q U A, MANSOORIANFAR M, et al. Heavy Metal Ions Detection Using Nanomaterials-Based Aptasensors[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2024, 54(6): 1399–1415.
- [20] LIU Y, DENG Y, LI S, et al. Monitoring and Detection of Antibiotic Residues in Animal Derived Foods: Solutions Using Aptamers[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2022, 125: 200–235.
- [21] SHI J J, ZHU J C, ZHAO M, et al. Aptasensors for Environmental Monitoring of Contaminants in Water and Food[J]. *Talanta*, 2018(183): 237–244.
- [22] YANG G, LIU Y, DENG Y, et al. Multifunctional Liquid Metal-Based Nanoparticles with Glycolysis and Photothermal Therapy for Enhanced Tumor Treatment[J]. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2021, 17(11): 2240–2246.
- [23] HUANG H P, ZHU J J. Synthesis of Silver Nanoparticles by Reduction of Silver Nitrate with Sodium Borohydride[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39: 963–971.
- [24] GAO F, GAO C, HE S Y, et al. Label-Free Electrochemical Lead (II) Aptasensor Using Thionine as the Signaling Molecule and Graphene as Signal-Enhancing Platform[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 81: 15–22.
- [25] ZHANG Z X, KARIMI-MALEH H. Label-Free Electrochemical Aptasensor Based on Gold Nanoparticles/Titanium Carbide MXene for Lead Detection with Its Reduction Peak as Index Signal[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6(2): 68.
- [26] ZHANG Z, KARIMI-MALEH H. In Situ Synthesis of Label-Free Electrochemical Aptasensor-Based Sandwich-Like AuNPs/PPy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ for Ultrasensitive Detection of Lead Ions as Hazardous Pollutants in Environmental Fluids[J]. *Chemosphere*, 2023, 324: 138302.
- [27] LI R Y, WEI M Y, ZHOU X Y, et al. Self-Powered Sensing Platform for Monitoring Uric Acid in Sweat Using Cobalt Nanocrystal-Graphene Quantum Dot- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ Monolithic Film Electrode with Excellent Supercapacitor and Sensing Behavior[J]. *Mikrochimica Acta*, 2024, 191(9): 530.
- [28] CUI L, WU J, JU H X. Label-Free Signal-on Aptasensor for Sensitive Electrochemical Detection of Arsenite[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 79: 861–865.
- [29] YALAGANDULA B P, MOHANTY S, GOSWAMI P P, et al. Optimizations Towards a nearly Invariable WO_3 -Functionalized Electrochemical Aptasensor for Ultra-Trace Identification of Arsenic in Lake Water[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024, 398: 134730.
- [30] LIU Y, LAI Y, YANG G, et al. Cd-Aptamer Electrochemical Biosensor Based on AuNPs/CS Modified Glass Carbon Electrode[J]. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2017, 13: 1253–1259.
- [31] RABAI S, BENOUNIS M, CATANANTE G, et al. Development of a Label-Free Electrochemical Aptasensor Based on Diazonium Electrodeposition: Application to Cadmium Detection in Water[J]. *Analytical Biochemistry*, 2021, 612: 113956.
- [32] REAÑO R L, ESCOBAR E C. A Review of Antibody, Aptamer, and Nanomaterials Synergistic Systems for an Amplified Electrochemical Signal[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2024, 12: 1361469.
- [33] TORTOLINI C, BOLLELLA P, ANTONELLI M L, et al. DNA-Based Biosensors for Hg^{2+} Determination by Polythymine-Methylene Blue Modified Electrodes[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 67: 524–531.
- [34] NIU X H, DING Y L, CHEN C, et al. A Novel Electrochemical Biosensor for Hg^{2+} Determination Based on Hg^{2+} -Induced DNA Hybridization[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 158(1): 383–387.
- [35] WU D H, ZHANG Q, CHU X, et al. Ultrasensitive Electrochemical Sensor for Mercury (II) Based on Target-Induced Structure-Switching DNA[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 25(5): 1025–1031.
- [36] LIU Y, DENG Y, LI T T, et al. Aptamer-Based Electrochemical Biosensor for Mercury Ions Detection Using AuNPs-Modified Glass Carbon Electrode[J]. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2018, 14(12): 2156–2161.
- [37] YUAN M, QIAN S Q, CAO H, et al. An Ultra-Sensitive Electrochemical Aptasensor for Simultaneous Quantitative Detection of Pb^{2+} and Cd^{2+} in Fruit and Vegetable[J]. *Food Chemistry*, 2022, 382: 132173.
- [38] RAMESH M, JANANI R, DEEPA C, et al. Nanotechnology-Enabled Biosensors: A Review of

- Fundamentals, Design Principles, Materials, and Applications[J]. *Biosensors*, 2022, 13(1): 40.
- [39] AJAB H, KHAN M H, NAVEED P, et al. Synthesis and Characterization of Biocompatible Silver Nanoparticles Using Plant Extract and Their Antimicrobial Activity[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 307(1): 141745.
- [40] ZHU Z Q, SU Y Y, LI J, et al. Highly Sensitive Electrochemical Sensor for Mercury(II) Ions by Using a Mercury-Specific Oligonucleotide Probe and Gold Nanoparticle-Based Amplification[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(18): 7660–7666.
- [41] FANG Y S, WANG H Y, WANG L S, et al. Electrochemical Immunoassay for Procalcitonin Antigen Detection Based on Signal Amplification Strategy of Multiple Nanocomposites[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 51: 310–316.
- [42] LIU Y, DENG Y, DONG H M, et al. Progress on Sensors Based on Nanomaterials for Rapid Detection of Heavy Metal Ions[J]. *Science China Chemistry*, 2017, 60(3): 329–337.
- [43] KADER M A, SUHAITY AZMI N, KAFI A K M. Recent Advances in Gold Nanoparticles Modified Electrodes in Electrochemical Nonenzymatic Sensing of Chemical and Biological Compounds[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 153: 110767.
- [44] LI Y F, CHEN X, YUAN Z Y, et al. Nanoporous Gold-Modified Screen-Printed Electrodes for the Simultaneous Determination of Pb^{2+} and Cu^{2+} in Water[J]. *Sensors*, 2024, 24(17): 5745.
- [45] LIU G Z, ZHANG Y, QI M, et al. Covalent Anchoring of Multifunctionized Gold Nanoparticles on Electrodes Towards an Electrochemical Sensor for the Detection of Cadmium Ions[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(13): 5619–5626.
- [46] DAI X, COMPTON R. Gold Nanoparticle Modified Electrodes Show a Reduced Interference by $Cu(II)$ in the Detection of $As(III)$ Using Anodic Stripping Voltammetry[J]. *Electroanalysis*, 2010, 17: 1325–1330.
- [47] OUYANG R Z, BRAGG S A, CHAMBERS J Q, et al. Flower-Like Self-Assembly of Gold Nanoparticles for Highly Sensitive Electrochemical Detection of Chromium(VI)[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 722: 1–7.
- [48] DOLOI K, BADHAI N, MOHANTA D. Nanoscale Ag_2O Decorated UiO-66 Metal Organic Framework for Simultaneous Electrochemical Sensing of Heavy Metals, Cd^{2+} and Hg^{2+} [J]. *Materials Research Bulletin*, 2024, 170: 112558.
- [49] MEI C Y, LIN D J, FAN C C, et al. Highly Sensitive and Selective Electrochemical Detection of Hg^{2+} Through Surface-Initiated Enzymatic Polymerization[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 80: 105–110.
- [50] HUANG H K, WANG J H, ZHENG Y Q, 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.
- [51] AZZOUZ A, HEJJI L, KUMAR V, et al. Nanomaterials-Based Aptasensors: An Efficient Detection Tool for Heavy-Metal and Metalloid Ions in Environmental and Biological Samples[J]. *Environmental Research*, 2023, 238: 117170.
- [52] DHAFFOULI A, HOLZINGER M, CARINELLI S, et al. ZnO Doped Silica Nanoparticles ($ZnO@SiO_2$) for Enhanced Electrochemical Detection of Cd^{2+} Ions in Real Samples[J]. *Sensors*, 2024, 24(13): 4179.
- [53] LIU Z Q, XU Y R, KAN X, et al. An Electrochemical Sensor for Detection of Lead (II) Ions Using Biochar of Spent Coffee Grounds Modified by TiO_2 Nanoparticles[J]. *Molecules*, 2024, 29(23): 5704.
- [54] BHANJANA G, DILBAGHI N, KUMAR R, et al. SnO_2 Quantum Dots as Novel Platform for Electrochemical Sensing of Cadmium[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 169: 97–102.
- [55] HU T Y, YAN X, NA W D, et al. Aptamer-Based Aggregation Assay for Mercury(II) Using Gold Nanoparticles and Fluorescent $CdTe$ Quantum Dots[J]. *Microchimica Acta*, 2016, 183(7): 2131–2137.
- [56] FENG D F, LI P H, TAN X C, et al. Electrochemiluminescence Aptasensor for Multiple Determination of Hg^{2+} and Pb^{2+} Ions by Using the MIL-53(Al)@ $CdTe$ -PEI Modified Electrode[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1100: 232–239.
- [57] ZHOU J, ZHANG C X, HU C C, et al. Electrochemical Aptasensor Based on Black Phosphorus-Porous Graphene Nanocomposites for High-Performance Detection of Hg^{2+} [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(11): 109561.
- [58] SU X Y, TIAN X Y, SUN Z B, et al. Signal-on Electrochemical Aptasensor Based on rGO-AuNPs and Exonuclease-III with Assistance of External Probe for Hg^{2+} Determination in Shellfish[J]. *Microchemical Journal*, 2023, 190: 108576.
- [59] YU S H, LEE C S, KIM T H. Electrochemical Detection of Ultratrace Lead Ion Through Attaching and Detaching DNA Aptamer from Electrochemically Reduced Graphene Oxide Electrode[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(6): 817.

- [60] SHAO Y, DONG Y, FAN L, et al. A Highly Sensitive Aptasensor Based on 3D rGO/Aunps for Hg^{2+} Determination Using Signal-on Electrochemical Method[J]. *Microchemical Journal*, 2022, 177: 107290.
- [61] WANG Y G, ZHAO G H, ZHANG Q, et al. Electrochemical Aptasensor Based on Gold Modified Graphene Nanocomposite with Different Morphologies for Ultrasensitive Detection of Pb^{2+} [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 288: 325–331.
- [62] DONG J, ZHANG D, LI C, et al. A Sensitive Electrochemical Sensor Based on PtNPs@Cu-MOF Signal Probe and DNA Walker Signal Amplification for Pb^{2+} Detection[J]. *Bioelectrochemistry*, 2022, 146: 108134.
- [63] LI Y X, LI P, CHEN Y Q, et al. Interfacial Deposition of Ag Nanozyme on Metal-Polyphenol Nanosphere for SERS Detection of Cellular Glutathione[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2023, 228: 115200.
- [64] HE J T, ZHANG B Z, TIAN P P, et al. An Electrochemical Aptasensor Based on Catalytic Hairpin Self-Assembly and Co-Amplification of AuPd/Fe-MOF and Au/Cu₂O for Ultrasensitive Detection of Cd^{2+} [J]. *Chemical Papers*, 2023, 77(12): 7577–7587.
- [65] LIU H, WANG J S, JIN H L, et al. Electrochemical Biosensor for Sensitive Detection of Hg^{2+} Based on Clustered Peonylike Copper-Based Metal-Organic Frameworks and DNAzyme-Driven DNA Walker Dual Amplification Signal Strategy[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 329: 129215.

(责任编辑: 邓 彬)

Progress on Electrochemical Aptasensors in Detection of Heavy Metal Ions

LIU Yuan^{1,2}, HE Lanlan^{1,2}, ZHANG Xinyi^{1,2}, ZHAO Xinping^{1,2}

(1. Institute of Cytology and Genetics, School of Basic Medical Sciences, University of South China, Hengyang Hunan 421001, China; 2. Institute for Future Sciences, University of South China, Changsha 410000, China)

Abstract: Heavy metal ions, especially Cd^{2+} , As^{3+} , Pb^{2+} , and Hg^{2+} , pose a huge threat to the environment and human health. Electrochemical sensors based on aptamers have emerged as a research hotspot in the field of heavy metal ion detection. This type of sensor has been widely applied in multiple fields such as molecular biology analysis, food inspection, and environmental chemical analysis due to the high specificity of its aptamer, the flexibility of electrochemical analysis, the simplicity of operation and the diversity of detection objects. Based on the signal source, the electrochemical aptasensors for heavy metal ions have been classified into unlabelled and labelled types. The unlabeled electrochemical aptasensors directly detect heavy metal ions through the electrochemical signal changes caused by the combination of the aptamer and the target heavy metal ions. However, their sensitivity and anti-interference ability are limited in complex samples. The labeled electrochemical aptasensors can improve the detection performance by incorporating labelled molecules such as redox molecules or nanomaterials, among which, nanoparticle labeled and graphene-labeled sensors have unique advantages in signal amplification and target molecule recognition. Currently, electrochemical aptasensors still face some challenges in the detection of heavy metal ions. For instance, the aptamer screening process, the stability and repeatability of the sensors all need to be further optimized, as well as the issue of matrix interference in actual sample detection. In the future, efforts should be further intensified in key directions such as material innovation, optimization of signal amplification mechanisms, construction of portable platforms, and expansion of practical applications, accelerating the transformation towards miniaturization, integration, and intelligence to meet the demands of on-site monitoring and personal health monitoring.

Keywords: heavy metal ions; aptamer; electrochemical sensor; food safety