

姜黄素纳米传感器在食品快速检测中的应用

贾穆, 高雪*, 张红梅, 刘璐, 励建荣

(渤海大学食品科学与工程学院 辽宁省食品安全重点实验室)

生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心 辽宁锦州 121013)

摘要 食品安全长期以来面临农、兽药残留, 食品添加剂滥用及重金属、致病菌和毒素污染等问题。针对污染物对食品的危害, 建立快速、灵敏的检测方法, 对确保食品安全具有重要意义。姜黄素为一种荧光团, 具有良好的荧光特性, 其作为一种天然色素, 有较宽的吸收峰。独特的酮-烯醇互变异构体结构使姜黄素在酸碱溶液中易发生颜色变化, β -二酮结构和金属离子可整合配位。姜黄素还有导电性能, 可产生电化学信号。纳米传感器具有尺寸小, 比表面积大, 质量轻, 消耗低和光学性质明显等特点。基于姜黄素的纳米传感器在食品检测中具有检测速度快、灵敏度高、成本低和操作简单等优点。结合以上优势, 姜黄素是一种检测食品中有毒、有害物质的理想候选材料。基于姜黄素独特的结构和特性, 本文论述姜黄素的光学和电化学纳米传感器在食品快速检测中的应用, 介绍其优异的检测性能。同时, 指出该传感器检测方法的局限性及未来的发展方向, 为食品分析检测提供参考。

关键词 姜黄素; 纳米传感器; 快速检测; 食品安全

文章编号 1009-7848(2025)02-0463-16 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2025.02.041

在全球范围, 食品安全已成为一个日益严重的公共卫生问题, 它的首要目标是确保食品在消费期间不会对消费者造成任何伤害^[1]。食品安全一直都面临着各种问题, 如农、兽药残留, 食品添加剂不规范使用, 重金属^[2]、致病菌及毒素污染等。这些污染物大部分具有致畸、致癌、致突变以及干扰内分泌等效应^[3], 它们通过食物链富集直接或间接进入人体, 导致人体食物中毒或者引起食源性疾病从而危害健康。检测食品中的有毒、有害物质对确保食品安全至关重要^[4]。为此, 开发灵敏、有选择性和方便的分析工具是必不可少的^[5]。

气相色谱法、高效液相色谱法和酶联免疫法等传统方法已成熟应用于食品分析检测中, 然而这些方法多存在费时、费力、仪器庞大和昂贵等缺点, 很难满足现场快速检测和筛查的需求^[6]。近年来, 随着纳米材料的兴起, 纳米传感器的研究在光学、化学和生物领域成为一个新颖话题^[7]。纳米传感器主要由生物受体、信号处理器和显示单元组成, 这些组成部分共同作用产生检测信号^[8]。相比传统检测装置, 纳米传感器具有尺寸小, 比表面积大, 质量轻, 消耗低和光学性质明显等特点^[9-10]。利

用纳米传感器进行食品安全检测有省时方便, 操作简单, 价格低廉, 灵敏度高, 选择性强以及增强信号读出等优势^[11-13]。

姜黄素是从草本植物姜黄根茎中分离出的多酚类活性物质^[14], 作为食品添加剂被广泛应用于食品工业中^[15]。它还具有抗氧化^[16]、抗炎^[17]、抗菌^[18]等特性。作为一种有机荧光团, 姜黄素在有机溶剂中表现出较强的荧光峰(460~560 nm)且在紫外灯下呈现黄绿色荧光, 可用于构建荧光传感器。姜黄素也是一种天然色素, 无毒、无害, 主要结构是 α 、 β -不饱和二酮。在不同的 pH 值环境中, 姜黄素能够发生酮-烯醇结构互变, 颜色也会随之变化, 如在中性和酸性环境中姜黄素溶液呈黄色, 在碱性环境中姜黄素溶液呈红色, 因此姜黄素可作为一种安全的酸碱指示剂。另外, 姜黄素在波长 280~450 nm 范围有吸收峰, 可用于构建比色传感器。姜黄素还具有导电性能, 可以产生电化学信号, 用于构建电化学传感器。此外, 其 β -二酮结构可以和金属离子整合配位产生新的配合物, 这一特性进一步扩大了姜黄素作为纳米材料的应用范围。然而, 姜黄素存在水溶性差, 化学性质不稳定, 光降解快和生物利用度低等局限性^[19]。为了克服这些问题, 许多研究采用重沉淀法将姜黄素溶在有机溶剂中或者与水混溶的有机溶液中, 比如乙醇、乙

收稿日期: 2024-02-28

第一作者: 贾穆, 女, 硕士生

通信作者: 高雪 E-mail: huaxue_gaoxue@126.com

腈和DMSO等,从而形成有机纳米聚集体,即姜黄素纳米粒子^[20-21],或通过负载将姜黄素包封在载体上构建基于姜黄素的纳米传感器。合成的姜黄素纳米粒子既保留了姜黄素的性质,又进一步提高其在水中的溶解度,通过纳米封装技术包裹和保护姜黄素,为其提供一个不被光降解的环境,从而有利于提高它的稳定性和利用度^[22-23]。

基于此,本文综述姜黄素的光学和电化学纳米传感器在食品检测中的应用,介绍其优异的检测性能,指出其局限性以及未来的发展方向。

1 基于姜黄素的光学纳米传感器在食品检测中的应用

光学纳米传感器是一种利用纳米材料作为信号来源的传感器。它通过测量材料的光学性质,并将其转变为可以读出的光学信号,包括荧光的发生和猝灭,化学发光的产生以及材料吸光度的变化^[24]。光学纳米传感器具有选择性高、检出限低、可靠性强、检测速度快和实时监测目标物的优点^[25]。荧光分析法、比色分析法、荧光-比色分析法是光学传感器中最常用的方法。

1.1 荧光分析法

荧光分析法是一种利用荧光物质或以荧光标记物为信号,通过测定是否存在检测物的情况下,观察整个体系荧光强度的变化,从而可以同时

物质中的多种组分进行定性或定量分析^[26]。这种方法具有高灵敏、易操作、快速检测等优势。荧光分析策略通常包括“打开”“关闭”以及“打开-关闭-打开”。荧光分析方法主要有单荧光法和比率荧光法。

荧光团又被称为信号基团,是指探针分子与检测物发生反应后将产生的荧光信号输出,包括荧光强度强弱的变化,荧光发射波长的移动变化以及物理化学性质变化。姜黄素是一种有机荧光团,不溶于水易溶于乙醇等有机溶剂,在紫外灯照射下呈黄绿色荧光。它具有合成简单、无毒无害、荧光反应强、量子产率高和较长的发射波长(450~560 nm)等优势。姜黄素荧光团可直接作为纳米材料进行传感,也可当作信号分子用来修饰探针,使无光学性质的探针变为发光探针,从而放大检测信号,提高整个体系的检测性能。此外,姜黄素的 β -二酮结构可以与金属离子配位形成新的共轭配合物,会使姜黄素荧光团的荧光强度降低或者增强,从而实现了对金属离子的检测。

1.1.1 单荧光法 单荧光是指荧光分子在激发光的作用下所发射出的可见光,其发射峰只有一个。此方法直接利用姜黄素特有的荧光峰(450~560 nm)并结合荧光增强,荧光猝灭和荧光恢复策略对待测物进行检测,如图1所示。

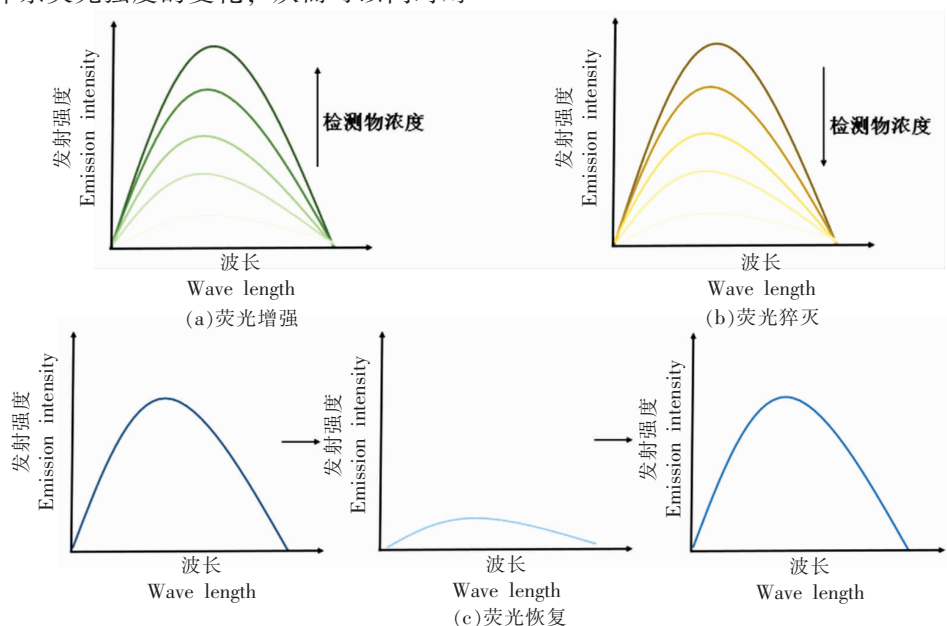


图1 单荧光示意图

Fig.1 Schematic diagram of single fluorescence

抗坏血酸(AA)作为一种抗氧化剂多存在于饮料中,环境因素(如温度、时间、pH值和光照等)会导致AA降解,影响饮料的颜色和品质^[27-28]。Arab等^[29]用 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和姜黄素-丙酮溶液合成了姜黄素-氧化锌纳米粒子[Zn(Cur)ONPs],又在其表面包裹了壳聚糖(Chi),形成姜黄素-氧化锌-壳聚糖纳米荧光探针[Zn(Cur)O-ChiNPs]去检测AA。由于AA分子中含有4个不同酸度的羟基,第3位的酸性羟基与壳聚糖的氨基离子相互作用诱导形成铵离子,铵离子会增加Zn(Cur)O-Chi-AA的溶解度,提高其发射强度,发射强度随着AA浓度的增加而提高且发射波长从567 nm

蓝移到552 nm。Zn(Cur)O-ChiNPs对AA的传感范围是0~10 mmol/L,检出限为36 $\mu\text{mol/L}$ 。Kumar等^[30]通过一锅法合成了一种姜黄素固定化沸石咪唑酸盐框架-8(Cmim@ZIF-8)传感器检测重金属Fe(II)(图2)。Cmim@ZIF-8在423 nm激发波长下表现出610 nm的发射波长,在紫外灯下呈现亮橙色荧光。当Fe(II)存在时,Fe(II)和姜黄素在ZIF-8上形成新的络合物,猝灭了Cmim@ZIF-8的橙色荧光。利用姜黄素和金属离子的螯合特性,实现Cmim@ZIF-8对Fe(II)的特异性检测,检出限为7.64 $\mu\text{mol/L}$ 。

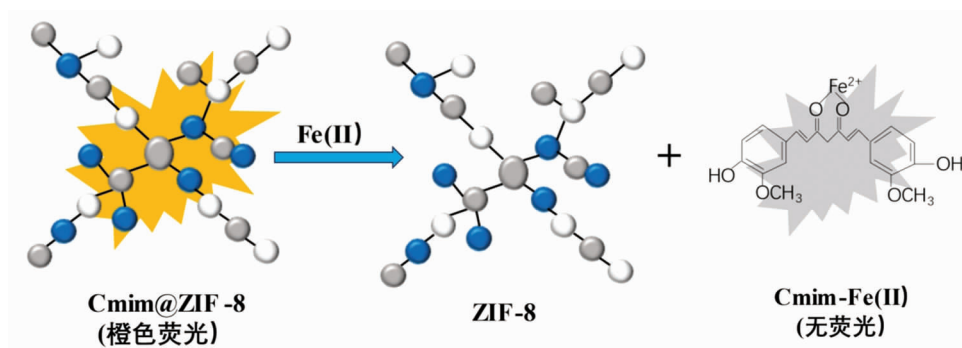


图 2 基于 Cmim@ZIF-8 荧光猝灭检测 Fe(II) 示意图^[30]

Fig.2 Schematic diagram of detection of Fe(II) based on Cmim@ZIF-8 fluorescence quenching^[30]

苦味酸(PA)是一种被视为环境污染物和潜在人类致癌物的硝基化合物。它具有极强的渗透性,容易进入水和土壤中,进而污染食品,通过食物链进入人体,对肝脏和肾脏造成一定的危害。Gogoi等^[31]通过一种简单的酯化反应,开发了姜黄素偶联半胱氨酸和色氨酸2种荧光开启信号探针去检测水中的苦味酸,2种探针分别为姜黄素-半胱氨酸(CC)和姜黄素-色氨酸(CT)。由于分子内猝灭,与2种氨基酸偶联后,姜黄素特有的荧光峰下降,即CC和CT分别在540 nm和535 nm处有较低的荧光强度,在紫外灯照射下无黄色荧光。当体系中存在检测物PA时,PA分子分别与CC和CT通过静电吸附作用引起分子聚集产生聚集诱导发射效应,使CC和CT的荧光信号“开启”,540 nm和535 nm处的荧光恢复,黄色荧光显现。这2种荧光探针对PA的检出限分别为13.51 nmol/L和13.54 nmol/L。Bhopate等^[32]采用简单重沉淀法制备了以

姜黄素纳米粒子为水溶液体系的荧光纳米传感器检测Cu²⁺和硫化物。姜黄素纳米粒子与Cu²⁺形成新的配合物(姜黄素-Cu²⁺),Cu²⁺会猝灭姜黄素纳米粒子507 nm处的荧光。以姜黄素-Cu²⁺体系检测硫化物时,硫化物和Cu²⁺结合产生稳定的硫化铜和硫化亚铜,取代了姜黄素-Cu²⁺配合物中的Cu²⁺,使姜黄素纳米粒子的荧光强度恢复。这种“关-开”型纳米传感器提供了一种新的、快速的、简单的方案去检测饮用水样和环境水样中的Cu²⁺和硫化物。此传感器对Cu²⁺和硫化物的检测范围分别为12.5~100 ng/mL和0.25~1.75 ng/mL,检出限分别为1.431 ng/mL和0.115 ng/mL。

1.1.2 比率荧光法 比率荧光法是利用2种具有不同发射波长的荧光材料进行目标定量检测的一种方法^[33]。与单荧光法相比,比率荧光法不仅可以极大地克服外界环境的干扰,而且可以避免由单一信号造成的假阳性或假阴性结果,保证检测的

灵敏度和准确性^[34-35]。比率荧光模式分为2种,一种是以一个信号为背景参考,另一个信号的发射强度随检测物浓度增加而增强或者减弱;另一种

是随着检测物浓度的增加,一个信号的发射强度增强,而另一个信号的发射强度降低,如图3所示。

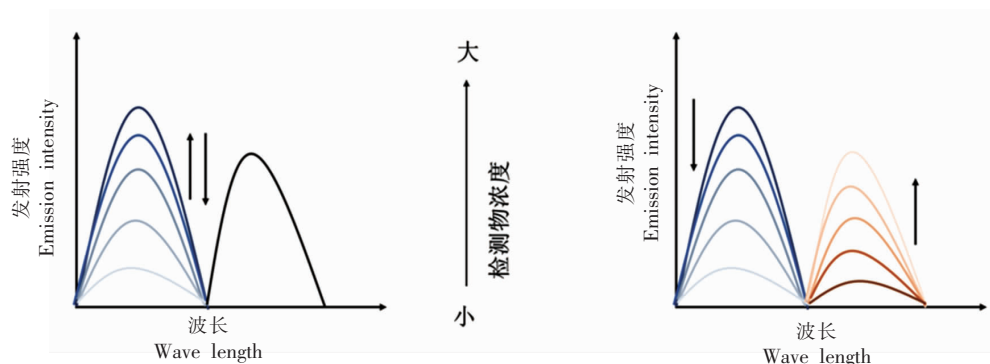


图3 比率荧光示意图

Fig.3 Schematic diagram of ratiometric fluorescence

姜黄素在 280~450 nm 有特征吸收峰,易与碳量子点等发光纳米材料光谱重叠,猝灭发光纳米材料的荧光强度,其自身的荧光强度增强或不变,根据荧光强度比值(F/F_0)的变化对待测物进行分析。基于这一特性,利用姜黄素构建比率荧光传感器。基于姜黄素的比率荧光传感器主要是在内滤效应(IFE)和荧光共振能量转移(FRET)的基础上对目标物进行检测分析。在 IFE 中,当姜黄素的吸收光谱部分或者完全与其它发光纳米材料的激发或发射光谱重叠时,姜黄素可以吸收激发和发射光的能量,导致发光纳米材料的荧光被猝灭(图4)^[36]。在 FRET 中,在光谱重叠的条件下,姜黄素作为能

量受体可以猝灭作为能量供体的发光材料的荧光,此过程通过荧光寿命可以验证(图5)^[37]。

Zhong 等^[38]提出了一种利用水热法制备谷胱甘肽功能化的二硫化钼量子点(G-MoS₂ QDs)来快速定量检测牛奶和自来水中次氯酸盐的方法(图6)。该量子点在波长 430 nm 处有蓝色荧光,姜黄素在 540 nm 处有黄色荧光,两者之间存在 IFE,导致 G-MoS₂ 量子点的蓝色荧光被姜黄素猝灭。检测物次氯酸盐又可以快速氧化姜黄素,削弱 IFE,使波长 540 nm 处的姜黄素荧光降低,波长 430 nm 处的 G-MoS₂ QDs 荧光增强。这个过程在室温下只需要 30 s。此比率荧光传感器对次氯酸盐的检

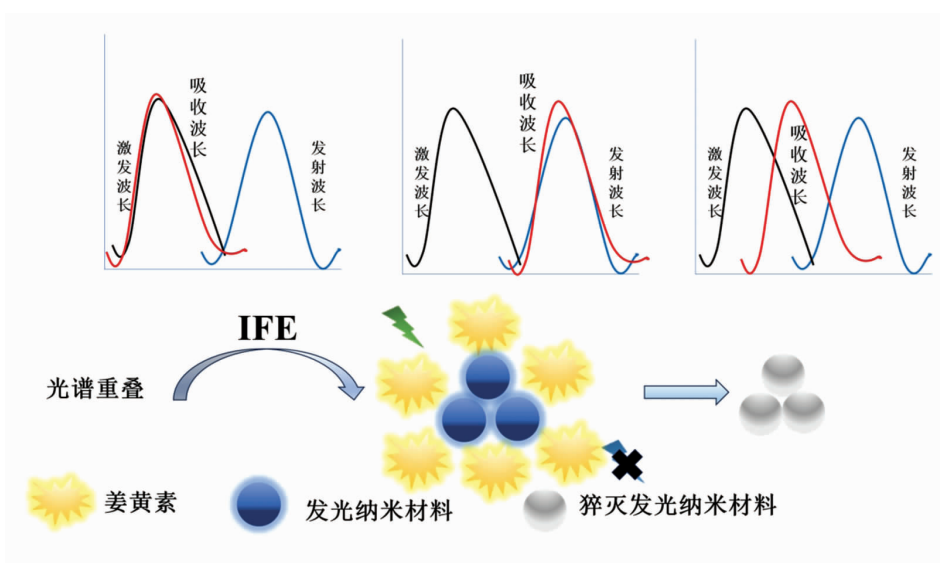


图4 IFE 机理示意图

Fig.4 Schematic diagram of mechanism of IFE

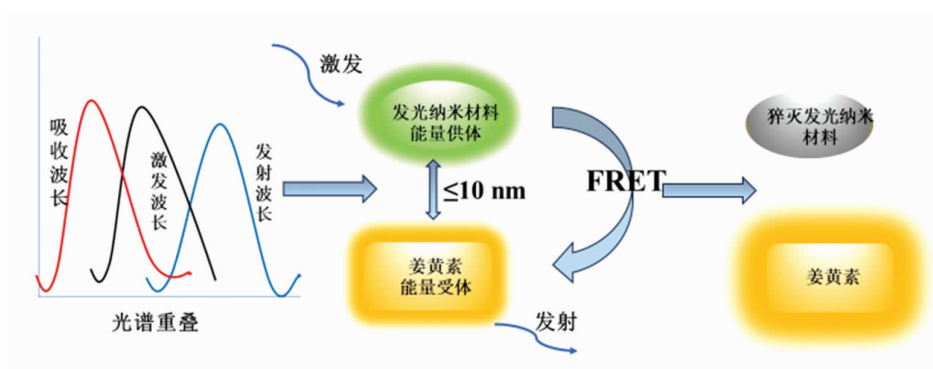
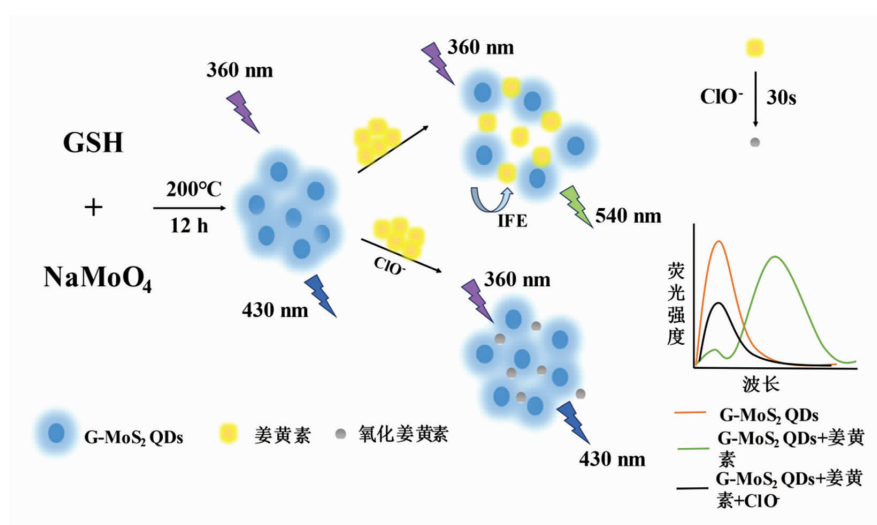


图 5 FRET 机理示意图

Fig.5 Schematic diagram of mechanism of FRET

图 6 G-MoS₂ 量子点的合成及比率荧光快速检测次氯酸盐策略^[38]Fig.6 Synthesis procedure of G-MoS₂ QDs and strategy for rapid detection of hypochlorite using ratio fluorescence^[38]

测范围为 1–30 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 11.5 nmol/L。

Shi 等^[39]利用碳量子点、姜黄素和铁基金属有机框架设计了一种比率荧光探针 (SC-QD@Cur@Fe-MOFs) 检测水稻中的水杨酸 (SA)。Cur 和 Fe-MOFs 络合, Cur 的荧光 (540 nm) 被 Fe^{2+} 猝灭, SCQDs 和 Cur 之间存在 IFE 进一步导致了 SCQDs 的荧光 (408 nm) 猝灭。当体系中加入 SA, Cur@Fe-MOFs 特异性捕获 SA 并与 SA 形成三元配合物, Cur 的吸收光谱发生改变, 阻断了 Cur 对 SCQDs 的 IFE, 此时 SCQDs 的荧光恢复。建立 $I_{408\text{nm}}/I_{540\text{nm}}$ 与 SA 浓度的线性关系, 该探针的检测范围为 8–200 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 0.14 $\mu\text{mol/L}$ 。Guo 等^[40]利用邻苯二胺和三聚氰胺成功合成了具有双激发波长 (470 nm 和 399 nm) 的 N-CDs, N-CDs 与姜黄素偶联, 开发了一种新型的激发比值荧光传

感器, 用于检测水和牛奶中的氟化物 (F^-)。姜黄素通过 FRET 削弱 N-CDs 的荧光。随着 F 浓度的增加, 姜黄素和 F 的形成化合物使姜黄素的吸收光谱发生蓝移, 导致 N-CDs 在波长 470 nm 激发下的荧光逐渐恢复, 而波长 399 nm 激发下的荧光依旧很弱。在此基础上, 建立 $I_{470\text{nm}}/I_{399\text{nm}}$ 比率荧光与 F 浓度的线性关系, 该传感器对 F 的检测范围为 0–50 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 57 nmol/L。

1.2 比色分析法

比色分析法是一种快速便携的方法, 利用染料或化合物与待测物接触后, 根据所产生的明显的颜色变化以及对吸光度或反射率的测量, 从而进行可视化评估, 实现定性或半定量分析待测物的目的^[41–42]。由于比色分析法操作简单, 易于观察, 得到了广泛的应用。比色分析法主要包括目视比

色法和光电比色法2种。

酸碱指示剂是视觉识别的理想底物,因为在狭窄的pH值范围内,指示剂在滴定结束后可以显示出清晰的颜色对比。熟知的一些指示剂大多属于化学物质,比如酚酞、溴酚蓝、对硝基酚等,对人体健康和环境有一定的危害。姜黄素是一种无毒无害的天然染料,具有酮-烯醇互变异构体。在酸性和中性条件下以酮的形式存在,在碱性条件下以烯醇形式存在^[43]。处于高pH值环境时,-OH的浓度增加,部分-OH被去质子化,酚类羟基氧原子失去质子,电离为酚类氧负离子,酚类氧负离子转化为阴离子,使其给电子性能大大增强,从而增加其溶解度,使姜黄素发生颜色变化^[44],因此姜黄素可以作为一种酸碱指示剂。姜黄素还可以作为一种还原剂,促进金属离子的还原,通过绿色合成

方法合成金属纳米粒子,构建姜黄素-金属纳米粒子传感器。这种情况下姜黄素充当金属纳米粒子的表面稳定层,可以有效防止金属纳米粒子在生产过程中无序聚集或生长^[45]。由姜黄素还原法制备的金属纳米粒子常见的有金纳米粒子和银纳米粒子,两者通过与待测物发生反应来改变溶液颜色或吸光度,以此实现比色检测。

1.2.1 目视比色法 目视比色法是通过肉眼观察目标溶液的颜色变化来定性分析检测物的方法(图7)^[46]。此方法一般将传感器制作成可视化的薄膜、纸基等产品,再借助智能手机实现现场快速检测,具有小型化、低成本、方便和及时分析的优点。姜黄素在酸性和中性环境下呈黄色,在碱性环境下呈红色。此方法利用姜黄素的酸碱特性和明显的颜色变化对待测物进行分析。

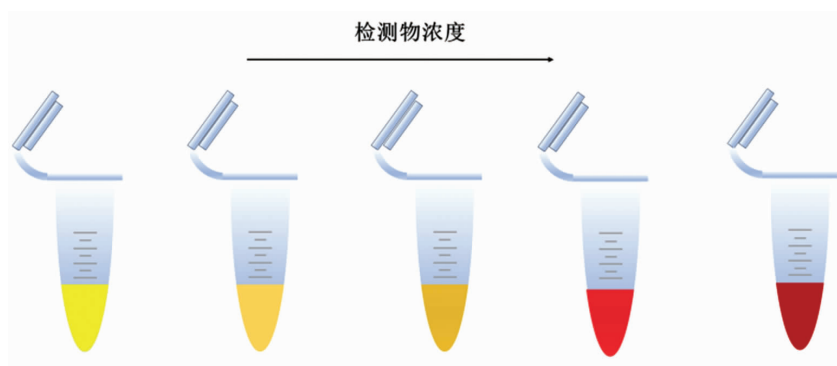


图7 溶液颜色随检测物浓度变化示意图

Fig.7 Schematic diagram of showing solution color changes with concentrations of analyte

硼在食品中通常以硼酸的形式作为防腐剂和膨松剂应用于水产品、豆制品和面制品中,由于其毒性较高,容易在体内蓄积,可能导致一些肠、胃疾病的发生^[47]。Boonkanon等^[48]成功制备了一种掺杂姜黄素纳米颗粒的木薯淀粉薄膜用于现场比色检测硼。从姜黄粉中提取的姜黄素纳米颗粒作为绿色探针,以木薯淀粉作为天然支撑底物,塑料勺子上制作的黄色薄膜在硼溶液(pH 9)中浸泡15 min后,薄膜颜色从黄色变成红棕色。硼浓度越大,会产生更多的姜黄素-硼产物,那么薄膜的颜色越深。用智能手机的RGB分析程序对红棕色复合图像进行分析,获得RGB(I_R, I_G, I_B)强度和在和红、蓝、绿色(A_R, A_G, A_B)范围内的吸光度数据。经评估,红棕色产物在反射光图像中的绿色层有最

高的灵敏度,最低检出限为(0.052±0.001)mg/L。多数动物性蛋白食品的腐败都与微生物有关,蛋白质经微生物腐败分解为挥发性盐基总氮(TVBN)、氨、二甲胺和三甲胺,这些物质会改变食品本身的pH值。Liu等^[49]构建了一种以卡拉胶和姜黄素为基础的薄膜,通过检测pH值去监测猪肉和虾的新鲜度。利用姜黄素对pH值的敏感特性,采用卡拉胶-姜黄素薄膜作为猪肉和虾新鲜度的pH值传感指标。对比了第0天和第3天猪肉和虾的颜色参数和TVBN值,发现第0天薄膜的颜色没有明显变化,第3天薄膜的颜色由黄色变为红色且TVBN值升高,提示此薄膜对猪肉和虾的新鲜度有良好的传感性能。因此卡拉胶-姜黄素薄膜可作为动物性蛋白食品新鲜度监测的有效指标。食

品中的氰化物主要存在于木薯, 苦杏仁和豆子。Paden 等^[50]利用乙醇从姜黄粉中提取姜黄素, 再将滤纸浸泡洗涤风干制作出一种姜黄素纳米纸基传感器, 用来肉眼比色检测氰化物。姜黄素在氰化物存在的水介质中具有酚羟基脱质子化的性质, 因此, 随着氰化物浓度的增加, 纸基传感器的颜色逐渐从黄色变为红色。此纸基传感器对高浓度分析物非常敏感, 在 0.1 g/L 氰化物条件下的平均视觉响应时间为 1 s, 随着氰化物质量浓度的降低, 响应时间逐渐增加, 在 5×10^{-3} g/L 时, 平均响应时间达到 94 s。此纸基传感器对氰化物的比色检出限为 5×10^{-3} g/L。

1.2.2 光电比色法 目视比色法用肉眼难以准确区分微小的颜色差异, 可能造成检测结果的不准确, 而光电比色法的测量精度要高于目视比色法^[51]。光电比色法采用光电比色计、分光光度计等仪器定量分析检测物, 其分辨颜色变化更敏感, 浓度测定更准确, 被广泛应用于各个领域^[52]。姜黄素在 280~450 nm 范围有特征吸收峰以及有良好的还原能力, 利用吸收峰的增强或下降和对金属离子的还原性实现光电比色检测的目的。

Dai 等^[53]以姜黄素为比色指标, 以脲酶(Urease)和兔抗鼠免疫球蛋白 G(IgG)标记的金纳米颗粒(AuNPs)为信号标记合成脲酶-金纳米颗粒-IgG(Urease-AuNPs-IgG), 建立一种检测黄曲霉素 B₁(AFB₁)的新型间接竞争比色酶联免疫分析法(图 8)。当体系中无检测物 AFB₁ 时, AFB₁-BSA 与 AFB₁ 抗体特异性结合, 添加 Urease-AuNPs-IgG 后, 与 AFB₁ 抗体结合形成新的复合物。随着姜黄素和尿素的加入, 脲酶催化尿素水解生成氨, 增加了溶液的 pH 值, 姜黄素的颜色从黄色变成了红褐色, 产生了肉眼可见的颜色变化且吸收峰从 428 nm 红移到 550 nm; 当体系中存在 AFB₁ 时, AFB₁ 与 AFB₁-BSA 竞争抗体, 随着 AFB₁ 浓度的增加, AFB₁ 结合的抗体增多, 没有多余的抗体和 AFB₁-BSA 结合, 添加 Urease-AuNPs-IgG 不存在特异性结合, 在清洗过程中被去除, 只剩 AFB₁-BSA, 添加姜黄素后, 溶液颜色依然为黄色。因此, 建立了吸光度 $\Delta A_{550\text{nm}}/\Delta A_{428\text{nm}}$ 与 AFB₁ 质量浓度的关系, 此方法对 AFB₁ 检测线性范围为 0.01~5 ng/mL, 检出限为 67 pg/mL。

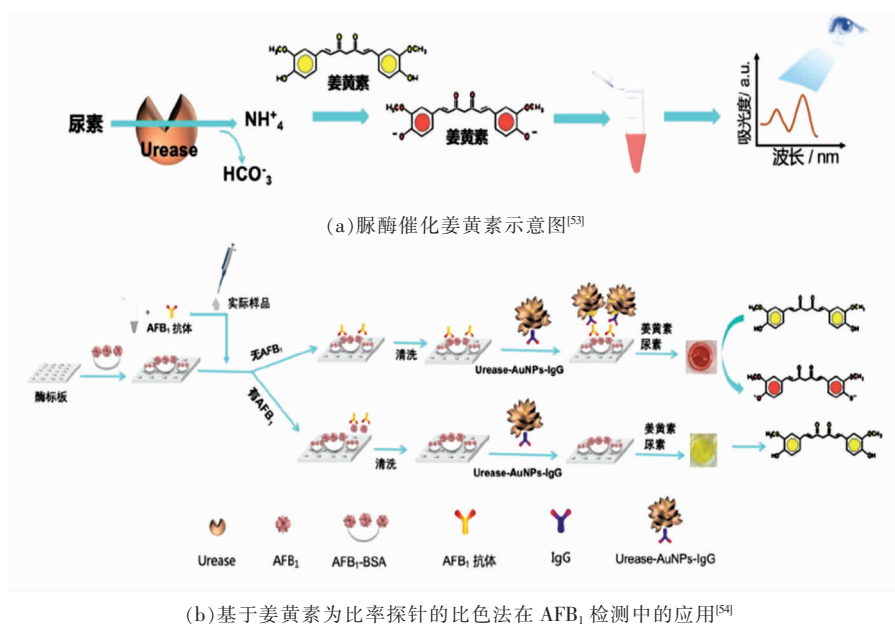


图 8 比色酶联免疫分析检测 AFB₁

Fig.8 Colorimetric enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of AFB₁

Huang 等^[55]开发了一种无酶免疫生物传感器分析鸡肉中的鼠伤寒沙门氏菌(图 9)。以姜黄素

为信号分子, 通过 1,2,4,5-四嗪(Tz)-反式环辛烯(TCO)放大信号, 形成 Tz-TCO-姜黄素偶联物

(Tz-TCO-CUR), 再用抗鼠伤寒杆菌的多克隆抗体 (pAbs) 将 Tz-TCO-CUR 偶联物功能化, 形成 CUR-TCO-Tz-pAb 偶联物。利用单克隆抗体标记的磁性纳米颗粒 (MNPs) 通过磁分离特异性有效地分离鼠伤寒链沙门氏菌。姜黄素经氢氧化钠刺

激从系统中快速释放, 信号分子姜黄素在波长 468 nm 处的吸光度随检测物浓度增大而增加, 颜色也由无色变为黄色。最后, 该传感器对沙门氏菌的检测范围为 $10^2 \sim 10^6$ CFU/mL, 检出限为 50 CFU/mL。

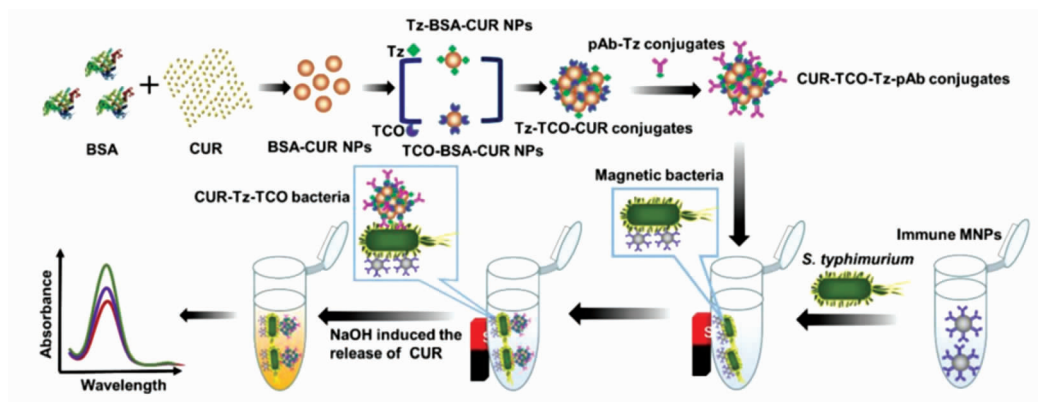


图9 纳米传感器检测沙门氏菌示意图^[55]

Fig.9 Schematic diagram of nanosensor detection of *S. typhimurium*^[55]

Al Shehab 等^[56]以姜黄素作为还原剂, 将 Au^{3+} 还原为 Au^0 , 用聚乙二醇作为稳定剂, 合成 AuNPs, 特异性检测牛奶或者奶粉中的三聚氰胺。当介质中存在三聚氰胺时, Au^{3+} 优先与三聚氰胺的氮原子通过受体-供体相互作用形成稳定的配合物, 此时, 三聚氰胺作为屏障阻止了 Au^{3+} 和还原剂姜黄素之间的接近, 从而形成分散性差的 AuNPs。添加不同浓度的三聚氰胺, 溶液颜色从深粉色变为紫色, 吸收波长从 535 nm 红移到 540 nm 且吸光度伴随着下降。此传感器对三聚氰胺的检出限为 33 nmol/L。Chanajaree 等^[57]通过姜黄素将 Ag^+ 还原为 Ag^0 合成 AgNPs-姜黄素 (AgNPs-Cur), 姜黄素和金属 Pb^{2+} 螯合配对形成高度稳定的复合物, Pb^{2+} 有较好的吸附能力, 它能稳定的吸附在 AgNPs-Cur 的结合位点上, 因此设计了一种 AgNPs-Cur 传感器检测生活自来水和商业饮用水中的 Pb^{2+} 。AgNPs-Cur 在最佳 pH 6 的条件下呈橙黄色, 当加入检测物 Pb^{2+} 后, 10 min 内橙黄色的溶液变为透明且出现橙色絮状沉淀, AgNPs-Cur 在波长 430 nm 处的吸收强度由 0.7 下降到 0.3。AgNPs-Cur 比色传感器对 Pb^{2+} 的检出限为 13.6 μ mol/L。

1.3 荧光-比色分析法

基于姜黄素纳米传感器的荧光-比色分析法

是将荧光检测法和比色检测法结合起来的一种方法, 也称双模式检测法。这种方法兼具了荧光和比色检测方法的优点, 2 种方法相辅相成, 既避免单一方法因背景干扰所造成的结果误差, 又减少漏检的可能性, 提升检测的准确性和可信性。

Huang 等^[58]开发了一种以姜黄素为信号分子, 以氧化锌纳米颗粒覆盖介孔二氧化硅纳米颗粒 (MSNs) 为信号放大的酸响应微流体芯片免疫生物传感器, 用于比色和荧光快速检测鸡肉中的鼠伤寒沙门氏菌。引入醋酸 (HAc) 刺激姜黄素释放, 通过测定释放出的姜黄素颜色, 吸光度 (430 nm) 和荧光 (530 nm) 信号, 以确定沙门氏菌的浓度。随着沙门氏菌浓度的增大, 吸光度和荧光发射强度均逐渐增大, 且日光下溶液颜色由无色变为黄色, 紫外灯下溶液颜色逐渐由淡黄色变为橙黄色。该生物传感器能够在 1.5 h 内定量检测 $10^2 \sim 10^7$ CFU/mL 的鼠伤寒沙门氏杆菌, 比色测定检出限为 63 CFU/mL, 荧光测定检出限为 40 CFU/mL。Liu 等^[59]构建了一种基于上转换纳米粒子和姜黄素纳米体系检测自来水中的 F^- (图 10)。该上转换纳米粒子在 546, 657, 758 nm 和 812 nm 处均有发射峰。当检测物加入纳米体系中, 姜黄素的吸收峰从 417 nm 移动到 560 nm 且溶液颜色由黄色变为

紫色。此时,姜黄素通过 IFE 猝灭 UCNP 在 546 nm 和 657 nm 处的荧光,而在 758 nm 和 812 nm 处的荧光保持不变。通过吸收值和荧光比值($I_{546\text{nm}}/$

$I_{758\text{nm}}$)确定 F^- 浓度。在最佳条件下,比色和比率荧光对 F^- 的检测范围分别为 25~200 $\mu\text{mol/L}$ 和 5~200 $\mu\text{mol/L}$,检出限分别为 25 $\mu\text{mol/L}$ 和 5 $\mu\text{mol/L}$ 。

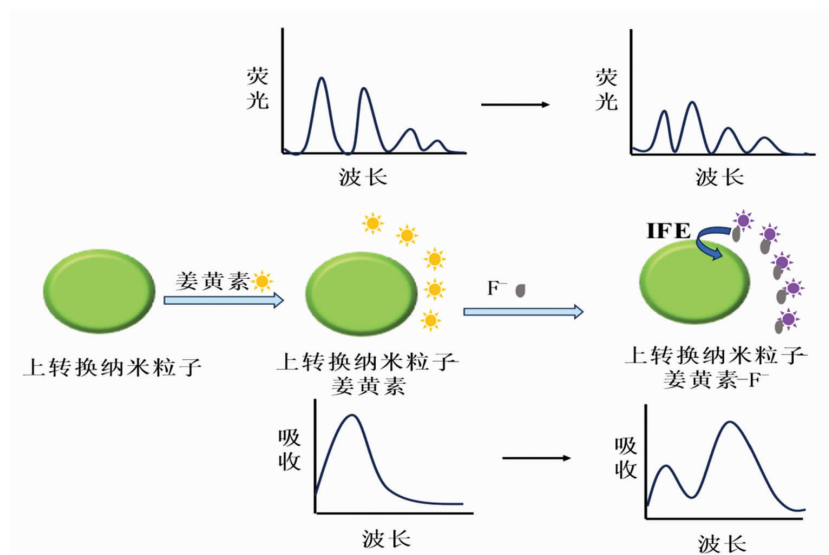


图 10 UCNPs-curcumin 纳米体系检测 F^- 示意图^[59]

Fig.10 Schematic diagram of UCNPs-curcumin nanosystem response to F^- ^[59]

Li 等^[60]建立了一种基于铜纳米团簇-姜黄素检测牛奶和自来水中的次氯酸盐的灵敏的肉眼和比率荧光传感器。由于姜黄素和铜纳米团簇之间存在 IFE,铜纳米团簇的荧光被姜黄素猝灭。将次氯酸盐添加到体系后,姜黄素的酚羟基和甲氧基被次氯酸盐氧化为醌类,姜黄素的荧光被猝灭,铜纳米团簇荧光恢复,紫外灯下溶液的颜色由黄色变为蓝色。同时通过智能手机 RGB 辅助实现现场定量检测次氯酸盐。分别记录 $F_{536\text{nm}}/F_{436\text{nm}}$ 值和红蓝色能量值与次氯酸盐浓度的线性关系,得出 2 种检测方法对次氯酸盐的检测范围分别为 0~412 $\mu\text{mol/L}$ 和 5~150 $\mu\text{mol/L}$,检出限分别为 24 nmol/L 和 0.5 $\mu\text{mol/L}$ 。

2 基于姜黄素的电化学纳米传感器在食品检测中的应用

电化学传感器的工作原理是通过待测物与传感界面上的生化识别元件发生氧化还原反应或电子转移来激发电极产生信号,再经过数据处理将信号进行输出^[61]。此过程决定了电化学传感器在检测应用中的检出限和灵敏度^[62]。基于电化学传

感器的检测是利用体系中所产生的电流、电位和电阻作为电化学信号对待测物分析的一种方法。根据待测物的性质,选择合适的传感器器件、修饰材料和测试方法,可以显著提高检测性能。电化学检测方法具有准确性好、灵敏度高、选择性强和简单快速等特点。

姜黄素是一种多酚类物质,其中含有烯键的甲氧基苯基和苯醌亚基,可以促使姜黄素发生电化学反应^[63]。然而,由于姜黄素的疏水性、化学稳定性低和晶体结构限制,它的应用范围相对较窄。为了增强姜黄素的电化学信号和解决低导电率问题,通常将姜黄素负载于金属骨架(MOF),或者通过其二酮结构与金属离子螯合来提高电极的导电性及其应用范围。

Duan 等^[64]设计了一种基于 Zr 的金属有机骨架加载姜黄素(CCM/Uio-66)的电化学传感器检测蔬菜和水果中的农药甲基对硫磷(MP)(图 11)。姜黄素的第 7 个碳链上亚甲基 H 原子的转移可以促使姜黄素发生氧化还原反应。因此,当 CCM/Uio-66 表面吸附上 MP 后,MP 中的硝基被还原为羟胺,而羟胺基团又和亚硝基基团发生氧化还原

反应,所以电信号曲线由没有氧化还原峰(0 V)变为氧化还原峰(-0.51 V),峰值电流信号随 MP 的

质量浓度增加而增加,并在 20~20 000 ng/mL 这个范围呈良好的线性关系,检出限为 0.98 ng/mL。

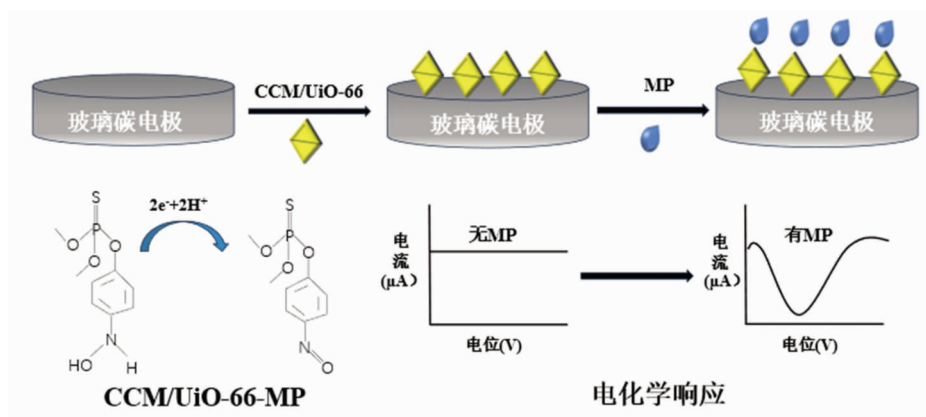


图 11 CCM/Uio-66 检测 MP 示意图^[64]

Fig.11 Schematic diagram of detection of MP of CCM/Uio-66^[64]

硝基苯酚已经被广泛用作农药、药品、染料和除草剂,它已经成为食品领域的一个新问题,因为即使很低浓度,也会对人类有较大毒性^[65]。Dinesh 等^[66]以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和姜黄素为前驱体,在玻璃碳电极(GCE)上通过电化学途径制备了纳米结构的 Cu-姜黄素复合物(Cu-curcumin/GCE)检测 4-硝基苯酚。姜黄素配体中的羟基和酮基团可以通过氢键与分析物 4-硝基苯酚相互作用,Cu-姜黄素复合物与 4-硝基苯酚的芳香结构之间存在 π - π 堆积,所以 Cu-curcumin/GCE 与 4-硝基苯酚之间的导电互连网络结构有利于电子转移,从而促进 4-硝基苯酚被电催化还原。检测物浓度和 Cu-姜黄素复合物的循环伏安图表明还原峰电流值随着 4-硝基苯酚浓度的增加而增大,还原峰电流的线性增加表明了 Cu-姜黄素复合物的高效电催化还原能力。该电化学传感器在 0.1 $\mu\text{mol/L}$ ~0.13 mmol/L 的浓度范围内显示出良好的线性响应,检测限为 68.2 nmol/L,电流灵敏度为 $1.57 \mu\text{A} \cdot \text{L} / \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^2$ 。阿莫西林作为一种 β -内酰胺类抗生素常被用于对抗金黄色葡萄球菌、炭疽杆菌以及胸膜炎放线杆菌^[67],不当或过量使用会造成其在动物性食品、果蔬和牛奶等食品中残留。Ojani 等^[68]构建了一种基于镍-姜黄素复合物改性碳糊电极(Ni/CR/CPE)的新型伏安传感器,此传感器在碱性介质中对阿莫西林进行电催化氧化,利用阿莫西林在该电极上的催化氧化电流来测定其含量。由

于氧化还原反应,Ni(II)和 Ni(III)转变,Ni/CR/CPE 在碱性溶液中表现出明显的阳极和阴极峰,加入阿莫西林后,阳极峰值电流增加,阴极峰值电流降低。该电化学传感器对阿莫西林的检测范围为 8×10^{-6} ~ 1×10^{-4} mol/L,检出限为 5×10^{-6} mol/L。Dai 等^[69]将姜黄素封装在沸石咪唑酸盐框架-8(ZIF-8)中,通过聚多巴胺(PDA)修饰,以抗小鼠免疫球蛋白 IgG 作为信号探针,合成了一种基于 CCM@ZIF-8/聚多巴胺/IgG (CCM@ZIF-8/PDA/IgG)的电化学免疫传感器去检测米和小麦粉中的 AFB₁。AFB₁ 存在时,大量的抗体首先与溶液中游离的 AFB₁ 结合;然后,剩余的抗体与抗原结合并固定在电极表面,导致探针数量和峰值电流减少。在最佳条件下,电流相应峰值与 AFB₁ 浓度的线性关系为 0.0005~10 ng/mL,检出限为 0.11 pg/mL。抗原抗体的存在凸显了该传感器对 AFB₁ 有高选择性和特异性。Mejri 等^[70]构建了一种基于姜黄素改性铅笔石墨电极的非酶学传感器,并装载了二硫化钼纳米片修饰的金泡沫材料,逐步采用电化学沉积策略检测胍(连氨)和亚硝酸盐。先在铅笔石墨电极表面对姜黄素进行电接枝,然后用金泡沫材料和二硫化钼纳米片连续修饰得到了一个灵敏的电极平台,采用差分脉冲伏安法和时安培法技术对连氨和亚硝酸盐定量分析。当检测物连氨和亚硝酸盐存在时,该电化学传感器在 0.2 V 和 0.75 V 出现氧化峰电流,随着注入不同量的联氨和亚硝酸

盐,氧化电流成比例的线性增加。最后,对联氨和亚硝酸盐的检测限分别为 18.3 nmol/L 和 21.7 nmol/L。

如表 1 所示,基于姜黄素的光学和电化学纳米传感器检测食品中有毒有害物质有较低的检出限,并且最快在几秒内就可以完成检测。

表 1 基于姜黄素纳米传感器在食品中的检测应用

Table 1 Application of nanosensors based on curcumin for food detection						
检测方法	检测物	样品	检测范围	检出限	检测时间	参考文献
荧光法	瓜氨酸	西瓜 南瓜 黄瓜	10~60 $\mu\text{mol/L}$	75 nmol/L	-	[71]
荧光法	次氯酸盐	牛奶	0~40 $\mu\text{mol/L}$	0.353 $\mu\text{mol/L}$	140 s	[72]
荧光法	F ⁻	自来水 牛奶	25~200 $\mu\text{mol/L}$ 5~200 $\mu\text{mol/L}$	25 $\mu\text{mol/L}$ 5 $\mu\text{mol/L}$	-	[73]
比色法	三聚氰胺	生牛奶	$1 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3}$ g/L	0.24×10^{-3} g/L	4 min	[74]
比色法	AFB	水稻	$0 \sim 36 \times 10^{-9}$ g/L	11×10^{-9} g/L	-	[75]
比色法	柠檬酸盐	果汁 柠檬汁	1~100 ng/mL	1.7 ng/mL	3 s	[76]
比色法	次黄嘌呤	鸡肉 鱼肉	0~100 $\mu\text{mol/L}$	38.63 $\mu\text{mol/L}$	-	[77]
荧光-比色法	F ⁻	牛奶 水	0~120 $\mu\text{mol/L}$ 0~40 $\mu\text{mol/L}$	42 nmol/L 85 $\mu\text{mol/L}$	-	[78]
电化学	对乙酰氨基酚	水	$0.59 \times 10^{-6} \sim 342.1 \times 10^{-6}$ mol/L	0.29 $\mu\text{mol/L}$	900 s	[79]

注:—,文献未报道。

3 结语与展望

食品安全问题在各个环节中存在,必将成为人类长期面对并不断努力斗争的全球问题之一。作为一种天然多酚类物质,姜黄素在食品保鲜和抑菌方面有着广泛的应用。虽然姜黄素在食品检测范围研究时间较短,但不妨碍它因为独特的结构和特性而受到越来越多研究者的关注。本文论述了基于姜黄素的光学纳米传感器和电化学纳米传感器在食品检测中的应用。这些基于姜黄素纳米传感器具有检测速度快、灵敏度高、成本低和操作简单等优点,是一种应用于食品分析和检测的有效工具,也是食品安全检测领域发展的重要方向。然而,姜黄素纳米粒子在合成过程中影响因素较多,如:温度、时间、环境和操作手法等;同时,基于姜黄素的纳米传感器的光学检测方法仅限于荧光法和比色法 2 种而且应用于食品检测方面的姜黄素传感器种类有限。上述问题限制了姜黄素纳米传感器在食品检测中的应用。

随着经济和技术的发展,未来的研究者可致

力于以下几个方面进行研究:1)改进姜黄素纳米粒子的合成技术,提高传感器的稳定性;2)将姜黄素纳米传感器应用于其它光学检测方法中,比如表面增强拉曼光谱(SERS)技术,以提高灵敏度和准确性;3)研究制备新型简便的姜黄素传感器,以扩大其应用范围;4)开发更多便携式商用化产品,例如试剂盒,微流体芯片和手持荧光仪等,使其应用到现场检测和现实生活中,提升其实际应用性能;5)构建一步检测多种目标物的姜黄素传感器,实现多样性和宽范围检测。以上提出的研究方面可能成为未来基于姜黄素纳米传感器的热点研究领域,本文旨在搭建食品检测和姜黄素纳米传感器之间的桥梁,缩短二者之间的距离。

参 考 文 献

- [1] PAL M. Nanotechnology: A new approach in food packaging[J]. Journal of Food: Microbiology, Safety & Hygiene, 2017, 2(2): 1-2.

- [2] MA T T, WANG H L, WEI M Y, et al. Application of smart-phone use in rapid food detection, food traceability systems, and personalized diet guidance, making our diet more health[J]. *Food Res Int*, 2022, 152: 110918.
- [3] GROH K J, GEUEKE B, MARTIN O, et al. Overview of intentionally used food contact chemicals and their hazards [J]. *Environ Int*, 2021, 150: 106225.
- [4] ZHANG J J, HUANG H X, SONG G C, et al. Intelligent biosensing strategies for rapid detection in food safety: A review[J]. *Biosens Bioelectron*, 2022, 202: 114003.
- [5] MAGESA F, WU Y Y, TIAN Y L, et al. Graphene and graphene like 2D graphitic carbon nitride: Electrochemical detection of food colorants and toxic substances in environment[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2019, 23: e00064.
- [6] JIANG Y F, SUN D W, PU H B, et al. Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS): A novel reliable technique for rapid detection of common harmful chemical residues[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2018, 75: 10–22.
- [7] MOHD J, ABID H, RAVI P S, et al. Exploring the potential of nanosensors: A brief overview [J]. *Sensors International*, 2021, 2(1): 100130.
- [8] RATHEE S, OJHA A. Advanced nanomaterials – based biosensors intended for food applications [J]. *Materials Letters*, 2022, 313: 137752.
- [9] 王晓岑, 井晶, 滕刚, 等. 纳米传感器在食品检验中的应用[J]. *食品与发酵工业*, 2014, 40(1): 180–186.
- WANG X C, JING J, TENG G, et al. Applications of nanosensors in food inspection[J]. *Food and Fermentation Industry*, 2014, 40(1): 180–186.
- [10] 杨艳梅, 秦曙, 乔雄梧, 等. 纳米传感器在农药残留检测中的应用研究进展[J]. *农药学学报*, 2019, 21(4): 409–415.
- YANG Y M, QIN S, QIN X Y, et al. Research progress on the application of nanosensors for pesticide residue determination [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2019, 21(4): 409–415.
- [11] CHEN H Y, ZHANG L, HU Y, et al. Nanomaterials as optical sensors for application in rapid detection of food contaminants, quality and authenticity [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 329: 129135.
- [12] LIM M C, KIM Y R. Analytical applications of nanomaterials in monitoring biological and chemical contaminants in food[J]. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2016, 26(9): 1505–1516.
- [13] YANG T, HUANG H F, ZHU F, et al. Recent progresses in nanobiosensing for food safety analysis [J]. *Sensors*, 2016, 16(7): 1118.
- [14] 周阿容, 林以琳, 邱建清, 等. 姜黄素膜运载体系的构建及功能性应用研究进展[J]. *食品科学*, 2020, 41(7): 266–274.
- ZHOU A R, LIN Y L, QIU J Q, et al. Recent progress in the construction and functional application of curcumin membrane delivery systems[J]. *Food Science*, 2020, 41(7): 266–274.
- [15] 周阿容, 葛胜哈, 孔子浩, 等. 姜黄素的功能特性及其毒理学研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2019, 40(16): 219–224.
- ZHOU A R, GE S H, KONG Z H, et al. The functional properties of curcumin and its toxicological study [J]. *Food Research and Development*, 2019, 40(16): 219–224.
- [16] 薛海鹏, 李湘洲, 旷春桃, 等. 姜黄素的抗氧化机制及以其为先导物的抗氧化化合物研究进展[J]. *食品科学*, 2010, 31(7): 302–307.
- XUE H P, LI X Z, KUANG C T, et al. Research progress in antioxidant mechanisms of curcumin and development of antioxidant curcuminoids [J]. *Food Science*, 2010, 31(7): 302–307.
- [17] EDWARDS R L, LUIS P B, VARUZZA P V, et al. The anti-inflammatory activity of curcumin is mediated by its oxidative metabolites[J]. *The Journal of Biological Chemistry*, 2017, 292(52): 21243–21252.
- [18] MODY D, ATHAMNEH A I M, SELEEM M N. Curcumin: A natural derivative with antibacterial activity against *Clostridium difficile* [J]. *Journal of Global Antimicrobial Resistance*, 2020, 21: 154–161.
- [19] 任爽, 董文霞, 刘锦芳, 等. 食品运载体系包埋姜黄素的研究进展[J]. *食品科学*, 2021, 42(9): 264–274.
- REN S, DONG W X, LIU J F, et al. Progress in food delivery systems used for curcumin encapsulation[J]. *Food Science*, 2021, 42(9): 264–274.
- [20] MILADI K, SFAR S, FESSI H, et al. Nanoprecipi-

- tation process: From particle preparation to *in vivo* applications[M]// Polymer Nanoparticles for Nanomedicines, Cham: Springer Cham, 2016: 17–53.
- [21] CHEN L, LI Y, MIAO L Y, et al. ‘Lighting-up’ curcumin nanoparticles triggered by pH for developing improved enzyme-linked immunosorbent assay[J]. Biosens Bioelectron, 2021, 188: 113308.
- [22] RAFIEE Z, NEJATIAN M, DAEIHAMED M, et al. Application of curcumin-loaded nanocarriers for food, drug and cosmetic purposes[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 88: 445–458.
- [23] 张晓璐, 李英鹏, 吕邵娃, 等. 姜黄素纳米载体与应用的研究进展[J]. 当代化工, 2021, 50(11): 2685–2688.
- ZHANG X L, LI Y P, LÜ S W, et al. Research progress of curcumin nanocarriers and their applications[J]. Contemporary Chemical Industry, 2021, 50(11): 2685–2688.
- [24] SHANDILYA R, BHARGAVA A, BUNKAR N, et al. Nanobiosensors: Point-of-care approaches for cancer diagnostics [J]. Biosens Bioelectron, 2019, 130: 147–165.
- [25] AZZOUZ A, HEJJI L, KIM K H, et al. Advances in surface plasmon resonance-based biosensor technologies for cancer biomarker detection[J]. Biosens Bioelectron, 2022, 197: 113767.
- [26] 孙国皓. 荧光分析法在食品检测中的应用[J]. 现代食品, 2020(20): 182–184, 188.
- SUN G H. Application of fluorometric analysis in food detection [J]. Analysis and Testing, 2020(20): 182–184, 188.
- [27] MUNYAKA A W, MAKULE E E, OEY I, et al. Thermal stability of l-ascorbic acid and ascorbic acid oxidase in broccoli (*Brassica oleracea* var. *italica*) [J]. Journal of Food Science, 2010, 75(4): 336–340.
- [28] GÉRARD V, AY E, GRAFF B, et al. Ascorbic acid derivatives as potential substitutes for ascorbic acid to reduce color degradation of drinks containing ascorbic acid and anthocyanins from natural extracts [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(43): 12061–12071.
- [29] ARAB C, EL KURDI R, PATRA D. Chitosan coated zinc curcumin oxide nanoparticles for the determination of ascorbic acid [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 328: 115504.
- [30] KUMAR Y, KAUSHIK R, RANI S, et al. Curcumin immobilized metal organic framework based fluorescent nanoprobe for selective sensing and bioimaging of Fe(II)[J]. Materials Today Communications, 2021, 28: 102563.
- [31] GOGOI B, SEN SARMA N. Curcumin-cysteine and curcumin-tryptophan conjugate as fluorescence turn on sensors for picric acid in aqueous media[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(21): 11195–11202.
- [32] BHOPATE D P, MAHAJAN P G, GARADKAR K M, et al. A highly selective and sensitive single click novel fluorescent off-on sensor for copper and sulfide ions detection directly in aqueous solution using curcumin nanoparticles [J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(9): 7086–7096.
- [33] WANG H P, XING H Z, LIU W, et al. Gadolinium-doped carbon dots as a ratiometric fluorometry and colorimetry dual-mode nano-sensor based on specific chelation for morin detection[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 352(1): 130991.
- [34] YAN F Y, ZU F L, XU J X, et al. Fluorescent carbon dots for ratiometric detection of curcumin and ferric ion based on inner filter effect, cell imaging and PVDF membrane fouling research of iron floc-culants in wastewater treatment[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 287: 231–240.
- [35] ZHAO Y F, CHANG C, GAI P P, et al. One-step synthesis of fluorescent organic nanoparticles: The application to label-free ratiometric fluorescent pH sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 273: 1479–1486.
- [36] GUO Y M, YANG C, ZHANG Y J, et al. Nanomaterials for fluorescent detection of curcumin [J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2022, 265: 120359.
- [37] YAO Z X, LIU H M, LIU Y S, et al. FRET-based fluorometry assay for curcumin detecting using PVP-templated Cu NCs[J]. Talanta, 2021, 223(2): 121741.
- [38] ZHONG Y P, GUO L J, ZOU Y B, et al. Rapid and ratiometric fluorescent detection of hypochlorite by glutathione functionalized molybdenum disulfide quantum dots [J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2023, 295: 122649.
- [39] SHI Y Q, LI W T, HU X T, et al. A novel sustainable biomass-based fluorescent probe for sensi-

- tive detection of salicylic acid in rice[J]. *Food Chemistry*, 2024, 434: 137260.
- [40] GUO G Q, LI T T, WANG Y R, et al. Innovative linkage sensor based on bimodal excitation behavior nitrogen doped carbon dots for ratiometric and visual detection of fluoride ion in food[J]. *Microchemical Journal*, 2023, 193: 108991.
- [41] KAUR B, KUMAR S, KAUSHIK B K. Recent advancements in optical biosensors for cancer detection[J]. *Biosens Bioelectron*, 2022, 197: 113805.
- [42] AHMAD M, HASAN M, TARANNUM N, et al. Recent advances in optical and photoelectrochemical nanobiosensor technology for cancer biomarker detection[J]. *Biosensors and Bioelectronics: X*, 2023, 14: 100375.
- [43] ANAND P, KUNNUMAKKARA A B, NEWMAN R A, et al. Bioavailability of curcumin: Problems and promises[J]. *Mol Pharm*, 2007, 4(6): 807-818.
- [44] LEUNG M H, COLANGELO H, KEE T W. Encapsulation of curcumin in cationic micelles suppresses alkaline hydrolysis[J]. *Langmuir*, 2008, 24(11): 5672-5675.
- [45] ELBIALY N S, ABOUSHOUSAH S F, ALSHAMMARI W W. Long-term biodistribution and toxicity of curcumin capped iron oxide nanoparticles after single-dose administration in mice[J]. *Life Sci*, 2019, 230: 76-83.
- [46] WU S, LI D D, WANG J M, et al. Gold nanoparticles dissolution based colorimetric method for highly sensitive detection of organophosphate pesticides[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 238: 427-433.
- [47] 李邦进, 许锦华, 许文琪, 等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法快速测定食品中的硼酸[J]. *福建分析测试*, 2022, 31(4): 31-35.
- LI B J, XU J H, XU W Q, et al. Rapid determination of boric acid in food by IC-ICP-MS[J]. *Fujian Analysis & Testing*, 2022, 31(4): 31-35.
- [48] BOONKANON C, PHATTHANAWIWAT K, WONG-NIRAMAİKUL W, et al. Curcumin nanoparticle doped starch thin film as a green colorimetric sensor for detection of boron[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2020, 224: 117351.
- [49] LIU J R, WANG H L, WANG P F, et al. Films based on κ -carrageenan incorporated with curcumin for freshness monitoring[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 83: 134-142.
- [50] PADEN R R, ORACION J P L, DE LA ROSA L B, et al. Design and fabrication of a low-cost curcumin-based paper sensor for rapid 'naked-eye' cyanide sensing[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 46: 1711-1717.
- [51] FAN Y J, LI J W, GUO Y P, et al. Digital image colorimetry on smartphone for chemical analysis: A review[J]. *Measurement*, 2021, 171: 108829.
- [52] CLYDESDALE F M. Colorimetry—methodology and applications[J]. *CRC Crit Rev Food Sci Nutr*, 1978, 10(3): 243-301.
- [53] DAI H, HUANG Z M, LIU X D, et al. Colorimetric ELISA based on urease catalysis curcumin as a ratiometric indicator for the sensitive determination of aflatoxin B₁ in grain products[J]. *Talanta*, 2022, 246: 123495.
- [54] 黄周梅. 用于谷物中黄曲霉毒素 B₁ 检测的比色传感器研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2023.
- HUANG Z M. Colorimetric sensor for detection of aflatoxin B₁ in grain[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2023.
- [55] HUANG F C, XUE L, ZHANG H L, et al. An enzyme-free biosensor for sensitive detection of *Salmonella* using curcumin as signal reporter and click chemistry for signal amplification[J]. *Theranostics*, 2018, 8(22): 6263-6273.
- [56] AL SHEHAB S, EL KURDI R, PATRA D. Curcumin mediated PEG thiol acid conjugated gold nanoparticles for the determination of melamine[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 153: 104382.
- [57] CHANAJAREE R, RATANATAWANATE C, RUNGCHAITHAWESUK S, et al. Colorimetric detection of Pb²⁺ ions using curcumin silver nanoparticles[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 343: 117629.
- [58] HUANG F C, GUO R Y, XUE L, et al. An acid-responsive microfluidic salmonella biosensor using curcumin as signal reporter and ZnO-capped mesoporous silica nanoparticles for signal amplification[J]. *Sensors And Actuators B: Chemical*, 2020, 312: 127958.
- [59] LIU Y, OUYANG Q, LI H H, et al. Development of an inner filter effects-based upconversion nanoparticles-curcumin nanosystem for the sensitive sensing of fluoride ion[J]. *ACS Appl Mater Inter-*

- faces, 2017, 9(21): 18314–18321.
- [60] LI Y Y, HE Y, GE Y L, et al. Smartphone-assisted visual ratio-fluorescence detection of hypochlorite based on copper nanoclusters[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 255: 119740.
- [61] DHULL V, GAHLAUT A, DILBAGHI N, et al. Acetylcholinesterase biosensors for electrochemical detection of organophosphorus compounds: A review [J]. *Biochem Res Int*, 2013, 2013: 731501.
- [62] VIKRANT K, TSANG D C W, RAZA N, et al. Potential utility of metal-organic framework-based platform for sensing pesticides[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(10): 8797–8817.
- [63] ZOKHTAREH R, RAHIMNEJAD M. A novel sensitive electrochemical sensor based on nickel chloride solution modified glassy carbon electrode for curcumin determination [J]. *Electroanalysis*, 2018, 30(5): 921–927.
- [64] DUAN S, WU X Y, SHU Z X, et al. Curcumin-enhanced MOF electrochemical sensor for sensitive detection of methyl parathion in vegetables and fruits [J]. *Microchemical Journal*, 2023, 184 (Pt.B): 108182.
- [65] ZHU W T, ZHOU Y S, LIU S, et al. A novel magnetic fluorescent molecularly imprinted sensor for highly selective and sensitive detection of 4-nitrophenol in food samples through a dual-recognition mechanism[J]. *Food Chemistry*, 2021, 348: 129126.
- [66] DINESH B, SARASWATHI R. Electrochemical synthesis of nanostructured copper-curcumin complex and its electrocatalytic application towards reduction of 4-nitrophenol[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 253: 502–512.
- [67] 吴斌, 李晶. 高效液相色谱-串联质谱法对动物源食品中阿莫西林药物残留的检测[J]. *安徽农业科学*, 2015, 43(10): 280–283.
- WU B, LI J. Determination of the residue of amoxicillin in animal origin food stuffs by LC-MS/MS[J]. *Journal of Anhui Agri*, 2015, 43(10): 280–283.
- [68] OJANI R, RAOOF J B, ZAMANI S. A novel voltammetric sensor for amoxicillin based on nickel-curcumin complex modified carbon paste electrode[J]. *Bioelectrochemistry*, 2012, 85: 44–49.
- [69] DAI H, WU X Y, DUAN S, et al. An electrochemical sensor based on curcumin-encapsulated zeolitic imidazolate framework-8 for the sensitive determination of aflatoxin B₁ in grain products[J]. *Microchemical Journal*, 2023, 191: 108852.
- [70] MEJRI A, MARS A, ELFIL H, et al. Curcumin graphite pencil electrode modified with molybdenum disulfide nanosheets decorated gold foams for simultaneous quantification of nitrite and hydrazine in water samples[J]. *Anal Chim Acta*, 2020, 1137: 19–27.
- [71] LAVANYA R, SRINIVASADESIKAN V, LIN M C, et al. Highly selective detection of citrulline using curcumin analogue and its application in food samples with logic gate behaviour[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1288: 135771.
- [72] SHEN Y Z, NIE C, ZHU C L, et al. Aggregation-induced emission fluorophore-incorporated curcumin-based ratiometric nanoprobe for hypochlorite detection in food matrices[J]. *J Agric Food Chem*, 2022, 70(30): 9577–9583.
- [73] ZHANG X, TAN X Y, HU Y P. Blue/yellow emissive carbon dots coupled with curcumin: A hybrid sensor toward fluorescence turn-on detection of fluoride ion[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 411: 125184.
- [74] JIGYASA, RAJPUT J K. Bio-polyphenols promoted green synthesis of silver nanoparticles for facile and ultra-sensitive colorimetric detection of melamine in milk[J]. *Biosens Bioelectron*, 2018, 120: 153–159.
- [75] KHANSILI N, RATTU G, KUMAR A, et al. Development of colorimetric sensor with zinc oxide nanoparticles for rapid detection of aflatoxin B₁ in rice [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 21(903): 1846–1855.
- [76] POURREZA N, SHARIFI H, GOLMOHAMMADI H. Curcumin nanoparticles combined with cloud point extraction for citrate determination in food and drug samples [J]. *Microchemical Journal*, 2016, 129: 213–218.
- [77] ERNA K H, FELICIA W X L, ROVINA K, et al. Development of curcumin/rice starch films for sensitive detection of hypoxanthine in chicken and fish meat[J]. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2022, 3: 100189.
- [78] TANG S Y, WANG Y R, GUO G Q, et al. Activated cascade effect for dual-mode ratiometric and smartphone-assisted visual detection of curcumin and F⁻ based on nitrogen-doped carbon dots[J]. *Sci Total*

Environ, 2023, 872: 162277.
[79] KUMAR K K, M D, KUMAR P S, et al. Green synthesis of curcumin-silver nanoparticle and its

modified electrode assisted amperometric sensor for the determination of paracetamol [J]. Chemosphere, 2022, 303(2): 134994.

Application of Curcumin Nanosensors in Food Rapid Detection

JIA Mu, GAO Xue*, ZHANG Hongmei, LIU Lu, LI Jianrong

(Engineering and Technology Research Center of Food Preservation, Processing and Safety Control of Liaoning Province, Liaoning Provincial Key Laboratory of Food Quality Safety and Functional Food, College of Food Science and Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, Liaoning)

Abstract Food safety has been faced with serious problems include residues of pesticides, veterinary drugs, non-standard use of food additives, and contamination of heavy metals, bacterial toxins. Therefore, establishing rapid and sensitive detection methods for the harm of pollutants to food is of great significance in ensuring food safety. Curcumin, as a fluorophore, has excellent fluorescence characteristics. As a natural pigment, it has a wide absorption peak. Its unique ketone enol tautomeric structure is prone to color changes in acidic and alkaline solutions and β -dione structure can chelate and coordinate with metal ions. In addition, curcumin can generate electrochemical signals due to electrical conductivity. Nanosensors have the characteristics of small size, large specific surface area, light weight, low consumption, and obvious optical properties. The curcumin-based nanosensors offer fast detection, high sensitivity, low cost, simple operation and so on. Combining the above advantages, curcumin is an ideal candidate material based on nanosensors for the detection of toxic and harmful substances in food. Based on the unique structure and properties of curcumin, this article reviewed the application of optics and electrochemistry nanosensors of curcumin in food rapid detection and highlighted their excellent detection performance. At the same time, this article pointed out the limitations of detection methods of curcumin nanosensor and the future development direction, and expected this review will provide a reference for the field of food analysis and detecting.

Keywords curcumin; nanosensors; rapid detection; food safety