



运动人体汗液收集与分析方法的研究进展

Research Progress of Sweat Collection and Analysis Methods of Human in Sports

耿雪^{1,2},覃飞^{2,3},瞿超艺^{1,2},徐旻霄²,赵丽娜²,
赵翠翠⁴,冯亦唯²,赵杰修^{2*}

GENG Xue^{1,2},QIN Fei^{2,3},QU Chaoyi^{1,2},XU Minxiao²,ZHAO Lina²,
ZHAO Cuicui⁴,FENG Yiwei²,ZHAO Jiexiu^{2*}

摘要:通过在PubMed、Web of Science和CNKI电子文献数据库搜索,获取并梳理近年来国内外运动人群、汗液收集方法和汗液成分分析技术的相关文献,发现贴片和微流控等技术的发展使汗液收集方式日益高效和准确,可穿戴汗液传感器的出现极大地改善了传统汗液收集、分析方式的实时性和连续性较差的问题。因此,研究通过比多种汗液收集、处理和分析的方法,全面分析各种检测技术的特点、优势及不足,认为可穿戴汗液传感器在竞技体育和群众体育中有极强的应用前景和价值。

关键词:汗液;收集方法;成分分析技术;可穿戴传感器

Abstract: Through searching PubMed, Web of Science and CNKI databases, we obtained the relevant literature of sports people, sweat collection methods and sweat composition analysis technology at home and abroad in recent years. After combing, the study showed that the development of patch and microfluidic technology has made the sweat collection method more efficient and accurate. The emergence of wearable sweat sensor has greatly improved the traditional sweat collection poor real-time and continuity of analysis methods. Therefore, this paper systematically expounds a variety of methods of sweat collection, processing and analysis, and comprehensively analyzes the characteristics, advantages and disadvantages of various detection technologies, and concludes that wearable sweat sensors have extremely promising and valuable applications in competitive and mass sports.

Keywords: sweat; collection methods; component analysis technology; wearable sensor

中图分类号:G804.7 **文献标识码:**A

基金项目:

国家重点研发计划“科技冬奥”重点专项(2019YFF0301600);国家自然科学基金项目(11775059);国家体育总局体育科学研究所基本科研业务费资助项目(基本19-22)

第一作者简介:

耿雪(1993-),女,在读博士研究生,主要研究方向为运动与特殊环境,E-mail:1565133921@qq.com。

*通讯作者简介:

赵杰修(1975-),男,研究员,博士,博士研究生导师,主要研究方向为运动与特殊环境,E-mail: zhaojiexiu@ciss.cn。

作者单位:

- 1.北京体育大学,北京100084;
 - 2.国家体育总局体育科学研究所,北京100061;
 - 3.暨南大学,广州510632;
 - 4.北京市体育科学研究所,北京100075
1. Beijing Sport University, Beijing 100084, China;
 2. China Institute of Sport Science, Beijing 100061, China;
 3. Jinan University, Gugangzhou 510632, China;
 4. Beijing Research Institute of Sports Science, Beijing 100075, China.

出汗是人体维持体温的重要调节方式,主要分为非显性出汗和显性出汗,二者形成机制不同(张文欢等,2018a)。非显性出汗形成机制较为复杂,研究主要集中于生物学、服装设计等领域;显性出汗是当机体处于高温环境和/或运动时由汗腺分泌,产生可被机体感知的汗液(李标,2016)。对于进行运动的人而言,骨骼肌收缩产生的热量会使机体热量迅速增加,汗液的蒸发成为机体运动时的主要散热方式(Baker,2017;Sawka et al.,2011;Wenger,1972)。此外,出汗还可以承担部分肾脏器官排泄代谢产物的功能,对内环境的稳态具有十分重要的作用(范一强等,2017)。

汗液成分复杂,由99%的水和1%的溶质构成,这些溶质包含了多种电解质(钠离子、氯离子、钙离子和钾离子等)、代谢产物(乳酸、丙酮酸和尿酸等),以及氨基酸、尿素类含氮化合物等(Promphet et al.,2019;Sato et al.,1989)。对于运动员而言,通常通过了解出汗率和电解质丢失程度评估机体的水合状态,防止出现脱水、中暑,造成肌肉痉挛、热射病等严重后果,同时有助于日常训练和比赛期间的机能监控和恢复(Moyer et al.,2012;Sakharov et al.,2010)。此外,与血液、尿液、唾液等其他体液相比,汗液的来源广

泛,具有可快速获取且无创无痛等优势,使其成为一种理想的监测体液样本(张伟,2019)。

传统汗液检测方法步骤繁琐,设备不宜携带,难以实现动态监控,易污染样品,且不利于汗液相关指标分析结果的准确性(Hoekstra et al., 2018; Jadoon et al., 2015)。近年,随着微流控技术和柔性可穿戴化学传感器的快速发展,为实现实时、连续、精准、便捷地检测及分析汗液相关指标提供可能。本研究系统梳理了多种汗液收集与分析的方法及应用,比较其优势及局限性,并介绍了柔性可穿戴传感器的最新研究进展,阐述其在体育领域的应用前景。

1 汗液的收集与处理方法

汗液的获取是精准检测的基础,分为全身收集法(whole-body washdown, WBW)和局部收集法(杨则宜等, 1984)。WBW 包括全身冲洗和收集衣物浸泡等步骤,如 Baker 等(2019)为量化不同运动强度下的汗液电解质损失及工作负荷对全身汗液电解质 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 浓度的影响,让受试者用去离子水冲洗全身,穿戴去除任何电解质的衣物进行运动,运动完成后再次冲洗全身,最后将实验过程中接触到受试者的所有衣物都进行漂洗以收集完整汗液。Baker 等(2011)还采用此法对汗液中金属元素钙(Ca)、镁(Mg)、铜(Cu)、锰(Mn)、铁(Fe)和锌(Zn)的浓度进行测定。对其准确性进行验证的结果表明,使用 WBW 方法对汗液 Na^+ 、 Cl^- 和 K^+ 的回收率分别为 101%、107% 和 96%,变异系数分别为 4%、8% 和 18%,证明全身收集法适用于出汗量、出汗率及电解质等物质浓度的测定,且结果精准(Baker et al., 2018)。

局部收集法是使用吸汗贴片、纱布海绵、滤纸、Parafilm M 保护套或塑料汗液收集器等可吸纳液体的物质放置于皮肤表面上,完成汗液收集的方法(Baker, 2017)。自 Havenith 等(2008)将新型吸收性材料应用于大面积人体皮肤表面后,经多位研究人员改良后形成吸汗贴片法,该方法在使用前需将受试者待测皮肤表面用蒸馏水或去离子水清洗,无菌纱布擦干后贴上吸汗贴片,然后将贴片中的汗液放入管中进行处理分析。有研究提出,不同取样部位可能导致检测结果不同,采用局部收集法与全身冲洗法测试后证明,不同部位的检测结果的确存在差异,但两种收集法得出的 Na^+ 浓度高度相关,且由经验丰富的测试员进行标准化操作时,吸汗贴片法的操作结果相对可靠(Baker et al., 2009; Dziedzic et al., 2014)。此外,王晨(2016)和许弟群等(2012)分别选用医用纱布和乙烯袋收集汗液,经离心后分析完成机体水合状态及其离子变化的测定。还有研究将去离子水处理后干燥的无灰滤纸放入自封袋,覆盖于清洁后的皮肤表面以收集汗液(薛滔, 2010)。

汗液收集的方法众多,全身收集法和局部收集法各具优点,也各有不足。相关研究比较二者在收集汗液分析其矿物质元素 Ca、Mg 和 Cu,以及电解质 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 浓度的可靠性上证明,相较于局部收集法,全身收集法的样本收集更具完整性,也更可靠(Baker et al., 2011, 2018)。不过考虑到全身收集法操作过程的复杂性和不方便性,现有研究多倾向于使用局部收集法(张文欢等, 2018b; Baker, 2017)(表 1)。有研究显示,在检测汗液 Na^+ 浓度时选用四肢作为采样部位较为可靠,尤其是前臂(Baker et al., 2018);还有研究建议采样时间控制在 5 min 之内,以降低汗液收集装置长时间粘附皮肤对汗液流速造成的不利影响(Morris et al., 2013)。以上研究结果一定程度上提高了局部汗液收集法的可靠性,使其得到广泛应用,尤其是吸汗贴片法。虽然由于运动强度(Baker et al., 2019)、收集汗液所选用的解剖位(Baker et al., 2018)、受试者性别以及运动速度(Lara et al., 2016)因素,使局部收集法的测试结果不甚统一,但其对局部出汗率及汗液中某些重要物质的浓度估算较为可靠,且可以通过选择合理的贴片黏贴位置、贴片数量、贴片收集时间等提高局部收集汗液的精准度,因此研究人员可根据实际情况、待测物质性质有选择地使用汗液收集方法。目前,除取样部位以外,鲜见关于性别、运动强度、皮肤温度等因素对局部汗液收集结果的影响研究,还需进一步深入探究。

以上汗液收集方法均针对显性出汗,但在环境温度 $16\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,受试者在运动功率为 20 W、运动时间为 20 min 与运动功率为 40 W、运动时间为 10 min 的状态下都处于非显性出汗阶段,即机体在运动过程中也产生非显性出汗量,因此从监测严谨性和完整性的角度,非显性出汗量的测量也属于汗液检测,该部分的监测可使结果更精确,也对运动服饰舒适性和皮肤健康程度的评价等研究具有重要意义(李标, 2016)。非显性出汗的检测也分为整体和局部测量,前者可通过受试者人体质量损失和呼出的水蒸气之差进行测量,后者又分为动态箱法和静态箱法(李标, 2016; 李标等, 2016; Imhof et al., 2009)。目前,针对非显性出汗的研究主要集中于服装设计和医学烧伤领域。精简操作流程、提高检测精度、降低测试费用等问题的解决仍需广大科研人员的共同努力(张文欢等, 2018c)。

2 汗液化学成分和浓度分析技术

汗液成分分离和定量的传统方法需要通过离心、萃取、色谱和/或质谱等步骤,研究人员常根据待测物质的不同性质选用不同的方法(Jadoon et al., 2015)。在运动领域关于运动员汗液的电解质(Na^+ 、 K^+ 、 Cl^-)、乳酸、丙酮酸、氨基酸、尿素等物质的测定较为常见。

2.1 对汗液电解质的检测

表1 传统汗液收集与分析的相关研究
Table 1 Study on Collection and Analysis of Traditional Sweat

作者	研究对象	收集方法	分析方法	主要结果
Baker等(2019)	业余运动员	全身冲洗法、吸汗贴片法	离子色谱法	运动强度对不同部位的局部和全身汗液电解质浓度关系的影响不同
Baker等(2011)	赛跑、自行车和铁人三项运动员	全身冲洗法、吸汗贴片法	电感耦合等离子体发射光谱法	局部收集不是全身冲洗法获取汗液Ca、Mg和Cu成分的准确替代方法,二者并不显著相关
Baker等(2018)	业余运动员	全身冲洗法和吸汗贴片法	离子色谱法	局部出汗率不能替代全身出汗率
Dziedzic等(2014)	自行车运动员	吸汗贴片法	间接离子选择电泳法、ISE、FP和电导率(SC)法	部位数量不同,全身汗液钠浓度的估计也不同;样品分析技术的影响很小,但有统计学意义;总体而言,当使用标准化方案时,吸汗贴片法是一种相对可靠的现场试验方法
王晨等(2016)	排球运动员	纱布海绵垫法	电解质分析仪	制定的个性化水合营养方案可有效减缓其在冬季比赛中肌肉痉挛症状的发生
许弟群等(2012)	中长跑运动员	乙烯袋集汗法	离子选择电极法	在积极习服期间,机体汗液Na ⁺ 、Cl ⁻ 浓度下降,K ⁺ 浓度在习服期间未见显著变化
薛滔(2010)	柔道运动员	滤纸片法	—	高温环境下柔道运动员汗液中电解质钾、钠、钙、氯离子丢失高于常温常湿环境下,应及时增加电解质的补充
Lara等(2016)	有经验的跑步者	吸汗贴片法	光电火焰光度计	女性汗液Na ⁺ 、Cl ⁻ 浓度均低于男性,Na ⁺ 浓度与跑步速度显著相关
Miller等(2020)	一级大学生运动员	吸汗贴片法	离子选择电极	汗液电解质含量和出汗率对易患运动性肌肉痉挛的运动员有预测作用,而对其他运动项目无用
吴卫兵等(2013)	中长跑运动员	乙烯袋集汗法	离子选择电极法	中长跑运动员热适应过程中汗液电解质离子浓度显著下降
Goulet等(2017)	自行车运动员、跑步运动员	吸汗贴片法	采用IChr、FP、IC、直接(DISE)和间接(IISE)离子选择电极	汗液钠浓度因不同的分析技术而异,因此,不应互换使用
Biagi等(2012)	运动员	滤纸片法	反相高效液相色谱法	对乳酸和丙酮酸的检测限分别为0.03 mmol/L和0.001 mmol/L,乳酸和丙酮酸的回收率分别为102.0±0.1和96.0±0.1
Murphy等(2019)	业余运动员	汗液收集器Monovette™	气相色谱火焰离子化检测	运动刺激了汗液成分的改变,氨基酸、K ⁺ 、Ca ²⁺ 可能与Na ⁺ 、Cl ⁻ 的吸收有关
Cunniffe等(2015)	手球运动员	吸汗贴片法	火焰光度法	运动员出汗率与运动时间之间存在显著相关性

运动过程中,体温调节性出汗会导致水分和电解质的丢失,尤其是在高温环境和/或运动强度较大、持续时间较长的情况下(Baker, 2017)。电解质的丢失及其失衡会给机体造成严重后果,从生理和健康的角度看,汗液中Na⁺、Cl⁻、K⁺和Ca²⁺在液体平衡、肌肉收缩和神经传导中起着重要作用。

对汗液电解质的分析技术包括离子选择电极法(ion-selective electrode, ISE)、离子色谱法(ion chromatography, IChr)、火焰光度法(flame photometry, FP)、离子电导率(ion conductivity, IC)和电感耦合等离子体质谱法(inductively-coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)等(Baker, 2017)。吴卫兵等(2013)采用ISE发现,随着运动员热适应的有效建立,其汗液Na⁺、Cl⁻浓度显著性下降;

Miller等(2020)也使用该技术证明通过检测汗液Na⁺、Cl⁻和K⁺浓度及出汗率指标结果,可对易患运动性肌肉痉挛的美式足球运动员起预测作用。还有研究分别采用IChr、FP检测技术以探究运动强度、运动速度和性别差异对汗液电解质浓度的影响(Baker et al., 2019)。

此外,多种分析方法对汗液Na⁺浓度分析结果可能存在的差异也受到学者们的关注。虽然Dziedzic等(2014)采用ISE、FP和电导率多次检测Na⁺浓度,证明不同分析技术测定值之间有很高的相关性,但Goulet等(2017)通过IC、FP、直接离子选择电极(direct ion-selective electrode, DISE)、间接离子选择电极(indirect ion-selective electrode, IISE)和IChr 5种检测方法表明不同的分析技术所得结果仍有细微差别,继而导致基于此提出的推荐补充值不够

精确,这对出汗量很大的人而言,可能造成不良影响,因此应谨慎对待。

2.2 对汗液乳酸和丙酮酸的检测

乳酸、丙酮酸作为糖酵解的代谢产物,其水平及二者间比值的变化可反映(组织)缺血、缺氧程度、无氧代谢情况及机能状态,常用于评价运动员疲劳和恢复情况,同时也对高血压、糖尿病等疾病的监测有重要的参考价值(范一强等, 2017; Biagi et al., 2012)。汗液中乳酸和丙酮酸浓度的传统检测方法包括酶分析法、毛细管区带电泳法、液相色谱质谱联用(liquid chromatography with mass spectrometric detection, LC-MS)等。其中酶分析较为常见,如 Buono 等(2010)用乳酸分析仪检测运动后受试者的汗液乳酸浓度,证明运动强度会对汗液乳酸浓度和乳酸排泄率产生影响; Jin 等(2001)采用毛细管区带电泳法,在恒电位为 1.6 V 的碳纤维微盘束电极上测定人体汗液中丙酮酸的含量。还有学者探索性地建立一种简便、快速测定的反相高效液相色谱法,该方法可以同时检测汗液中乳酸和丙酮酸浓度,经有效性验证结果显示,反相高效液相色谱法对汗液乳酸和丙酮酸的回收效果及检测结果较好,具有投入实际应用的价值(Biagi et al., 2012)。

2.3 对汗液氨基酸的检测

氨基酸是满足运动员高水平能量代谢及组织修复更新的基础能量,监测其变化水平具有重要意义(Wu, 2013)。氨基酸的分析方法包括质谱法(mass spectrometry, MS)、气相色谱法(gas chromatography, GC)、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)、LC-MS 和气相色谱质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)技术等。Delgado-Povedan 等(2016)采用 LC-MS/MS 分析方法证明汗液可作为临床研究中氨基酸定量分析的样品,离心式微流控固相萃取法的使用可使结果更准确。还有学者采用气相色谱仪氢火焰离子检测技术(gas chromatography flame ionisation detection, GC-FID)对汗液氨基酸进行分析,结果显示,女性在运动和/或炎热条件下比男性更容易发生关键氨基酸丢失; Delgado 等(2017)和 Murphy 等(2019)也采用此技术证明运动刺激汗液成分发生改变,包括氨基酸含量。

2.4 对其他指标的检测

汗液 pH 可反映被试者的出汗量、皮肤状态等问题,继而间接了解其脱水程度(Ciszek, 2017)。传统的汗液 pH 检测需要用化学试剂、显色试纸或 pH 计等(陈玲, 2019; Meyer et al., 2007)。由于传统检测 pH 方法耗时较长且无法实现实时测量,故使用不便,这些问题在汗液传感器出现后得到有效解决。葡萄糖作为机体直接供能的能源物质,其含量的高低与体内器官、系统的功能运转,以及运动机能状态的维持等密切相关;尿素作为汗液代谢产物,其水平的紊乱与多种疾病相关(范一强等, 2017; Harvey et al., 2010)。因此, Harvey 等(2010)使用

酶分析试剂盒,对汗液中的葡萄糖和尿素水平进行测定。此外,汗液中矿物质铜、铁、锰、锌的浓度检测则可通过发射光谱法测量(Baker et al., 2011)。

3 可穿戴汗液传感器

3.1 概述

自 20 世纪 50 年代以来,汗液的成分分析,尤其是相关生物标志物及其形成机制等问题一直是重要研究内容。虽然学界早已认识到汗液可能作为一种医学诊断工具,但直到 21 世纪,随着微流控芯片、可穿戴传感器和智能设备的发展才使其成为可能。相较于传统的汗液检测技术而言,柔性可穿戴汗液传感器的出现极大程度地解决了操作复杂、耗时较长、成本较高、需要专业人员实施且难以实时、连续监测等问题,将汗液的收集、处理和分析等步骤合而为一,方便了人们的日常健康管理和疾病监测,在竞技健身领域也有着极其广阔的应用前景。

化学传感器、微流控技术和柔性基底材料是产生柔性可穿戴汗液传感器的重要技术。化学传感器是指通过特异性识别系统的器件与目标物质发生特异性反应,通过电子技术将该信息按照待测物浓度等比例转化为电信号,并对数据进行处理、分析等以完成目标物质定性及定量分析的装置(安清波, 2019)。不同传感器的检测原理差异较大,目前研制的汗液传感器主要通过电化学分析法、比色法和光学法等进行检测(表 2),其中电化学分析法检测结果更精确、应用范围更广(张伟, 2019)。不同的分析方法均有其优势和不足(表 3)。

传统汗液样本的收集极易出现蒸发、被污染以及新旧汗液混合等问题,干扰成分分析结果的精准度(张伟, 2019)。微流控是一种可在微纳米尺度空间中对流体进行精确控制和操控的技术,具有将生物和化学实验室的基本功能缩微到一颗几平方厘米芯片上的能力;它可利用汗液分泌压力和毛细管作用将汗液从表皮引导到通道内进行连续采样,这种封闭式传感可消除外部污染的同时,防止汗液蒸发导致的汗液成分浓度变化(王虎等, 2014; Liu et al., 2020)。此外,该技术相较于传统方法而言,具有对待检测样本需求量低、所用检测试剂需求量少和能够连续检测的优势(范一强等, 2017)。

为实现汗液成分的实时、连续监测,满足人们在不同姿势、运动状态的汗液检测需求,可穿戴汗液传感器应运而生。这种传感器的基底具有生物相容性、舒适性和可伸缩性等特点,可使其与柔软、弹性、曲形的皮肤和肢体曲面有效贴合。目前,随着材料学的发展,研究人员已将多种基材用于汗液传感器中,包括商业化的聚合物[如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚二甲硅氧烷(PDMS)等]、纺织品、纸和纹身贴片等(Promphet et al., 2019)。

3.2 柔性可穿戴汗液传感器的应用

3.2.1 出汗率

表2 柔性可穿戴汗液传感器相关研究
Table 2 Research on Flexible Wearable Sweat Sensor

作者	基底材料	分析方法	测试指标	在体验证	主要结果(检测限/检测范围)
Promphet等(2019)	纺织品	比色法	乳酸和pH	健康受试者	该设备可用于监测范围为1~14的pH和0~25 mmol/L的乳酸
Hoekstra等(2018)	纸	电位法	总电解质水平	受试者	研制了低阻抗、低功耗的纸基电导率传感器,通过蓝牙连接到手机应用程序,实现化学数据的实时收集
Salvo等(2010)	纺织品	—	出汗率	健康受试者	该传感器集成在织物基材上,且可直接佩戴于身体
Jia等(2018)	纺织品	电导率	出汗率	受试者	可集成到服装中,经测试出汗量平均误差为0.4,标准差为0.28
Parrilla等(2019)	纸	电化学阻抗法	出汗率	男性受试者	具有易操作、自主性、简单性和无缝集成的特点
Schazmann等(2010)	纤维纺织品	电化学分析法	Na ⁺	健康人和囊性纤维化患者	可实时监测汗液中钠浓度,有望应用于运动人群水合状态的实时检测
Parrilla等(2016)	纤维纺织品	电化学分析法	Na ⁺	男性受试者	具有灵活、坚固的特点,且分析性能良好
Choi等(2017)	PET	电化学分析法	Cl ⁻	健康受试者	在低氯离子浓度(10 mmol/L)和高浓度(150 mmol/L)下的测量偏差分别小于2 mm和5 mm,适用于健康人和囊性纤维化患者,具有健身监测应用前景
Pirovano等(2020)	PET	电化学分析法	Na ⁺ 、K ⁺	运动员	可同时监测汗液中Na ⁺ 、K ⁺ 浓度
Guan等(2019)	PDMS	电化学分析法	乳酸	运动员	基于全新的汗液-蒸发-生物传感耦合效应,提出了一种自供电可穿戴汗液-乳酸分析仪
Mao等(2019)	纺织品	电化学分析法	运动速度、频率、关节角度和乳酸	运动员	该设备实现个人运动生理监测和时间运动分析,可用于选材和训练方案的制定
Zamora等(2018)	纺织品	电位法	pH	男性受试者	该传感器由导电纺织材料和电沉积氧化铱薄膜组成,经离体和在体实验证明其可靠性
Matzeu等(2016)	—	比色法	出汗率	运动员	一种基于图像分析的可穿戴出汗率监测装置,经重复验证其可行
Jain等(2019)	由芯材(纸)组成	比色法	出汗率	受试者	当通道被汗液填满时,其尖端会变色,根据颜色得出个人脱水状态,其测量准确率为98.3%
Wang等(2019)	PDMS	光学法	心率(HR)、脉搏血氧饱和度(SpO ₂)和汗液pH	受试者	该设备可承受35%的拉伸,pH灵敏度为4.42 mV/pH(4.0~8.0),HR(25~250 b/min)和SpO ₂ (70%~100%)的测量精度分别为±1 b/min和±2%
Nyein等(2018)	PDMS	电化学阻抗法	H ⁺ 、Na ⁺ 、K ⁺ 、Cl ⁻ 、浓度和出汗率	受试者	该汗液传感贴片为全面汗液分析提供集成平台,通过密切监控相关的汗液参数,方便了生理和临床的研究

表3 汗液传感器检测主要分析方法、原理及优缺点比较

Table 3 Main Analysis Methods, Principles, Advantages and Disadvantages of Sweat Sensor Detection

方法	分类	主要原理	优点	缺点
电化学分析法	伏安法	通过扫描得到电流曲线,由于电流最大值与待测物浓度成正比,从而对待测物进行定量分析	同时检测多种物质,可优化信噪比,与计时电流法相比检测限更低	氧化还原电位重叠,传感表面存在干扰化合物,且金属间化合物的形成降低了检测信号
	计时电流法/计时安培法	氧化还原反应产生的电流与目标分析物浓度成正比	操作相对简单、灵敏度高、检出限低、可降耗、应用广泛	不适合痕量物质的检测
	电位法	传感电极和参比电极之间的电位表示目标离子浓度,传感电极的电位随目标分析物浓度发生可测量的变化	坚固耐用、低功耗、易于小型化、操作和信号处理简单	需开发选择性膜层以对应特定离子
	电化学阻抗法	利用施加的正弦电压,获得传感表面的阻抗,以反映目标物质在传感器表面的结合量,指示浓度	检测前不需要将电化学生物非活性物质耦合到氧化还原电极上	与伏安法相比,信号处理分析更复杂;直接结合检测的敏感性可能较低
比色法	—	化学试剂和待测目标分析物反应时生成产物发生的颜色变化,其变化程度与待测目标分析物浓度具有高度相关性	不需要外部电源、操作简单、成本低、结果易读取	结果读取存在误差,检测精度不高

注:资料来源于王洋洋等(2020)、王裕生(2019)、肖刚(2019)、Bariya等(2018)、Hoekstra等(2018)。

对出汗率的准确、实时监测是防止运动人员出现脱水、中暑等不良反应,提供科学补液的基础,因此用于检测出汗率的柔性可穿戴汗液传感器出现较早。Salvo 等(2010)研发出集成于纺织品基材上的出汗率传感器,将其贴于皮肤表面,并通过蓝牙接口进行实时数据采集以完成出汗率的监测。Jia 等(2018)设计的汗液传感器,改变了直接贴附在皮肤表面测量出汗量的常规方式,采用直接嵌入到日常衣物中的方式,通过系统比较个人历史数据,将个性化结果通过手机应用程序呈现。还有学者利用可导电纸研制了一种可穿戴纸基电化学传感器,其特点是无需校准,能通过监测电阻值的变化情况来实时测量汗液,对出汗量的监测具有较高的灵敏度和重复性(Parrilla et al., 2019)。

3.2.2 电解质

由于汗液电解质中某些离子水平是反映机体水合状态和糖尿病等疾病的参考性指标,因此监测汗液中特定离子水平的可穿戴汗液传感器的研究较多。Schazmann 等(2010)研制出一种集汗液刺激、收集、储存和分析为一体,可实时监测汗液中 Na^+ 浓度的可穿戴传感器。Parrilla (2016)和 Choi (2017)分别使用商用碳纤维和 PET 材料成功制成 Na^+ 、 Cl^- 汗液传感器,后者经不同运动负荷试验后,证明其在健身领域具有广阔的应用前景。还有学者通过 3D 打印平台制成双镜射流装置,当其吸取汗液后可与两个独立的离子选择性电极接触产生电位信号,继而实现对 Na^+ 、 K^+ 浓度的同时监测(Pirovano et al., 2020)。此外,Hoekstra 等(2018)还介绍了一种低阻抗、低功耗的纸基可穿戴电位传感器,该传感器汗液样品的回收率可达 $(95.2 \pm 6.6)\%$,在体实时监测结果可在手机应用程序上进行可视化阅读,适用于但不限于汗液中总电解质水平的监测应用。

3.2.3 乳酸

乳酸含量的高低可反映机体无氧代谢水平,通过对汗液中乳酸值的监测可及时了解运动人员的疲劳和恢复情况,促进科学合理的安排训练,防止运动损伤的发生。Cai 等(2010)以鲁米诺为信号,研制了一种基于电化学发光的乳酸生物传感器,该生物传感器对乳酸的检出限为 $8.9 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$,相对标准差为 4.13% ($C_{\text{LA}} 1.34 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$, $n=6$),对实际汗液样品的平均回收率为 101.3% 。Guan 等(2019)开发出一种新型自供电可穿戴汗液-乳酸分析仪,通过附着在运动员皮肤上的集成分析仪主动检测汗液-乳酸浓度,并无线传输到外部平台,形成运动数据。Mao 等(2019)研制出一款自供电生物传感器,将该装置贴合到运动员身上后,不仅可以实时监测运动员的汗液乳酸浓度,还可以分析其运动速度、频率和关节角度,此传感器可实现个人运动生理监测和时间运动分析,用于科学选拔优秀运动员,制定适合个人的运动训练方案。

3.2.4 pH

Promphet 等(2019)研制出同时测定汗液 pH 和乳酸的非侵入性纺织品比色传感器,随着 pH 和乳酸浓度的增加,pH 指示剂由红变蓝,乳酸指示剂紫色程度加深,通过将颜色与标准比色卡比较得出结果,由于该传感器的基底为纺织品,故可将其放置于运动服和配饰中,具有较高的使用灵活性。Zamora 等(2018)采用电位法设计了一款纺织品 pH 传感器,证明了不锈钢网布在在体测量中的性能表现最好。还有研究采用线和纸相结合的方式构建可穿戴线/纸微流控比色分析器件,通过与智能收集信号系统相偶联,实现人体汗液中 pH、乳酸和葡萄糖含量的原位检测,提示,线基微流控装置在人体汗液分析中也有一定的应用价值(肖刚, 2019)。

3.2.5 其他

除了电解质、乳酸、pH 和出汗率之外,还有以葡萄糖、尿素、尿酸、氨基酸等物质为检测目标的可穿戴汗液传感器,其中用于葡萄糖含量监测的可穿戴汗液传感器研究较多。王裕生(2019)以 PET 为基底,采用电化学分析法制备柔性葡萄糖传感器分析机体葡萄糖含量变化。还有研究在织物上覆盖温敏型形状记忆材料-聚氨酯,建造温度响应型织物流控器件,通过将其与纸基葡萄糖显色传感器整合,构建出温度响应织物/纸基流控分析装置,该传感器可以实现高温环境下人体汗液葡萄糖水平的分析,有望成为高温环境中作业人群的监测手段(何静, 2019)。

刘蓉(2018)以金纳米管和碳纳米管为柔性电极材料,结合分子印迹与酶传感技术,成功研制出一种可以检测人体汗液中尿素含量的高性能可穿戴电化学传感器。周靓等(2020)构建了以 pH 柔性膜电极和尿酸柔性膜电极为基础的贴敷式柔性一体化电化学传感器,实现可穿戴、在体、实时、无创测定汗液中尿酸浓度的检测。还有研究将 CO_2 激光雕刻技术应用于可穿戴汗液传感器的制作,用于汗液中低浓度的尿酸和酪氨酸,以及受试者的温度和呼吸频率指标的监测(Yang et al., 2020)。

4 小结与展望

汗液中包含着多种生物标志物,对其精准、实时、连续的检测可帮助教练员和科研人员及时了解运动员的机能状态,辅助科学合理的安排训练,促进运动员的疲劳恢复和运动水平的提高。传统汗液检测方法众多,可针对待测物性质有选择性地使用,检测结果较为精准,但操作复杂、耗时较长、不能连续测量且难以实现在多种运动环境下检测的需要,无法及时提供指标参考信息。柔性可穿戴性汗液传感器的出现极大程度地解决了以上问题,但其发展还处于初级阶段,仍有诸多不足需要解决。

1) 汗液检测结果的意义是基于生物标志物的水平反映机体的生理机能状态,但汗液中某些物质与健康之间

的关系尚未明确,有待进一步确定;

2)目前可穿戴汗液传感器的检测指标较为单一,如何集成多指标检测有待进一步发展;

3)酶对各种刺激、环境因素较为敏感,而现有的可穿戴汗液传感器大多为酶基传感器,因此非酶基汗液传感器的发展是技术难点;

4)汗液成分因人而异,也因机能状况而定,如何有针对性地分析汗液检测结果,得出个性化指导方案,也是其应用的一大现实问题;

5)柔性可穿戴汗液传感器的整合性、舒适性、重复使用性、稳定性以及数据保密性等问题需要不断提高重视程度。

总之,可穿戴汗液传感器因其实时、连续性检测等优势,可与传统检测方法共同促进汗液检测的发展,在竞技体育和群众体育中有极强的应用前景和价值。

参考文献:

- 安清波,2019.基于碳基及金纳米材料的全固态离子选择性电极的构建及应用[D].合肥:中国科学技术大学.
- 陈玲,2019.可穿戴汗液收集微流控芯片的制备及其相关物理参数分析[D].湘潭:湘潭大学.
- 范一强,高峰,王玫,等,2017.可穿戴式微流控芯片在体液检测和药物递送中的研究进展[J].分析化学,45(3):455-463.
- 何静,2019.温度响应型聚合物/纸基流控分析装置及其在人体汗液检测中的应用[D].重庆:西南大学.
- 李标,2016.人体局部非显性出汗的测量研究[D].上海:东华大学.
- 李标,王革辉,陈艺娟,等,2016.不同环境温度与活动强度下人体手部非显性出汗率测量[J].浙江纺织服装职业技术学院学报,15(1):30-35.
- 刘蓉,2018.柔性可穿戴电化学传感器的构建及用于人体汗液尿素检测[D].武汉:武汉大学.
- 王晨,钱风雷,朱耀康,等,2016.运动员水合营养策略:女排运动员张某水合营养计划个案分析[J].中国运动医学杂志,35(1):81-83.
- 王虎,魏俊峰,郑国侠,2014.微流控芯片在水环境污染分析中的应用[J].应用生态学报,25(4):1231-1238.
- 王洋洋,咸婉婷,宋成君,等,2020.可穿戴汗液传感器研究进展[J].黑龙江科学,11(12):18-21.
- 王裕生,2019.用于汗液中葡萄糖和乳酸含量分析的柔性电极电化学传感器[D].杭州:浙江大学.
- 吴卫兵,王人卫,许弟群,2013.中长跑运动员10天热适应过程中机体热调节反应及HSP₇₀变化[J].体育科学,33(9):46-51.
- 肖刚,2019.可穿戴线/纸微流控比色分析器件的构建及其在汗液分析中的应用研究[D].重庆:西南大学.
- 许弟群,王人卫,李国强,等,2012.青少年中长跑运动员湿热环境习服汗流失与汗离子的变化[J].中国体育科技,48(6):14-18,56.
- 薛滔,2010.不同温度湿度环境下运动对柔道运动员某些生理生化指标的影响[D].苏州:苏州大学.
- 杨则宜,陈吉棣,焦颖,等,1984.夏季训练中运动员排汗及汗液成分的研究[J].体育科学,(3):61-66.
- 张伟,2019.柔性微通道的结构设计、表面修饰及其在体表环境检测中的应用[D].上海:东华大学.
- 张文欢,钱晓明,范金土,等,2018a.人体出汗率分布的研究进展[J].纺织学报,39(8):179-184.

张文欢,钱晓明,范金土,等,2018b.人体出汗率的测量方法[J].纺织导报,(2):87-90.

张文欢,钱晓明,范金土,等,2018c.成年男性各部位非显性出汗率的比例关系[J].纺织学报,39(6):119-124.

周靓,崔媛,赫春香,2020.柔性一体化电化学传感器检测汗液的pH值及尿酸浓度[J].分析化学,48(4):516-522.

BAKER L B, 2017. Sweating rate and sweat sodium concentration in athletes: A review of methodology and intra/interindividual variability[J]. Sports Med NL, 47(1): 111-128.

BAKER L B, DE CHAVEZ P J D, UNGARO C T, et al., 2019. Exercise intensity effects on total sweat electrolyte losses and regional vs. whole-body sweat Na⁺, Cl⁻, and K⁺[J]. Eur J Appl Physiol, 119(2): 361-375.

BAKER L B, STOFAN J R, HAMILTON A A, et al., 2009. Comparison of regional patch collection vs. whole body washdown for measuring sweat sodium and potassium loss during exercise[J]. J Appl Physiol (1985), 107(3): 887-895.

BAKER L B, STOFAN J R, LUKASKI H C, et al., 2011. Exercise-induced trace mineral element concentration in regional versus whole-body wash-down sweat[J]. Int J Sport Nutr Exerc Metab, 21(3): 233-239.

BAKER L B, UNGARO C T, SOPEÑA B C, et al., 2018. Body map of regional vs. whole body sweating rate and sweat electrolyte concentrations in men and women during moderate exercise-heat stress [J]. J Appl Physiol (1985), 124(5): 1304-1318.

BARIYA M, NYEIN H Y Y, JAVEY A, 2018. Wearable sweat sensors[J]. Nat Electron, 1(3): 160-171.

BIAGI S, GHIMENTI S, ONOR M, et al., 2012. Simultaneous determination of lactate and pyruvate in human sweat using reversed-phase high-performance liquid chromatography: A noninvasive approach[J]. Biomed Chromatogr, 26(11): 1408-1415.

BUONO M J, LEE N V, MILLER P W, 2010. The relationship between exercise intensity and the sweat lactate excretion rate [J]. J Physiol Sci, 60(2): 103-107.

CAI X, YAN J, CHU H, et al., 2010. An exercise degree monitoring biosensor based on electrochemiluminescent detection of lactate in sweat[J]. Sensor Actuat b-Chem, 143(2): 655-659.

CHOI D H, LI Y, CUTTING G R, et al., 2017. A wearable potentiometric sensor with integrated salt bridge for sweat chloride measurement[J]. Sensor Actuat b-Chem, 250:673-678.

CHOI J, GHAFFARI R, BAKER L B, et al., 2018. Skin-interfaced systems for sweat collection and analytics [J]. Sci Adv, 4(2), eaar3921.

CISZEK A, 2017. Variability of skin pH after the use of different collagen gels[J]. J Cosmet Dermatol, 16(4): 531-536.

CUNNIFFE B, FALLAN C, YAU A, et al., 2015. Assessment of physical demands and fluid balance in elite female handball players during a 6-day competitive tournament [J]. Int J Sport Nutr Exerc Metab, 25(1): 78-88.

DELGADO-POVEDANO M M, CALDERÓN-SANTIAGO M, PRIEGO-CAPOTE F, et al., 2016. Study of sample preparation for quantitative analysis of amino acids in human sweat by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Talanta, 146: 310-317.

DUNSTAN R H, SPARKES D L, DASCOSM B J, et al., 2017. Sex differences in amino acids lost via sweating could lead to differential susceptibilities to disturbances in nitrogen balance and collagen turnover[J]. Amino Acids, 49(8): 1337-1345.

DZIEDZIC C E, ROSS M L, SLATER G J, et al., 2014. Variability

- of measurements of sweat sodium using the regional absorbent-patch method[J]. *Int J Sports Physiol Perform*, 9(5): 832-838.
- GOULET E D B, ASSELIN A, GOSSELIN J, et al., 2017. Measurement of sodium concentration in sweat samples: Comparison of 5 analytical techniques [J]. *Appl Physiol Nutr Metab*, 42 (8) : 861-868.
- GUAN H Y, ZHONG T Y, HE H X, et al., 2019. A self-powered wearable sweat-evaporation-biosensing analyzer for building sports big data[J]. *Nano Energy*, 59: 754-761.
- HARVEY C J, LÉBOUF R F, STEFANIAK A B, 2010. Formulation and stability of a novel artificial human sweat under conditions of storage and use[J]. *Toxicol Vitro*, 24(6): 1790-1796.
- HAVENITH G, FOGARTY A, BARTLETT R, et al., 2008. Male and female upper body sweat distribution during running measured with technical absorbents[J]. *Eur J Appl Physiol*, 104(2): 245-255.
- HOEKSTRA R, BLONDEAU P, ANDRADE F J, 2018. IonSens: A wearable potentiometric sensor patch for monitoring total ion content in Sweat[J]. *Electroanal*, 30(7): 1536-1544.
- IMHOF R E, DE JESUS M E, XIAO P, et al., 2009. Closed-chamber transepidermal water loss measurement: Microclimate, calibration and performance[J]. *Int J Cosmet Sci*, 31(2): 97-118.
- JADOON S, KARIM S, AKRAM M R, et al., 2015. Recent developments in sweat analysis and its applications [J]. *Int J Anal Chem*, 2015: 1-7.
- JAIN V, OCHOA M, JIANG H, et al., 2019. A mass-customizable dermal patch with discrete colorimetric indicators for personalized sweat rate quantification[J]. *Microsyst Nanoeng*, 5: 29.
- JIA J, XU C, PAN S, et al., 2018. Conductive thread-based textile sensor for continuous perspiration level monitoring [J]. *Sensors (Basel)*, doi:10.3390/s18113775.
- JIN M, DONG Q, DONG R, et al., 2001. Direct electrochemical determination of pyruvate in human sweat by capillary zone electrophoresis[J]. *Electrophoresis*, 22(13): 2793-2796.
- LARA B, GALLO-SALAZAR C, PUENTE C, et al., 2016. Inter-individual variability in sweat electrolyte concentration in marathoners [J]. *J Int Soc Sports Nutr*, 13: 1-8.
- LEGNER C, KALWA U, PATEL V, et al., 2019. Sweat sensing in the smart wearables era: Towards integrative, multifunctional and body-compliant perspiration analysis [J]. *Sensors Actuat a-Phys*, 296: 200-221.
- LIU C, XU T, WANG D, et al., 2020. The role of sampling in wearable sweat sensors[J]. *Talanta*, doi:10.1016/j.talanta.2020.120801.
- MAO Y, SHEN M, LIU B, et al., 2019. Self-powered piezoelectric-biosensing textiles for the physiological monitoring and time-motion analysis of individual sports[J]. *Sensors (Basel)*, 19(15): 3310.
- MATZEU G, FAY C, VAILLANT A, et al., 2016. A wearable device for monitoring sweat rates via image analysis[J]. *IEEE Trans Biomed Eng*, 63(8): 1672-1680.
- MEYER F, LAITANO O, BAR-OR O, et al., 2007. Effect of age and gender on sweat lactate and ammonia concentrations during exercise in the heat[J]. *Braz J Med Biol Res*, 40(6): 135-143.
- MILLER K C, MCDERMOTT B P, YEARGIN, S W, 2020. Sweat characteristics of cramp-prone and cramp-resistant athletes[J]. *Int J Sport Nutr Exerc Metab*, 30(3): 218-228.
- MORRIS N B, CRAMER M N, HODDER S G, et al., 2013. A comparison between the technical absorbent and ventilated capsule methods for measuring local sweat rate[J]. *J Appl Physiol* (1985), 114(6): 816-823.
- MOYER J, WILSON D, FINKELSHTEIN I, et al., 2012. Correlation between sweat glucose and blood glucose in subjects with diabetes[J]. *Diabetes Technol Ther*, 14(5): 398-402.
- MURPHY G R, DUNSTAN R H, MACDONALD M M., et al., 2019. Relationships between electrolyte and amino acid compositions in sweat during exercise suggest a role for amino acids and K⁺ in reabsorption of Na⁺ and Cl⁻ from sweat[J]. *PLoS One*, doi:10.1371/journal.pone.0223381.
- NYEIN H Y Y, TAI L C, NGO Q P, et al., 2018. A wearable microfluidic sensing patch for dynamic sweat secretion analysis[J]. *ACS Sens*, 3(5):944-952.
- PARRILLA M, FERRE J, GUINOVART T, et al., 2016. Wearable potentiometric sensors based on commercial carbon fibres for monitoring sodium in sweat[J]. *Electroanal*, 28(6): 1267-1275.
- PARRILLA M, GUINOVART T, FERRÉ J, et al., 2019. A wearable paper-based sweat sensor for human perspiration monitoring[J]. *Adv Healthc Mater*, doi:10.1002/adhm.201900342.
- PIROVANO P, DORRIAN M, SHINDE A, et al., 2020. A wearable sensor for the detection of sodium and potassium in human sweat during exercise[J]. *Talanta*, 219: 121145.
- PROMPHET N, RATTANAWALEEDIROJN P, SIRALERTMUKUL K, et al., 2019. Non-invasive textile based colorimetric sensor for the simultaneous detection of sweat pH and lactate [J]. *Talanta*, 192: 424-430.
- SAKHAROV D A, SHKURNIKOV M U, VAGIN M Y, et al., 2010. Relationship between lactate concentrations in active muscle sweat and whole blood[J]. *Bull Exp Biol Med*, 150(1):83-85.
- SALVO P, DI FRANCESCO F, COSTANZO D, et al., 2010. A wearable sensor for measuring sweat rate[J]. *Ieee Sens J*, 10(10): 1557-1558.
- SATO K, KANG W H, SAGA K, et al., 1989. Biology of sweat glands and their disorders. I. Normal sweat gland function[J]. *J Am Acad Dermatol*, 20(4): 537-563.
- SAWKA M N, LEON L R, MONTAIN S J, et al., 2011. Integrated physiological mechanisms of exercise performance, adaptation, and maladaptation to heat stress[J]. *Compr Physiol*, 1(4): 1883-1928.
- SCHAZMANN B, MORRIS D, SLATER C, et al., 2010. A wearable electrochemical sensor for the real-time measurement of sweat sodium concentration[J]. *Anal Methods*, 2(4): 342-348.
- WANG G, ZHANG S, DONG S, et al., 2019. Stretchable optical sensing patch system integrated heart rate, pulse oxygen saturation, and sweat pH detection[J]. *IEEE Trans Biomed Eng*, 66(4): 1000-1005.
- WENGER C B, 1972. Heat of evaporation of sweat: Thermodynamic considerations[J]. *J Appl Physiol*, 32(4): 456-459.
- WILSON E K, 2019. Wearable sweat sensors[J]. *Engineering*, (5): 359-360.
- WU G, 2013. Functional amino acids in nutrition and health[J]. *Amino acids*, 45(3): 407-411.
- YANG Y, SONG Y, BO X, et al., 2020. A laser-engraved wearable sensor for sensitive detection of uric acid and tyrosine in sweat[J]. *Nat Biotechnol*, 38(2): 217-224.
- ZAMORA M L, DOMINGUEZ J M, TRUJILLO R M, et al., 2018. Potentiometric textile-based pH sensor[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 260: 601-608.

(收稿日期:2020-11-11; 修订日期:2022-03-09; 编辑:尹航)