

流动注射化学发光法在线监测饮用水中赭曲霉毒素 A 突发污染

On-line monitoring of emergency pollution of ochratoxin A in drinking water by flow injection chemiluminescence

李 梁 唐书泽 杨盼盼 刘倩妤 吴事正

LI Liang TANG Shu-ze YANG Pan-pan LIU Qian-yu WU Shi-zheng

(暨南大学食品科学与工程系, 广东 广州 510632)

(Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China)

摘要:基于赭曲霉毒素 A 对鲁米诺—高碘酸钠—吐温 20 发光体系的抑制作用,建立了快速在线监测赭曲霉毒素 A 的新方法。经响应面优化试验条件后,该方法的线性范围为 $0.006 \sim 1.000 \mu\text{g/mL}$;检出限为 $1.74 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL}$ ($S/N=3$);加标回收率为 $80.6\% \sim 92.4\%$ 。对浓度 $0.02 \mu\text{g/mL}$ 赭曲霉毒素 A 平行测定 11 次,相对标准偏差(RSD)为 1.68% 。该方法快捷简便,可用于饮用水中赭曲霉毒素 A 突发污染的快速在线检测和预警。

关键词:赭曲霉毒素 A;化学发光;流动注射;在线监测

Abstract: Based on quenching effect of ochratoxin A on chemiluminescence (CL) reaction of luminol- NaIO_4 system catalyzing by Tween 20, a novel flow-injection chemiluminescence method was developed for the rapid on-line determination of possible sudden pollution of ochratoxin A in drinking water. Under the optimum conditions of response surface experiment, the linear range for ochratoxin A was $0.006 \sim 1.000 \mu\text{g/mL}$ with a detection limit of $1.74 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL}$ and recovery of $80.6\% \sim 92.4\%$. The relative standard deviation (RSD) was 1.68% by analyzing samples containing $0.02 \mu\text{g/mL}$ ochratoxin A ($n=11$). This method was found convenient to operate, and could be applied to the rapid emergency warning and real-time monitoring of ochratoxin A in drinking water.

Keywords: ochratoxin A; chemiluminescence; flow injection; on-line monitoring

饮用水安全对居民生命健康至关重要,从饮用水供

应处到食品企业和居民区经历的环节复杂^[1],存在人为投毒和突发性污染的安全隐患^[2]。国家对化工污染物和农药等有毒有害试剂有很严格的管制措施^[3],但是由天然动植物毒素造成的人为投毒和突发污染易被忽视^[4]。

谷物如稻谷、麦粒、玉米等在潮湿的环境下极易发霉,其中的赭曲霉在生长的过程中容易产生和积累赭曲霉毒素 A (ochratoxin A, OTA),该毒素一旦进入人体,将严重危害人体健康和生命。赭曲霉毒素 A 可严重损害人的肝肾^[5],致畸致癌,并且可经血液转入母乳,直接危害婴儿生命健康^[6-7]。OTA 分布广、毒性强,对狗和猪的口服 LD_{50} 分别为 $0.2, 1.0 \text{ mg/kg}$ ^[8-9]。OTA 因其方便获得和富集,容易被不法分子利用在饮用水供应系统中人为投毒,有可能导致大面积中毒等应急事件。

OTA 的检测方法主要有高效液相色谱串联法^[10]、薄层色谱法^[11]、化学发光酶联免疫分析法^[12]、纳米金核酸适配体法^[13]、金标记胺放大化学发光法^[14]等。这些方法存在设备维护昂贵、分析周期长、前处理繁琐、纳米金检测成本高、酶与适配体竞争性反应易受 pH、温度等环境因素影响及难以对饮用水中 OTA 实现在线监测等缺点。流动注射化学发光法灵敏度高、成本低廉、易操作且可连续进样实现快速在线检测^[15],已应用于食品检测^[16]、环境监测^[17]和临床分析^[18]等领域。本课题组前期已针对饮用水中黄绿青霉素^[19]、棒曲霉素^[20]等毒素开发了流动注射化学发光的快速检测方法,但由于毒素结构的差异,检测的化学发光体系也不尽相同。前期预试验表明,OTA 对鲁米诺—高碘酸钠发光体系有抑制作用,但信号很弱,难以检测。本研究拟利用光信号增敏剂,建立流动注射化学发光新方法用于快速在线监测饮用水中 OTA 突发性污染。

基金项目: 粤港联合创新项目(编号:2016A050503031)

作者简介: 李梁,男,暨南大学在读硕士研究生。

通信作者: 唐书泽(1957—),男,暨南大学教授,博士。

E-mail: tangsz@jnu.edu.cn

收稿日期: 2018-10-12

1 材料与方法

1.1 主要设备与试剂

1.1.1 主要仪器设备

微弱发光测量仪:BPCL-K 型,北京亚泊斯科技有限公司;

六通转换进样阀:CHEMINERT C22Z-3186 型,美国 VICI 公司;

蠕动泵:BT100-1F 型,保定兰格恒流泵有限公司;

紫外可见分光光度计:UV-3600 Plus 型,日本 SHI-MADZU 公司。

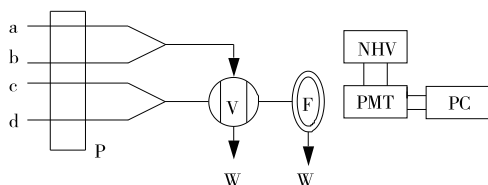
1.1.2 主要试剂

赭曲霉毒素 A 标准品:纯度 > 99.0%, 美国 Sigma 公司;

鲁米诺、吐温 20:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 进样方法 如图 1 所示,a、b、c、d 管路分别泵入鲁米诺、样品、高碘酸钠和吐温 20 溶液,四通道于六通阀混合,混合溶液进入化学发光流通池中反应产生荧光。流通池中的光信号由光电倍增管 PMT 放大、检测,再转化为电信号由计算机分析和记录,最终以峰型图呈现。



a. 鲁米诺溶液 b. 样品溶液 c. 高碘酸钠溶液 d. 吐温 20 溶液 P. 蠕动泵 V. 六通转换进样阀 W. 废液池 F. 化学发光流通池 NHV. 负高压 PMT. 光电倍增管 PC. 电脑记录仪

图 1 流动注射化学发光流程图

Figure 1 Schematic diagram of flow-injection CL system

1.2.2 化学发光动力学特征曲线 以吐温 20 为增敏剂,基于 OTA 对鲁米诺—高碘酸钠—吐温 20 发光体系的抑制作用,通过对比加入吐温 20 和 OTA 体系前后化学发光强度的变化,绘制化学发光动力学特征曲线。

1.2.3 增敏剂最适浓度选择 为探究增敏剂吐温 20 最适浓度,在氢氧化钠浓度 0.2 mol/L,鲁米诺浓度 6×10^{-4} mol/L,高碘酸钠浓度 5×10^{-4} mol/L,OTA 浓度 0.006 $\mu\text{g/mL}$ 时,考察吐温 20 浓度(10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 mg/L)对体系化学发光强度的影响。

1.2.4 单因素试验 为探究反应条件中各因素对体系化学发光强度的作用,单因素试验依次考察氢氧化钠、鲁米诺、高碘酸钠溶液浓度对体系化学发光强度的影响。

(1) 氢氧化钠浓度选择:在吐温 20 浓度 40 mg/L,鲁

米诺浓度 6×10^{-4} mol/L,高碘酸钠浓度 5×10^{-4} mol/L,OTA 浓度 0.006 $\mu\text{g/mL}$ 时,考察氢氧化钠浓度(0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35 mol/L)对体系化学发光强度的影响。

(2) 鲁米诺浓度选择:在吐温 20 浓度 40 mg/L,氢氧化钠浓度 0.2 mol/L,高碘酸钠浓度 5×10^{-4} mol/L,OTA 浓度 0.006 $\mu\text{g/mL}$ 时,考察鲁米诺浓度(1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 6×10^{-4} , 8×10^{-4} , 1×10^{-3} , 1.2×10^{-3} mol/L)对体系化学发光强度的影响。

(3) 高碘酸钠浓度选择:在吐温 20 浓度 40 mg/L,氢氧化钠浓度 0.2 mol/L,鲁米诺浓度 6×10^{-4} mol/L,OTA 浓度 0.006 $\mu\text{g/mL}$ 时,考察高碘酸钠浓度(5×10^{-5} , 1×10^{-4} , 3×10^{-4} , 5×10^{-4} , 7×10^{-4} , 9×10^{-4} , 1.1×10^{-3} mol/L)对体系化学发光强度的影响。

1.2.5 响应面试验设计 根据单因素试验,采用三因素三水平的响应面试验探讨反应条件氢氧化钠浓度、鲁米诺浓度、高碘酸钠浓度之间可能存在的交互作用,并对试验条件进行优化。

1.2.6 共存物干扰试验 城市饮用水中常见的无机离子和金属离子等可能会对 OTA 的测定有一定干扰作用,在最佳试验条件下,OTA 浓度 0.006 $\mu\text{g/mL}$,允许干扰误差 $\pm 5\%$ 时,考察可能的共存物和常见离子对测定结果的影响。

1.2.7 标准曲线、检测限、精密度及加标回收测定 在最优试验条件下,考察 OTA 浓度为 0.006~1.000 $\mu\text{g/mL}$ 时体系化学发光强度的变化,绘制标准曲线,计算检测限和精密度。分别测定宿舍饮用水、怡宝水、鼎湖山泉水中 OTA 的含量,并以 0.05, 0.50 $\mu\text{g/mL}$ OTA 进行加标回收测定。

1.2.8 反应机理探讨 紫外可见分光光度计分别对吐温 20 溶液、OTA 溶液、鲁米诺—高碘酸钠溶液、鲁米诺—高碘酸钠—吐温 20 溶液、鲁米诺—高碘酸钠—吐温 20—OTA 混合溶液在 200~500 nm 波长范围内进行紫外吸收光谱扫描。

2 结果与分析

2.1 化学发光动力学特征曲线

如图 2 所示,对比曲线 a、c,说明吐温 20 可作为敏化剂,使鲁米诺—高碘酸钠发光体系的化学发光强度显著增加。分析曲线 b、c,说明 OTA 对鲁米诺—高碘酸钠—吐温 20 发光体系有抑制作用,因此选择该发光体系对 OTA 进行快速检测。

2.2 增敏剂最适浓度选择

随着吐温 20 浓度的增加,体系的化学发光强度增强(图 3)。当吐温 20 浓度为 40 mg/L 时,体系的化学发光强度较大,此时峰形很好,基线稳定,当吐温 20 浓度继续增大时,峰形的稳定性变差,基线有一定的波动,综合考

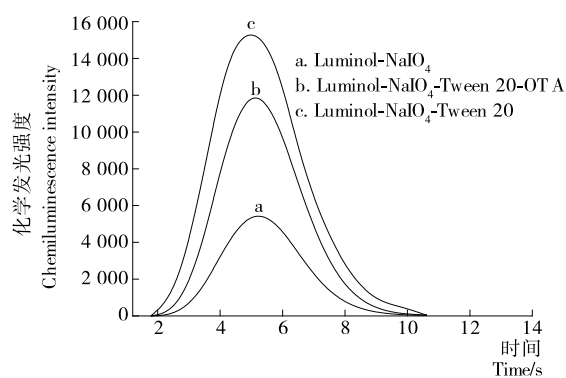


图 2 化学发光体系动力学特征曲线

Figure 2 Kinetic characteristics curve for CL system

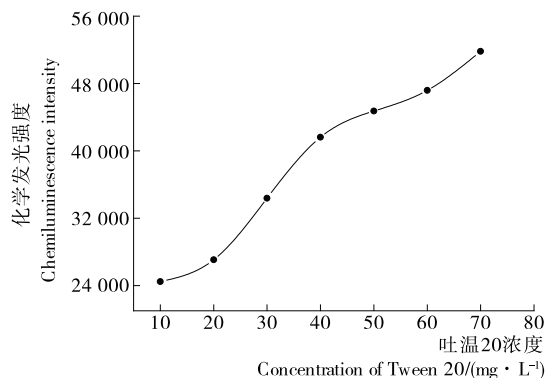


图 3 吐温 20 浓度对发光强度的影响

Figure 3 The effect of Tween 20 concentration on chemiluminescence intensity

考虑最佳信噪比、试剂消耗、峰形及平台区的稳定性和重现性等因素,选择最佳吐温 20 浓度为 40 mg/L。

2.3 单因素试验

2.3.1 氢氧化钠浓度 氢氧化钠浓度会直接影响鲁米诺的氧化光反应。如图 4 所示,当氢氧化钠浓度为 0.20 mol/L 时,体系的发光强度达到最大且较稳定,过高的氢氧化钠浓度反而会抑制发光强度,可能碱性过强会影响氧化剂的电极电位和氧化能力^[21],从而降低发光强度,因此选取氢氧化钠浓度 0.20 mol/L。

2.3.2 鲁米诺浓度 鲁米诺作为发光剂会直接影响体系的化学发光强度。如图 5 所示,体系的化学发光强度随鲁米诺浓度的增加而增强,而鲁米诺浓度高于 6×10^{-4} mol/L 时,体系的化学发光强度增长较为缓慢,考虑试剂的消耗和环保等因素,最终选取鲁米诺的浓度为 6×10^{-4} mol/L。

2.3.3 高碘酸钠浓度 高碘酸钠作为发光体系的氧化剂,其浓度的高低会显著影响体系的化学发光强度。由图 6 可知,体系的化学发光强度先随高碘酸钠浓度的增大而增强,当高碘酸钠浓度为 5×10^{-4} mol/L 时体系的发光强度达到最大,随着浓度继续增大,体系发光强度反而

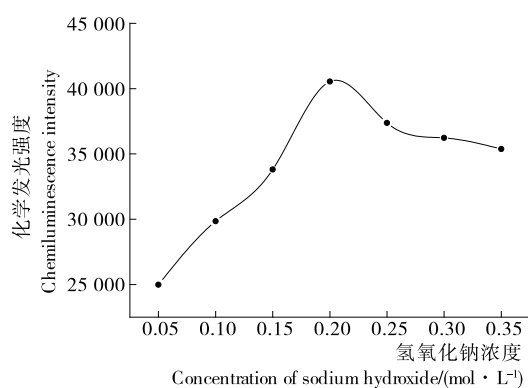


图 4 氢氧化钠的浓度对发光强度的影响

Figure 4 The effect of sodium hydroxide concentration on chemiluminescence intensity

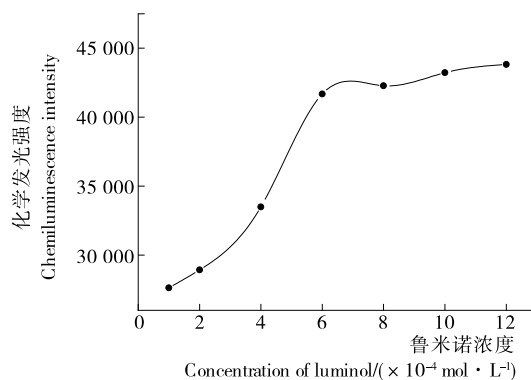


图 5 鲁米诺浓度对发光强度的影响

Figure 5 The effect of luminol concentration on chemiluminescence intensity

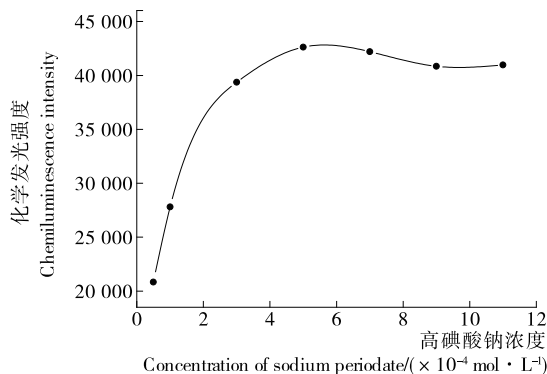


图 6 高碘酸钠浓度对发光强度的影响

Figure 6 The effect of sodium periodate concentration on chemiluminescence intensity

缓慢降低,因此选取高碘酸钠浓度为 5×10^{-4} mol/L。

2.4 响应面试验

2.4.1 试验设计方案及结果 综合单因素试验结果,在最佳增敏剂浓度时,根据 Box-Behnken 中心组合设计原理,以体系化学发光强度为响应值,设计了三因素三水平的响应面优化试验。因素和水平见表 1,试验方案及结果见表 2,响应面回归模型方差分析结果见表 3。

表 1 响应面试验因素与水平

Table 1 Response surface experimental factors and levels

水平	A 氢氧化钠浓度	B 鲁米诺浓度	C 高碘酸钠浓度
mol/L			
-1	0.15	4×10^{-4}	3×10^{-4}
0	0.20	6×10^{-4}	5×10^{-4}
1	0.25	8×10^{-4}	7×10^{-4}

表 2 Box-Behnken 试验方案和结果

Table 2 Box-Behnken design and experimental results

试验号	A	B	C	化学发光强度
1	-1	-1	0	11 880
2	1	-1	0	19 778
3	0	-1	1	27 379
4	0	-1	-1	25 398
5	0	0	0	41 880
6	1	1	0	28 986
7	1	0	-1	26 450
8	1	0	1	28 804
9	0	0	0	43 736
10	-1	1	0	13 286
11	0	1	1	31 513
12	-1	0	1	15 163
13	0	1	-1	30 036
14	0	0	0	41 767
15	0	0	0	41 679
16	-1	0	-1	13 547
17	0	0	0	43 703

表 3 响应面回归模型方差分析[†]

Table 3 Analysis for response surface regression model

方差来源	自由度	平方和	均方	F 值	P 值
模型	9	1.998×10^9	2.220×10^8	254.820	$<0.000 1^{**}$
A	1	3.143×10^8	3.143×10^8	360.740	$<0.000 1^{**}$
B	1	4.698×10^7	4.698×10^7	53.920	$0.000 2^{**}$
C	1	6.897×10^6	6.897×10^6	7.920	$0.026 0^*$
AB	1	1.522×10^7	1.522×10^7	17.470	$0.004 1^{**}$
AC	1	1.362×10^5	1.362×10^5	0.160	0.704 4
BC	1	6.350×10^4	6.350×10^4	0.073	0.795 0
A ²	1	1.055×10^9	1.055×10^9	1 211.190	$<0.000 1^{**}$
B ²	1	2.859×10^8	2.859×10^8	328.150	$<0.000 1^{**}$
C ²	1	1.383×10^8	1.383×10^8	158.770	$<0.000 1^{**}$
残差	7	6.098×10^7	8.712×10^5		
失拟项	3	1.542×10^7	5.139×10^5	0.450	0.730 4
纯误差	4	4.557×10^6	1.139×10^6		
总和	16	2.004×10^9			

[†] * 表示差异显著, $P < 0.05$; ** 表示差异极显著, $P < 0.01$ 。

2.4.2 模型拟合和显著性检验 各因素经回归拟合后, 体系化学发光强度对氢氧化钠浓度、鲁米诺浓度、高碘酸钠浓度的多元二次回归拟合方程如下:

$$Y = 42\,553.00 + 6\,267.75A + 2\,423.25B + 928.50C + 1\,950.50AB + 148.50AC - 126.00BC - 15\,830.50A^2 - 8\,240.00B^2 - 5\,731.50C^2. \quad (1)$$

由表 3 可知,模型显著水平 P 值 $< 0.000 1$,说明模型的拟合效果很好,可准确描述各变量与响应值之间的关系。模型决定系数 $R^2 = 0.997 0$,表明预测结果和响应值结果有很好的一致性,模型校正系数 $R_{Adj} = 0.993 0$,表示试验结果有 99.30%受试验各变量的影响,说明该模型可用于分析和预测响应值结果。比较各变量对响应值的影响可知,C 项为显著水平,A、B、A²、B²、C² 和 AB 交互项均为极显著水平,说明回归模型中各因素不是简单的线性关系,存在一定的交互作用,其交互作用通过 3D 图和二维等高线图可直观看出,如图 7 所示。

2.4.3 响应面最优条件预测和验证 结合响应面模型优化和分析预测功能,得到体系检测最佳条件为:吐温 20 浓度 40 mg/L、氢氧化钠浓度 0.21 mol/L、鲁米诺浓度 6.34×10^{-4} mol/L、高碘酸钠浓度 5.16×10^{-4} mol/L,此时体系化学发光强度为 43 453。考虑实际操作方便,将最佳检测条件修正为:吐温 20 浓度 40 mg/L、氢氧化钠浓度 0.20 mol/L、鲁米诺浓度 6.0×10^{-4} mol/L、高碘酸钠浓度 5.0×10^{-4} mol/L。在此条件下进行 3 次平行测定,实际体系的化学发光强度为 42 596,与预测值偏差 1.97%,说明响应面优化条件真实可靠。

2.5 共存物干扰试验

考虑到检测方法的实用性,探讨了一些可能的共存物和常见离子对体系发光强度的干扰作用^[22],试验结果表明,在最佳检测条件下,OTA 浓度为 0.006 $\mu\text{g/mL}$,允许干扰误差为 $\pm 5\%$ 时,不同离子的最大耐受浓度分别为:800 倍 (1.19×10^{-5} mol/L) 的 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 CH_3COO^- 、 HCO_3^- 、 NO_3^- ,500 倍 (7.43×10^{-6} mol/L) 的 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、乙醇、甲醇,200 倍 (2.97×10^{-6} mol/L) 的丙氨酸、缬氨酸,100 倍 (1.49×10^{-6} mol/L) 的 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} ,5 倍 (7.43×10^{-8} mol/L) 的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、柠檬酸。

2.6 标准曲线、检测限、精密度及加标回收测定

在最佳条件下,对不同浓度的 OTA 进行梯度试验,试验表明,体系的化学发光强度(y)与 OTA 浓度(x)在 0.006~1.000 $\mu\text{g/mL}$ 时有良好的线性关系,线性方程为 $y = -3\,101.5x + 42\,120$,相关系数 $R^2 = 0.993 1$ 。对浓度 0.2 $\mu\text{g/mL}$ OTA 平行测定 11 次,计算得到相对偏差为 1.68%,说明仪器精密度良好。按照 IUPAC 组织的规定,以 3 倍的标准偏差计算方法的检测限为 1.74×10^{-3} $\mu\text{g/mL}$ 。在最优检测条件下,分别对宿舍饮用水、怡

宝水、鼎湖山泉水进行加标回收测定,结果见表 4,经计算加标回收率为 80.6%~92.4%。

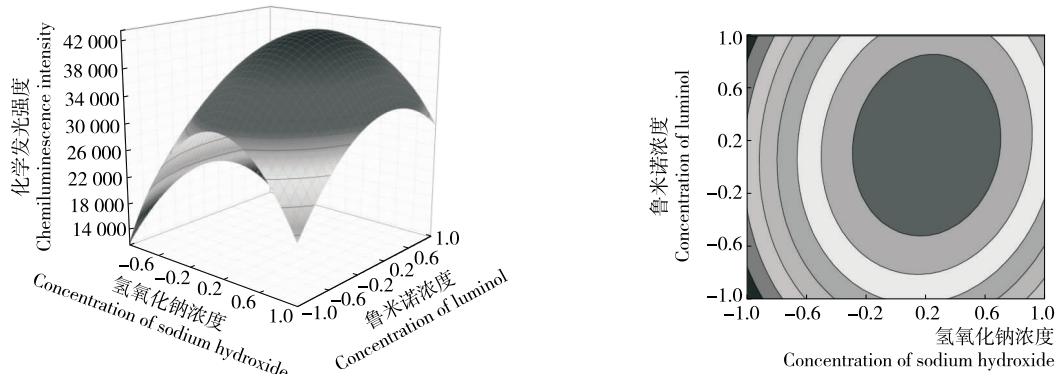
2.7 反应机理探讨

基于鲁米诺和氧化剂在碱性条件下的发光机理^[23-24],为进一步探讨本试验发光机理,对不同发光体系的混合溶液采用紫外波谱扫描。由图 8 可知,吐温 20 没有吸收峰(曲线 a),OTA 在 330 nm 有最大吸收峰(曲线 b),而 c、d、e 3 组溶液均有 2 个吸收峰分别在 301, 347 nm 处,说明吐温 20 和 OTA 加入后没有参与体系的反应,c、d、e 3 组溶液的发光体仍是激发态的 3-氨基邻苯二甲酸根离子(3-AMP*)^[25],其在返回到基态的过程中

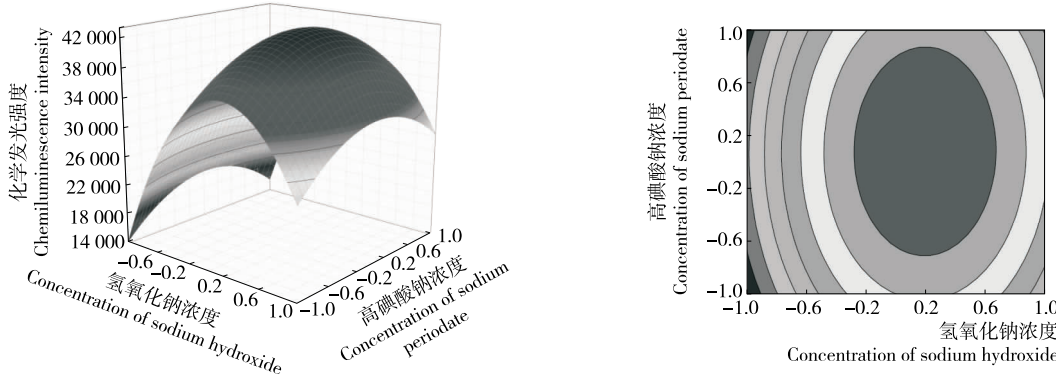
表 4 不同水样中赭曲霉毒素 A 的加标回收测定结果

Table 4 Obtained results for the determination of OTA in water samples($n=3$)

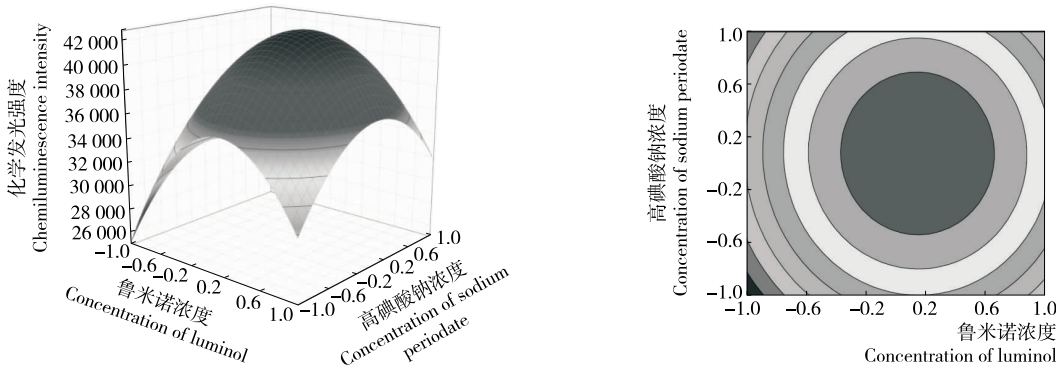
样品	OTA 含量	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	测出量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收率/ %	相对标准偏差/%
宿舍饮用水	未检出	0.05	0.041	82.0	3.2
		0.50	0.403	80.6	3.5
怡宝水	未检出	0.05	0.044	88.0	2.8
		0.50	0.462	92.4	1.7
鼎湖山泉水	未检出	0.05	0.042	84.0	3.1
		0.50	0.416	83.2	2.3



(a) 氢氧化钠浓度和鲁米诺浓度对化学发光强度影响的响应面及等高线图



(b) 氢氧化钠浓度和高碘酸钠浓度对化学发光强度影响的响应面及等高线图



(c) 鲁米诺浓度和高碘酸钠浓度对化学发光强度影响的响应面及等高线图

图 7 三因素交互作用的 3D 图和等高线图

Figure 7 Three dimensional response surface and contour plots for the interaction of three factors

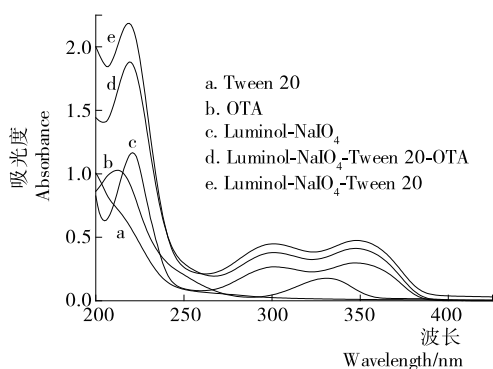


图 8 紫外—可见吸收光谱图

Figure 8 UV-Vis absorption spectrum of CL system

释放能量产生荧光。吐温 20 作为非离子表面活性剂,其对鲁米诺—高碘酸钠发光体系的增敏作用,可能通过静电影响加速了发光体系中激发态中间离子的聚集和产率^[26],同时形成的微胶束也可能改变了化学发光体系的微环境^[27],有助于激发态中间离子的稳定性,从而促进体系的化学发光强度。由于鲁米诺和高碘酸钠在碱性环境下的氧化光反应会形成如 $O_2^- \cdot$ 等一系列活泼的氧化性自由基^[28-29],推测可能由于 OTA 中一些还原性基团会与鲁米诺竞争这些活泼的氧化性中间体,使鲁米诺自由基的产率降低,导致 3-AMP 数量减少,从而抑制体系的化学发光强度。

3 结论

本试验建立了流动注射化学发光快速在线监测饮用水中 OTA 的新方法,方法的线性范围为 $0.006 \sim 1.000 \mu\text{g/mL}$,检出限为 $1.74 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL}$ ($S/N=3$),加标回收率为 $80.6\% \sim 92.4\%$ 。本法成本低、灵敏度高、可实时在线监测,适用于饮用水中 OTA 突发性污染的快速应急预警。但目前的研究主要针对单一毒素,对于混合毒素可考虑化学发光仪等设备的串联进行多毒素的同时在线监测,并结合核磁共振、液相质谱等方法对毒素的结构作更深入分析。

参考文献

[1] PAGANO A, PLUCHINOTTA I, GIORDANO R, et al. Dealing with uncertainty in decision-making for drinking water supply systems exposed to extreme events[J]. *Water Resources Management*, 2018, 32(6): 1-15.

[2] HARTMANN J, VAN Der Aa M, WUIJTS S, et al. Risk governance of potential emerging risks to drinking water quality; analysing current practices [J]. *Environmental Science & Policy*, 2018, 84: 97-104.

[3] LI Zi-jian, JENNINGS A. Global variations in pesticide regulations and health risk assessment of maximum concentration levels in drinking water[J]. *Journal of Environmental Man-*

agement, 2018, 212: 384-394.

[4] 张旭辉,唐书泽,邓小玲,等. 流动注射化学发光法在线检测饮用水中的 3-硝基丙酸[J]. *食品与机械*, 2016, 32(11): 45-49.

[5] RAMESH C, JAYAGODAR S. A review of ochratoxin contamination effects and its control [J]. *International Journal of Agricultural Technology*, 2017, 13(4): 457-468.

[6] AFSHAR P, SHOKRZADEH M, KALHORI S, et al. Occurrence of ochratoxin A and aflatoxin M₁ in human breast milk in Sari, Iran[J]. *Food Control*, 2013, 31(2): 525-529.

[7] HEUSSNER A H, BINGLE L E H. Comparative ochratoxin toxicity: a review of the available data[J]. *Toxins*, 2015, 7(10): 4 253-4 282.

[8] 丁平,侯亚莉,王永红,等. 赭曲霉毒素 A 的危害与防治[J]. *中国饲料*, 2010(17): 33-36.

[9] CABALLERO-CASERO N, GARCIA-FONSECA S, RUBIO S. Restricted access supramolecular solvents for the simultaneous extraction and cleanup of ochratoxin A in spices subjected to EU regulation[J]. *Food Control*, 2018, 88: 33-39.

[10] CAMPONE L, PICCINELLI A L, CELANO R, et al. Rapid and automated on-line solid phase extraction HPLC-MS/MS with peak focusing for the determination of ochratoxin A in wine samples[J]. *Food Chemistry*, 2018, 244: 128-135.

[11] KARCZMARCYK A, HAUPT K, FELLER K H. Development of a QCM-D biosensor for ochratoxin A detection in red wine[J]. *Talanta*, 2017, 166: 193-197.

[12] 叶云锋,李研东,吴雨洋,等. 化学发光免疫分析方法检测粮食谷物中赭曲霉毒素 A 残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(7): 2 787-2 791.

[13] 吕蕾,赵阳阳,刘仁杰,等. 基于纳米金与适配体的赭曲霉毒素 A 检测方法研究[J]. *食品与机械*, 2017, 33(7): 56-60.

[14] 李素,肖义陂,武乐,等. 金标记羟胺放大化学发光检测赭曲霉毒素 A[J]. *分析测试学报*, 2018, 37(1): 57-61.

[15] KHATAEE A, HASANZADEH A, LOTFI R, et al. Enhanced chemiluminescence of carminic acid-permanganate by CdS quantum dots and its application for sensitive quenchometric flow injection assays of cloxacillin[J]. *Talanta*, 2016, 152: 171-178.

[16] VAKH C, EVDOKIMOVA E, POCHIVALOV A, et al. A novel flow injection chemiluminescence method for automated and miniaturized determination of phenols in smoked food samples [J]. *Food Chemistry*, 2017, 237: 929-935.

[17] IRANIFAM M, FATHINIA M, SADEGHI R T, et al. A novel selenium nanoparticles-enhanced chemiluminescence system for determination of dinitrobutylphenol[J]. *Talanta*, 2013, 107(2): 263-269.

(下转第 104 页)

设 10 个,营养学维度设 10 个,生理生化指标维度设 10 个,组织器官维度设 10 个,食品维度设 100 个,重复维度设 3 个,人种维度设 3 个,人群维度设 5 个,动物维度设 30 个,饲料维度设 5 个等。所需实验性研究论文应在 1 亿篇以上。诚然,这是短时间内难以完成的,人类只能在边作边吃、边改边禁的 100~200 年中取得大数据或“安全印象”。

参考文献

- [1] 陈刚. 文化转型时期的价值关怀: 当代国人的精神危机及价值重建[J]. 南京社会科学, 1995(2): 1-11.
- [2] 陶启智, 李亮, 李子扬. 转基因作物: “经济”还是革“命”? : 农业创收与生物安全的权衡[J]. 农村经济, 2015(1): 38-43.
- [3] 王俊鸣. 美培育出转基因水稻新品种可增产 35%[N]. 科技日报, 2000-04-01(004).
- [4] 陈茹梅. 广西迪卡 007/008 玉米事件[EB/OL]. (2013-03-06) [2018-04-22]. http://www.moa.gov.cn/ztl/zjyqwgz/sjzx/201303/t20130306_3247724.htm.
- [5] 中国农科院生物所. 先玉 335 事件[EB/OL]. (2013-03-06) [2018-04-22]. http://www.moa.gov.cn/ztl/zjyqwgz/sjzx/201303/t20130306_3247717.htm.
- [6] 逢金辉, 马彩云, 封勇丽, 等. 转基因作物生物安全: 科学证据[J]. 中国生物工程杂志, 2016, 36(1): 122-138.
- [7] 黄大昉, 陈君石, 罗云波, 等. 关于推动国家转基因技术发展的建议[EB/OL]. (2016-02-29) [2018-04-01]. http://www.bast.net.cn/art/2016/2/29/art_16666_303589.html.
- [8] 王宫伟, 金安江, 林拥军. 国际上几个典型的转基因安全争议事件的真相[EB/OL]. (2013-05-16) [2018-4-25]. http://www.moa.gov.cn/ztl/zjyqwgz/kpxc/201305/t20130516_3463360.htm.
- [9] 赵国贺. 转基因种子为害印度[J]. 世界博览, 2010(14): 36-39.
- [10] 亢升. 印度转基因棉之祸及其对中国的启示[J]. 南亚研究季刊, 2013(2): 44-49.
- [11] 刘军. 孟山都的种子战略[J]. 农经, 2014(1): 68-71.
- [12] 周文丽, 杨晓飞, 平安, 等. 转基因抗矮花叶玉米对大鼠学习记忆能力的影响[J]. 山西农业大学学报: 自然科学版, 2014(2): 129-131.
- [13] 张珍誉, 刘立军, 张琳, 等. 转 Bt 基因稻谷对小鼠的亚慢性毒性实验[J]. 毒理学杂志, 2010(2): 126-129.
- [14] 杨严格, 刘瑞奇, 王玮玮, 等. 转人 β 防御素 3 基因牛乳食用安全性评价: 对小鼠生殖器官生长发育及机能的影响[C]// 中国畜牧兽医学动物解剖及组织胚胎学分会第十九次学术研讨会论文集. 郑州: [出版者不详], 2016: 123.
- [15] 马爱平. 毒理学学会: 没有证据表明转基因作物有害健康[N]. 科技日报, 2018-01-15(003).
- [16] 杨月欣. 国内外新资源食品实质等等的判断及依据[J]. 中国卫生监督杂志, 2011, 18(1): 15-19.
- [17] 周则卫. 转基因的健康发展必须超越“实质等同”评价原则[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(6): 1 899-1 904.
- [18] 蒋高明. 谈谈中国农业的生态化图景关键问题[J]. 绿叶, 2013(175): 100-106.
- [19] 马爱平, 付丽丽, 刘垠. 科技支撑使安全风险可控[N]. 科技日报, 2016-04-28(004).
- [20] 中央农村工作会议在北京举行习近平、李克强作重要讲话[EB/OL]. (2013-12-24) [2018-07-08]. <http://politics.people.com.cn/n/2013/1224/c1024-23936612.html>.
- [21] LI Yin-huan, PENG Wen-chang, YOU Xiao-ying. Determination of dopamine by exploiting the catalytic effect of hemoglobin-stabilized gold nanoclusters on the luminol-NaIO₄ chemiluminescence system[J]. Microchimica Acta, 2017, 184(9): 3 539-3 545.
- [22] TIMOFEEVA I I, VAKH C S, BULATOV A V, et al. Flow analysis with chemiluminescence detection; recent advances and applications[J]. Talanta, 2018, 179: 246-270.
- [23] 杨盼盼, 唐书泽, 吴事正, 等. 流动注射化学发光法在线检测饮用水中脱氧雪腐镰刀菌烯醇[J]. 食品与机械, 2018, 34(5): 70-76.
- [24] MUKERJEE P, MYSELS K J. Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1971, 38(3): 671-672.
- [25] LI Shi-feng, LI Xiang-zi, XU Jing, et al. Flow-injection chemiluminescence determination of polyphenols using luminol-NaIO₄-gold nanoparticles system[J]. Talanta, 2008, 75(1): 32-37.
- [26] SHI Ming, HUANG Yong, ZHAO Jing-jin, et al. Quantification of glutathione in single cells from rat liver by microchip electrophoresis with chemiluminescence detection[J]. Talanta, 2018, 179: 466-471.
- [27] IRANIFAM M. Analytical applications of chemiluminescence methods for cancer detection and therapy[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2014, 59: 156-183.
- [28] 吴事正, 张旭辉, 杨盼盼, 等. 流动注射化学发光法对饮用水中黄绿青霉素的在线检测[J]. 食品科学, 2017(24): 259-265.
- [29] 马强, 朱定波, 杨杏芳, 等. 鲁米诺-铁氰化钾流动注射化学发光体系测定饮用水中棒曲霉素[J]. 食品工业科技, 2013, 34(15): 306-308.
- [30] 吕小虎, 陆明刚. 过氧化氢-次氯酸钠氧化鲁米诺发光的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1994(1): 123-127.
- [31] MEHER A K, LABHSETWAR N, BANSIWAL A. An improved method for direct estimation of free cyanide in drinking water by ion chromatography-pulsed amperometry detection (IC-PAD) on gold working electrode[J]. Food Chemistry, 2018, 240: 131-138.
- [32] LI Qian-qian, ZHANG Li-juan, LI Jin-ge, et al. Nanomaterial-amplified chemiluminescence systems and their applications in bioassays[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30(2): 401-413.

(上接第 91 页)