

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2020.02.013

流动注射化学发光法在线监测城市饮水中毒黄素突发性污染

On-line monitoring the emergency pollution of toxoflavin
in the municipal drinking water by flow injection chemiluminescence

刘倩好¹ 唐书泽¹ 李 梁¹ 杜文琪¹ 滕久委²

LIU Qian-yu¹ TANG Shu-ze¹ LI Liang¹ DU Wen-qi¹ TENG Jiu-wei²

(1. 暨南大学食品科学与工程系, 广东 广州 510632; 2. 暨南大学国际学院, 广东 广州 510632)

(1. Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China;

2. International School, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China)

摘要:基于碱性条件下毒黄素对鲁米诺—过氧化氢—纳米氧化铜化学发光体系光强的显著抑制作用,建立了一种在线监测和预警新方法。结合流动注射分析手段,通过微弱发光测量仪测定不同混合溶液光强。对 4 个影响因素进行单因素试验得出最佳结果,在此基础上经响应面优化各试验条件后进行标准曲线绘制及检出限测定,最后对不同水样进行加标回收。结果表明,该方法线性范围 0.005~5.000 mg/L,检出限 0.001 mg/L,加标回收率 84%~114%。对浓度 0.05 mg/L 毒黄素平行测定 11 次,相对标准偏差(RSD)0.28%。该方法快捷便利,操作性强,可应用于城市饮水中毒黄素潜在突发性污染的快速在线监测和预警。

关键词:毒黄素;流动注射;化学发光;在线监测

Abstract: Based on chemiluminescence inhibition effect of toxoflavin on luminol-hydrogen peroxide-copper oxide nanoparticles system in alkaline medium, a novel method for monitoring toxoflavin potential emergency pollution in municipal drinking water was successfully developed. Combining with flow injection method, the chemiluminescence intensity of different mixed solutions was determined by ultra-weak chemiluminescence analyzer. Optimal conditions were obtained by the means of one-way tests among 4 factors. Based on the one-way tests result, a response surface experiment was conducted in order to acquire standard curve, detec-

tion limit and recovery of different water samples. The linear range for toxoflavin monitoring was 0.005~5.000 mg/L with a detection limit (LOD) of 0.001 mg/L and recovery of 84%~114%. The relative standard deviation (RSD) of addition of 0.05 mg/L toxoflavin was 0.28% ($n=11$). This method was rapid, convenient, operable and could be applied to on-line monitoring and emergency warning of potential emergency pollution of toxoflavin in municipal drinking water.

Keywords: toxoflavin; flow injection; chemiluminescence; on-line monitoring

城市居民饮水一般来自家庭厨房龙头的自来水,需经水源地(河流、地下、水库等)取水,输水管网输水,水处理厂制水(净化、沉淀、过滤、消毒),水源配送(硬质塑胶 PVC 管、钢塑混合管或涂层钢管)配水,最终到达用户水龙头用水等环节^[1]。出来的水分别称为水源地、进厂水、水处理过程水、管网水和家庭龙头自来水。正常状态下,家庭龙头自来水的安和质量因为这些关键处理环节能够得到充分保障。但受水源环境污染、水处理技术差异、供水输水管网材质以及人为投毒、缺乏预警的影响,城市饮水突发污染应急情况难以完全避免。最近发表的 1 篇关于美国龙头水安全性的调查报告^[2]指出,65%的受访者认为龙头水不如瓶装水安全,69%的受访者认为如果龙头水的安全性能够得到保障,则不会购买瓶装水。利用供水系统投毒事件也时有发生^[3-5]。这给城市饮水安全预警研究提出了新课题。

毒黄素是一种可由椰毒假单胞菌、荚壳伯克霍尔德氏菌、水稻细菌性谷枯病菌等多种细菌产生的小分子类细菌外毒素^[6]。毒黄素小鼠静脉注射 LD_{50} 1.7 mg/kg,口服 LD_{50} 8.4 mg/kg,溶于水,易在通气条件下产生,常

基金项目: 粤港联合创新项目(编号:2016A050503031);广州市对外科技合作项目(编号:201704030096);国家重点研发计划(编号:2018YFC1602500)

作者简介: 刘倩好,女,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: 2019-11-25

见于被污染的发酵米面及变质银耳等食品原料中,属于易被忽视但容易获取的生物化学毒剂。

毒黄素的检测方法主要有薄层色谱法^[7]、高效液相色谱—质谱法^[8]、分光光度法^[9]、高效液相色谱法^[10]、生物传感测定法等^[11]。这些方法存在设备昂贵,操作复杂,重复性较差,耗时较长,不能实时在线监测等缺陷。流动注射化学发光法具有检测限低,灵敏度高,检测迅速,线性范围宽,可连续进样从而实现在线监测等优点^[12-13]。目前已研究开发了黄绿青霉素^[14]、脱氧雪腐镰刀菌烯醇^[15]、赭曲霉毒素 A^[16]等生物化学毒剂的流动注射化学发光快速在线监测方法,但毒黄素流动注射化学发光快速在线监测方法未见报道。试验基于毒黄素对鲁米诺—过氧化氢—纳米氧化铜体系化学发光强度的抑制作用,拟建立一种针对饮水中毒黄素突发性污染的在线监测新方法,期望能应用于城市饮水安全预警防恐。

1 材料与方 法

1.1 主要设备与试剂

1.1.1 主要设备

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-3600Plus 型,日本岛津有限公司。

1.1.2 主要试剂

鲁米诺标准品:Cas 号 521-31-3,纯度 98%,美国 Sigma 公司;

过氧化氢溶液:Cas 号 7722-84-1(51501),纯度 30%,广州市信洪贸易有限公司;

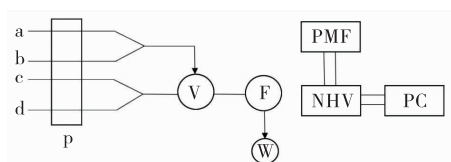
纳米氧化铜分散液:纯度 30%,宣城晶瑞新材料有限公司;

毒黄素标准品:Cas 号 84-82-2,纯度 $\geq 98\%$,广州菲博(宝汇)生物科技有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 进样方法 流动注射化学发光原理如图 1 所示,通道 a~d 分别加入鲁米诺溶液、毒黄素溶液、过氧化氢溶液和纳米氧化铜溶液。4 个通道均由 P 处蠕动泵给予推动力,当溶液流至六通阀时再对六通阀进行调节,使各管道内的溶液混合反应产生荧光,荧光信号再由光电倍增管捕捉,最终光信号由信号分析器转化为电信号,再由计算机记录下来并对其进行分析。

1.2.2 化学发光动力学特征曲线 纳米氧化铜可作为该发光体系的光增敏剂^[17-18],通过观察对比纳米氧化铜对



a. 鲁米诺溶液 b. 毒黄素溶液 c. 过氧化氢溶液 d. 纳米氧化铜溶液 P. 蠕动泵 V. 六通阀 F. 流通池 W. 废液 PMT. 光电倍增管 NHV. 负高压 PC. 电脑

图 1 流动注射化学发光原理图

Figure 1 Schematic diagram of flow injection chemiluminescence system

化学发光体系光强的增敏作用、毒黄素对体系光强的抑制作用以及鲁米诺—过氧化氢体系化学发光光强,绘制动力学曲线。

1.2.3 检测条件的优化 试验中毒黄素浓度控制为 0.01 mg/L。

(1) 鲁米诺浓度对发光强度的影响:在氢氧化钠浓度 0.04 mol/L,过氧化氢浓度 0.60 mol/L,纳米氧化铜浓度 140 mg/L 的条件下,分别考察鲁米诺浓度为 1.2, 2.4, 3.6, 4.8, 6.0, 7.2, 8.4 mmol/L 时体系化学发光强度。

(2) 氢氧化钠浓度对发光强度的影响:在鲁米诺浓度 4.8 mmol/L,过氧化氢浓度 0.60 mol/L,纳米氧化铜浓度 140 mg/L 的条件下,分别考察氢氧化钠浓度为 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 1.00 mol/L 时体系化学发光强度。

(3) 过氧化氢浓度对发光强度的影响:在鲁米诺浓度 4.8 mmol/L,氢氧化钠浓度 0.04 mol/L,纳米氧化铜浓度 140 mg/L 的条件下,分别考察过氧化氢浓度为 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00, 1.20 mol/L 时体系化学发光强度。

(4) 纳米氧化铜浓度对发光强度的影响:在鲁米诺浓度 4.8 mmol/L,氢氧化钠浓度 0.04 mol/L,过氧化氢浓度 0.60 mol/L 的条件下,分别考察纳米氧化铜浓度为 20, 60, 100, 140, 180, 220 mg/L 时体系化学发光强度。

(5) 响应面优化:基于单因素试验结果,利用响应面法设计四因素三水平的优化试验,以得到最佳检测条件。

1.2.4 共存物干扰试验 饮水中常见的一些离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 等可能对光强测定有干扰作用^[19-21]。在响应面优化的最佳试验条件下,控制毒黄素浓度 0.1 mg/L,允许其他离子对光强测定的影响不超过 $\pm 5\%$ 时,评估饮水中一些可能的共存离子对毒黄素测定的影响。

1.2.5 标准曲线、精密度与检出限 在响应面法得出的最佳试验条件下,考察毒黄素浓度在 0.005~5.000 mg/L 时体系化学发光强度。将毒黄素浓度和化学发光强度分别作为横、纵坐标,绘制毒黄素测定的标准曲线并计算精密度与检出限。

1.2.6 加标回收测定 在响应面法得出的最佳试验条件下,分别在某品牌瓶装水(NF)、宿舍桶装水以及蒸馏水中加入 0.05, 4.00 mg/L 毒黄毒素,测定回收率。

1.2.7 反应机理探讨 为探讨可能的反应机理,利用紫外分光光度计,设置波长 200~500 nm,分别对鲁米诺—过氧化氢—纳米氧化铜—毒黄毒素、鲁米诺—毒黄毒素、鲁米诺—过氧化氢、鲁米诺—过氧化氢—纳米氧化铜、过氧化氢—毒黄毒素、纳米氧化铜—毒黄毒素、毒黄毒素、过氧化氢、纳米氧化铜 9 种溶液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

图 2 为不同混合溶液的化学发光动力学特征曲线。对比分析鲁米诺—过氧化氢—纳米氧化铜和鲁米诺—过氧化氢曲线,可知纳米氧化铜对鲁米诺—过氧化氢发光体系有显著促进发光作用。在此基础上对比分析鲁米诺—过氧化氢—纳米氧化铜—毒黄毒素和鲁米诺—过氧化氢—毒黄毒素曲线可知,纳米氧化铜对加入毒黄毒素后的鲁米诺—过氧化氢体系仍有相同作用,并且在以上两组对比中,纳米氧化铜的加入并未改变反应时间,说明纳米氧化铜可作为化学发光体系中的光增敏剂。

观察鲁米诺—过氧化氢和鲁米诺—过氧化氢—毒黄

素曲线、鲁米诺—过氧化氢—纳米氧化铜和鲁米诺—过氧化氢—纳米氧化铜—毒黄毒素曲线,可以看出毒黄毒素可以显著抑制鲁米诺—过氧化氢体系及鲁米诺—过氧化氢—纳米氧化铜体系的光强。因此,选择用鲁米诺—过氧化氢—纳米氧化铜体系来检测毒黄毒素。

2.2 检测条件优化

2.2.1 单因素试验结果 由图 3 可知,鲁米诺最佳浓度为 4.8 mmol/L,氢氧化钠最佳浓度为 0.04 mol/L,过氧化氢最佳浓度为 0.6 mol/L,纳米氧化铜最佳浓度为 140 mg/L。

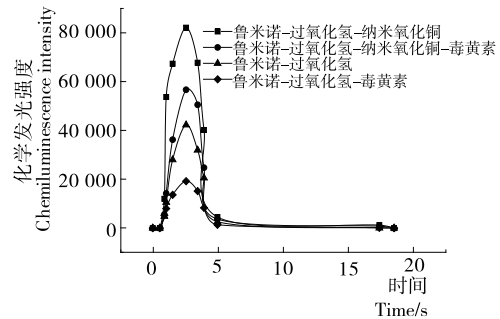


图 2 化学发光动力学特征曲线

Figure 2 Kinetic curve of chemiluminescence of system

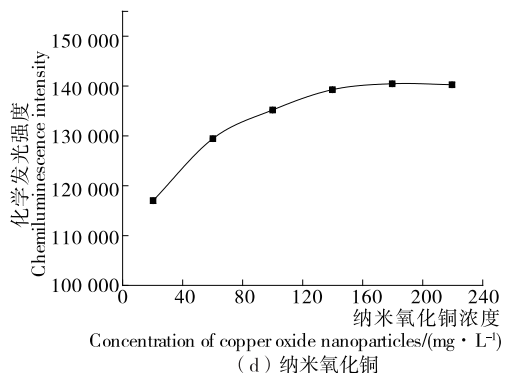
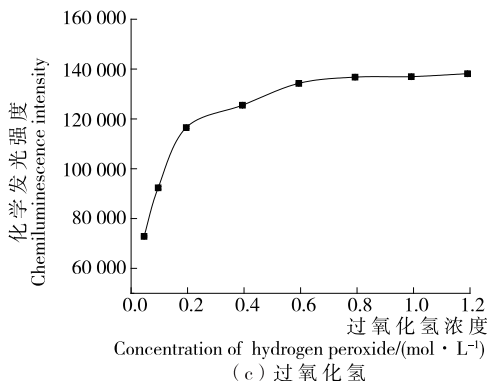
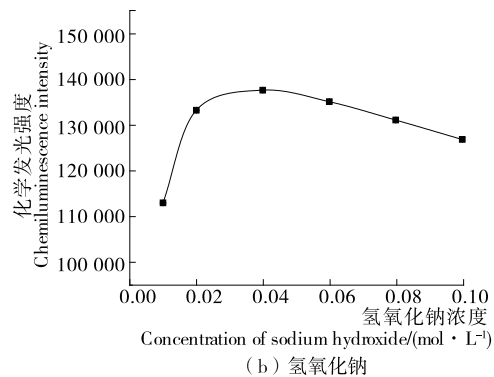
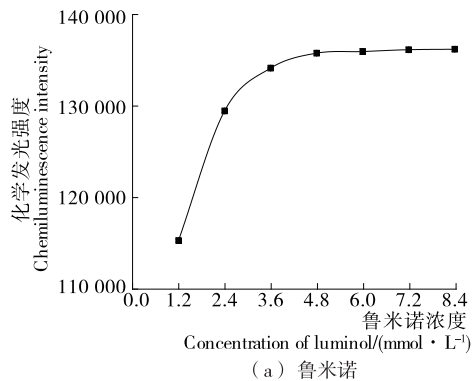


图 3 鲁米诺、氢氧化钠、过氧化氢及纳米氧化铜 4 种化合物浓度对化学发光强度的影响

Figure 3 The influence of the concentration of luminol, sodium hydroxide, hydrogen peroxide and copper oxide nanoparticles on the chemiluminescence intensity

2.2.2 响应面模型建立 以鲁米诺浓度、氢氧化钠浓度、过氧化氢浓度、纳米氧化铜浓度为自变量,以化学发光强度为因变量,进行响应面优化试验。根据单因素试验结果设计因素水平见表 1。试验方案和结果见表 2。

表 1 响应面优化试验的因素和水平

Table 1 Factors and levels of response surface design

水平	A 氢氧化钠浓度/(mol · L ⁻¹)	B 鲁米诺浓度/(mmol · L ⁻¹)	C 过氧化氢浓度/(mol · L ⁻¹)	D 纳米氧化铜浓度/(mg · L ⁻¹)
-1	0.02	3.6	0.4	100
0	0.04	4.8	0.6	140
1	0.06	6.0	0.8	180

2.2.3 模型拟合及回归方程分析 回归拟合后,化学发光强度和各因素之间的多元二次回归方程:

$$y = 1.387 \times 10^5 - 966.75A + 3138.25B + 4499.50C + 4150.83D + 662.75AB + 3790.50AC - 43.00AD - 5364.25BC - 899.75BD + 326.25CD - 5683.62A^2 - 2190.62B^2 - 5563.75C^2 - 4244.00D^2 \quad (1)$$

表 3 显示,模型显著水平 P < 0.0001,表明模型可用

表 2 响应面优化试验的方案和结果

Table 2 Schemes and results of response surface design

试验号	A	B	C	D	化学发光强度
1	0	-1	-1	0	115 818
2	0	1	0	-1	131 086
3	0	0	1	1	139 060
4	0	1	0	1	138 211
5	-1	-1	0	0	129 297
6	1	-1	0	0	126 840
7	-1	0	1	0	127 071
8	0	0	-1	1	127 448
9	-1	0	0	1	134 103
10	0	0	0	0	136 325
11	0	0	0	0	139 410
12	0	-1	0	-1	124 724
13	1	1	0	0	134 111
14	-1	0	0	-1	126 329
15	1	0	-1	0	120 457
16	1	0	0	-1	123 091
17	0	-1	0	1	135 448
18	0	-1	1	0	137 315
19	0	0	0	0	139 457
20	0	1	1	0	134 908
21	-1	1	0	0	133 917
22	1	0	0	1	130 693
23	0	1	-1	0	134 868
24	0	0	1	-1	130 115
25	0	0	0	0	139 344
26	0	0	-1	-1	119 808
27	1	0	1	0	133 307
28	0	0	0	0	139 129
29	-1	0	-1	0	129 383

于优化试验设计。失拟项 P = 0.303 2,不显著,表明得到的多元二次回归方程可用于拟合大部分试验结果,拟合效果佳。所以该模型可用于体系化学发光的优化。其中 B、C、D、AC、BC、A²、B²、C²、D² 差异均具有极显著性,表明显示的差别是由偶然性所致可能性不足 1%,结果可靠性极高。

图 4 为各因素交互作用的响应面分析结果,其中 AB、AC、AD 响应曲面较陡峭,且观察到其投影下的等高线呈椭圆形,表明鲁米诺浓度与氢氧化钠浓度、过氧化氢浓度与氢氧化钠浓度、纳米氧化铜浓度与氢氧化钠浓度均有一定交互作用。而观察 BD、BC、CD 的等高线可知其交互作用不显著。

2.2.4 响应面最优条件预测与验证 利用响应面法得到体系最佳检测条件:氢氧化钠浓度 0.041 mol/L,鲁米诺浓度 5.088 mmol/L,过氧化氢浓度 0.663 mol/L,纳米氧化铜浓度 159.007 mg/L,此时预测体系化学发光强度 141 135.109。为满足实际操作需求,将检测条件适当调整:氢氧化钠浓度 0.04 mol/L,鲁米诺浓度 5.0 mmol/L,过氧化氢浓度 0.6 mol/L,纳米氧化铜浓度 160 mg/L。在该最优条件下对体系发光强度平行测定 3 次,得出实际化学发光强度 136 937,与预测值偏差 2.97%,说明响应面建立的模型真实可靠,得出的最优条件可以应用于实际测量。

2.3 共存物干扰试验结果

考虑到实际检测时常见离子对体系发光会产生影响,试验评估了可能的共存离子的干扰作用。测定结果显示,在最优试验条件下,当毒黄素浓度为 0.1 mg/L 时,且允许其他离子对光强测定影响不超过 ± 5% 时,10 000 倍 Na⁺, Cl⁻, Ca²⁺ 不干扰毒黄素测定,500 倍 NO₂⁻, 100 倍 HCO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, K⁺, Fe³⁺ 对测定无影响,55 倍 Mg²⁺ 不干扰测定,30 倍 CH₃COO⁻ 不干扰测定,4 倍 Fe²⁺ 以及 1 倍 Cu²⁺ 对毒黄素测定无影响。为了消除可能出现的离子对体系测量产生的干扰作用,以课题组前期研究结果为依据,在每 100 mL 样品溶液中添加 1 mL 的 75 mg/L EDTA,其作为掩蔽剂可以有效减少其他离子对测定的影响^[22]。

表 3 回归方程的方差分析结果

Table 3 Analysis of variance from regression equation

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	1.144×10^9	14	8.170×10^7	28.65	<0.000 1
A	1.122×10^7	1	1.122×10^7	3.93	0.067 3
B	1.182×10^8	1	1.182×10^8	41.44	<0.000 1
C	2.429×10^8	1	2.429×10^8	85.19	<0.000 1
D	2.068×10^8	1	2.068×10^8	72.50	<0.000 1
AB	1.757×10^6	1	1.757×10^6	0.62	0.445 6
AC	5.747×10^7	1	5.747×10^7	20.15	0.000 5
AD	7.396×10^3	1	7.396×10^3	2.60×10^{-3}	0.960 1
BC	1.151×10^8	1	1.151×10^8	40.36	<0.000 1
BD	3.238×10^6	1	3.238×10^6	1.14	0.304 6
CD	4.258×10^5	1	4.258×10^5	0.15	0.705 0
A ²	2.095×10^8	1	2.095×10^8	73.47	<0.000 1
B ²	3.113×10^7	1	3.113×10^7	10.91	0.005 2
C ²	2.008×10^8	1	2.008×10^8	70.41	<0.000 1
D ²	1.168×10^8	1	1.168×10^8	40.97	<0.000 1
残差	3.993×10^7	14	2.852×10^6		
失拟项	3.261×10^7	10	3.261×10^6	1.78	0.303 2
纯误差	7.311×10^6	4	1.828×10^6		
总和	1.184×10^9	28			

2.4 标准曲线、精密度与检出限结果

在最优化试验条件下,将毒黄素浓度和化学发光强度分别作为横、纵坐标,绘制标准曲线。毒黄素浓度在 0.005~5.000 mg/L 范围内与光强线性关系较好,线性方程 $y = -1\,407.7x + 136\,438$, $R^2 = 0.993$ 。对 0.05 mg/L 毒黄素平行测定 11 次,相对标准偏差 0.28%,表明仪器精密性好,数据结果可信。根据 IUPAC 规定^[23],检出限以浓度表示,指由特定分析步骤能合理检测出的最小分析信号所对应的最低浓度。以 3 倍标准偏差计算的方法计算出方法检出限 0.001 mg/L。

2.5 加标回收测定结果

以某品牌瓶装矿泉水、宿舍桶装纯净水以及蒸馏水

为样本,在优化试验条件下测定其中毒黄素含量,再加标测回收率。表 4 表明,样本加标回收率在 84%~114%。其中矿泉水加标回收率过高,可能是矿泉水中含有的部分金属离子干扰了体系发光,使回收率偏高。

2.6 反应机理探讨

为了探讨毒黄素对鲁米诺—过氧化氢—纳米氧化铜体系抑制作用的反应机理,对不同混合溶液进行了紫外波谱扫描(见图 5)。纳米氧化铜和过氧化氢无吸收峰,毒黄素在 256.7 nm 和 394 nm 处有两个吸收峰,鲁米诺在 301 nm 和 351 nm 处有两个吸收峰。其中鲁米诺—过氧化氢—纳米氧化铜体系吸收峰与鲁米诺—过氧化氢吸收峰重叠,说明纳米氧化铜加入体系后仅起到催化作用

表 4 加标回收率试验结果

Table 4 Result of recovery examination

样品	毒黄素含量	加标量/(mg·L ⁻¹)	测出量/(mg·L ⁻¹)	回收率/%	相对标准偏差/%
矿泉水	未检出	0.00	0.000	—	—
		0.05	0.057	114.000	0.107
		4.00	4.095	102.375	0.390
		0.00	0.000	—	—
宿舍桶装水	未检出	0.05	0.047	94.000	0.274
		4.00	3.379	84.475	0.623
		0.00	0.000	—	—
蒸馏水	未检出	0.05	0.049	98.000	0.277
		4.00	3.628	90.712	0.464

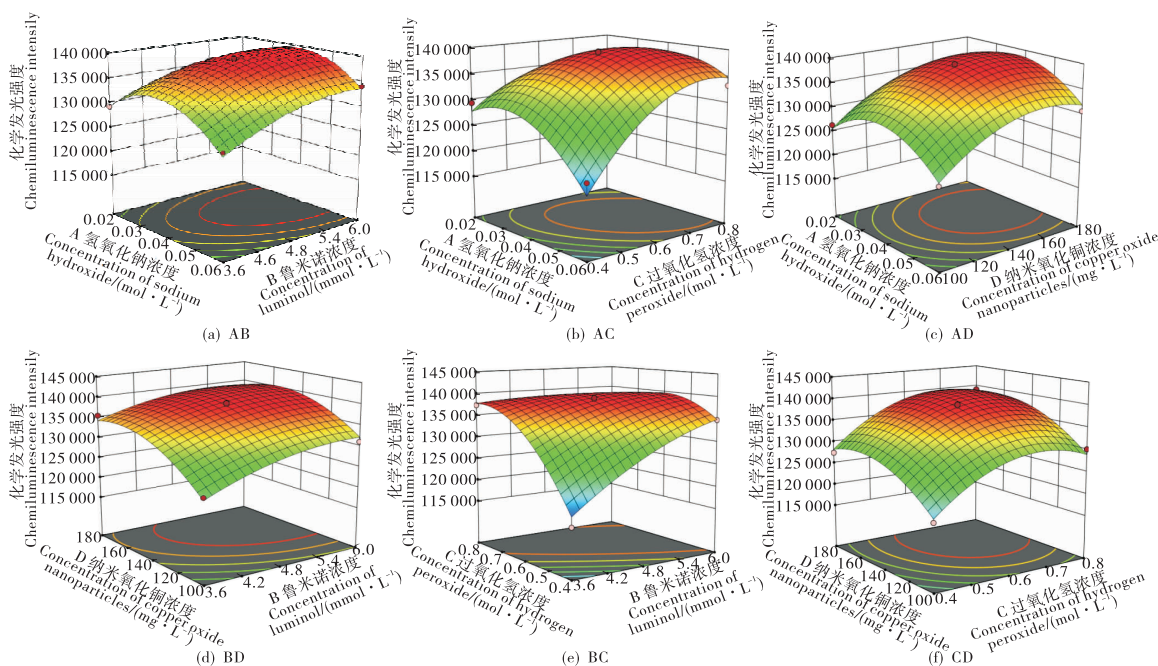
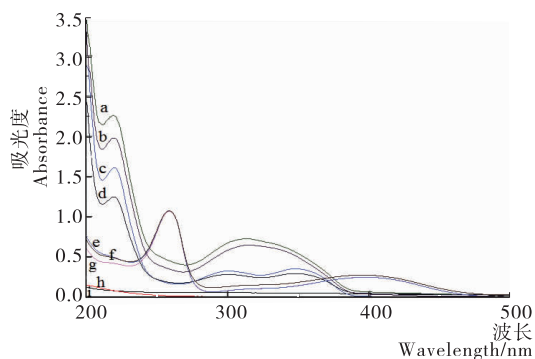


图 4 各因素交互作用的响应面分析结果

Figure 4 Results of response surface analysis from the interactive effects among 4 factors



a. 鲁米诺—过氧化氢—纳米氧化铜—毒黄素 b. 鲁米诺—毒黄素 c. 鲁米诺—过氧化氢 d. 鲁米诺—过氧化氢—纳米氧化铜 e. 过氧化氢—毒黄素 f. 纳米氧化铜—毒黄素 g. 毒黄素 h. 过氧化氢 i. 纳米氧化铜

图 5 紫外—可见吸收光谱图

Figure 5 UV-Vis absorption spectrum of chemiluminescence system

而不参与反应。鲁米诺—过氧化氢—纳米氧化铜—毒黄素混合溶液与鲁米诺—毒黄素混合溶液均在 321 nm 处出现了一个新吸收峰,同时过氧化氢—毒黄素混合溶液、纳米氧化铜—毒黄素混合溶液吸收峰与毒黄素溶液吸收峰重叠,说明毒黄素并不与体系中过氧化氢、纳米氧化铜进行化学反应,而是与体系中的反应剂鲁米诺进行化学反应。基于鲁米诺—过氧化氢发光体系机理:3-氨基邻苯二甲酸根离子从激发态返回基态的过程中,以光子形式释放出能量从而产生荧光被仪器捕捉到光信号^[24],由此

可推断:当毒黄素加入该发光体系后,鲁米诺与毒黄素反应产生了新物质,正是该物质导致了化学发光强度变化。因此推断毒黄素与鲁米诺反应产生的新物质可能减少了发光体从激发态变为基态时释放的能量,从而抑制了光强。

3 结论

毒黄素对鲁米诺—过氧化氢发光体系的发光强度具有显著抑制作用,纳米氧化铜可强化这一作用并产生光增敏效果。基于这一原理,建立了一种用于饮水中可能发生的毒黄素突发性污染监测新方法。该方法可监测饮水中毒黄素在 0.005~5.000 mg/L 范围内的变化情况,监测条件为氢氧化钠浓度 0.04 mol/L,鲁米诺浓度 5.0 mmol/L,过氧化氢浓度 0.6 mol/L,纳米氧化铜浓度 160 mg/L。与流动注射进样联用,可实现在线监测,适用于饮水中毒黄素突发性污染的快速预警。

参考文献

[1] 马晓明. 城市饮用水安全研究现状[J]. 科技经济市场, 2011 (9): 64-66.
 [2] PARK S, ONUFRAC S, PATEL A, et al. Perceptions of drinking water safety and their associations with plain water intake among US Hispanic adults[J]. Journal of Water and Health, 2019, 17(4): 587-596.
 [3] 李莲珍, 危国强, 方瑞云, 等. 一起疑似农药污染水源水引发的群体事件[J]. 应用预防医学, 2013, 19(3): 193.
 [4] 王杰, 白岩. 一起绥芬河铁路水源水污染事件调查[J]. 疾病

- 监测与控制, 2010, 4(10): 602-603.
- [5] 甄国新, 谈敦芳, 梁和平, 等. 一起农药污染生活饮用水事件调查[J]. 首都公共卫生, 2009, 3(4): 182-183.
- [6] 王静, 刘秀梅. 分泌外毒素细菌产毒相关基因的分子遗传学进展[J]. 国外医学: 卫生学分册, 1996, 23(3): 157-164.
- [7] LEE J, PARK J, KIM S, et al. Differential regulation of toxoflavin production and its role in the enhanced virulence of *Burkholderia gladioli* [J]. Molecular Plant Pathology, 2016, 17(1): 65-76.
- [8] PHILMUS B, SHAFFER B T, KIDARSA T A, et al. Investigations into the biosynthesis, regulation, and self-resistance of toxoflavin in pseudomonas protegens Pf-5[J]. Chem Bio Chem, 2015, 16(12): 1782-1790.
- [9] DAVES G D, ROBINS R K, CHENG C C. The total synthesis of toxoflavin[J]. Irish Medical Journal, 1982, 75(10): 351-352.
- [10] BUCKLE K A, KARTADARMA E. Inhibition of bongkrek acid and toxoflavin production in tempe bongkrek containing *Pseudomonas cocovenenans*[J]. The Journal of Applied Bacteriology, 1990, 68(6): 571-576.
- [11] KIM J, KIM J G, KANG Y, et al. Quorum sensing and the LysR-type transcriptional activator ToxR regulate toxoflavin biosynthesis and transport in *Burkholderia glumae*[J]. Molecular Microbiology, 2004, 54(4): 921-934.
- [12] ZHANG Si-ying, ZHOU Guang-lian, ZHANG Xiao, et al. Establishment of highly sensitive analytical method for chondroitin sulfate by flow injection chemiluminescence[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 206: 504-510.
- [13] NALEWAJKO-SIELIWONIUK E, MALEJKO J, TOPCZEWSKA A, et al. A comparison study of chemiluminescence systems for the flow injection determination of silver nanoparticles [J]. Microchemical Journal, 2019, 144: 221-228.
- [14] 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, 38(24): 253-259.
- [15] 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.
- [16] 李梁, 唐书泽, 杨盼盼, 等. 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[J]. 食品与机械, 2019, 35(1): 86-91, 104.
- [17] 刘科辉, 颜流水, 罗国安. 纳米氧化铜催化化学发光性能及其氨基酸检测[J]. 分析化学, 2005, 33(6): 847-849.
- [18] KHATAEE A R, FATHINIA M, HASANZADEH A, et al. Enhanced chemiluminescence of the luminol-KMnO₄ system by CuO nanosheets and its application for determination of meropenem in water and human serum [J]. Journal of Luminescence, 2014, 149: 272-279.
- [19] LIN Jin-ming, SHAN Xiao-quan, HANAOKA S, et al. Luminol chemiluminescence in unbuffered solutions with a cobalt (II)-ethanolamine complex immobilized on resin as catalyst and its application to analysis[J]. Analytical Chemistry, 2001, 73(21): 5043-5051.
- [20] LUO Hong-qun, LI Li-na, LI Nian-bing. Second chemiluminescence behavior of Fe²⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ in the luminal-KMnO₄ System[J]. Analytical Sciences, 2006, 22(4): 621-625.
- [21] KHAN M N, JAN M R, SHAH J, et al. Determination of sulphuride in pharmaceutical preparations and biological fluids using a Cr (III) enhanced chemiluminescence method[J]. Luminescence, 2013, 28(6): 915-921.
- [22] 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.
- [23] 林永茂. 仪器检出限的测定[J]. 资源节约与环保, 2014(3): 95-95.
- [24] 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.

信息窗

欧盟就解脂耶氏酵母富硒生物物质作为新型食品 安全性发布意见

2020年1月31日,欧洲食品安全局就解脂耶氏酵母富硒生物物质(selenium-enriched biomass of *Yarrowia lipolytica*)作为新型食品的安全性发布意见。

应欧盟委员会的要求,欧盟膳食、营养和过敏症科学小组(NDA)根据法规(EU)2015/2283就解脂耶氏酵母生物物质作为新型食品提供科学意见。这种新型食品是解脂耶氏酵母经干燥和热杀死的富硒生物物质。目标

人群是3岁以上的普通人群,对于3~9岁的儿童,建议每日最高用量为0.2g,其他年龄的人群建议每日最高用量为0.1g。经过评估专家组得出结论,解脂耶氏酵母富硒生物物质作为新型食品在拟议的使用条件下是安全的。

(来源: <http://news.foodmate.net>)