

现代食品安全控制技术与策略丛书

食品安全快速检测 新技术及新材料

高志贤 主编



科学出版社

现代食品安全控制技术与策略丛书

食品安全快速检测 新技术及新材料

高志贤 主编



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书论述了食品安全快速检测的新技术以及新型材料在食品安全检测中的应用。其中,食品安全检测技术包括电化学、电化学发光技术、石英晶体微天平、表面等离子体共振、量热传感技术、悬浮芯片、核酸适配体技术等技术原理及其在食品安全检测中的应用;新材料包括磁性纳米材料、量子点上转换发光材料与光子晶体材料的合成技术及其在食品安全中的应用研究。

本书可供分析化学、环境化学、材料科学、食品卫生学、检验检疫等学科的科研工作者、教学人员、研究生等参考。

图书在版编目(CIP)数据

食品安全快速检测新技术及新材料/高志贤主编. —北京:科学出版社, 2015. 6

(现代食品安全控制技术与策略丛书)

ISBN 978-7-03-044836-1

I. ①食… II. ①高… III. ①食品安全-检验方法 IV. ①TS207

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 124433 号

责任编辑:霍志国/ 责任校对:胡小洁

责任印制:张 倩 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015 年 6 月第一次印刷 印张:13

字数:270 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《现代食品安全控制技术与策略丛书》
编委会

主 编 庞国芳

副主编 (按姓氏汉语拼音排序)

陈 坚 范春林 王 硕 谢明勇

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈 卫 高志贤 李培武 史贤明

宋 恽 王加启 杨 震 杨光富

杨信廷 叶志华 岳田利 张 峰

赵国华

本书编委会

主 编 高志贤

副主编 宁保安 刘 楠 周焕英 张希浩

丛 书 序

食品安全问题是世界各国共同面临的难题,已经成为影响国家稳定、社会和谐、经济繁荣、人类繁衍的重大公共安全问题,更是当前社会高度关注的民生问题。因此,立足国内外食品安全现状,总结国内外食品安全管理先进经验,开发食品安全检测技术,对揭示导致我国食品安全问题的根本原因,提出解决中国食品安全问题的有效策略,具有重要意义。

我国在食品安全风险评估方面已经初见成效。1994年,中国《食品安全性评价的程序和方法》及《食品毒理学实验室操作规范》以国家标准形式颁布,为中国食品安全性评价工作进入规范化、标准化及与国际接轨提供了基本条件。特别是2009年《中华人民共和国食品安全法》和《中华人民共和国食品安全法实施条例》的颁布实施,为食品安全风险评估工作的制度化、规范化和科学化,从法律上给予了保障。但是,由于缺乏统一的机制,以及受经费支持力度、可利用信息资源限制,风险评估尚处于起步阶段,不具备主动进行风险评估的能力,还没有采用与国际接轨的风险评估程序和技术。

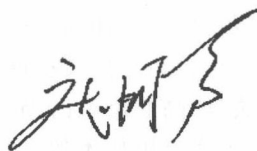
随着我国食品安全监管的强烈需求,以提高食品、农产品质量水平和食品工业的市场竞争力为最终目标,在“十一五”和“十二五”期间,陆续启动了有关食品安全的国家科技支撑计划项目。在这些项目的支持下,食品安全检测技术得到了快速发展。在农药、兽药残留检测和微生物、生物毒素检测方面,涌现了一大批新技术、新方法,如高通量色谱-质谱检测技术、微流控芯片技术、多维色谱技术、纳米检测技术、生物分析技术等。我国学者在吸收国外先进理念的基础上,于2006年和2008年先后建立了20项分别适用于水产品、农产品的农药及相关化学品多残留检测技术标准,并且在同时检测的农药品种数量上达到了国际领先水平。另外,兽药残留的检测也向多残留同时检测的方向发展,如磺胺类、氟喹诺酮类、大环内酯类兽药的定量检测方法,都可以同时检测多种药物的残留,大大提高了检测效率。具有公共卫生意义的致病性细菌、真菌、病毒、寄生虫、原生动物及其产生的有毒物质也是影响食品安全的主要因素,微生物污染检验方法也发展迅速。病原菌的检测、鉴定技术已由传统的微生物生化鉴定发展到生化、免疫、分子生物学与仪器自动化的多元技术。

为了保证食品安全和消费者的利益,有效召回或撤销出现问题的产品,世界各国都强调“从农田到餐桌”的全程监控,实施食品安全追溯管理制度。目前,世界上

已有 20 多个国家和地区采用国际物品编码协会推出的 EAN • UCC 系统,对食品原料的生产、加工、储藏及零售等各个环节上的管理对象进行标识,通过条码和人工可识读方式使其相互连接,实现对食品供应过程的跟踪与追溯。食品的溯源技术可以分为物理方法(标签溯源技术,如条形码、电子标签等)、化学方法(如稳定同位素溯源技术、矿物元素指纹溯源技术、有机物溯源技术等)和生物方法(虹膜特征识别技术和 DNA 溯源技术)。我国积极开展食品安全溯源技术体系研究工作并取得了一定的成果,在溯源体系建设上需要逐步完善法律制度建设、建立和完善追溯体系数据中心、做好耳标佩戴和信息采集传输工作、加强追溯体系档案管理及相应的科技体系作为支撑,从而建立既适合我国国情又与国际通行做法接轨的食品、农产品可追溯系统与制度,以促进食品工业的发展。

为了有效应对食品安全问题,提高食品安全监控能力,特组织国内食品安全领域的专家学者,编著了“现代食品安全控制技术与策略丛书”。本套丛书由多部著作组成,涉及食品安全风险分析与管理、食品安全监测与检测技术、食品安全溯源技术等方面的内容。丛书的作者为来自于食品安全领域的一线科研人员,他们具有自己的学术思想和丰富的实践经验,通过对多年来研究成果的凝练与概括,以及对该学科领域充分把握,形成该套丛书。

该套丛书的出版,可为我国食品安全各个相关学科和技术领域的科技人员和管理人员提供一套重要的参考资料,希望能对我国建立以管理科学为主体、多学科协同且符合中国国情的食品安全管理体系、科技支撑创新体系起到积极的推动作用。



中国工程院院士

2015 年 4 月

前 言

食品安全是人民生活的根本,国家稳定的基础,社会发展的前提。然而日益加剧的食品安全问题也在很大程度上给人们的日常生活带来了严重的危害。特别是近年来,世界范围内食品安全事件频发,食品安全整体形势不容乐观,因此食品安全问题已经成为一个日益引起关注的全球性问题。国家对食品安全问题给予了高度的重视。建立对食品安全污染物的快速筛查检测技术,并且将新型的、性能优异的材料应用于食品安全检测领域,保障食品安全,成为了当下科研工作者研究的热点。现有的规模化的检测手段包括:针对化学污染物的定量分析、光谱分析、色谱分析以及气质、液质等联用分析法;针对生物污染物的直接镜检、免疫学分析、分子生物学检测等方法。除此之外,新兴的热门分析手段以及新型功能化材料的应用也在食品安全检测中扮演着重要的角色。

本书共两大部分,分11章,即食品安全快速检测新技术部分(第1~7章)以及新材料部分(第8~11章)。第1~2章是电化学传感器及电化学发光技术的研究及应用,第3~5章为石英晶体微天平技术、表面等离子体共振技术、量热传感技术的简介及应用现状。第6~7章为热门的悬浮芯片技术以及核酸适配体技术在食品安全快速检测中的应用前沿介绍。第8~11章分别选取了磁性微球、量子点发光材料、上转换发光材料以及光子晶体材料这几种材料,阐述了其主要性质、合成方法、功能化修饰方法以及在食品安全检测领域的相关研究工作。本书从近几年研究较热门分析检测手段入手,将一些优势的技术与之相结合,在原有基础上开发新型的检测技术,能够制备获得更高灵敏度传感器材料,在食品安全检测量化指标上达到更低的检出限。同时在实验室科学研究的基础上,很多小型的量化检测材料及设备可直接应用于食品安全现场的快速检测,实现直接的应用价值。

本书编写过程中,一切以食品安全的快速检测为出发点,将各种方法目前的优势展现出来,希望可以使广大读者对现有的食品安全检测技术及新型检测材料有更全面的了解,同时希望对从事食品安全工作的科研工作者有所助益,更好地为我们国计民生的热点问题服务。

本书各章参与编写分工如下:第1章,张笑言;第2章,张娜;第3章,李桂敏;第4章,姜随意;第5章,鄢志伟;第6章,刘亚楠;第7章,马嘉;第8章,李双;第9章,赵玉凤;第10章,田静菡;第11章,洪小迪。

由于食品安全检测技术迅猛发展,编者水平有限,书中难免有疏漏及不妥之处,敬请广大同行及读者批评指正。

编 者

2015年5月

目 录

丛书序

前言

第 1 章 电化学传感器研究技术	1
1.1 电化学传感器概述	1
1.1.1 电化学传感器简介	1
1.1.2 电化学传感器工作原理	1
1.2 电化学检测技术	2
1.2.1 电位扫描法	2
1.2.2 循环伏安法	2
1.2.3 电化学阻抗谱	3
1.2.4 差示脉冲伏安法	4
1.2.5 计时电流法	5
1.3 电化学传感器的修饰方法	5
1.3.1 物理吸附	5
1.3.2 亲和素-生物素系统	5
1.3.3 自组装单分子膜	6
1.3.4 电化学聚合	7
1.4 电化学传感器的应用	7
1.4.1 食品安全检测及食品分析	7
1.4.2 环境监测	8
1.4.3 生物医学方面的应用	9
1.4.4 军事上的应用	10
1.5 展望	10
参考文献	10
第 2 章 电化学发光技术	13
2.1 电化学发光技术概述	13
2.2 电化学发光反应原理	14
2.3 电化学发光体系	15
2.3.1 酰肼类化合物 ECL	15
2.3.2 金属配合物 ECL	18

2.3.3 吡啶类化合物 ECL	20
2.3.4 过氧化草酸酯 ECL	21
2.3.5 多环芳香烃 ECL	21
2.4 电化学发光技术在分析科学中的应用	22
2.4.1 无机物测定	22
2.4.2 有机物质的测定	22
2.4.3 免疫分析中的应用	23
2.4.4 核酸杂交分析中的应用	23
2.5 电化学发光技术研究展望	23
2.5.1 新型高效 ECL 物质的开发	24
2.5.2 ECL 和其他技术的联用问题	24
2.5.3 ECL 物质的固定化问题	24
2.5.4 微型化智能化仪器开发问题	24
参考文献	24
第3章 石英晶体微天平技术及其在食品安全检测中的应用	27
3.1 压电石英晶体微天平的主要原理	27
3.2 压电石英晶体微天平的主要结构及其组成	28
3.2.1 QCM 仪器的主要组成部分	28
3.2.2 QCM 晶片的主要示意图	29
3.2.3 QCM 液体流动注射池的实物图	29
3.3 压电石英晶片的主要修饰技术	30
3.3.1 直接物理或者化学吸附法	30
3.3.2 自组装技术	30
3.4 石英晶体微天平的主要研究现状	31
3.5 压电石英晶体微天平的主要应用	32
3.5.1 有毒有害气体检测领域	32
3.5.2 生物医学领域	32
3.5.3 分子生物学领域	32
3.5.4 细胞学分析	33
3.5.5 在食品安全领域的主要应用	33
3.5.6 在环境监测等领域的应用	33
3.5.7 在其他领域的应用	33
3.6 分子印迹聚合物-压电免疫传感器联用技术	33
3.7 压电石英晶体微天平与电化学联用技术	34
3.7.1 EQCM 的主要原理	34

3.7.2 EQCM 的主要优势	34
3.8 压电石英晶体微天平的应用前景展望	34
参考文献	35
第4章 表面等离子体共振技术在食品安全检测中的应用	37
4.1 表面等离子体共振技术发展历程	37
4.2 基本原理、主要参数及传感器系统分类	37
4.2.1 基本原理	37
4.2.2 SPR 传感系统的主要参数	38
4.2.3 SPR 传感系统的分类	39
4.3 SPR 传感器的主要应用领域	41
4.3.1 物理量检测	41
4.3.2 化学检测	42
4.3.3 生物检测	42
4.3.4 临床诊断	43
4.3.5 食物检测及环境监控	43
4.4 研究对象及方法	44
4.4.1 分子印迹聚合物在 SPR 传感器中的应用	44
4.4.2 自组装的技术在 SPR 传感器中的应用	51
4.4.3 纳米技术在 SPR 传感器中的应用	53
4.4.4 电化学技术与 SPR 传感器联用	53
4.5 技术发展趋势	54
4.5.1 进一步提高检测灵敏度及分辨率	54
4.5.2 实现多通道检测	54
4.5.3 器件微型化和阵列化	54
4.5.4 降低检测成本	54
4.6 展望	55
参考文献	55
第5章 量热传感器原理及其应用进展	61
5.1 量热生物传感器概述	61
5.2 量热传感器工作原理	62
5.3 量热传感器中的生物识别元件	64
5.4 生物识别元件的固定及量热传感设备中所用载体材料	65
5.5 热信号识别元件	66
5.6 量热检测装置	67
5.6.1 传统的量热检测设备	67

5.6.2 便携式(小型化)量热传感器	68
5.6.3 信号循环放大装置	71
5.7 量热传感器在食品检测中的应用	71
5.7.1 葡萄糖	71
5.7.2 果糖	72
5.7.3 蔗糖	72
5.7.4 L-乳酸	72
5.7.5 乙醇	72
5.7.6 草酸	72
5.7.7 尿素	73
5.7.8 青霉素	73
5.7.9 过氧化氢	73
5.8 量热酶联免疫吸附检测	74
5.9 用脱辅基酶蛋白构建的检测重金属的量热传感器	76
5.10 分子印迹聚合物量热传感器的构建	76
5.11 展望	77
参考文献	77
第6章 高通量悬浮芯片技术与食品安全	82
6.1 悬浮芯片技术背景	82
6.2 悬浮芯片技术基本原理	83
6.3 悬浮芯片技术基本特点	85
6.4 悬浮芯片技术应用	85
6.4.1 食源性致病微生物检测方面的应用	86
6.4.2 农兽药残留检测方面的应用	87
6.4.3 转基因食品检测方面的应用	90
6.4.4 抗生素检测方面的应用	90
6.4.5 生物毒素检测方面的应用	92
6.5 展望	93
参考文献	94
第7章 核酸适配体技术及其在食品安全检测中的应用	96
7.1 核酸适配体概述	96
7.2 技术背景	96
7.3 基本原理和筛选方法	97
7.4 核酸适配体的技术特点	98
7.5 食品安全检测领域的应用	99

7.5.1 无机金属离子	99
7.5.2 抗生素	100
7.5.3 农药残留	101
7.5.4 真菌毒素	102
7.5.5 其他非法添加物	103
7.6 展望	104
参考文献	105
第8章 基于磁性微球的电化学生物传感器的应用	109
8.1 电化学生物传感器简介	109
8.2 基于磁性微球(MPs)的电化学生物传感器(EC biosensors)	109
8.2.1 超顺磁性四氧化三铁纳米材料的合成	110
8.2.2 核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 微球	113
8.2.3 核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-gold NPs}$	114
8.3 其他磁性微球在电化学免疫传感器中的应用	115
8.4 磁性微球在其他电化学传感器中的应用	115
参考文献	116
第9章 量子点在食品安全检测中的应用	120
9.1 量子点的基本特性	120
9.2 量子点的合成方法	121
9.2.1 在有机体系中合成	121
9.2.2 在水溶液中合成	123
9.3 量子点的功能化修饰	125
9.3.1 通过巯基化合物进行修饰	125
9.3.2 通过硅烷化进行修饰	126
9.3.3 通过聚合物进行修饰	126
9.4 在食品水质监测中的应用	126
9.4.1 量子点应用于重金属离子的检测	127
9.4.2 量子点用于检测水体毒素、内分泌干扰物等的检测	128
9.4.3 量子点应用于检测食品水体中的有机农兽药残留	128
9.4.4 量子点在食品质量检测中的应用	129
9.5 展望	130
参考文献	130
第10章 上转换发光材料在食品安全检测中的应用	135
10.1 上转换发光技术的概述	135
10.2 上转换发光材料的合成机理	136

10.3 上转换发光材料的合成方法	137
10.3.1 共沉淀法	138
10.3.2 溶胶-凝胶法	138
10.3.3 热分解法	138
10.3.4 水热合成法	138
10.3.5 其他方法	139
10.4 上转换发光材料的表面修饰	139
10.5 上转换发光材料的应用	140
10.5.1 体内成像	140
10.5.2 生物传感器	141
10.5.3 药物运输	144
10.5.4 成像导向的基因传送	144
10.5.5 靶向成像制导及传送	145
10.5.6 即时诊断	145
10.5.7 光热疗法	146
10.5.8 其他应用	147
10.6 展望	147
参考文献	148
第11章 光子晶体材料在食品安全检测中的应用	151
11.1 光子晶体概论	151
11.2 光子晶体的主要特征	152
11.3 光子晶体技术的应用	155
11.3.1 传导性光子晶体	155
11.3.2 响应性光子晶体	160
11.4 光子晶体技术与分子印迹技术相结合的“仿生”光子晶体传感器	174
11.4.1 分子印迹技术	174
11.4.2 分子印迹技术的原理	175
11.4.3 分子印迹技术分类	175
11.4.4 分子印迹过程的理论探讨	177
11.4.5 分子印迹选择性的机制	178
11.4.6 应用	178
11.5 展望	184
参考文献	184

第 1 章 电化学传感器研究技术

1.1 电化学传感器概述

1.1.1 电化学传感器简介

电化学是研究电和化学反应相互关系的科学。电和化学反应相互作用可通过电池来完成,也可利用高压静电放电来实现,二者统称电化学,后者为电化学的一个分支,称为放电化学。电化学传感器是基于待测物的电化学性质并将待测物化学量转变成电学量进行传感检测的一种传感器。它将电化学分析方法与传感器技术相结合,发展出一种具有快速、灵敏、选择性高、操作简便等特点的传感器,具有灵敏度高、选择性好、响应快、操作简便、样品需要量少、可微型化、价格低廉且可以实现连续现场检测等特点。

1.1.2 电化学传感器工作原理

典型的电化学生物传感器由两部分组成^[1]:一部分是能够选择性识别被测物质的感受器,即生物敏感元件,由对被测物质具有高选择性分子识别功能的膜构成;另一部分是信号转换元件,即将信号从一种形式转换成另一种形式的传感元件。生物体内存在许多分子识别功能物质(如酶、抗体、动植物细胞、动植物组织等),能选择性地识别特定的物质。生物传感器正是巧妙地利用生物体分子固有的识别性能,将其固定在适当的载体(人造生物膜)上,形成生物功能膜,将生物分子识别反应产生的各种物理化学变化(如 pH 变化、电子转移、质量变化、热量转移、气体或特殊离子的消耗和释放等)转换成可测量的信号,然后再通过放大、整波、数字化或其他处理,最终通过仪表或显示终端记录结果,从而达到分析检测的目的^[2]。图 1-1 为电化学传感器工作原理示意图。

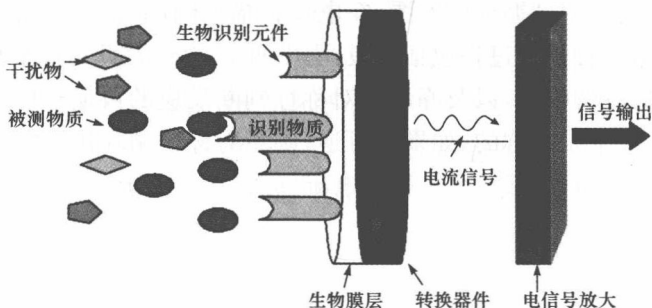


图 1-1 电化学传感器工作原理

1.2 电化学检测技术

1.2.1 电位扫描法

在所有研究电极过程的方法中,电位扫描法的应用最为广泛。其工作原理主要是在工作电极上连续施加不同的电位,它们反映溶液中电活性物质的氧化还原(法拉第反应),或者由于施加电位和电容电流(双电层电容)导致的物质吸附。在线性扫描伏安中,电位扫描是单向的,扫描方向可以是氧化或还原,扫描速率可以是任意值^[3]。

1.2.2 循环伏安法

循环伏安法(CV)是进行电化学定量反应运用最广泛的技术。CV可以快速提供关于氧化还原过程的热力学信息、不同电子传递反应的动力学信息和成对的化学反应或吸附过程信息^[4]。由于它可以快速给出电活性物质的氧化还原电位,以及评估基质对于氧化还原过程的影响,因此常常是电分析研究进行的第一个实验。在研究氧化还原电对时可以快速地扫描电极电位,一旦确定峰位置,则可以研究峰电位与扫描速率之间的关系并进行定性(图 1-2)。

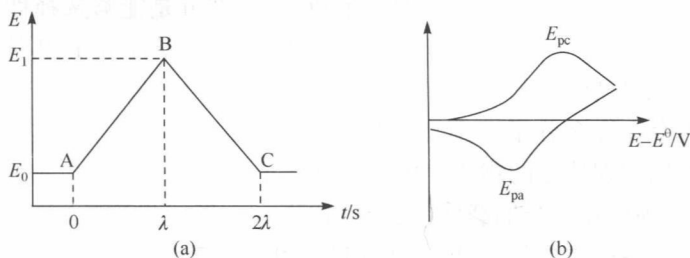


图 1-2 (a)循环伏安法实验的电位-时间曲线;(b)电位-电流曲线

重复的三角形电位激发信号使得工作电极上的电位在两个设定的值(V_1 、 V_2)之间来回扫描,为了得到循环伏安图,在电位扫描期间同时测定工作电极的电流。循环伏安法中电压扫描的过程包括阳极、阴极两个方向,因此可以从循环伏安图中的氧化峰和还原峰的峰高,以及峰形的对称性判断反应的可逆程度。如果反应是可逆的,则曲线上下是对称的;如果不可逆,则不对称。循环伏安图最重要的参数是氧化还原峰的峰电位(E_{pc} 、 E_{pa})和峰电流(i_{pc} 、 i_{pa})。对于一个可逆反应来说,还原电位 E^0 公式为

$$E^0 = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$$