

综述

纳米金在食品污染物检测中的研究进展

王金勇¹ 综述,杨毅梅² 审校

(1. 大理大学公共卫生学院,云南 大理 671000;

2. 大理大学病原与媒介生物研究所,云南 大理 671000)

摘要:食品安全与消费者的健康息息相关,备受社会各界的广泛关注。影响食品安全的主要原因之一就是食品污染问题,现已发现的食品污染物种类繁多,但危害不一。快速、灵敏、准确地检出食品污染物是保证食品安全的重要手段。应用纳米金技术的检测方法具有制备简单、操作方便、灵敏度和特异度高的特点,可满足食品中污染物的检测要求。本文就纳米金在此方面的研究进展进行综述,并对纳米金更广泛的研究及应用前景提出展望。

关键词:纳米金;食品污染物;检测方法;进展;综述

中图分类号:R155 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2016)04-0546-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2016.04.029

Nano gold applications in the detection of food contaminants

WANG Jin-yong Review, YANG Yi-mei Check

(School of Public Health, Dali University, Yunnan Dali 671000, China)

Abstract: Food safety is closely related to people's health, and has been an outstanding focus. One of the main risk of food safety is a wide variety of food contamination, but the hazard of the contamination are not the same. Rapid, sensitive and accurate detection of food contamination is an important tool. The detection method of gold nanoparticles has the advantages of simple operation, convenient operation, high sensitivity and high specificity. In this paper, the research of nano gold detection in food contamination is summarized, and the prospects of nano gold application is put forward.

Key words: Nano gold; food contamination; detection method; progress; review

生活水平的不断提高,对食品的种类和质量提出更高的要求。但是,无论是在发达国家,还是在发展中国家,均出现了严重危害消费者健康的食品安全问题,其主要的原因之一是食品污染。食品安全问题既影响食品工业的发展,又让消费者对其失去信心,还给国家和人民带来重大损失。预防潜在的食品安全问题,积极监督及评估食品安全,需要快速、准确、灵敏、高效、稳定且经济的食品污染物检测技术。对于食品污染物,常用的检测方法有原子吸收法、气相色谱法、高效液相色谱法等。其中,色谱法的灵敏度和准确度高,但检测仪器体积大,不易搬动,且样品需要前期处理,耗时长;而其他检测方法存在灵敏度低、易受环境基质影响及

假阳性等缺点,均不能满足现场的快速测定要求^[1]。纳米金粒子具有独特的理化特性,制备简单且高灵敏度,被广泛应用于多个领域。本文就纳米金颗粒对食品污染物检测和最佳检测效应研究现状进行综述。

1 纳米金颗粒的性质

纳米金颗粒是粒径在1~100 nm之间的超细金微粒,除了具有纳米材料的一般性质外,还是少数几种在可见光波长范围内,具有表面等离子共振吸收性质的金属。具有高电子密度、介电特性、催化作用、荧光猝灭效应、光热转换、表面增强拉曼散射效应和表面等离子共振效应(SPR)等特性,上述优势使纳米金广泛应用于光学传感、生物成像、生物检测、疾病诊断以及癌症治疗等领域^[2]。

2 纳米金颗粒在食品污染物检测中的研究现状

2.1 食品中残留抗生素的检测

SONG等^[3]将纳米金粒子与青霉素适配体结合,用比色法检测牛奶中青霉素,最低检出限为

收稿日期:2016-03-16

基金项目:国家自然科学基金(81460316)

作者简介:王金勇 女 副教授 研究方向为环境毒理学

E-mail:jinyong-738296@163.com

通信作者:杨毅梅 女 教授 研究方向为病原分子生物生态学、

寄生虫实验诊断 E-mail:yym0408@163.com

10 ng/ml;ZHOU 等^[4]利用该原理检测实际样品蜂蜜中的链霉素,当链霉素含量在 0.2 ~ 1.2 $\mu\text{mol/L}$ 范围时,其颜色变化与其适配体呈线性关系。另有研究者选择巯基乙酸作为适配体,利用纳米金比色法来检测链霉素^[5]。目前为止,该方法还应用于卡拉霉素、氧四环素、磺胺二甲氧嘧啶以及氯霉素等的检测^[3,6-8]。李建龙等^[9]利用 GCE/Au/Ab* 青霉素传感器测定牛奶中的青霉素 G,研究表明传感器对青霉素抗原具有较好的免疫性响应,该方法的检测限为 2.49 ng/ml,低于欧盟的 4 ng/ml。罗艳芳等^[10]利用既能与纳米金聚集,又能与 DNA 片段结合的聚烯丙胺盐酸盐(PAH)作为纳米金的聚集剂,通过比色法检测四环素的含量。该方法的最佳检出浓度为 100 nmol/L ~ 1 $\mu\text{mol/L}$,该范围内具有良好的线性关系,其最低检测限为 95 nmol/L。

2.2 食品中微生物及微生物毒素的检测

对食品中的微生物,Hasan 等^[11]最早应用纳米金标记来检测霍乱弧菌。宋靛婧等^[12]构建“三明治夹心”结构的 DNA 杂交生物传感器,可高灵敏度地检测沙门菌。该方法最低检测限达 35 cfu/ml,且结果与传统的平板计数一致。测定 *E. coli* O157: H7 的含量时,可利用巯基乙胺既能与纳米金结合,又能与 *E. coli* O157: H7 结合的性质,采用比色法测定。杨阳等^[13]利用表面等离子共振原理,应用三明治夹心法对 *E. coli* O157: H7 进行检测,其最低检出限为 10 cfu/ml,线性范围为 10 ~ 1 010 cfu/ml。李安然等^[14]构建了一种电化学 DNA 传感器,可高灵敏度地检测金黄色葡萄球菌,该传感器具有良好的重现性,检出限为 5×10^{-13} mol/L。DENG 等^[15]首先利用不对称的 PCR 扩增炭疽杆菌单链、双链基因组 DNA,借助纳米金比色法检测炭疽杆菌,为临床快速测定提供参考。FU 等^[16]利用等温 PCR 扩增单增李斯特菌,采用纳米金比色法建立了单增李斯特菌的快速测定方法,灵敏度高,最低检出限为 75 个细菌拷贝。贺胜男等^[17]制备了单壁碳管-纳米金复合网络敏感膜,应用于叉指微电极并制备成免疫传感器,通过放大抗原-抗体反应敏感性,实现李斯特菌溶血素的快速、灵敏和特异性的检测。

2.3 食品中重金属的检测

随着工业化进程的加快,涉及重金属排放的行业越来越多,违规、超标排放重金属问题突出,不仅污染环境,还造成严重的健康损害。如汞对环境及人体的危害及其严重,因此对其研究较多。有研究者利用与纳米金粒子结合的胸腺嘧啶与 Hg^{2+} 发生反应,根据颜色变化达到检测 Hg^{2+} 的目的。LIU

等^[18]采用季铵盐修饰物测定 Hg^{2+} ,克服了体系不稳定的缺点,其检出限为 30 nmol/L。CHAO 等^[19]利用蛋白质修饰纳米金与 Hg^{2+} 发生反应,该方法灵敏度高,检出限为 1 $\mu\text{mol/L}$ 。Boopathi 等^[20]用聚乙烯吡咯烷酮和四苯硼酸参与合成纳米金颗粒,在碱性介质中可检测 Hg^{2+} 。Chansuvarn 等^[21]利用纳米金比色法检测 Hg^{2+} ,该方法选择性好,检出限低至 35 nmol/L。CHAI 等^[22]向谷胱甘肽修饰的纳米金中加入铅离子(Pb^{2+}),通过溶液颜色改变推断出 Pb^{2+} 的含量,该方法检出限为 100 nmol/L;在原理相同的情况下,还可用苯三唑修饰纳米金,利用比色法测铅,检出限为 7 $\mu\text{mol/L}$ 。CHEN 等^[23]采用硫代硫酸钠修饰纳米金,使铅的检出限为 0.5 nmol/L,较其他离子高 1 000 倍。Tripathy 等^[24]采用纳米金比色法检测铜离子,检出限达 10 mg/L,选择性好。

2.4 食品中限制及禁止使用物质的检测

三聚氰胺是食品中限值使用的物质,在婴幼儿配方奶粉中的安全限量值为 1 mg/kg,在饲料原料及饲料产品中规定限量值为 2.5 mg/kg。利用纳米金技术检测三聚氰胺的方法很多,根据纳米金的修饰物可分为两类,一类是三聚氰胺的直接诱导,GUAN 等^[25]利用三聚氰胺分子间氢键作用使纳米金粒子发生聚集来检测;另一类是采用非三聚氰胺的修饰物与纳米金结合,XING 等^[26]在纳米金溶液中加入一段由胸腺嘧啶构成的单链 DNA,在聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)存在的体系中,加入三聚氰胺后,溶液颜色发生改变,该法大幅提升了三聚氰胺检测的灵敏度,检出限低至 34 nmol/L。沙汀胺醇是 β -激动剂的一种,虽然很多国家已禁止使用,但仍有不法分子受利益驱使将其应用到动物饲料中。吴珺等^[27]制备了复合纳米免疫传感器对沙汀胺醇进行检测。采用石墨烯修饰纳米金,应用循环伏安法研究沙汀胺醇在修饰电极表面的电化学反应,其检测限为 2×10^{-7} g/L,且该传感器的稳定性和重复性较好。香兰素是一种婴幼儿配方食品中常用的添加剂,但过量会引起肝肾损害,目前国家缺乏相关检测标准。王石等^[28]利用纳米金粒子的表面增强拉曼光谱效应,从样品的前处理、增强基底的制备以及上机参数的选择三方面进行研究,建立了香兰素的快速测定方法,该方法分析时间短,结果可靠。

2.5 食品中农药残留量的检测

LIU 等^[29]采用罗丹明 B(RB)标记纳米金,通过荧光和比色分析检测有机磷类和氨基甲酸酯类农药的残留量。

3 纳米金粒子在检测中的最优研究

纳米金粒子的形状、尺寸等特征是其表面等离子共振效应 (SPR)、表面增强拉曼散射效应等理化特性的决定因素^[2]。杨阳等^[13]对3种不同粒径的金纳米粒子 (AuNPs) 标记的 SPR 传感器检测效果进行比较, 得出增强 SPR 信号最佳的 AuNPs 粒径依次为 17.79、34.05 和 28.22 nm。说明该方法的准确度高、重复性好。虽然最佳 AuNPs 粒径的大小与 ZENG 等^[30]研究结果不完全一致, 这可能是由于第一和第二抗体体积较大所致。在三聚氰胺的检测中, 虽检测原理相似, 但检测方法的灵敏度相差3个数量级, 这主要是由于纳米金的合成方法不同、纳米金粒子表面的包被粒子不同导致的。

4 展望

由于食品中污染物的种类繁多, 导致大量食品安全事件的发生, 引起了全社会的广泛关注。利用纳米金传感器虽可检测多种污染物, 但并不能对所有污染物进行检测, 如对食品中奎诺酮类抗生素, 食品中的空肠弯曲菌、变性杆菌及产气荚膜杆菌等的微量检测研究较少。另外, 现有的检测方法多为单一物质的测定, 对多种物质的同时测定较少, 这在一定程度上会影响食品检测的效率, 从而导致某些污染物的检测被忽视。因此, 针对目前已发现的污染物, 利用纳米金技术的高灵敏度和高特异度, 合成更多的、复合型的纳米免疫传感器来检测污染物是保障食品安全的一个重要发展方向, 而多种物质的同时测定, 也是提高污染物检测效率的重要途径。随着纳米金技术的不断完善与发展, 将会在食品污染物检测方面发挥更大的作用。

参考文献

[1] 苏芳, 易翠平. 稻米中镉快速检测金标试纸条的研制[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(7): 111-115, 134.

[2] 吴晓春, 陈春英, 任红轩, 等. 金纳米棒的制备、性质及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 12.

[3] SONG K M, Jeong E, Jeon W, et al. Aptasensor for ampicillin using gold nanoparticle based dual fluorescence-colorimetric methods[J]. Anal Bioanal Chem, 2012, 402(6): 2153-2161.

[4] ZHOU N, WANG J, ZHANG J, et al. Selection and identification of streptomycin-specific single-stranded DNA aptamers and the application in the detection of streptomycin in honey[J]. Talanta, 2013, 108(8): 109-116.

[5] SUN J Y, GE J C, LIU W M, et al. Highly sensitive and selective colorimetric visualization of streptomycin in raw milk using Au nanoparticles supramolecular assembly [J]. Chem Commun (Camb), 2011, 47(35): 9888-9890.

[6] SONG K M, Cho M, Jo H, et al. Gold nanoparticle-based colorimetric detection of kanamycin using a DNA aptamer[J]. Anal Biochem, 2011, 415(2): 175-181.

[7] Kim Y S, Kim J H, Kim I A, et al. A novel colorimetric aptasensor using gold nanoparticle for a highly sensitive and specific detection of oxytetracycline[J]. Biosens Bioelectron, 2010, 26(4): 1644-1649.

[8] CHEN A, JIANG X, ZHANG W, et al. High sensitive rapid visual detection of sulfadimethoxine by label-free aptasensor [J]. Biosens Bioelectron, 2013, 15(42): 419-425.

[9] 李建龙, 潘道东, 朱浩嘉, 等. 基于纳米金电化学免疫传感器测定牛奶中的青霉素 G[J]. 食品科学, 2014, 35(8): 111-114.

[10] 罗艳芳, 贺兰, 詹深山, 等. 基于核酸适配体和阳离子聚合物 PAH 高校聚集纳米金比色法检测牛奶中四环素[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2014, 32(6): 66-70, 91.

[11] Hasan J A, Huq A, Tamplin M L, et al. A novel kit for rapid detection of *Vibrio cholerae* O1 [J]. Journal of Clinical Microbiology, 1994, 32(1): 249-252.

[12] 宋婧婧, 马小媛, 段诺, 等. 基于 Au/SiO₂ 信号放大的沙门氏菌检测方法[J]. 食品科学, 2014, 35(8): 50-56.

[13] 杨阳, 李荣卓, 毛禄刚, 等. 不同粒径纳米金标记二抗增强表面等离子共振检测 *E. coli* O157: H7[J]. 食品科学, 2015, 36(8): 201-205.

[14] 李安然, 田裕春, 姜铁民, 等. 高灵敏度检测金黄色葡萄球菌电化学 DNA 传感器的构建[J]. 食品科技, 2013, 38(6): 318-322.

[15] DENG H, ZHANG X, Kumar A, et al. Long genomic DNA amplicons adsorption onto unmodified gold nanoparticles for colorimetric detection of *Bacillus anthracis* [J]. Chem Commun (Camb), 2013, 49(1): 51-53.

[16] FU Z, ZHOU X, XING D. Sensitive colorimetric detection of *Listeria monocytogenes* based on isothermal gene amplification and unmodified gold nanoparticles [J]. Methods, 2013, 64(3): 260-266.

[17] 贺胜男, 樊彦恩, 武帅, 等. 纳米金-碳管敏感膜对溶血素的快速电信号检测[J]. 宿州学院学报, 2013, 28(2): 67-72.

[18] LIU D, QU W, CHEN W, et al. Highly sensitive, colorimetric detection of mercury (II) in aqueous media by quaternary ammonium group-capped gold nanoparticles at room temperature [J]. Anal Chem, 2010, 82(23): 9606.

[19] CHAO C H, WU C S, HUANG C C, et al. A rapid and portable sensor based on protein-modified gold nanoparticles probes and lateral flow assay for naked eye detection of mercury ion [J]. Microelectron Eng, 2012, 97(97): 294-296.

[20] Boopathi S, Senthikumar S, Phani K L. Facile and one pot synthesis of gold nanoparticles using tetraphenylborate and polyvinylpyrrolidone for selective colorimetric detection of mercury ions in aqueous medium [J]. J Anal Methods Chem, 2012, 12(3): 1012-1018.

[21] Chansuvarn W, Imyim A. Visual and colorimetric detection of mercury (II) ion using gold nanoparticles stabilized with a dithia-diaza ligand [J]. Microchim Acta, 2012, 176(1/2): 57.

[22] CHAI F, WANG C, WANG T, et al. Colorimetric detection of Pb²⁺ using glutathione functionalized gold nanoparticles [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2010, 2(5): 1466-1470.

[23] CHEN Y Y, CHANG H T, Shiang Y C, et al. Colorimetric assay for lead ions based on the leaching of gold nanoparticles [J]. Anal Chem, 2009, 81(22): 9433-9439.

[24] Tripathy S K, Woo J Y, Han C S. Surface-plasmon-based colorimetric detection of Cu (II) ions using label-free gold nanoparticles in aqueous thiosulfate systems [J]. Nanotechnology, 2012, 23(30): 1-5.

[25] GUAN H H, YU J, CHI D F. Label-free colorimetric sensing of melamine based on chitosan-stabilized gold nanoparticles probes [J]. Food Control, 2013, 32(1): 35-41.

- [26] XING H B, ZHAN S S, WU Y G, et al. Sensitive colorimetric detection of melamine in milk with an aptamer-modified nanogold probe[J]. RSC Advances, 2013, 38(3):17424-17432.
- [27] 吴璐,张洁,邵科峰,等.一种检测沙丁胺醇的高灵敏复合纳米免疫电化学传感器的研制[J].食品科学,2014,35(12):243-248.
- [28] 王石,程劼,苏晓鸥.应用表面增强拉曼光谱技术快速检测较大婴幼儿配方奶粉中的香兰素[J].中国农业科学,2014,47(11):2224-2232.
- [29] LIU D B, CHEN W W, WEI J H, et al. A highly sensitive dual-readout assay based on gold nanoparticles for organophosphorus and carbamate pesticides [J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(9):4185-4191.
- [30] ZENG S W, YU X, Wing-Cheung L, et al. Size dependence of Au NP-enhanced surface plasmon resonance based on differential phase measurement [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 176(1):1128-1133.

中华预防医学会关于召开 2016 年中国慢性病大会的通知

各有关单位及会员:

为进一步推动慢性病防控学术交流与工作进展,中华预防医学会、中华医学会、中国疾病预防控制中心、国家心血管病中心、国家癌症中心定于2016年9月1日~4日在北京召开“2016年中国慢性病大会”。具体事宜如下:

一、主题、时间和地点

主题:公共卫生与临床医学整合—综合防控 减少早死

时间:2016年9月2~3日,1日报到,4日离会。

地点:北京会议中心(地址:北京市朝阳区来广营西路88号,电话:010-84901199,010-84901668)。

二、组织机构

主办单位:中华预防医学会、中华医学会、中国疾病预防控制中心、国家心血管病中心、国家癌症中心

协办单位:中华预防医学会和中华医学会相关分会

三、学术报告

(一)大会报告

本届大会邀请10多位国内知名专家学者和有关领导,围绕重点慢性病综合防控、慢性病防控支持性环境建设等做大会报告;将以“慢性病防控与健康中国”为主题,邀请专家做嘉宾访谈。

(二)分会报告

本届大会将针对慢性病领域涉及的专业问题,设置心脑血管疾病、肿瘤、糖尿病、呼吸系统疾病、肛肠病等预防与控制分会,慢性感染性创面预防与控制分会,以及移动医疗与慢性病、健康传播、健康管理、心理健康、慢性病社区干预、生殖健康、石油系统慢性病防治等分会。各分会将邀请国内知名专家做专题学术报告,深入探讨我国慢性病防治领域的专业技术问题。

四、参会及相关安排

1. 参会人员:各级医疗机构及体检机构、社区卫生服务中心、康复机构、疾控系统专业人员、医学院校和科研院所人员等。

2. 会议注册费:普通代表8月20日前网上支付1000元/人,8月20日以后1200元/人;学生代表800元/人。住宿统一安排,费用自理。为了保证住宿请大家务必注册缴费后在网站上预订酒店,订房情况以网站预订缴费为准。

3. 参会报名:请登录网站 www.cpma.org.cn 或 manxingbing.nbicon.cn (会议平台将于7月15日开通) 或通过“中华预防医学会微平台”报名(微平台二维码附后)。

4. 参会者将被授予国家级继续医学教育I类学分6分【2016-12-07-257(国)】。

5. 报名截止日期:2016年8月20日。

五、大会秘书处

联系人:刘静 杨鹏 联系电话:010-64012329

电子邮箱:cpma_xsb@163.com 联系地址:北京市朝阳区东三环南路13号,华泰饭店8层(100021)

备注:中华预防医学会微平台二维码



附件:1. 2016年中国慢性病大会初步日程

2. 会场乘车路线