基于纳米技术的血红蛋白生物传感器快速测定油炸食品的丙烯酰胺

费永乐，王丽然，李书国

（河北科技大学食品科学与工程系，河北省石家庄 050018）

摘要：丙烯酰胺是一种神经毒素，具有潜在致癌性。丙烯酰胺分子可以和血红蛋白结构中 N-末端缬氨酸的 α-NH_2 形成共价化合物引起电极钝化，其含量不同，钝化程度也不同。基于此原理，本研究将多壁碳纳米管/血红蛋白/壳聚糖修饰的生物传感器用于油炸食品中丙烯酰胺的检测。利用差分伏安脉冲法对油炸食品中丙烯酰胺进行定量分析并对条件优化，多壁碳纳米管修饰量为 10 μg/cm^2、支持电解质溶液为 0.1 mol/L 的 PBS 溶液（pH=7.4，含 5×10^{-3} mol/L $K_4[Fe(CN)_6]$，0.1 mol/L NaCl），其中 $K_4[Fe(CN)_6]$作为氧化还原探针，电位增量 0.008 V、脉冲幅度 0.05 V、脉冲宽度 0.1 V、脉冲间隔 0.1 s，丙烯酰胺线性检测范围 3.0×10^{-8} mol/L~3.0×10^{-7} mol/L，最低检测限（S/N=3）为 1.2×10^{-8} mol/L。与高效液相色谱法相比，该法具有简便、快速、准确、样品预处理简单、无需衍生化等优点。

关键词：丙烯酰胺；快速检测；纳米生物传感器；食品安全

文章篇号：1673-9078(2015)2-268-273 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.2.042

Rapid Detection of Acrylamide in Fried Food by Nanotechnology-based Hemoglobin Biosensor

FEI Yong-le, WANG Li-ran, LI Shu-guo

(Hebei University of Science & Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Acrylamide is a neurotoxin and a potential carcinogen. Hemoglobin (Hb) biosensor passivation can be achieved by the formation of a covalent compound by acrylamide with the -NH_2 group of the N-terminal valine of hemoglobin. Different concentrations of acrylamide produce different degrees of passivation. Based on this principle, hemoglobin biosensors were prepared by immobilizing multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) and Hb in a chitosan film on the surface of glassy carbon electrodes and these were used for the detection of acrylamide in fried food. The optimum analysis conditions for the detection of acrylamide in fried food by differential pulse voltammetry (DPV) was determined as follows: pulse increment 0.008 V, pulse amplitude 0.05 V, pulse width 0.1 V, pulse interval 0.1 s. The oxidative-reductive detector consisted of 10 μg/cm^2 MWCNTs and the supporting electrolytes were 0.1 mol/L PBS (pH 7.4), 0.1 mol/L NaCl and 5×10^{-3} mol/L potassium ferrocyanide. The linear range of response was from 3.0×10^{-8} mol/L to 3.0×10^{-7} mol/L and the detection limit was estimated as 1.2×10^{-8} mol/L, taking into account a signal-to-noise ratio of 3. The developed method is practical in the determination of acrylamide in fried foods, with the advantages of simplicity, rapidity, sensitivity, and accuracy over the standard high-pressure liquid chromatography method.

Key words: acrylamide; rapid detection; nanoarray biosensor; food safety

研究表明丙烯酰胺（acrylamide，Acr）是一种神经毒素，具有潜在致癌性。自 2002 年瑞典国家食品局和斯德哥尔摩大学的科学家首次公布薯片、油条、麻花等含淀粉碳水化合物的食物经长时间高温油炸，检测出不同含量的丙烯酰胺以来，食品中丙烯酰胺的监控引起各方的普遍关注[1~2]，各国科技工作者对食品中丙烯酰胺检测技术方法、减控方法[3~4]等进行了深入探讨和研究，取得不同程度的进展，分析方法中以质谱—色谱法最为普遍，该方法虽然精确度高，但前处理比较复杂，所需药品多，耗时长、设备较为昂贵。

生物传感器技术具有简单快速、灵敏度高、检测费用低、可实现在线检测、现场检测等优点，所以近年来国外学者对该法在 Acr 的定量分析方面进行了研究，并认为该法是替代色谱法的重要方法。Silva[5]等人运用电位生物传感器和离子选择电极，以酰胺酶的酶活作为检测丙烯酰胺含量的指标，测定食品中的丙

收稿日期：2014-07-03

基金项目：国家自然科学基金面上项目(20876165)；河北省教育厅科技项目（2009329）

作者简介：费永乐（1989-），女，硕士研究生，研究方向：食品科学与安全

通讯作者：李书国（1969-），男，博士，教授，研究方向为粮油食品科学与安全技术

烯酰胺。Stobiecka[6]等人将血红蛋白（Hb）和表面活性剂双十二烷基二甲基溴化铵（dimethyldioctadecyl-ammonium bromide，DDAB）形成的脂质体 DDAB-Hb 涂布在碳糊电极表面形成膜，利用循环伏安法准确测定出薯片中丙烯酰胺含量。

多壁碳纳米管（MWCNTs）是一种新型纳米材料，碳纳米管修饰的生物传感器的电子转移速率显著提高，同时对一些生物分子表现出良好的电催化行为[7]，如 Hb、辣根过氧化酶、葡萄糖氧化酶等[8]。壳聚糖（chitosan）可通过自身的氨基和羟基与其他分子发生共价结合而被修饰。本文旨在制备多壁碳纳米管/血红蛋白/壳聚糖修饰玻碳电极（GCE）的纳米生物传感器（MWCNTs-Hb-CHIT 生物传感器），以亚铁氰化钾为氧化还原探针表征该纳米生物传感器的特性，建立了一种快速检测食品中丙烯酰胺的方法。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

血红蛋白（Hb，牛血液），购于 Sigma 公司，多壁碳纳米管（直径 8~15 nm，长度 50 μm，纯度大于 95%）购于广东纳米材料港有限公司；亚铁氰化钾、丙烯酰胺（纯度＞99.9%）、氯化钠、蚁酸（分析纯）、丙酮（分析纯）、醋酸（分析纯），天津永大化学试剂开发中心；磷酸缓冲液（由磷酸氢二钠、磷酸二氢钠按比例配得）、浓硫酸、98%浓硝酸、戊二醛、壳聚糖，天津博迪化工股份有限公司；甲醇（色谱纯），北京天华化学试剂开发公司；实验用水均为二次蒸馏超纯水；麻花、方便面、饼干和薯片等购于本地超市。

1.2 仪器和设备原料

LK98 B II 型微机电化学分析系统，天津兰力科化学电子高技术有限公司；三电极系统（3 mm 玻碳圆盘电极为工作电极、铂丝电极为对电极、Ag/AgCl 电极为参比电极）、电解杯，上海 CHI 仪器公司；FA2204 型电子分析天平，上海著海仪器有限公司；KQ2200 型超声波清洗仪，昆山市超声仪器有限公司；TGL-10B 高速台式离心机，上海安亭科学仪器厂；高效液相色谱仪（岛津 LC-10A，250 mm×4.6 mm，5 μm，配紫外可见检测器），日本岛津公司；TU1810 系列紫外可见分光光度计，北京普析通用仪器有限责任公司；反相 C_{18} 萃取小柱（200 mg/3 mL），江苏天翔新型建材有限公司。

1.3 MWCNTs-Hb-CHIT 生物传感器的制备

1.3.1 玻碳电极的预处理

用二次蒸馏超纯水洗净玻碳电极表面，在含有 Al_2O_3 粉末的 Microcloth 上抛光成镜面，在 1:1（*V/V*）的硝酸、无水乙醇，二次蒸馏水中分别超声洗涤 30 s 以除去微量的 Al_2O_3 和可能的污染物，于空气中干燥。修饰前先置于 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中用循环伏安法扫描进行活化处理，扫描范围-1~1 V，速率为 50 mV/s，活化后用蒸馏水冲洗干净，氮气吹干备用。

1.3.2 MWCNTs 的活化

取 100 mg MWCNTs 置于 100 mL 浓硫酸和浓硝酸混合液中（浓 H_2SO_4:浓 HNO_3=3:7，*V/V*），超声振荡 7 h，于 80 ℃水浴进行冷凝回流 2 h，冷却至室温后过滤，分别用蒸馏水、丙酮洗至中性，于空气中干燥。

1.3.3 MWCNTs/Hb/CHIT 生物传感器的制备

称取 0.10 g 壳聚糖溶于 100 mL 体积分数 1%的醋酸溶液，超声 20 min 后用磁力搅拌器搅拌 3 h，用氨水调节其 pH 至 7.4，加热至 65 ℃，加 0.2 mL 戊二醛，离心半个小时，收集浮在上面的絮状物，用稀醋酸洗涤，将复合物重新溶于壳聚糖醋酸溶液得到溶液 A。取 5 mg Hb 溶于 1mL 浓度为 0.1 mol/L 磷酸缓冲溶液 PBS（pH=7.4，含 0.1 mol/L 的 NaCl）中，配成 5 mg/mL 的 Hb 溶液备用记为溶液“B”。取 10 μL 的 A 溶液与 10μL 的 B 溶液混合，准确取 6 μL 混合液滴涂在 GCE 表面，将电极放置在 4 ℃下 24 h 使溶剂挥发形成修饰膜，MWCNTs-Hb-CHIT 生物传感器制备完成，在 0~4 ℃保存备用。

1.4 油炸食品样品中 Acr 的提取

以市售油条、方便面、饼干、2 种不同种类麻花为样品，称取 10 g 均质的粉碎后的样品于 50 mL 离心管中，加入 20 mL 0.1%的蚁酸水溶液，震荡摇匀，8000 r/min 离心 15 min，收集第 1 次的上清液，然后在沉淀中再加入 20 mL 0.1%的蚁酸水溶液，如上操作，连续收集 2 次上清液，然后在上清液中加入 10 mL 的正己烷，再离心 20 min，收集液体。用注射器避开油层吸取上清液中间清液 5 mL，过 0.45 μm 的 PVDF 滤膜，再取 2 mL 滤液通过预先活化的 C_{18} 固相萃取小柱，待样液全部通过后用 l mL 水冲洗，弃去滤液，最后用 2 mL 洗脱液（10%甲醇+90%水+0.1%蚁酸）洗脱，弃去最初的 0.5 mL 滤液[9]，收集剩余的滤液备用。

1.5 Acr 含量的测定

1.5.1 MWCNTs-Hb-CHIT 生物传感器测定 Acr 含量

以 MWCNTs/Hb/CHIT 生物传感器为工作电极、Ag/AgCl 为参比电极、铂丝电极为对电极，向电解杯中加入一定量浓度为 0.1 mol/L 的 PBS 溶液（pH=7.4，含 5×10^{-3} mol/L $K_4[Fe(CN)_6]$，0.1 mol/L NaCl）电解质溶液，然后加入一定体积的 Acr 标液或提取液，使其总体积为 5 mL，通氮除氧 15 min，在 1.0~-0.5 V 电位范围内进行差分脉冲伏安扫描，其中电位增量 0.008 V、脉冲幅度 0.05 V、脉冲宽度 0.1 V、脉冲间隔 0.1 s、等待时间 2.0 s，根据峰电流值绘制标准曲线测定 Acr 的含量。

1.5.2 高效液相色谱法（HPLC）测定 Acr 含量

HPLC 分析条件：流动相选甲醇:水=5:95（*V*/*V*）；流速为 0.50 mL/min；柱温为 25 ℃；检测波长为 200 nm；进样量为 20 μL；保留时间为 9.84 min。样品浓度计算：以峰面积值—丙烯酰胺浓度绘制标准曲线，根据标准曲线方程，计算样品中丙烯酰胺的浓度。

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs-Hb-CHIT 生物传感器电化学表征

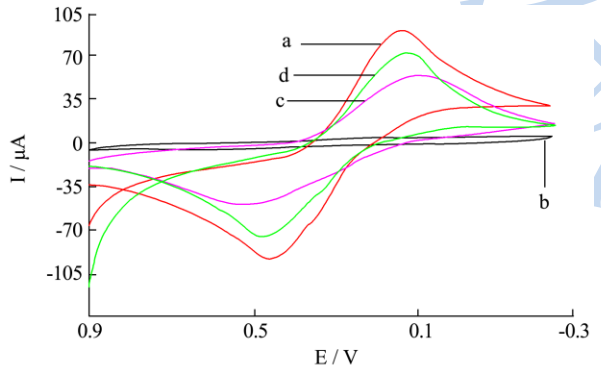


图 1 不同修饰的传感器在电解质溶液中循环伏安图

Fig.1 Cyclic voltammograms of differently modified biosensors in supporting electrolyte

注：a: GCE，b: Hb/GCE，c: MWCNTs/Hb/GCE，d:MWCNTs /Hb/CHIT/GCE；支持电解质：0.1 mol/L的PBS溶液（pH=7.4，含5×10^{-3} mol/L $K_4[Fe(CN)_6]$，0.1 mol/L NaCl）。

不同修饰电极在 0.1 mol/L 的 PBS 溶液（pH=7.4，含 5×10^{-3} mol/L $K_4[Fe(CN)_6]$，0.1 mol/L NaCl）中进行循环伏安扫描，其循环伏安图如图 1。从图中可以看到，玻碳电极（a）上出现一对氧化还原峰，而在 Hb/GCE（b）上看不到血红蛋白的电化学行为，这是因为血红蛋白本身的结构阻碍了 $K_4[Fe(CN)_6]$扩散到电极表面上。血红蛋白是动物骨骼肌的一种氧化还原蛋白质，由四个聚合肽链组成，在红细胞中每一个肽链含有一个能贮藏和转移氧的血红素，而且分子中含有一个电活性的铁血红素辅基[10]，它是研究含血红素蛋白质电子转移的理想分子。很多研究者试图将血红蛋白固定在电极表面进行直接电化学研究，但是由于 Hb 庞大的三维蛋白质结构，导致其强烈地吸附在电极表面而产生电极钝化，结果使 Hb 的电活性中心难以接近电极表面而无法实现蛋白质与电极表面直接电子传递[11,12]，使其很难在裸电极表面发生直接电化学，因此必须借助电子媒介体的参与来帮助加强 Hb 的电子转移。

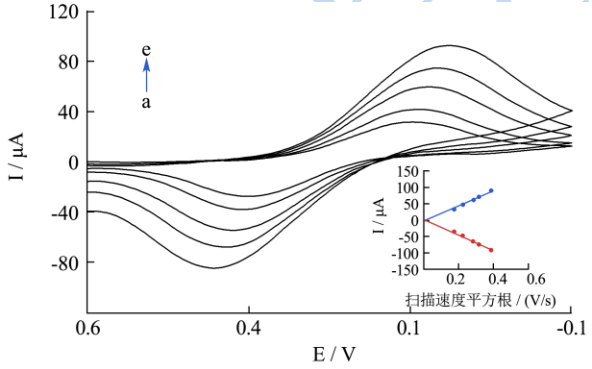


图 2 MWCNTs-Hb-CHIT 生物传感器在不同扫速下的循环伏安图

Fig.2 Cyclic voltammogram of MWCNTs-Hb-CHIT biosensor at different scanning speeds

注：插图为峰电流与扫描速率平方根的线性关系图；（a）0.03 V/s（b）0.05 V/s（c）0.08 V/s（d）0.1 V/s（e）0.15 V/s；支持电解质：0.1 mol/L 的 PBS（pH=7.4，含 5×10^{-3} mol/L $K_4[Fe(CN)_6]$，0.1 mol/L NaCl）。

多壁碳纳米管具有优良的电子传递性能，能促进一些重要蛋白质（如 Hb）的电子转移反应。壳聚糖具有易成膜型，生物兼容性，在修饰液中添加少量的壳聚糖溶胶有助于防止成膜时的脆裂，增强纳米材料修饰电极的稳定性[13]，几种不同修饰的生物传感器分别在电解液中进行循环伏安扫描，其循环伏安图如图 1 所示。从图中可看出 Hb/GCE（b），Hb/MWCNTs/GCE（c），MWCNTs/ Hb/CHIT/ GCE（d）的循环伏安图峰电流依次增大，表明 MWCNTs 为 Hb 与电极提供了一个良好的界面，能有效地提高电子转移的速率，同时提高修饰电极的生物兼容性，因此 MWCNTs/Hb/GCE（c）生物传感器与 Hb/GCE（b）相比，其循环伏安图表现出了显著的氧化还原峰。在 MWCNTs/Hb/GCE 生物传感器的基础上，在修饰液中加入壳聚糖保证其修饰膜稳定性制备出 MWCNTs/Hb/CHIT/GCE 生物传感器，由图 1 可见，MWCNTs/Hb/CHIT/GCE 生物传感器的氧化还原电流大于 MWCNTs/Hb/GCE 的电流，且峰形较好。

为了考察 MWCNTs-Hb-CHIT 生物传感器的电极传质过程是受扩散控制还是吸附控制影响，将 MWCNTs-Hb-CHIT 生物传感器置于 0.1 mol/L 的 PBS（pH=7.4，含 5×10^{-3} mol/L $K_4[Fe(CN)_6]$，0.1 mol/L NaCl）电解质溶液中，在不同速率下进行循环伏安扫描，结果如图 2。图中氧化峰电流与还原峰电流比值约为 1∶1，两峰电位差约为 300 mv，表现为不可逆的电极过程。扫描速率设定为 0.15 V/s、0.1 V/s、0.08 V/s、0.05 V/s、0.03 V/s，随着扫描速率的加快，峰电位发生移动，峰电流增加，峰电流（I）与扫描速率的平方根（$v^{1/2}$）在 0.03 V/s~0.15 V/s 之间呈线性关系（图 2），线性回归方程分别为：I=236.12$v^{1/2}$-3.3969（r=0.9953），I=237.79$v^{1/2}$+3.0807（r=0.9962），表明电极传质过程主要是受扩散控制。

实验中，MWCNTs 首先沉淀在 GCE 表面，然后 Hb 被固定在 MWCNTs/GCE 上，这样溶液中 Acr 分子可以和 Hb 结构中 N-末端缬氨酸的 α-NH_2 形成共价化合物 Hb-Acr（反应机理见图 3），钝化电极，达到定量检测 Acr 的目的。

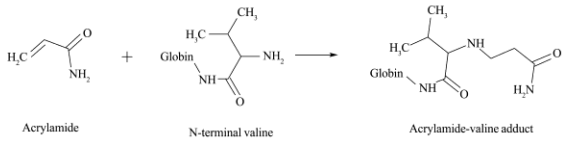


图 3 丙烯酰胺与血红蛋白形成共价结合物反应机理

Fig.3 The mechanism of covalent compound formation between acrylamide and hemoglobin

2.2 MWCNTs-Hb-CHIT 生物传感器测定 Acr 的分析条件优化

2.2.1 MWCNTs 的用量

经过强酸的化学性处理，碳纳米管不仅被活化，同时缩短了长度，在碳纳米管末端发生羧基和酚基结合反应。试验表明，电极表面的多壁碳纳米管用量会对峰电流产生影响，开始氧化峰电流随多壁碳纳米管量的增加而逐渐增加，这是因为电极表面的活性点随多壁碳纳米管量的增加而增多，显著提高电子转移速率，最终导致氧化峰电流也增加。当用量超过 10 μg/cm^{2}时，氧化峰电流反而降低，此时电极表面的膜变厚，阻碍了 $K_4[Fe(CN)_6]$与电极之间的电子交换。因此本法选多壁碳纳米管的用量为 10 μg/cm^2。

2.2.2 电解质溶液 pH 的选择

按比例调节磷酸氢二钠、磷酸二氢钠用量，分别制备 0.1mol/L，pH 为 5.8、6、6.5、7、7.4、7.7 和 8 的 PBS 缓冲溶液（含 5×10^{-3} mol/L $K_4[Fe(CN)_6]$，0.1 mol/L NaCl），研究支持电解质的 pH 值对峰电流的影响。图 4 表明，随着 pH 值的升高，还原峰电流逐渐增大，当 pH 为 7.4 时，峰电流达到最大，随后又逐渐降低，说明修饰膜中的 Hb 与溶液中 Hb 催化反应所需最适宜的 pH 值一致，同时考虑到 Acr 在中性及偏酸性条件下可以稳定存在，所以支持电解质 pH 值选为 7.4。

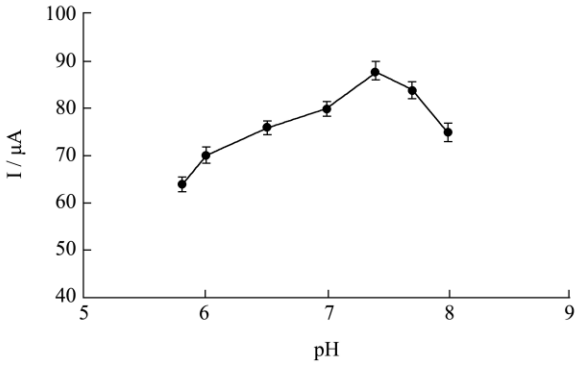


图 4 支持电解液 pH 对峰电流影响

Fig.4 The effect of supporting electrolyte pH on peak current

2.2.3 扫描次数影响

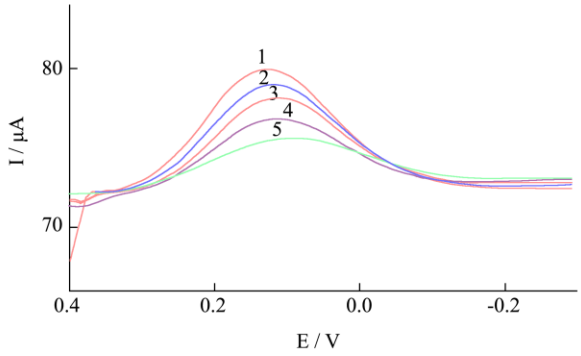


图 5 扫描次数对峰电流和峰电位影响

Fig.5 The effect of scanning time on peak current and peak potential

注：1~5分别代表扫描次数。

实验考察扫描次数对对峰电位和电流的影响，如图 5 所示。随着扫描次数的增加峰电流明显下降，但峰电位基本不变。由于 Hb-Acr 的形成属于不可逆的过程，即溶液中 Acr 会以 Hb-Acr 结合物的形式附在电极表面，不再回到溶液中，因此在实际测定中，电极经修饰后，只需扫描一次即可。

2.2.4 电位增量的影响

电位增量分别取 0.05 V、0.02 V、0.01 V、0.008 V、0.006 V、0.004 V 进行脉冲扫描，结果表明当电位增量大于 0.01 V 时，峰电流较低且峰形不好，电位增量为 0.004、0.005、0.008 V 时扫描效果差异不大，但考虑到电位增量越小，扫描一次所需时间相对延长，故电位增量取 0.008 V。

2.3 标准曲线

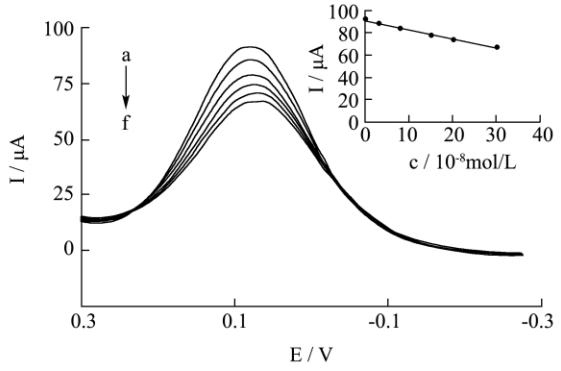


图 6 不同浓度 Acr 标品的差分脉冲伏安图

Fig.6 The differential pulse voltammograms of standard acrylamide at different concentrations

右上插图为峰电流与 Acr 浓度线性关系图

注：(a) 0 (b) 3.0×10^{-8} mol/L (c) 8.0×10^{-8} mol/L (d) 1.5×10^{-7} mol/L (e) 2.0×10^{-7} mol/L (f) 3.0×10^{-7} mol/L；支持电解质：0.1 mol/L 的PBS溶液（pH=7.4，含 5×10^{-3} mol/L $K_4[Fe(CN)_6]$，0.1 mol/L NaCl）。

按 1.5.1 节的方法，分别吸取 0、15、40、75、100、150 μL 浓度为 1.0×10^{-5} mol/L 的 Acr 标准液置于电解质中，使总体积为 5 mL，即可得到浓度分别为 0、3.0×10^{-8} mol/L、8.0×10^{-8} mol/L、1.5×10^{-7} mol/L、2.0×10^{-7} mol/L、3.0×10^{-7} mol/L 的丙烯酰胺标准溶液，然后分别进行差分脉冲伏安扫描，结果如图 6，在 0.1 mol/L 的 PBS 溶液（pH=7.4，含 5×10^{-3} mol/L $K_4[Fe(CN)_6]$，0.1 mol/L NaCl）中，Acr 浓度在 3.0×10^{-8} mol/L~3.0×10^{-7} mol/L 的范围内，在该生物传感器上的峰电流与其浓度呈良好的线性关系，信噪比为 3 时，检测限为 1.2×10^{-8} mol/L，其线性回归方程为 I（μA）=-2.4995c（10^{-8} mol/L）+93.814（R^2=0.9951）。

2.4 精密度和回收率

表 1 精密度和回收率测定结果

Table 1 Precision and recovery rate of the results

序号	加标前测定值（10^{-8}M）	加标量（10^{-8}M）	检测结果（n=5, $\bar{x}$±SD）	回收率/%	RSD /%
1	4.20	0.50	4.65±0.89	90.01	1.21
2	4.20	1.50	5.62±2.01	95.10	2.23
3	4.20	2.50	6.64±0.77	97.60	1.08
4	4.20	3.50	7.55±2.66	95.71	2.55

按实验方法对麻花样品中 Acr 含量进行测定，同时进行回收率试验，结果见表 1。结果表明其回收率在 90.0%~97.6%之间，RSD 在 1.08%~2.55%范围内。

2.5 食品样品丙烯酰胺的测定结果

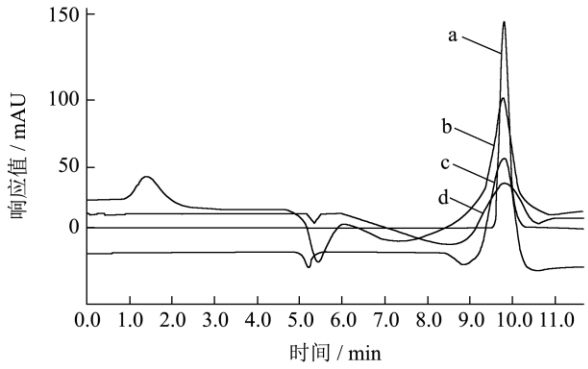


图 7 Acr 标品及 3 种油炸样品 HPLC 图

Fig.7 High-pressure liquid chromatograph of acrylamide standard samples and three fried samples

注：(a)Acr标品；(b)麻花1；(c)麻花2；(d)方便面。

以市售油条、方便面、饼干、麻花等为样品，分别用 MWCNTs-Hb-CHIT 生物传感器法和 HPLC 法（其中若干种样品 HPLC 扫描结果见图 7）测定其丙烯酰胺的含量，对比这两种方法所测得的结果见表 2。纳米生物传感器法分析所得丙烯酰胺含量与 HPLC 法所测定的结果具有良好的一致性，结果表明纳米生物传感器法测定油炸食品的丙烯酰胺简便、快速，而且灵敏度高，且无需衍生等预处理。

表 2 纳米生物传感器法和 HPLC 法分析油炸食品中 Acr 的结果比较

Table 2 Comparative detection of acrylamide in fried food by nano biosensor and HPLC methods

样品名称	纳米生物传感器法测定结果/(μg/kg, x±SD)	RSD /%	HPLC 测定结果/(μg/kg, x±SD)	RSD /%
麻花 1	56.92±0.20	1.21	79.30±0.98	2.33
麻花 2	77.15±0.12	2.40	57.31±0.50	2.49
油条	139.08±0.54	2.08	138.73±1.08	2.85
方便面	43.10±0.33	1.45	42.03±0.20	1.06
薯片	820.32±1.22	2.60	825.04±1.90	3.16
饼干	80.32±0.45	1.94	79.83±0.50	1.90

3 结论

3.1 本研究制备了 MWCNTs-Hb-CHIT 生物传感器，把 $K_4[Fe(CN)_6]$作为氧化还原探针表征该生物传感器的特性，实验表明电极传质过程主要是受扩散控制。利用差分伏安脉冲法研究了丙烯酰胺在该生物传感器上的电化学行为。通过对实验条件的选择和优化，确定最佳分析条件。在最优条件下对多种油炸食品中 Acr 含量进行测定，所测数值与 HPLC 测定结果一致，

加标回收率和精密度良好，能够满足实际应用需要。

3.2 我国将食品中丙烯酰胺的控制及风险评估列为国家重大科技专项“食品安全关键技术”项目之一，卫生部食品安全计划也将食品中丙烯酰胺检测方法研究及暴露水平监测作为一个重要科研课题，利用纳米生物传感技术测定食品中丙烯酰胺具有简便、准确、无需衍生化等优点，对人们日常饮食中丙烯酰胺的快速检测具有重要意义，同时为健全食品质量监控体系提供参考方法。

参考文献

[1] 范云露,陆启玉.食品中丙烯酰胺的形成与风险分析[J].粮油食品科技,2013,5(21):84-88
FAN Yun-lu, LU Qi-yu. Formation of acrylamide in food and its risk analysis [J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2013, 5(21): 84-88

[2] 朱雨辰.食品中丙烯酰胺的研究进展[J].食品安全质量检测学报,2013,4(2)
ZHU Yu-Chen, WANG Fei, SONG Jian. Recent progress of acrylamide in heat-processed foods [J]. Journal of Food Safety and Quality. 2013,4(2)

[3] 龙小涛,何嘉锐,叶雪丽.食品中丙烯酰胺的抑制方法研究进展[J].现代食品科技,2012,28(6):688-690

[4] 赵永日,金昌海.食品中丙烯酰胺的分析与控制研究进展[J].农产品加工,2013,6:58-61

[5] Joanna O, Ewa N. New trends in quantification of acrylamide in food products [J]. Talanta, 2011, (86): 143-151

[6] Stobiecka A, Radecka H, Radecki J. Novel voltammetric biosensor for determining acrylamide in food samples [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2007, 22(9-10): 2165-2170

[7] Jia J B, Wang B Q, Zhu Q. A reagentless amperometric immunosensor based on gold electrode for nanoparticles/ thionine/ Nafion-membrane-modified determination of α-1-fetoproein [J]. Electrochem. Commun, 2005, 7, 355-360

[8] Agnieszka Krajewska, Jerzy Radecki and Hanna Radecka. A voltammetric biosensor based on glassy carbon electrodes modified with single-walled Carbon nanotubes/hemoglobin for detection of acrylamide in water extracts from potato crisps [J]. Sensors 2008, 8, 5832-5844

[9] 张文玲,王丽然,费永乐等.微分脉冲伏安法快速测定油炸食品中丙烯酰胺 [J].食品科学,2013,34(22):154-159

[10] Wang Q L, Lu G X, Yang B J. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin immobilized on carbon paste electrode by silica sol-gel film [J]. Biosens. Bioelectron. 2004, 19, 1269-1275

[11] Muhammad J A Shiddiky, Angel A J Torriero. Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011 (26): 1775-1787

[12] Jose M. Pingarron, Paloma Yanez-Sedeno, Araceli Gonzales-Cortez. Gold nanoparticle-based electrochemical biosensors [J]. Electrochim. Acta, 2008 (53), 5848-5866

[13] 邹小智.纳米材料/血红蛋白修饰电极的电化学行为及其应用研究[D].华中师范大学,2007
Zou Xiaozhi. Electrochemical behavior of nanomaterial/hemoglobin modified electrode and its application [D]. Central China Normal University, 2007