



doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2019.04.019

碳量子点荧光探针的设计及其在农残检测中的应用进展

白秋月¹, 杨春亮^{2*}, 叶剑芝^{2*}, 林丽云², 陈吴海²

(1. 华中农业大学 食品科技学院, 湖北 武汉 430070; 2. 中国热带农业科学院 农产品加工研究所, 广东 湛江 524000)

摘要: 农药的长期、大量、不合理使用, 对我国生态环境和农畜产品的安全生产及人体生命与健康构成了严重威胁。发展灵敏、高效的探针监测农药原体及其代谢产物对食品安全预警有重要意义。因此科研工作者致力于开发简单、高效的农残检测新策略。碳量子点作为一种新型荧光碳纳米材料, 无毒无害, 具有良好的稳定性及优越的光学性能, 易于实现功能化, 因此碳量子点荧光探针在农残检测方面极具应用潜力。该文对碳量子点荧光探针的研究进展进行综述, 简述了碳量子点的特性及合成, 重点介绍了碳量子点作为荧光探针在农残检测中的最新应用进展, 并对其发展过程中尚待解决的问题进行总结, 对未来发展方向进行展望。

关键词: 碳量子点; 荧光探针; 农残; 检测

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2019)04-0488-07

Design of Carbon Quantum Dots Fluorescent Probes and Their Application Progress in Detection of Pesticide Residues

BAI Qiu-yue¹, YANG Chun-liang^{2*}, YE Jian-zhi^{2*}, LIN Li-yun², CHEN Wu-hai²

(1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2. Agricultural Products Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524000, China)

Abstract: Pesticide residues resulting from high dosage of pesticides in agricultural production are increasingly threatening human life and health. In that case, researchers are devoted to developing simple new techniques for the quantitative detection of pesticide residues. Carbon quantum dots are a new type of fluorescent carbon nanoparticles with excellent optical properties and biocompatibility, which are easy to realize surface functionalization. Therefore, fluorescent probes based on carbon quantum dots have a good application potential in detection of pesticide residues. In this paper, the research on carbon quantum dot-based fluorescent probes is reviewed, the characteristics and synthesis of carbon quantum dots are briefly presented, the latest application progress of carbon quantum dots as fluorescent probes in pesticide residues detection is detailedly introduced, and the problems that have yet to be resolved are summarized. Finally, the future development direction is also forecasted.

Key words: carbon quantum dots; fluorescent probes; pesticide residues; detection

农药残留是农药使用后残存于生物体、农副产品和环境中的微量农药原体、有毒代谢物、降解物和杂质的总称^[1]。在农业生产中, 农药是农作物增收增产的重要保障, 但农药的施用量及分解量失衡会造成严重的农药残留问题^[2]。大部分农药具有高毒性, 残留在大气、土壤、水和农作物中会严重威胁人类健康及整个生态系统^[3-4], 滥用农药^[5]将直接或间接地威胁人类的健康。食品中的农药残留除了影响消费者健康外, 还与进出口贸易、国家声誉, 乃至社会安定密切相关。近年来, 国内外因农药

收稿日期: 2018-08-22; 修回日期: 2018-11-18

基金项目: 农业农村部财政专项 农产品质量安全监管(风险评估)(GJFP2018004, GJFP2018011); 中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金(1630122017020)

* 通讯作者: 杨春亮, 研究员, 研究方向: 农产品质量安全, E-mail: zjyangcl@163.com
叶剑芝, 副研究员, 研究方向: 农产品质量安全, E-mail: yejz21st@sina.com

残留引发的食品安全问题接连不断, 已成为当今各国政府和社会各界广为关注的焦点问题之一^[6-7]。

残留农药的快速、准确定量检测是监控农产品质量的重要手段。缺乏快速、灵敏、高效的监测技术已成为制约我国农畜产品贸易和生产发展的重要因素。为了攻克这一难题, 研制低毒无公害的新型农药, 开发高灵敏度、高选择性的农残检测新技术, 对农药使用量进行有效控制势在必行^[8]。已报道的农残检测技术如色谱法、酶联免疫吸附法和电化学分析法等灵敏度高、准确性好, 但通常较为耗时且需要复杂的前处理过程、昂贵的仪器设备和特定的操作技能, 有时还需使用有毒溶剂^[9-16]。如酶联免疫吸附法成本高、抗体合成程序耗时, 且易受周围环境影响^[17-18]; 电化学分析法的电极修饰程序复杂, 易受假阳性影响^[19]。而基于碳量子点的荧光探针检测技术易操作, 不需大型仪器设备, 且碳量子点合成原料丰富、价格经济, 在荧光探针的构建方面表现出巨大的潜力, 故被科研工作者广泛关注并研究。本文简要论述了碳量子点的特性、合成原料及制备方法, 重点对碳量子点的修饰策略及其构建的荧光探针在农残检测中的应用进行了详细且全面的综述。

1 碳量子点的合成

1.1 碳量子点的特性

碳量子点(CDs)一般是指至少在一维空间的尺寸小于10 nm, 能稳定发光的纳米碳点, 是一种分散性良好、表面富官能团的碳纳米颗粒, 是继石墨烯、碳纳米管以及富勒烯之后出现的一种以碳为骨架结构, 以 sp^2 杂化纳米晶碳或无定形碳为核心的新型碳纳米材料^[20-23]。碳量子点具有独特的发光性质, 其发光具有尺寸和激发波长依赖性, 并且具有高的稳定性, 无光漂白现象, 能有效克服有机染料发光不稳定, 易光漂白的缺点。荧光碳量子点除了具备量子点的上述优点外, 还具有光稳定性高, 无“光闪烁”现象, 表面易于功能化修饰以及制备材料来源广泛等优势。此外, 因为碳量子点不含重金属元素, 所以其毒性很低, 具有好的生物相容性, 不会引起重金属污染; 克服了硫化镉等传统无机量子点高毒、不利于广泛应用的缺点^[24]。以上的诸多优点, 使碳量子点在食品安全分析领域表现出巨大的应用前景。到目前为止, 碳量子点已经被成功应用于荧光传感检测^[25-26]。

1.2 碳量子点的合成原料及制备方法

CDs的合成原料来源丰富, 合成方法简单。用物理法或化学法(如激光销蚀法、弧放电法、电化学氧化法等), 以石墨、活性炭、碳纳米管和纳米金刚石作为碳源通过“自上而下”的方法剥离即可得到性能优越的CDs^[27-28]; 用化学法以碳水化合物如有机酸盐(柠檬酸盐、焦磷酸盐)或糖类(葡萄糖、壳聚糖、阿拉伯糖、醋酸纤维素)为碳源, 通过“自下而上”的方法也可以制备满足各种用途的CDs^[23,29-33]。目前CDs的合成方法包括水热法、微波法、溶剂热法、超声法, 在这些合成方法中, 水热法和微波法因可制备出粒径高度均匀的CDs, 且设备简单、合成可控、效率高、适合大规模生产, 故应用最广泛^[34-35]。近年来的研究显示: 相比于其它碳源, 以天然产物为前体合成的CDs显示出良好的发光稳定性、低毒性、良好的生物相容性和高溶解性, 且成本低, 合成路径绿色环保^[36]。

以天然产物为原料合成CDs时多采用水热法。Wang研究组将木瓜粉作为天然碳源, 采用水热法制备的水溶性CDs和乙醇可溶性CDs, 均表现出良好的生物相容性, 其量子产率(QY)分别达18.98%和18.39%, 可作为荧光探针检测 Fe^{3+} , 检测限分别为 $0.48 \mu mol \cdot L^{-1}$ 和 $0.29 \mu mol \cdot L^{-1}$ ^[37]。Somasundaram等将香蕉植物假茎的汁液与乙醇混合, 制备得到高荧光强度的CDs, 其QY高达48%, 并对 Fe^{3+} 具有高选择性, 检测限低至 $6.4 nmol \cdot L^{-1}$ ^[38]。Shen等以红薯为碳源, 通过水热处理合成了无毒、分散性好、QY达8.64%的CDs, 并成功应用于活细胞中 Fe^{3+} 的检测^[39]。以食用绿色植物西兰花为碳源, 一步水热法合成CDs的方法简单、绿色、成本低, 在构建高灵敏荧光探针检测 Ag^+ 时, 检测限为 $0.5 mmol \cdot L^{-1}$, 有望作为免标记 Ag^+ 检测荧光探针用于环境水污染监测^[40]。除用常见植物作为碳源合成CDs外, Zhang等以宁夏的太原煤为碳源, 采用硝酸氧化辅助水热法合成发绿色荧光的CDs, 并依据 Fe^{3+} 可与CDs表面的酚羟基形成复合物的原理, 设计基于CDs的荧光探针检测 Fe^{3+} , 检出限低至 $0.67 \mu mol \cdot L^{-1}$ ^[41]。Zhan等将3-氨基丙基三甲氧基硅烷与戊二醛混合合成硅掺杂的CDs, 其QY达13.60%, 且基于 Cu^{2+} 对硅掺杂CDs具有选择性荧光猝灭作用, 建立了水样中 Cu^{2+} 的分析检测方法, 该法操作简单、选择性好、灵敏度高^[42]。水热合成方法便捷、高效、绿色, 显著提高了CDs的合成效率。

率,因此可更方便地合成高性能的 CDs 用于构建功能化荧光探针。

相比于水热法,采用微波法以天然产物为原料合成 CDs 的报道相对较少。用微波法处理莲藕,可合成 QY 高达 19.0% 的氮掺杂碳点(N-CDs)。莲藕切碎混合超纯水搅拌,在微波炉(800 W)中加热 6 min,然后将溶液离心,过滤并透析。合成的 N-CDs 可灵敏检测 Hg^{2+} ,检测限低至 $18.7 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$,该探针成功用于污水实际样品的监测^[43]。Zhang 等以草酸和尿素为混合碳源,微波法一步合成了氮掺杂的具有蓝色荧光的 CDs,并发现相比于单独以草酸为碳源,用尿素进行氮掺杂得到的 CDs 可获得更高的 QY,且该 CDs 具有良好的温敏荧光响应性质,有望作为温敏性光学纳米探针在细胞研究领域得到应用^[44]。Wang 等将天然无毒的羊毛清洗切成 3~5 mm,与水混合后加入到微波消解罐中,200 °C 下加热 1 h,然后离心 15 min,通过一步微波辅助热解工艺制备了 CDs。该合成方法简单,且不含其它添加剂,制备的高性能 CDs 可应用于构建荧光探针检测农残^[45]。微波辅助合成法加热均匀、功率可调、反应时间短,因而极大地提高了 CDs 的合成效率。

2 碳点荧光探针的设计及其在农残检测中的应用

随着 CDs 合成方法及表面功能化修饰技术的不断发展,其荧光量子产率、荧光寿命、水溶性及生物兼容性等性能也极大地提高,并广泛用于荧光检测^[26]。目前已有许多研究基于碳点的复合材料设计荧光探针,如掺杂碳点荧光探针、分子印迹聚合物包埋碳点荧光探针及酶抑制型碳点荧光探针等,且已成功用于农残检测。Larki 等研究发现在杀螟硫磷存在下,CDs 的荧光能明显增强,并据此设计了基于 CDs 的荧光探针检测杀螟硫磷^[46]。Gao 基于对硫磷可显著增强 CDs 的荧光强度,设计了荧光增强型探针检测对硫磷^[47]。相反,Chang 等基于对氧磷可猝灭 CDs 的荧光,设计了荧光猝灭型探针检测蔬菜上的对氧磷^[48]。

2.1 以掺杂碳点设计荧光探针用于农药检测

将氮(N)、磷、硫(S)、硼等杂原子掺杂到 CDs 中可改变 CDs 的电子结构,在其表面提供更多的活性位点,进而改善 CDs 的光学特性^[49-54]。掺杂是调控 CDs 光学性质的重要方法,杂原子掺杂能改变 CDs 碳核的 sp^3 杂化和表面 sp^2 电子轨道杂化区域,使 CDs 表面的电子密度发生改变,从而导致化学环境改变^[55]。根据能带理论,掺杂使 CDs 的带隙更小,在可见光区域吸收更强,荧光量子产率更高。O、N、S 的 π^* 轨道与 C 的 n 轨道之间的能隙依次变小,掺杂 N、S 等元素后,电子从 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{S}$ 的 π^* 轨道跃迁到 n 轨道所需能量更低,从而可极大提高掺杂 CDs 的荧光量子产率^[56]。掺杂的 CDs 几乎保留了所有未掺杂 CDs 的特性,并可获得更高的荧光量子产率、更长的荧光寿命及更好的光学稳定性,因此可更进一步改进其作为荧光探针检测农残的性能^[57]。

Li 等以离子液体巯基乙酸 N-甲基乙醇铵为前体合成 S、N 共掺杂的 CDs,通过双酶级联催化反应引起该 CDs 的荧光猝灭,并以此构建用于高灵敏检测农药(西维因)的荧光探针,检测限低至 $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[58]。在该方法中,掺杂不仅增强了 CDs 荧光寿命,QY 也由掺杂前的 7% 提高至 12.5%,因此极大地提高了该荧光探针的检测效率;另外,CDs 掺杂后还可以提高检测目标的选择性,如用 S、N 掺杂 CDs 设计荧光探针能显著增强农药的选择性。Zou 等以 L-半胱氨酸为 C、N、S 源,一步水热法合成了 N、S-CDs,并基于氟啶胺与 N、S-CDs 之间发生内滤效应猝灭 N、S-CDs 荧光的机理构建了该目标物的高灵敏检测探针。该荧光探针可以成功用于土壤和苹果等复杂实际样品中氟啶胺的检测^[59]。元素掺杂的策略在改善 CDs 光学性能的同时还可以进一步改变其表面官能团,使其更容易功能化或有利于检测目标的特异性识别。另外,目前报道的大多掺杂策略都是基于非金属元素的掺杂,金属元素掺杂也能大大改善 CDs 的光学性能,因此金属元素掺杂的 CDs 构建的高效荧光探针的研究也正受到越来越多研究者的关注。

2.2 分子印迹聚合物包埋碳点的荧光探针用于农药检测

分子印迹聚合物(MIPs)是通过分子印迹技术合成对特定模板分子具有特异性识别能力和选择性吸附的聚合物,通常称为塑料抗体或仿生抗体^[9]。MIPs 作为受体或识别元件能通过特定设计的空腔对目标分析物进行识别^[60]。通过 MIPs 包埋 CDs 设计荧光探针同时整合了 MIPs 的高选择性作为目标物的识别部件和 CDs 的发光性能作为信号输出基团,基于此可构建对特定目标分子识别并引起荧光传感信号

变化的一种功能复合物材料探针^[61]。这些材料价格低,机械和化学稳定性高,且可重复使用,因此受到科研工作者的广泛关注。

Ensafi 等以橙汁为碳源通过水热法制得 CDs,以盐酸异丙嗪(PrHy)为模板分子,环己烷为功能单体,通过反相微乳液法合成了碳点-分子印迹聚合物(CDs-MIPs)。CDs-MIPs 的荧光强度与 PrHy 的浓度在 2.0~250 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系,检测限为 0.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将该法用于实际样品中 PrHy 的检测,回收率为 96.4%~102%^[62]。因此,当 CDs 和分子印迹技术的独特性质相结合时,荧光探针的选择性得到极大提高,其应用前景良好。另外,Liu 及其团队以甘薯皮为碳源制备生物质 CDs,在功能单体和交联剂的作用下通过溶胶-凝胶法合成聚合物,然后用乙醇和水洗去模板分子,得到 CDs-MIPs。随着目标分子土霉素浓度的增加,CDs-MIPs 的荧光强度逐渐降低。该荧光探针已成功用于蜂蜜中土霉素的检测,回收率为 90.2%~97.3%,检出限为 15.3 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[63]。同样,Liu 采用溶胶-凝胶法设计了氨基修饰的 CDs-MIPs,通过苯醚甲环唑农药分子特异性结合聚合物的空腔引起检测信号的变化,构建高特异性定量检测苯醚甲环唑的高效荧光探针,检出限低至 0.93 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ^[64]。利用荧光共振能量转移(FRET)的机理,也可设计高灵敏度、高选择性、方法便捷的农残检测探针^[65]。基于 CDs 和键合甲基红染料的 MIPs 之间能产生 FRET, Li 研究团队在氧化铟锡电极上制备 MIPs,开发了一种新型分子印迹荧光探针来检测复杂样品中的乐果,该方法灵敏度高、选择性高、稳定性好,检出限低至 0.018 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[25]。将 CDs 与量子点(QD)结合, Mohammad 开发了一种双发射介孔结构分子印迹荧光探针比率检测烯唑醇(DNZ)。在该探针设计中,二氧化硅纳米球包裹的蓝色荧光 CDs 作为内参信号,封装在介孔二氧化硅孔洞里绿色荧光的 QD 作为响应信号。DNZ 选择性地猝灭 QD 的荧光,同时伴随着绿色到蓝色的颜色变化,根据荧光信号的蓝移和强度的变化,可以高灵敏检测 DNZ^[66]。该 CDs/QD 荧光探针结合了分子印迹技术的高选择性和比率测定的准确性,另外 MIP 的介孔结构有效地解决了常规 MIP 结合位点少、比表面积小的问题。将该荧光探针应用于水和土壤样品中 DNZ 的测定,获得满意的回收率。

MIPs 包埋 CDs 的荧光探针在极大提高检测目标特异性的同时,也使探针的可修饰性大大提高,从而有利于构建特定功能的高灵敏探针检测农残。但 MIP 传感器存在聚合物可能不规则,且模板分子可能永久性被捕获导致目标分子吸附性差的缺点。

2.3 酶抑制型碳点荧光探针用于农药检测

酶抑制型碳点荧光探针广泛用于农药的检测。农药作为抑制剂,可抑制酶的活性或作为重要的底物直接参与酶催化反应,间接影响荧光信号的强弱。酶的“Induced-Fit”关系使基于酶催化反应的农残检测方法具有较高灵敏度和良好的选择性。如乙酰胆碱酯酶(AChE)、丁酰胆碱酯酶、胰蛋白酶、有机磷水解酶及酪氨酸酶等酶的应用已经引起越来越多的关注^[67]。AChE 和丁酰胆碱酯酶在农残检测中的应用较广泛。在 AChE 抑制型荧光探针中,AChE 可催化乙酰硫代胆碱生成含有化学反应性基团巯基的硫代胆碱(TCh),该物质可与金属阳离子或荧光纳米材料发生特异性反应^[68]。

依据 TCh 与金属阳离子(Cu^{2+})之间的氧化还原反应,敌敌畏对 AChE 的活性有抑制作用,Hou 等设计了灵敏度高、选择性好的 AChE 抑制型碳点荧光探针,并成功用于卷心菜和果汁样品中敌敌畏的检测^[69]。FRET 策略是指带正电荷的 CDs 与带负电荷的金纳米粒子(Au NPs)通过静电相互作用可缩短荧光受体与供体之间的距离,形成有效的供受体并由于光谱重叠进而猝灭 CDs 的荧光,而 TCh 可引起 Au NPs 的聚集,使荧光恢复。Wu 等依据该原理设计了荧光并探针高选择性地检测对氧磷^[36]。利用 TCh 与 5,5-二硫双(2-硝基苯甲酸)反应可生成 5-硫-2-氮苯甲酸(TNB),将 TNB 作为 FRET 的受体猝灭 CDs 的荧光,Hou 等设计了 OPs 抑制 AChE 活性进而恢复 CDs 荧光的探针。该探针可用于高灵敏检测马拉硫磷和对氧磷,其检出限分别为 0.048、0.004 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[70]。依据同样原理,TCh 可特异性地与 5,5-二硫代双(2-硝基苯甲酸)反应生成 5-硫代-2-硝基苯甲酸(TNBA)显色剂,该 TNBA 在 412 nm 波长附近有明显的特征吸收峰,同时 TNBA 可猝灭 CDs 荧光。基于此,Li 等设计了比色和荧光双信号检测系统,加入 OPs 后,酶活性被阻断,导致荧光信号的恢复和 412 nm 处吸光度的降低。该检测系统可高选择性地检测样品中的对氧磷^[54]。Hou 小组构建了甲基对硫磷抑制酪氨酸酶的碳点荧光探针^[71]。酪氨酸酶可将 CDs 表面上的酪氨酸甲酯氧化成醌,醌的 $\text{C}=\text{O}$ 键作为一种电子受体可猝灭 CDs 荧光;

当甲基对硫磷存在时,可抑制酪氨酸酶的活性使荧光恢复,根据农药的含量与荧光信号的强弱可以定量检测甲基对硫磷,检测限低至 $0.048\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$,该方法具有较好的选择性和重现性,成功用于卷心菜、牛奶和果汁样品中甲基对硫磷的分析。综上,基于酶抑制反应构建的检测方法特异性好、灵敏度高,然而,酶自身的稳定性有限,在保存和运输中容易降解或者变性,同时酶的活性也受到多种因素的影响,对于检测的要求比较严苛,且成本较高。

3 总结与展望

碳点作为不含重金属的荧光纳米材料,其主要成分碳是构成生命体的元素之一,具有荧光强度高、水溶性好、耐光漂白、低毒性、生物相容性好等优点,在农残检测方面得到了越来越广泛的研究,具有极大的应用潜力。然而,对碳点的研究利用仍处于初级探索阶段,其结构组成、荧光机理尚不十分明确。在合成制备方面,原料的选择多样且方法灵活简便,但多数仍仅限于实验室合成,对其表面性能进行后续纯化处理通常比较繁琐和耗时,且影响荧光量子产率。在食品安全检测应用方面,碳点构建的荧光探针由于具有响应速度快、价格低廉、无需大型仪器设备的特点,在该领域有很大的应用潜力;但在实际样品分析时由于成分复杂,仍面临许多挑战;例如受共存干扰物的影响,检测目标的特异性不强,检测的灵敏度也有待提高;另外目前报道的大多数方法检测目标单一,多组分同时检测的报道非常少,需要进一步的研究探索。因此,合成产率高、稳定性好、性能更优越的碳点,通过寻找合适的原材料,并对合成方法进行优化,在降低成本的同时提高产率,是实现碳点大规模应用的关键。在构建碳点荧光探针方面,进行功能化及与其它方法(酶生物传感器、免疫分析、分子印迹聚合物、电化学传感器等)深度联合能进一步拓宽应用范围,构建灵敏度好、准确度高、特异性强的荧光探针,是碳点荧光探针的重要发展方向,这些方面的努力有望为食品安全监管提供有效的新技术和新方法。

参考文献:

- [1] He Y B. *Preliminary Study on Pesticide Residues and Digestion in Different Vegetables*. Wuhan: Huazhong Agricultural University(何亚斌. 不同蔬菜中农药残留与消解规律的初步研究. 武汉:华中农业大学), 2005.
- [2] Li X H. *Food Ind.* (李晓蕙. 粮食与食品工业), 2018, 25(1): 71-75.
- [3] Raheli E, Mihayo M M. *Chemosphere*, 2017, 178: 154-164.
- [4] Lin L, Yang C L, Zha Y B, Guo H B, Zeng S D, Zeng R Z. *Anhui Agric. Sci.* (林玲, 杨春亮, 查玉兵, 郭宏斌, 曾绍东, 曾日中. 安徽农业科学), 2015, 43(27): 113-114.
- [5] Ye J Z, Lin L, Zha Y B, Guo H B, Wang M Y, Yang C L. *Agric. Sci. Technol.*, 2016, 17(10): 2399-2402.
- [6] Zhang S Y, Fang Q, Jiao B N. *J. Fruit Sci.* (张思远, 方琪, 焦必宁. 果树学报), 2017, 34(1): 94-105.
- [7] Dipakshi S, Avinash N, Yogesh B P, Jatinder K K. *Talanta*, 2010, 82(4): 1077-1089.
- [8] Nsiband S A, Forbes P B C. *Anal. Chim. Acta*, 2016, 945: 9-22.
- [9] Zhang L Q, Xing S L, Lin L Y, Lin L, Ye J Z, Yang C L. *J. Instrum. Anal.* (张利强, 邢淑莲, 林丽云, 林玲, 叶剑芝, 杨春亮. 分析测试学报), 2018, 37(8): 945-949.
- [10] Ma X X, Wang J T, Wu Q H, Wang C, Wang Z. *Food Chem.*, 2014, 157: 119-124.
- [11] Zha Y B, Yang C L, Lin L, Li T, Cheng S H. *Food Sci.* (查玉兵, 杨春亮, 林玲, 李涛, 程盛华. 食品科学), 2011, 32(8): 278-280.
- [12] Wang X F, Yang C L, Wang M Y, Cha Y B, Lin L, Su Z P, Ye J Z. *Anal. Instrum.* (王晓芳, 杨春亮, 王明月, 查玉兵, 林玲, 苏子鹏, 叶剑芝. 分析仪器), 2012, (2): 16-20.
- [13] Guo L Q, Li M W, Yun R W, Qi Z, Qin S, Yang L, Feng Q L. *Food Chem.*, 2009, 117(2): 364-370.
- [14] Thiago M G S, William R A, Raphael P B, Thiago R L C P. *Electrochim. Acta*, 2017, 246: 588-596.
- [15] Ding Y Y, Gong X J, Liu Y, Gao Y F, Lu W J, Jiao Y, Dong C. *J. Shanxi Univ. : Nat. Sci. Ed.* (丁媛媛, 弓晓娟, 刘洋, 高艺芳, 路雯婧, 焦媛, 董川. 山西大学学报:自然科学版), 2018, 5(8): 1-11.
- [16] Kim M S, Kim G W, Park T J. *Biosens. Bioelectron.*, 2015, 67: 408-412.
- [17] Yang Z T, Qian J, Yang X W, Jiang D, Du X J, Wang K. *Biosens. Bioelectron.*, 2015, 65: 39-46.
- [18] Yan X, Li H, Hu T, Su X. *Biosens. Bioelectron.*, 2017, 91: 232-237.
- [19] Weerathunge P, Ramanathan R, Shukla R, Sharma T K, Bansal V. *Anal. Chem.*, 2014, 86: 11937-11941.
- [20] Yu H, Gao X L, Xu N, Chen X X, Feng X, Jin J. *J. Instrum. Anal.* (于浩, 高小玲, 徐娜, 陈小霞, 冯晓, 金君. 分析测试学报), 2016, 35(11): 1416-1421.
- [21] Rong J F, Wei H, Huang H S, Li Y J, Xu M Z. *J. Instrum. Anal.* (荣杰峰, 韦航, 黄伙水, 李亦军, 许美珠. 分析测试学报), 2016, 35(1): 8-15.

- [22] Li H, Sun X H, Wang Y, Ma R X, Wang Z Z. *J. Yan'an Univ. : Nat. Sci. Ed.* (李浩, 孙雪花, 王煜, 马荣萱, 王震震. 延安大学学报: 自然科学版), **2017**, 36(1): 85–89.
- [23] Li S H, Luo J H, Yin G H, Xu Z, Le Y, Wu X F, Wu N C, Zhang Q. *Sens. Actuators B*, **2015**, 206: 14–21.
- [24] Hou J Y. *Rapid Determination of Mercury Ion and Organophosphorus Pesticide Residues in Fruit Juice Based on Carbon Quantum Dots Fluorescence Technology*. Taian: Shandong Agricultural University (侯菊英. 基于碳量子点荧光技术快速测定果汁中的汞离子和有机磷农药残留. 泰安: 山东农业大学), **2015**.
- [25] Tao H L, Liao X F, Zhou S L, Zhong F X, Yi Z S, Chen J. *J. Instrum. Anal.* (陶慧林, 廖秀芬, 周素莲, 钟福新, 易忠胜, 陈俊. 分析测试学报), **2014**, 33(7): 820–824.
- [26] Tang Z J, Li G K, Hu Y L. *J. Instrum. Anal.* (唐志姣, 李攻科, 胡玉玲. 分析测试学报), **2015**, 34(8): 970–978.
- [27] Rashmita D, Rajib B, Panchanan P. *J. Mater. Chem.*, **2018**, 8: 96–109.
- [28] Wei W, Shi X B, Deng F M. *Food Sci.* (魏伟, 石星波, 邓放明. 食品科学), **2017**, 38(15): 256–264.
- [29] Li N, Liu S G, Dong J X, Fan Y Z, Ju Y J, Luo H Q, Li N B. *Sens. Actuators B*, **2018**, 262: 780–788.
- [30] Shen T, Wang Q, Guo Z Y, Kuang J L, Cao W B. *Ceramics Int.*, **2018**, 44(10): 11828–11834.
- [31] Yang Y, Cui J, Zheng M, Hu C, Tan S, Xiao Y, Yang Q, Liu Y. *Chem. Commun.*, **2012**, 48: 380–382.
- [32] Xia X, Liu C H, Zhou A M, He L P, Liu X, Cao Y. *J. Instrum. Anal.* (夏旭, 刘春花, 周爱梅, 贺丽苹, 刘欣, 曹庸. 分析测试学报), **2016**, 35(5): 520–525.
- [33] Li Z H, Guo S, Yuan Z Q, Lu C. *Sens. Actuators B*, **2017**, 241: 821–827.
- [34] Liu H, Yang X X, Zheng J J, Li Y F, Huang C Z. *Sci. China Chem.* (刘慧, 杨晓溪, 郑佳佳, 李原芳, 黄承志. 中国科学: 化学), **2013**, 4(7): 895–900.
- [35] Li X T, Wu J, Zhang D M, Tan M Q, Ma X J. *J. Instrum. Anal.* (李欣彤, 吴晶, 张德蒙, 谭明乾, 马小军. 分析测试学报), **2014**, 33(4): 380–386.
- [36] Wu X L, Song Y, Yan X, Zhu C Z, Ma Y Q, Du D, Lin Y H. *Biosens. Bioelectron.*, **2017**, 94: 292–297.
- [37] Wang N, Wang Y T, Guo T T, Yang T, Chen M L, Wang J H. *Biosens. Bioelectron.*, **2016**, 85: 68–75.
- [38] Somasundaram A A V, Velu J, Gandhi S, Subramanian S, Konda R K, Balasubramanian V. *Sens. Actuators B*, **2017**, 252: 894–900.
- [39] Shen J, Shang S M, Chen X Y, Wang D, Cai Y. *Mater. Sci. Eng. C*, **2017**, 76: 856–864.
- [40] Arumugam N, Kim J. *Mater. Lett.*, **2018**, 219: 37–40.
- [41] Zhang H J, Shi J, Jin X Y, Peng J. *J. Instrum. Anal.* (张慧佳, 石静, 晋晓勇, 彭娟. 分析测试学报), **2018**, 37(6): 724–728.
- [42] Zhan X F, Tang J S, Wu J, Cao Z K. *J. Instrum. Anal.* (占霞飞, 唐建设, 吴军, 曹梓楷. 分析测试学报), **2016**, 35(11): 1461–1465.
- [43] Gu D, Shang S M, Yu Q, Shen J. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, 390: 38–42.
- [44] Zhang X F, Lu J B, Wang X M. *J. Instrum. Anal.* (张现峰, 芦静波, 王学梅. 分析测试学报), **2018**, 37(2): 198–203.
- [45] Wang L, Bi Y D, Hou J, Li H Y, Xu Y, Wang B, Ding H, Ding L. *Talanta*, **2016**, 160: 268–275.
- [46] Larki A. *Spectrochim. Acta A*, **2017**, 173: 1–5.
- [47] Gao X W. *Synthesis and Application of High Luminescent Fluorescent Carbon Quantum Dots Derived from Pomegranate Seeds*. Xinxiang: Henan Normal University (高晓文. 源自石榴籽的高发光荧光碳量子点的合成及应用研究. 新乡: 河南师范大学), **2017**.
- [48] Chang M M F, Ginjom I R, Ng S M. *Sens. Actuators B*, **2017**, 242: 1050–1056.
- [49] Zhu S J, Meng Q N, Wang L, Zhang J H, Song Y B, Jin H, Zhang K, Sun H C, Wang H Y, Yang B. *Chemie*, **2013**, 125: 4045–4049.
- [50] Zhou J, Shan X Y, Ma J J, Min G Y, Qian Z S, Chen J R, Feng H. *RSC Adv.*, **2014**, 4: 5465–5468.
- [51] Li L B, Yu B, You T Y. *Biosens. Bioelectron.*, **2015**, 74: 263–269.
- [52] Liu J H, Li J Z, Qun X L, Qiao Y J, Chen J C. *Eng. Chem. Res.*, **2017**, 56: 3905–3912.
- [53] Li H X, Yan X, Lu G Y, Su X G. *Sens. Actuators B*, **2018**, 260: 563–570.
- [54] Wang H Y, Lu Q J, Hou Y X, Liu Y L, Zhang Y Y. *Talanta*, **2016**, 155: 62–69.
- [55] Qu D, Zheng M, Du P, Zhou Y, Zhang L G, Li D. *Nanoscale*, **2013**, 5(24): 12272–12277.
- [56] Qu D, Sun Z, Zheng M, Li J, Zhang Y, Zhang G. *Adv. Opt. Mater.*, **2015**, 3(3): 360–367.
- [57] Wang Z R, Zhang G H, Guo M Y. *J. Lumin.*, **2016**, 37(6): 655–661.
- [58] Li H T, Sun C H, Vijayaraghavan R, Zhou F L, Zhang X Y, Douglas R M. *Carbon*, **2016**, 104: 33–39.
- [59] Zou S Y, Hou C J, Fa H B, Zhang L, Ma Y, Dong L, Li D, Huo D Q, Yang M. *Sens. Actuators B*, **2017**, 239: 1033–1041.
- [60] Boulanouara S, Mezzachec S, Combès A, Pichona V. *Talanta*, **2018**, 176: 465–478.
- [61] Liu X Y, Liang W Y, Su L H, Zhu L J, Tang Y W, Gao X, Li J R. *Food Ind. Technol.* (刘秀英, 梁维月, 苏丽红, 朱力杰, 汤轶伟, 高雪, 励建荣. 食品工业科技), **2017**, 38(1): 369–374.

- [62] Ensafi A A, Nasr - Esfahani P, Rezaei B. *Sens. Actuators B*, **2018**, 257: 889 - 896.
- [63] Liu H C, Ding L, Chen L G, Chen Y H, Zhou T Y, Li H Y, Xu Y, Zhao L, Huang N. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2018** (<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.10.007>).
- [64] Liu D. *Application of Carbon Dot and Molecular Imprinting Technology in Pesticide Detection*. Wuhan: Huazhong Agricultural University(刘鼎. 碳点与分子印迹技术在农药检测中的应用. 武汉: 华中农业大学), **2015**.
- [65] Tao H L, Sun C, Liao X F, Xu M Z, Wang H Y, Yi Z S, Qin H W. *J. Instrum. Anal.* (陶慧林, 孙超, 廖秀芬, 徐铭泽, 王海洋, 易忠胜, 覃宏伟. 分析测试学报), **2015**, 34(2): 177 - 182.
- [66] Mohammad A, Roghayeh J. *Biosens. Bioelectron.*, **2017**, 96: 121 - 126.
- [67] Yan X, Li H X, Han X S, Su X G. *Biosens. Bioelectron.*, **2015**, 74: 277 - 283.
- [68] Yan X, Li H X, Su X G. *Anal. Chem.*, **2018**, 103: 1 - 20.
- [69] Hou J Y, Dong G J, Tian Z B, Lu J T, Wang Q Q, Ai S Y, Wang M L. *Food Chem.*, **2016**, 202: 81 - 87.
- [70] Hou J Y, Tian Z B, Xie H Z. *Sens. Actuators B*, **2016**, 232: 477 - 483.
- [71] Hou J Y, Dong J, Zhu H S, Teng X, Ai S Y, Mang M L. *Biosens. Bioelectron.*, **2015**, 68: 20 - 26.

(责任编辑: 盛文彦)

市场监管总局关于发布《食品中罗丹明 B 的测定》等 3 项食品补充检验方法

近日, 市场监管总局发布关于发布《食品中罗丹明 B 的测定》等 3 项食品补充检验方法的公告。公告指出, 按照《食品补充检验方法工作规定》有关要求, 《食品中罗丹明 B 的测定》《食用植物油中苯残留量的测定》《鳕鱼及其制品中裸盖鱼、油鱼和南极犬牙鱼源性成分检测》3 项食品补充检验方法已经国家市场监督管理总局批准, 现予发布。本次发布的 3 项食品检测方法涉及液相色谱法、液质联用法、顶空气相色谱法、实时荧光 PCR 检测等。

其中《食品中罗丹明 B 的测定》主要规定了食品中罗丹明 B 的液相色谱测定方法及液相色谱 - 质谱/质谱确证方法, 适用于半固态调味料、花椒及花椒粉、花椒油、牛肉干、蜜饯、水果干制品中罗丹明 B 的测定和确证。《食用植物油中苯残留量的测定》规定了食用植物油中苯残留量的顶空气相色谱法, 适用于食用植物油中苯残留量的测定。《鳕鱼及其制品中裸盖鱼、油鱼和南极犬牙鱼源性成分检测》规定了鳕鱼及其制品中裸盖鱼、油鱼和南极犬牙鱼源性成分的实时荧光 PCR 检测方法, 适用于鳕鱼、鳕鱼片、鳕鱼扒等生鲜或速冻鳕鱼产品(不包含鱼丸、鱼糕、鱼饼、鱼肠、鱼豆腐、鱼肝油等加工产品)中裸盖鱼、油鱼和南极犬牙鱼源性成分的定性检测。

(信息来源: 仪器信息网)