

# 量子点在食品安全快速检测中的应用研究进展

高 雪, 汤轶伟, 张德福, 励建荣\*

(渤海大学化学化工与食品安全学院, 辽宁省食品安全重点实验室, 辽宁省高校重大科技平台“食品贮藏加工及质量安全控制工程技术研究中心”, 锦州 121013)

**摘 要:** 作为一种新型的荧光纳米材料, 量子点的应用范围已从材料学、生物医学领域扩大到食品领域, 促进了食品安全快速检测技术的发展。本文阐述了量子点特有的光学性质, 如宽的激发光谱、窄的发射光谱、可精确调谐的发射波长、良好的光稳定性等, 并综述了量子点作为一种良好的荧光标记物, 在致病菌、生物毒素、农兽药残留、非法添加剂和重金属等食品安全快速检测领域的应用进展情况。传统的检测方法存在检测时间长、灵敏度不高、样品前处理繁琐及对样品基质的抗干扰能力不强等缺点, 难以满足实际检测的需求。而基于量子点的荧光检测方法弥补了这些缺点, 必将越来越多地被应用于现代食品分析检测领域。

**关键词:** 量子点; 食品安全; 快速检测

## Recent advances of quantum dots application in detection for food safety

GAO Xue, TANG Yi-Wei, ZHANG De-Fu, LI Jian-Rong\*

(Engineering and Technology Research Center of Food Preservation, Processing and Safety Control of Liaoning Province, Liaoning Provincial Key Laboratory of Food Quality Safety and Functional Food, College of Chemistry, Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

**ABSTRACT:** Quantum dots, as new pattern of fluorescent nanomaterials, have been used in an expanded range from material sciences, biology and medicine to food field, stimulating the development of food analysis and detection techniques. This article reviewed the advantages of quantum dots, such as broad excitation spectrum, narrow-band emission spectrum, and high chemical stability. This article also reviewed the research progress and application prospect pathogens of quantum dots in food safety testing, such as biotoxins, pesticide and veterinary drug residues, illegal additives, heavy metal, and so on. Traditional detection methods have some deficiencies, such as long detection time, low sensitivity, tedious sample preparation and weak anti-interference ability. It is difficult to meet the needs of actual testing. The fluorescence detection method based on quantum dots make up for these shortcomings, increasingly being used in modern food analysis detection.

**KEY WORDS:** quantum dots; food safety; rapid detection technique

## 1 引 言

“食品”是人类赖以生存和发展的物质基础, 食品安全

关系到每个人的健康。影响食品安全的因素主要有以下几个方面<sup>[1,2]</sup>: (1)农业种植业, 养殖业的源头污染; 化肥、农药等农用化学品的大量使用, 直接造成农产品农药残留超

基金项目: 辽宁省食品安全重点实验室开放课题项目(LNSAKF2013012)

**Fund:** Supported by Open Foundation of Food Safety Key Laboratory of Liaoning Province (LNSAKF2013012)

\*通讯作者: 励建荣, 博士, 教授, 博导, 主要研究方向为果蔬、水产品贮藏加工与质量安全控制。E-mail: lijr6491@163.com

\*Corresponding author: LI Jian-Rong, PhD, Professor, College of Chemistry, Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Jinzhou 121013, China. E-mail: lijr6491@163.com

标。(2)微生物所引起的食源性疾病;由于卫生条件简陋及卫生意识观念淡薄,许多致病菌的大量繁殖使许多食品变质等。(3)食品添加剂、防腐剂;一些不法商贩超标使用食品添加剂,甚至非法使用一些对人体有害的违禁物品作为食品添加剂。(4)环境污染;汽车尾气和工业“三废”的任意排放,使土壤、大气都受到严重污染,在高污染的化工企业所在地,当地民众患癌率显著攀升。

近几年,在世界范围内,口蹄疫、禽流感、疯牛病、二恶英事件、大肠杆菌 O157:H7 污染事件、苏丹红事件、三聚氰胺奶制品、农药残留、兽药残留、化学污染物、甲醛啤酒、甲醇白酒、毒大米、地沟油等食品安全事件屡屡发生,食品安全事件呈现上升趋势,造成的危害触目惊心、举世震惊。如何确保食品安全已提升为全社会、国际性的重大课题,受到了广泛的重视。为了保障消费者的身体健康,维护消费者的权益,需要加强对食品安全的监督管理,研究开发出准确、便捷、经济的食品安全检测方法。然而,目前我国食品安全检测所依赖的方法主要还是一些传统的方法,如标准方法化学分析法(chemical analysis, CA)、酶联免疫法(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)、薄层层析法(thin layer chromatography, TLC)、气相色谱法(gas chromatography, GC)、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)及气质联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)等<sup>[3-6]</sup>,这些方法受检测时间、灵敏度、选择性、样品前处理技术及样品基质干扰等因素的制约,往往不能满足实际需要。

近年来,量子点正慢慢取代分子荧光团而成为最有前景的一类纳米荧光探针材料,由于其具有独特的光学、电学和表面可修饰性等特点,已被广泛应用于物理、化学、电学和生物学领域,尤其是作为荧光标记物在生物学领域的应用最为广泛,但在食品安全检测中的应用目前还处于初始阶段。本文就量子点光学特性及量子点荧光分析法在食品安全快速检测领域尤其是致病微生物检测方面的应用、研究现状和进展进行阐述分析,以期今后的发展方向提供一定的参考。

## 2 量子点的光学特性

量子点(quantum dots, QDs),又称半导体纳米颗粒,也称半导体纳米晶,是准零维的纳米材料。目前研究较多的量子点是由 II-VI 族元素(CdSe、CdTe、ZnSe、ZnS 等)和 III-V 族元素(InP、InAs 等)组成的纳米颗粒,也有少数是 IV-VI 族元素(PbS、PbSe 等)组成的核壳结构的量子点。量子点所具有的独特性质是基于它自身的量子效应,当颗粒尺寸进入纳米量级时,尺寸限域将引起尺寸效应、表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应,从而展现出许多不同于宏观材料的光学性质。与有机染料相比,量子点的吸收光谱范围更窄,而发射光谱不仅覆盖面宽而且表现出

在长波方向的拖尾现象,与自身的吸收光谱重叠部分较多,稳定性较差,在实际应用中存在着诸多问题等。量子点作为一类荧光探针却能很好地解决这些难题,良好的光学特性主要体现在以下几个方面<sup>[7,8]</sup>。

### 2.1 荧光激发和发射光谱

与传统的有机染料相比,量子点的吸收光谱更宽而且连续分布。激发和发射光谱之间的斯托克斯位移较大,能够有效避免激发光谱与发射光谱的重叠。这样就实现了在单一波长光源下同时激发不同颜色的量子点,可以产生多波段同时发射的荧光,这将非常有利于在多元分析中实现单激发光源下的多色探测、成像和定量分析的应用<sup>[9]</sup>。量子点具有窄而对称的荧光发射光谱,而且控制条件非常简单。可以通过改变粒子的尺寸,使发射光的波长改变,以致覆盖整个可见光区甚至是红外光区,尺寸越小,发射光波长越小<sup>[10,11]</sup>。因此用不同颜色的量子点标记生物分子时,荧光光谱易于识别分析,同时也可以用于多种成分同时成像。

### 2.2 光稳定性

经过一定时间的光照射,传统的有机染料或荧光团的光会减弱,而量子点是一种惰性的无机材料,通常有一层外壳包裹着,因而具有很好的光稳定性<sup>[12]</sup>。光稳定性对于荧光材料在荧光成像应用中是一个极为重要的特性。鉴于这种耐光漂白的稳定性,量子点更加适用于研究细胞中不同生物分子之间的长期相互作用,药物在人体细胞中的代谢,以及对不同深度层面的细胞和生物组织进行长时间的共聚焦显微成像等领域。

### 2.3 荧光寿命

半导体量子点的荧光寿命通常在几十到几百纳秒之间,这远远大于生物体的自体荧光团的荧光寿命和普通的有机荧光染料的荧光寿命(几个纳秒)。生物体的自发荧光是生物样品中荧光背景噪声的主要来源之一。因为量子点的荧光寿命长,通过采用时间分辨的办法很容易使量子点的荧光从背景荧光中分离出来<sup>[13]</sup>。然而,典型的有机荧光染料的荧光寿命很短,不易与背景荧光分离。量子点被激发后具有长的荧光寿命,这在时间分辨成像领域具有明显的优势。

### 2.4 表面化学可塑性和良好的生物相容性

通常情况下,量子点和荧光染料在使用前都需要进行表面修饰后才能应用于生物荧光标记。量子点具有非常灵活的表面可修饰性,我们可以方便地对其表面进行化学改性以适应于有机相或水相应用的需要。对其进行表面改性之后,量子点可以应用于光学器件、光电应用等其他领域<sup>[14-17]</sup>。量子点的比表面积非常大可以进行多元化的化学修饰,而且量子点的尺寸在纳米级也可以使其在细胞内部

进行一定程度的运动。量子点进行表面修饰后,可以与抗原、抗体、各种生物分子及细胞进行特异性连接,这样就可以进行生物活体标记和检测,而传统的有机荧光染料一般生物相容性较差。

### 3 量子点荧光分析法在食品安全快速检测领域的应用

#### 3.1 致病微生物检测

把量子点技术与DNA杂交、荧光能量共振转移等技术相结合,可对食源性致病菌进行超痕量检测,并且可以对多种致病菌进行同时定量检测。Hu等<sup>[18]</sup>利用免疫磁分离技术与量子点荧光探针相结合检测金黄色葡萄球菌,其检出限为 $10^3$  CFU/mL,该方法无需进行实际样品的预处理及分离富集就可直接进行检查,整个检测过程3 h内即可完成。Bruno等<sup>[19]</sup>利用核酸适配体、磁珠与量子点三明治夹心法来检测弯曲杆菌的检测限为2.5 CFU/mL,该方法采用手持式荧光仪可实现快速检测(15~20 min)致病菌的目的。Wang等<sup>[20]</sup>应用纳米磁珠和量子点的荧光免疫分析方法对鸡肉洗水、绞碎的牛肉、鲜切西兰花和生菜洗水中的单增李斯特菌进行快速检测,检测限达到2~3 CFU/0.1 mL,表明该方法可有效用于多种食品样品中致病菌的检测。石宝琴等<sup>[21]</sup>以合成的水溶性CdSe量子点作为标记物,利用荧光检测方法快速检测大肠杆菌。这种荧光检测法线性范围为 $10^3\sim 10^9$  CFU/mL,最低检测限为 $10^2$  CFU/mL。大肠杆菌菌落总数之对数与荧光峰增强值呈线性关系,建立的方程为 $F=23.955C+362.91(R^2=0.9923)$ 。刘晓红等<sup>[22]</sup>建立了一种荧光量子点标记联合免疫分析技术检测炭疽芽孢杆菌的方法,当菌液浓度在 $10^2\sim 10^6$  CFU/mL范围内,荧光强度与炭疽芽孢杆菌线性关系良好,特异性好,操作简单省时。白冰等<sup>[23]</sup>基于抗原抗体反应捕获目标菌,结合生物素与亲和素间的特异性相互作用,联合免疫纳米磁珠磁性分离、免疫量子点荧光标记技术,运用荧光检测系统,建立了福氏志贺氏菌的定量检测模型。福氏志贺氏菌浓度为 $10^2\sim 10^5$  CFU/mL,相对荧光强度与菌浓度关系为 $FI=12.78\lg N+15.941$ ,呈良好的线性关系,决定系数 $R^2=0.9761$ 。

如前所述,量子点可同时同步检测食品中多种致病菌,缩短检测时间,提高检测效率。Wang等<sup>[24]</sup>用发射光波长为530、580、620 nm的三种量子点作为荧光标记物,同时对鼠伤寒沙门氏菌、大肠杆菌O157:H7和单增李斯特菌进行免疫磁分离和量子点荧光检测,这种方法可同时检测到样品中低达20~50 CFU/mL的三种菌。Wang等<sup>[25]</sup>将一个硅纳米粒子与上百个CdTe量子点连接作为信号放大显示探针,采用DNA杂交模式同时检测了沙门氏菌、李斯特菌和金黄色葡萄球菌。在最佳实验条件下,沙门氏菌菌落个数检出限为30 CFU/mL,李斯特菌菌落个数检出限为20

CFU/mL,金黄色葡萄球菌菌落个数检出限为20 CFU/mL。Miao等<sup>[26]</sup>在同一激发光(420 nm)下检测提取的沙门氏菌、李斯特菌和金黄色葡萄球菌DNA混合溶液的荧光强度,得到三者混合的荧光光谱。通过菌落个数和荧光强度的线性方程来定量计算出相应菌落的个数,从而实现对三种食源性致病菌的同时定量检测。李倩倩等<sup>[27]</sup>将多色量子点与3种菌的特异性抗体偶联,通过选用3种不同颜色不同发射波长的量子点作标记,利用免疫磁珠富集3种菌,在同一反应体系中同时检测3种菌,检测时间在2 h之内。对模拟感染目标菌的样品直接检测,检测限为 $10^3$  CFU/mL。

#### 3.2 生物毒素检测

Goldman等<sup>[28]</sup>通过静电吸附的原理将亲和素与量子点进行偶联,利用亲和素可以使量子点与生物素化的蛋白偶联,检测葡萄球菌肠毒素B和霍乱毒素生物分子,该方法的检测限降低,灵敏度提高。2004年,Goldman等<sup>[29]</sup>又利用四种不同颜色的量子点分别标记四种不同的分析物(霍乱毒素、蓖麻毒素、志贺毒素、葡萄球菌肠毒素B),采用夹心荧光免疫方法在微孔板的一个微孔上实现多组分的同时检测,利用简单的线性方程来测定四种分析物的含量,大大提高了检测速度,这是传统的有机荧光物质所不能实现的。李响等<sup>[30]</sup>将赭曲霉毒素A(OTA)适配子与 $Fe_3O_4$ 磁性纳米粒子结合,CdTe发光量子点标记于OTA适配子互补短链上,结合荧光分析技术、适配子识别技术与磁分离富集技术,建立一种OTA的高特异性和灵敏性的新型检测技术。最佳实验条件下,赭曲霉毒素A的检测线性范围为 $5\times 10^{-11}\sim 1.0\times 10^{-7}$  g/mL,检出限为 $5\times 10^{-11}$  g/mL。杨淑平等<sup>[31]</sup>制备了高性能的CdTe/CdS核壳型量子点并用其对小麦面粉中呕吐毒素的荧光免疫检测,结果显示这种方法对呕吐毒素的检测有很好的重现性和灵敏度,检测限为0.038 ng/mL,可用于食品样品中痕量呕吐毒素的常规分析。李园园等<sup>[32]</sup>基于量子点标记二抗的间接竞争荧光免疫吸附测定方法检测花生中黄曲霉毒素 $B_1$ 。该方法的灵敏度和最低检测限值分别为0.023 ng/mL和0.001 ng/mL,与传统的有机染料FITC-二抗法比较,灵敏度提高了30倍,该方法具有分析时间短、步骤简单、结果可靠、不需要酶和显色液等优点,可在生产实践中推广应用。房保海等<sup>[33]</sup>基于量子点标记技术和双抗夹心荧光免疫检测(sandwich fluorescence-linked immunosorbent assay, sFLISA)体系定量检测赭曲霉毒素A(OTA)。该方法在OTA浓度3.125~125  $\mu$ g/L之间时,相对荧光强度和OTA浓度呈线性关系。

#### 3.3 农药残留检测

由于农药的违规及超量使用所造成的农药残留,会通过食物链进入人体环境,可能引起人体的异常生理效应,严重者可致中毒、DNA损伤或是死亡。Zhang等<sup>[34]</sup>设计了一种通过配体交换诱导荧光转换,从而检测食品中的有机

磷杀虫剂。在量子点与双硫脲的复合物中加入有机磷农药以后,有机磷的水解产物可以在量子点表面发生配体交换,将双硫脲替换下来,从而使得量子点的荧光强度得到一定程度恢复。该方法最低检测限值为  $0.1 \text{ nmol/L}$ 。作者将该方法用于检测苹果中农药毒死蜱的残留,实验结果与用高效液相色谱得到的结果相吻合,表明该方法可以应用于苹果中有机磷农药的检测。Gao 等<sup>[35]</sup>基于量子点的荧光猝灭和酶的抑制作用建立了一种高灵敏的双酶催化传感器用于有机磷农药的定量检测。乙酰胆碱酯酶水解乙酰胆碱生成胆碱,胆碱被胆碱氧化酶氧化生成的过氧化氢可以猝灭 Mn:ZnSe 量子点的荧光。对氧磷可以和乙酰胆碱酯酶的活性中心体反应来抑制酶催化产生的过氧化氢对量子点的荧光猝灭效应,这样就可以通过 Mn:ZnSe 量子点荧光强度的变化来定量检测对氧磷。该方法检测对氧磷的线性范围是  $4.84 \times 10^{-11} \sim 4.84 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ,检出限为  $1.31 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ 。Hai 等<sup>[36]</sup>基于表面修饰的 CdTe、CdSe/ZnS 以及 CdSe/ZnSe/ZnS 量子点结合乙酰胆碱酯酶,形成 QDs-链霉亲和素-AChE 检测基板,实现对对硫磷和啉虫脒的光学检测,其线性范围是  $0.05 \sim 10 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。Li 等<sup>[37]</sup>将分子印迹纳米硅球(MIPs)固定在  $\text{SiO}_2$  纳米球包覆的 CdSe 量子点上,具有很高的光稳定性而且对氯氟氰菊酯具有很高的选择性和灵敏度。在最佳条件下,在  $0.45 \sim 449.9 \text{ mg/L}$  浓度范围内 CdSe-SiO<sub>2</sub>-MIP 的荧光强度随氯氟氰菊酯浓度增加而线性下降,其最低检测限为  $3.6 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。Chen 等<sup>[38]</sup>将链霉亲和素(SA)与量子点共轭成 SA-QDs,生物素化的抗体与包被抗原(即毒死蜱)发生特异性反应同时连接 SA-QDs,以此对毒死蜱进行定量检测,半数抑制质量浓度( $\text{IC}_{50}$ )和检测限(LOD)分别为  $28.5 \text{ ng/mL}$  和  $3.8 \text{ ng/mL}$ 。研究表明,此方法比传统的酶联免疫吸附法灵敏,可被用于农药残留的检测。量子点在农残检测中的应用具有简单、快速、灵敏度高、特异性强、廉价、样品所需量少等优势,适于现场初筛,且正在向半定量、定量和多元检测方向发展。与此同时,也存在许多技术难题和挑战,如传统量子点的生物相容性和功能性仍需进一步改进。因此,开发高性能、高灵敏,且具有良好生物相容性的纳米传感器将成为检测农残的重要发展趋势。

### 3.4 兽药残留检测

近 20 年来,欧盟所使用的动物性食品中氯霉素残留检测方法的检出限由原来的  $10 \text{ } \mu\text{g/kg}$  降至  $1 \text{ } \mu\text{g/kg}$ ,继而又降至  $0.1 \text{ } \mu\text{g/kg}$ ,比原来标准提高了 100 倍;美国 FDA 规定的检出限也由原来的  $5 \text{ } \mu\text{g/kg}$  修改为  $1 \text{ } \mu\text{g/kg}$ ,现已降至  $0.3 \text{ } \mu\text{g/kg}$ 。且正在研究应用更为灵敏的方法,可使检出限达到  $0.1 \text{ } \mu\text{g/kg}$ <sup>[39]</sup>。因此,开展快速、灵敏、适合现场大规模样品检测技术对保障人民群众的身体健康和我国农产品贸易出口具有重要的现实意义。量子点极高的灵敏度使其在兽药残留含量测定中渐显优势,一些用常规方法难于量化的

兽药,只要能对量子点产生猝灭或光致增强,都可以用量子点进行尝试。Sai 等<sup>[40]</sup>基于小分子半抗原直接包被方式和量子点荧光探针结合的新型荧光免疫分析方法用于虾仁中氯霉素的检测。该方法的灵敏度( $\text{IC}_{50}$ )为  $30.2 \text{ ng/mL}$ ,最低检出限 LOD 值为  $1.2 \text{ ng/mL}$ ,此方法灵敏度和传统 ELISA 相比提高 5 倍,检测时间缩短 1 h。侯明等<sup>[41]</sup>以巯基乙酸为稳定剂合成了 CdTe/CdS 量子点,基于司帕沙星(SPFX)对量子点荧光的猝灭作用,建立了微量 SPFX 含量检测的新方法,检出限达  $0.01399 \text{ } \mu\text{g/mL}$ ,该方法已成功应用于实际样品牛奶中 SPFX 残留量的检测。Chen 等<sup>[42]</sup>基于荧光酶联免疫吸附法,利用量子点快速测定了鸡肉中恩诺沙星,检测范围为  $1 \sim 100 \text{ ng/mL}$ ,检测限达  $2.5 \text{ ng/mL}$ 。陶慧林等<sup>[43]</sup>以甲基红(MR)为能量给体, CdTe 量子点(QDs)为能量受体,构建了 MR-CdTe-QDs 荧光共振能量转移体系,同时基于荧光猝灭法建立了检测痕量强力霉素(DOX)的新方法。在最佳实验条件下,强力霉素的线性范围为  $8 \times 10^{-9} \sim 350 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ ,检出限为  $2.1 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 。纳米材料具有的各种特异性和功能,在兽药残留分析领域必将有重要的理论研究价值和广阔的应用前景,并将使我们向着实现兽药残留分析方法的高灵敏度与低检测限的目标大大地前进一步。

### 3.5 食品中非法添加剂检测

苏丹红事件<sup>[44]</sup>、三聚氰胺事件<sup>[45]</sup>、上海染色馒头事件<sup>[46]</sup>等许多的食品安全事件反映了对食品添加剂的检测方法和技术水平还有待进一步提高。Gao 等<sup>[47]</sup>设计了 CdTe 量子点与金纳米颗粒之间形成荧光能量转移体系,用来定量检测牛奶中添加的三聚氰胺。将金纳米颗粒(AuNPs)加入到有二氧化硅壳的量子点溶液中,由于发生荧光能量共振转移,量子点的荧光会猝灭,当向上述体系中加入三聚氰胺时,金纳米颗粒和三聚氰胺的氨基通过共价键发生强的相互作用,阻断了量子点纳米颗粒与金纳米颗粒之间的能量传递过程,而使得量子点的荧光恢复。实验就是利用这种 Turn-On 的原理来定量检测牛奶中的三聚氰胺,该方法的检测范围在  $7.5 \times 10^{-9} \sim 3.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。Wang 等<sup>[48]</sup>利用 CdS 量子点检测三聚氰胺,该方法的原理是:巯基乙酸(TGA)保护的 CdS 量子点在  $\text{pH} < 4$  的条件下,保护基团 TGA 从 CdS 量子点表面脱落,量子点的荧光被猝灭,但当有三聚氰胺存在的情况下,三聚氰胺的氨基能够通过配位作用,结合在 CdS 量子点的表面,从而使量子点的荧光恢复。依据此反应原理,建立的检测三聚氰胺方法的检出限为  $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 。陈效兰等<sup>[49]</sup>构建了以 CdTe/ZnS 量子点为能量供体,孔雀石绿为能量受体的荧光共振能量转移(FRET)体系,并将该体系用于孔雀石绿含量的测定。在  $0.048 \sim 3.2 \text{ } \mu\text{mol/L}$  范围内, CdTe/ZnS 量子点的荧光猝灭程度与孔雀石绿浓度呈线性关系,相关系数为 0.9993,检测限为  $0.0158 \text{ } \mu\text{mol/L}$ 。张国华等<sup>[50]</sup>以量子点为标记物通过免

疫层析试纸条检测莱克多巴胺,莱克多巴胺快速检测试纸条的检测限为3 ng/mL。

### 3.6 重金属离子检测

由重金属含量超标所引发的食品安全问题,已被众多研究者所关注,而量子点作为一种金属离子探针已被广泛应用于研究。同时,很多金属离子可以通过不同的作用机制对量子点的光学性质产生显著影响。其强度的改变量会随着被测物浓度变化,它们的关系可用荧光猝灭方程或荧光加强效应方程来描述。Yang等<sup>[51]</sup>利用 $\text{Hg}^{2+}$ 对CdTe量子点的荧光猝灭作用,发展了一种能够直接检测 $\text{Hg}^{2+}$ 的新型双色CdTe量子点/聚电解质多层膜传感器。在最佳的实验条件下,在0.01~1.0  $\mu\text{mol/L}$ 的浓度范围内,双色量子点多层膜的荧光强度变化与 $\text{Hg}^{2+}$ 的浓度成线性关系。与传统 $\text{Hg}^{2+}$ 检测方法相比,量子点/聚电解质多层膜作为一种新型传感器,具有直观方便、快速、灵敏度高和选择性高的优点,有望在环境检测领域发挥作用。Lai等<sup>[52]</sup>合成了由壳聚糖修饰的CdS量子点,并基于这种量子点在531 nm处荧光被Ph 4.2的铜离子猝灭,发展了一种简单、快速的检测方法。在最佳条件下,荧光强度与铜离子浓度在8.0 nmol/L~3.0  $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈线性关系,检测限可达1.2 nmol/L。Cai等<sup>[53]</sup>构建了L-谷胱甘肽包覆的超灵敏检测 $\text{Pb}^{2+}$ 的ZnSe量子点探针,发现随着 $\text{Pb}^{2+}$ 浓度的增加,荧光强度在 $1.0\times 10^{-8}$ ~ $8.0\times 10^{-7}$  mol/L范围内下降, $\text{Pb}^{2+}$ 的检出限低至0.71 nmol/L。Dong等<sup>[54]</sup>合成了牛血清白蛋白(BSA)为稳定剂的核壳量子点CdSe/ZnS,并用于铜离子的检测,其中铜离子取代了镉离子生成溶解度更小的CuSe,从而降低了CdSe/ZnS量子点的浓度,相应的荧光强度也随之降低。该方法对铜离子的检测限为6 nmol/L。Li等<sup>[55]</sup>报道了基于量子点/DNA/金纳米颗粒组合的超灵敏荧光传感器用于汞离子检测。当有 $\text{Hg(II)}$ 离子在水溶液中存在时,由于汞离子可以和富含胸腺嘧啶(T)的单链DNA通过自身T- $\text{Hg}^{2+}$ -T错配,形成双链结构,从而将量子点和金纳米颗粒连接在一起。结果,量子点和金纳米颗粒紧密地结合在一起,这使得量子点的纳米金属表面能量转移至金纳米颗粒,从而猝灭了量子点的荧光散射。这个纳米传感器在缓冲液和河水中对汞离子的检测限分别为0.4、1.2  $\mu\text{g/L}$ 。同时这个传感器还对汞离子检测表现出了高的选择性。

## 4 结 论

近年来,量子点正慢慢取代分子荧光团而成为最有前景的一类纳米荧光探针材料,应用范围也逐渐拓宽,生命科学、分析化学、材料科学、免疫医学等领域的应用前景,已被越来越多的研究者所关注。然而,量子点作为生物荧光标记物的应用过程还存在一些问题,如稳定的、发光效率高的量子点制备条件较为苛刻和严格,不同材料量子点的偶联性、生物相容性、大分子可接近性还需进一步提

高等等。但随着研究的不断深入,人们对量子点的性质将有更深刻的认识,其制备工艺也会不断改善,利用量子点作荧光标记物,在未来的食品安全检测领域会有广泛的应用。将量子点技术与其他食品检测技术相结合,发展能够同时实现高效样品前处理和灵敏的后续检测于一体的快速分析技术,以满足当今食品安全分析的迫切需求有重要而现实的特殊意义。量子点技术的不断发展和完善必然会给食品安全检测领域带来新的发展契机,进一步的研究和新方法的提出将开辟量子点在食品安全检测领域广阔的应用前景。

### 参考文献

- [1] 金征宇,彭池方. 食品安全[M]. 杭州:浙江大学出版社,2008.  
Jin ZY, Peng CF. Food Safety [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2008.
- [2] 胥传来,王利兵. 食品免疫化学与分析[M]. 北京:科学出版社,2009.  
Xu CL, Wang LB. Food and immunochemical analysis [M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [3] 史艳宇,刘金华,薛力刚,等. PCR-ELISA法检测食品中空肠弯曲菌[J]. 食品科学,2013,34(10): 246-249.  
Shi YY, Liu JH, Que LG, et al. Rapid Detection of *Campylobacter jejuni* in Foods by PCR-ELISA [J]. Food Sci, 2013, 34(10): 246-249.
- [4] 张婉,王覃,周悦,等. 超高效液相色谱技术在食品安全检测中的应用[J]. 现代科学仪器,2010,4(8): 119-122.  
Zhang W, Wang T, Zhou Y, et al. Recent applications of ultra high performance liquid chromatography in food safety determination [J]. Mod Sci Instrum, 2010, 4(8): 119-122.
- [5] 李贵梅,陈东辉,黄满红,等. 固相萃取气质联用测定水环境中痕量多环麝香[J]. 分析实验室,2011,30(1): 55-58.  
Li GM, Chen DH, Hang MH, et al. Study on determination of polycyclic musks in water by GC-MS with solid-phase extraction [J]. Chin J Anal Lab, 2011, 30(1): 55-58.
- [6] 冯丽娟,王庭欣,赵志磊. 超声微波协同萃取-HPLC检测掺罂粟壳肉汤中的生物碱[J]. 河北大学学报[J]. 河北大学学报(自然科学版),2009,29(3): 291-294.  
Feng LJ, Wang TX, Zhao ZL. Determination of the alkaloid in food added opium poppy husk by ultrasonic-microwave synergistic extraction-HPLC [J]. J Hebei Univ (Natural Science Edition), 2009, 29(3): 291-294.
- [7] Hu XG, Gao XH. Silica polymer dual layer-encapsulated quantum dots with remarkable stability [J]. ACS Nano, 2010, 4(10): 6080-6086.
- [8] Gao M, Kirstein S, Rogach AL, et al. Strongly photoluminescent CdTe nanocrystals by proper surface modification [J]. J Phys Chem B, 1998, 102(43): 8360-8363.
- [9] Chan WCW, Maxwell DJ, Gao XH, et al. Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging [J]. Current Opinion in Biotechnol, 2002, 13(1): 40-46.
- [10] Eychmuller A. Structure and photophysics of semiconductor nanocrystals [J]. J Phys Chem B, 2000, 104(28): 6514-6528.
- [11] Ball P, Garwin L. Science at the atomic scale [J]. Nature, 1992, 355(6363): 761-763.
- [12] Deb P, Bhattacharyya A, Ghosh SK, et al. Excellent biocompatibility of

- semiconductor quantum dots encased in multifunctional poly(N-isopropylacrylamide) nanoreservoirs and nuclear specific labeling of growing neurons [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98(10): 103702–103703.
- [13] Fischer BF, Eisler HJ, Stott NE, *et al.* Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetimes [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 108(1): 143–148.
- [14] Corredor E, Testillano PS, Coronado MJ, *et al.* Nanoparticle penetration and transport in living pumpkin plants: in situ subcellular identification [J]. *BMC Plant Biol*, 2009, 9(1): 45–56.
- [15] Lin S, Meyer DE, Curran MA, Uptake, translocation, and transmission of carbon nanomaterials in rice plants [J]. *Small*, 2009, 5(10): 1128–1132.
- [16] Muller F, Houben A, Barker PE, *et al.* Quantum dots—a versatile tool in plant science? [J]. *J Nanobiotechnol*, 2006, 4(1): 1–5.
- [17] Wu YL, Lim CS, Fu S, *et al.* Surface modifications of ZnO quantum dots for bio-imaging [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(21): 215604–215612.
- [18] Hu YH, Wang CC, Bai B, *et al.* Detection of *Staphylococcus Aureus* using quantum dots as fluorescence labels [J]. *Int J Agric & Biol Eng*, 2014, 7(1): 77–83.
- [19] Bruno JG, Phillips T, Carrillo MP, *et al.* Plastic-adherent DNA aptamer-magnetic bead and quantum dot sandwich assay for campylobacter detection [J]. *J Fluoresc*, 2009, 19 (3): 427–435.
- [20] Wang H, Li YB, Slavik MF. Rapid detection of *Listeria monocytogenes* in different food samples using magnetic nanobeads and a quantum dots based fluorescent immunosensor method [J]. *Biological Eng*, 2011, 4(4): 183–194.
- [21] 石宝琴, 马美湖, 蔡朝霞. 荧光量子点快速检测禽蛋中致病菌的应用 [J]. *中国家禽*, 2009, 5(31): 8–59.
- Shi MQ, Ma MH, Cai ZX. Rapid detection of pathogens in eggs by fluorescent quantum dot [J]. *China Poultry*, 2009, 5(31): 58–59.
- [22] 刘晓红, 罗金平, 田青, 等. 荧光量子点免疫标记法检测炭疽芽孢杆菌 [J]. *分析化学研究报告*, 2011, 39(2): 163–167.
- Liu XH, Luo JP, Tian Q, *et al.* Detection of bacillus anthracis using fluorescence immunoassay with quantum dots labels [J]. *Chin J Anal Chem*, 2011, 39(2): 163–167.
- [23] 白冰, 胡耀华, 李敏通, 等. 量子点免疫标记法检测福氏志贺氏菌 [J]. *中国酿造*, 2013, 32(11): 43–46.
- Bai B, Hu YH, Li MT, *et al.* Quantum dots as fluorescent labels for detection of shigella flexneri [J]. *China Brewing*, 2013, 32(11): 43–46.
- [24] Wang H, Li YB, Wang A, *et al.* Rapid, sensitive, and simultaneous detection of three foodborne pathogens using magnetic nanobead-based immunoseparation and quantum dot-based multiplex immunoassay [J]. *J Food Prot*, 2011, 74(12): 2039–2047.
- [25] Wang ZP, Miao TT, Xu H, *et al.* Sensitive immunoassay of *Listeria monocytogenes* with highly fluorescent bioconjugated silica nanoparticles probe [J]. *J Microbiol Methods*, 2010, 83(2): 179–184.
- [26] Miao TT, Wang ZP, Li S, *et al.* Sensitive fluorescent detection of *Staphylococcus aureus* using nanogold linked CdTe nanocrystal as signals amplification labels [J]. *Microchim Acta*, 2011, 172(3): 431–437.
- [27] 李倩倩, 陈萍, 王静, 等. 基于多色量子点和免疫磁珠技术检测沙门菌、志贺菌和金黄色葡萄球菌 [J]. *卫生研究*, 2013, 42(4): 660–663.
- Li QQ, Chen P, Wang J, *et al.* Detection of *Salmonella*, *Shigella* and *Staphylococcus aureus* based on quantum dots and immunomagnetic beads [J]. *J Hyg Res*, 2013, 42(4): 660–663.
- [28] Goldman ER, Anderson GP, Tran PT, *et al.* Conjugation of luminescent quantum dots with antibodies using an engineered adaptor protein to provide new reagents for fluoroimmunoassays [J]. *Anal Chem*, 2002, 74(4): 841–847.
- [29] Goldman ER, Clapp AR, Anderson GP, *et al.* Multiplexed toxin analysis using four colors of quantum dot fluororeagents [J]. *Anal Chem*, 2004, 76(3): 684–688.
- [30] 李响, 李向丽, 谭贵良, 等. 磁分离结合 CdTe 发光量子点标记黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 免疫检测新方法研究 [J]. *食品生物与技术学报*, 2013, 32(3): 258–264.
- Li X, Li XL, Tan GL, *et al.* A new immunoassay method for aflatoxin B<sub>1</sub> using CdTe luminescent quantum dots as labels [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2013, 32(3): 258–264.
- [31] 杨淑平, 金鑫, 郑佳, 等. 高性能 CdTe/CdS 核壳型量子点的制备及应用用于小麦面粉中呕吐毒素的荧光免疫检测研究 [J]. *化学学报*, 2011, 69(6): 687–692.
- Yang SP, Jin X, Zheng J, *et al.* Study on the synthesis of high performance CdTe/CdS core/shell quantum dots and its application to detect deoxynivalenol in wheat by fluoroimmunoassay [J]. *Acta Chim Sinica*, 2011, 69(6): 687–692.
- [32] 李园园, 李培武, 张奇, 等. 量子点标记荧光免疫法检测花生中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> [J]. *中国油料作物学报*, 2012, 34(4): 438–442.
- Li YY, Li PW, Zhang Q, *et al.* Fluoroimmunoassay using quantum dots label for detecting of aflatoxin B<sub>1</sub> in peanuts [J]. *Chin J Oil Crop Sci*, 2012, 34(4): 438–442.
- [33] 房保海, 贾俊涛, 梁旭锋, 等. 基于量子点的赭曲霉毒素 A sFLISA 检测技术研究 [J]. *山东农业科学*, 2014, 46(4): 102–105.
- Fang BH, Jia JT, Liang XF, *et al.* Study on sFLISA of ochratoxin A based on quantum dots technique [J]. *Shandong Agric Sci*, 2014, 46(4): 102–105.
- [34] Zhang, K, Mei, Q, Guan, G, *et al.* Ligand Replacement-induced fluorescence switch of quantum dots for ultrasensitive detection of organophosphorothioate pesticides [J]. *Anal Chem*, 2010, 82(22): 9579–9586.
- [35] Gao X, Tang GC, Su XG. Optical detection of organophosphorus compounds based on Mn-doped ZnSe d-dot enzymatic catalytic sensor [J]. *Biosensors Bioelectr*, 2012, 36(1): 75–80.
- [36] Hai NN, Chinh VD, Chi TK, *et al.* Optical detection of the pesticide by functionalized quantum dots as fluorescence-based biosensor [J]. *Key Eng Mater*, 2012, 495: 314–318.
- [37] Li H, Li Y, Cheng J. Molecularly imprinted silica nanospheres embedded CdSe quantum dots for highly selective and sensitive optosensing of pyrethroids [J]. *Chem Mater*, 2010, 22(8): 2451–2457.
- [38] Chen YP, Ren HL, Liu N, *et al.* A fluoroimmunoassay based on quantum dot-streptavidin conjugate for the detection of chlorpyrifos [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(16): 8895–8903.
- [39] Kevkens HJ, Aerts MML, Traag WS, *et al.* Analytical strategy for the regulatory control of residues of chloramphenicol in meat: preliminary studies in milk [J]. *J AOAC Int*, 1992, 75(2): 245–256.
- [40] Sai N, Chen Y, Liu N, *et al.* A sensitive immunoassay based on direct hapten coated format and biotin-streptavidin system for the detection of chloramphenicol [J]. *Talanta*, 2010, 82(4): 1113–1121.
- [41] 侯明, 那佳, 沈坤. CdTe/CdS 量子点荧光探针测定可帕沙星含量 [J]. *化学学报*, 2010, 68 (14): 1437–1442.

- Hou M, Na J, Shen K. Determination of sparfloxacin with CdTe/CdS quantum dots as fluorescence probes [J]. *Acta Chim Sinica*, 2010, 68 (14): 1437–1442.
- [42] Chen JX, Xu F, Jiang HY, *et al.* A novel quantum dot-based fluoroimmunoassay method for detection of enrofloxacin residue in chicken muscle tissue [J]. *Food Chem*, 2009, 113(4): 1197–1201.
- [43] 国家质检总局等三部门严查含苏丹红(一号)食品[EB/OL]. [http://bgt.aqsiq.gov.cn/tpxw/ywbd/200610/120061027\\_14236.htm](http://bgt.aqsiq.gov.cn/tpxw/ywbd/200610/120061027_14236.htm). Investigation of Sudan (I) of Foods by three departments of AQSIQ [EB/OL]. [http://bgt.aqsiq.gov.cn/tpxw/ywbd/200610/120061027\\_14236.htm](http://bgt.aqsiq.gov.cn/tpxw/ywbd/200610/120061027_14236.htm).
- [44] 新华视点:“I 级响应”发出以后--中国政府全力处置“三鹿奶粉”事件[EB/OL]. [http://news.xinhuanet.com/newscenter/2008-09/16/content\\_10024032.htm](http://news.xinhuanet.com/newscenter/2008-09/16/content_10024032.htm). Xinhua Viewpoint: After the "I -level response " issued - Chinese government dispose of "Sanlu milk powder " incident[EB/OL]. [http://news.xinhuanet.com/newscenter/2008-09/16/content\\_10024032.htm](http://news.xinhuanet.com/newscenter/2008-09/16/content_10024032.htm).
- [45] 质检总局要求严查上海“染色馒头”生产企业违法行为[EB/OL]. [http://www.aqsiq.gov.cn/zjxw/zjxw/zjftpxw/201104/t20110412\\_181873.htm](http://www.aqsiq.gov.cn/zjxw/zjxw/zjftpxw/201104/t20110412_181873.htm). AQSIQ requires to severely punish Shanghai "stained bread" illegal production enterprises[EB/OL]. [http://www.aqsiq.gov.cn/zjxw/zjxw/zjftpxw/201104/t20110412\\_181873.htm](http://www.aqsiq.gov.cn/zjxw/zjxw/zjftpxw/201104/t20110412_181873.htm).
- [46] 陶慧林, 徐铭泽, 廖秀芬, 等. 基于甲基红-CdTe 量子点荧光共振能量转移体系测定痕量强力霉素[J]. *分析科学学报*, 2014, 30(2): 163–167. Tao HL, Xu MZ, Liao XF, *et al.* Fluorescence resonance energy transfer between methyl red and CdTe quantum dots and its application to the determination of trace doxycycline [J]. *J Anal Sci*, 2014, 30(2): 163–167.
- [47] Gao F, Ye Q, Cui P, *et al.* Efficient fluorescence energy transfer system between CdTe-doped silica nanoparticles and gold nanoparticles for turn-on fluorescence detection of melamine [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(18): 4550–4558.
- [48] Wang GL, Jiao HJ, Zhu XY, *et al.* Enhanced fluorescence sensing of melamine based on thioglycolic acid-capped CdS quantum dots [J]. *Talanta*, 2012, 93(1): 398–403.
- [49] 陈效兰, 范萍, 吴有丽, 等. 基于 CdTe/ZnS 量子点共振能量转移荧光猝灭法测定孔雀石绿[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(7): 840–845. Chen XL, Fan P, Wu YL, *et al.* Determination of malachite green by fluorescence resonance energy transfer quenching method based on CdTe/ZnS dots [J]. *J Instrum Anal*, 2013, 32(7): 840–845.
- [50] 张国华, 赖卫华, 熊永华, 等. 量子点标记免疫层析试纸条快速检测莱克多巴胺的研究[J]. *食品科学*, 2009, 30(12): 254–257. Zhang GH, Lian WH, Xiong YH, *et al.* Application of quantum dot labeling to development of immunochromatographic test strip for rapid detection of ractopamine [J]. *Food Sci*, 2009, 30(12): 254–257.
- [51] Yang FP, Su XG. Naked-eye colorimetric analysis of Hg (II) with bi-color CdTe quantum dots multilayer films [J]. *Talanta*, 2011, 84(2): 411–415.
- [52] Lai SJ, Chang XJ, Fu C. Cadmium sulfide quantum dots modified by chitosan as fluorescence probe for copper (II) ion determination [J]. *Microchim Acta*, 2009, 165(1–2): 39–44.
- [53] Cai ZX, Shi BQ, Zhao L, *et al.* Ultrasensitive and rapid lead sensing in water based on environmental friendly and high luminescent L-glutathione-capped-ZnSe quantum dots [J]. *Spectrochim Acta Part A: Molecular Biomol Spectrosc*, 2011, 78(1): 148–152.
- [54] Dong YQ, Wang RX, Li GL, *et al.* Polyamine-Functionalized Carbon Quantum Dots as Fluorescent Probes for Selective and Sensitive Detection of Copper Ions [J]. *Anal Chem*, 2012, 84(14): 6220–6224.
- [55] Li M, Wang QY, Shi XD, *et al.* Detection of mercury(II) by quantum dot/DNA/gold nanoparticle ensemble based nanosensor via nanometal surface energy transfer [J]. *Anal Chem*, 2011, 83(18): 7061–7065.

(责任编辑:赵静)

## 作者简介



高雪, 博士, 讲师, 主要研究方向  
食品分析、食品安全快速检测技术研究。  
E-mail: huaxue\_gaoxue@126.com



励建荣, 博士, 教授, 博导, 主要研究  
方向为果蔬、水产品贮藏加工与质量安全控制。  
E-mail: lijr6491@163.com