

# 功能纳米材料在食品污染物检测中应用的研究进展

马兴\*, 张静, 陈文硕, 谷旭, 张海滨, 高健会  
(天津出入境检验检疫局动植物与食品检测中心, 天津 300461)

**摘要:** 食品污染物作为食品安全问题的主要来源之一, 严重威胁着人民群众的身体健康。发展快速、灵敏且专一的食品污染物检测技术是当今食品科学界所关注的热点问题之一。功能纳米材料研究的快速发展为食品污染物检测方法的创新提供了很好的理论基础和技术支持。基于功能纳米材料开发的检测新技术具有准确、灵敏、稳定、专一等特点, 已广泛应用于食品污染物检测领域。本文介绍量子点、贵金属纳米颗粒、磁性纳米材料和碳纳米管等现阶段研究最为广泛的4种纳米材料的特点, 综述这几种功能纳米材料在食品中重金属、农兽药残留等食品污染物检测中的应用现状, 探讨功能纳米材料在食品污染物检测应用中所存在的缺陷, 并展望功能纳米材料在食品污染物检测领域的未来发展方向。

**关键词:** 功能纳米材料; 食品污染物; 检测; 应用

## Research progress of application of functional nanomaterials in detection of food contaminants

MA Xing\*, ZHANG Jing, CHEN Wen-Shuo, GU Xu, ZHANG Hai-Bin, GAO Jian-Hui

(Animal, Plant and Foodstuffs Inspection Center, Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300461, China)

**ABSTRACT:** As one of the major cause of food security problems, food contaminants had caused serious threat on human's health. The development of rapid, sensitive and specific methods for detection of food contaminants had become a hot topic in food science area. The rapid development of functional nanomaterials provided the theory basis and technique support to the innovation of new detection methods for food contaminants. During the last decade, the research of functional nanomaterials developed very fast. The detection technologies based on functional nanomaterials with the merits of accuracy, high sensitivity, good stability and high selectivity had been widely used in the fields of biomedicine, environment and food detection areas. This article discribed the properties of quantum dots, precious metal nanoparticles, magnetic nanomaterials and carbon nanotubes, reviewed the application of these nanomaterials in food contaminants detection which including heavy metal, pesticide, veterinary drug residues and so on, and discussed the defects of these nanomaterials in determination of food contaminants as well as the future development of functional nanomaterials in food contaminants detection.

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2014IK222)

**Fund:** Supported by the Scientific and Technological Project of the General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2014IK222)

\*通讯作者: 马兴, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: max0@tjciq.gov.cn

\*Corresponding author: MA Xing, Engineer, Animal, Plant and Foodstuffs Inspection Center, Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.158 Jinmen Road, Free-trade Zone, Tianjin port, Tianjin 300461, China. E-mail: max0@tjciq.gov.cn

**KEY WORDS:** functional nanomaterials; food contaminants; detection; application

## 1 引言

食品安全是重大民生问题,关系到人民群众的切身利益、经济发展及社会和谐稳定。然而近年来,食品安全问题层出不穷。三聚氰胺、苏丹红、瘦肉精、塑化剂以及肉毒杆菌等食品质量安全事件频发<sup>[1,2]</sup>,给国家经济和人民生命财产造成重大损失,并且严重影响了人民群众对食品安全的信心。因此,开发一种便捷、准确、灵敏、稳定且具有专一性的食品污染物检测技术,对食品安全隐患的预防、监督及评估等各方面均具有重要的意义。

目前,我国食品污染物的检测方法主要有化学分析法(chemical analysis, CA)、气相色谱法(gas chromatography, GC)、薄层色谱法(thin layer chromatography, TLC)、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)、气相色谱质谱联用、液相色谱质谱联用、酶联免疫吸附法(enzyme linked immunosorbent assay, ELISA)、毛细管电泳法(capillary electrophoresis, CE)等。但是这些检测方法存在样品前处理时间长、灵敏度低、易受基质干扰、检测时间长以及假阳性高等缺点,难以满足现阶段快速、高通量现场检测的需求<sup>[3,4]</sup>。功能纳米材料本身具有独特的物理、化学性能,引起了人们的广泛关注<sup>[5,6]</sup>。基于功能纳米材料开发的检测技术,其快速、简单、经济等特点能够弥补传统检测技术的不足。目前,功能纳米材料在食品污染物检测领域已得到广泛研究,并取得了一定的进展。本文介绍了常见功能纳米材料的特性,并综述了其在食品污染物检测中应用的研究进展。

## 2 量子点及其在食品污染物检测中的应用

### 2.1 量子点

量子点(quantum dot),又称为半导体纳米微晶,是一种准零维(quasi-zero-dimensional)的纳米材料,由有限数目的原子组成,三个维度尺寸均在纳米数量级。量子点的粒径一般在1~20 nm之间,主要是由II~VI族(如CdS、CdSe、CdTe等)或III~V族(如InAs等)元素构成的纳米颗粒<sup>[7]</sup>。其中以CdX(X=S、Se、Te等)研究最为广泛。量子点中的电子和空穴被量子限域,其连续的能带结构变成具有分子特性的分立能级结构,受激后可以发射荧光,有如下优点:(1)量子点的发射光谱可通过控制量子点的尺寸来调谐;(2)量子点有较好的光稳定性;(3)量子点具有宽的激发波长和窄的发射波长,同一激发光源可对不同的量子点同时激发;(4)量子点具有较大的斯托克斯位移,因而可以避免激发光谱和发射光谱的重叠,有利于荧光信号的检测;(5)经过各种化学修饰后的量子点的生物相容性好<sup>[8]</sup>;(6)量

子点的荧光寿命长,可达数十纳秒。

### 2.2 量子点在食品污染物检测中的应用

汞、铅、镉、铜等重金属对人体危害巨大,可抑制人体内酶的活性,在微量浓度时即可产生毒性。由于环境污染的加剧,受污染地区农副产品中的重金属含量严重超标因而重金属也被列为食品检测中的常规项目。量子点技术检测重金属离子的原理是利用功能性基团对量子点表面进行修饰,使其能够与被分析物发生相互作用,从而使量子点的荧光性质发生变化(荧光增强或淬灭),从而达到检测的效果。Chen等<sup>[9]</sup>合成了以巯基甘油为稳定剂的CdS量子点,与Cu<sup>2+</sup>作用后荧光淬灭;当将稳定剂换成L-半胱氨酸后,所合成的量子点与Zn<sup>2+</sup>作用后荧光显著增强,由此提出了量子点荧光探针选择性检测不同重金属离子的新方法。Chen等<sup>[10]</sup>合成L-半胱氨酸修饰的CdSe量子点对Hg<sup>2+</sup>体现出专一的选择性,其检测限可达 $6.0 \times 10^{-9}$  mol/L,并成功应用于尿液、河水等实际样品的检测。

随着人们对食品由需求型向质量型的逐步转变,食品中农兽药残留逐渐成为人们关注的焦点。Chouhan等<sup>[11]</sup>将甲基对硫磷与牛血清蛋白偶联,然后与CdTe量子点组合,作为检测甲基对硫磷的探针,其检测限能低至1 ng/mL。Zhao等<sup>[12]</sup>结合量子点与分子印迹技术合成了一种符合纳米材料。该材料利用范德华力和疏水作用力对二嗪农有很好的识别效果。其检测限为50 ppb,线性范围为50~600 ppb。Zhu<sup>[13]</sup>等将量子点探针与标记有辣根过氧化物酶的第二抗体结合,用以检测牛奶中磺胺、喹诺酮类药物及三聚氰胺,实现了高通量食品污染物的筛选。Chen等<sup>[14]</sup>利用竞争性荧光酶联免疫吸附法检测鸡肉中恩诺沙星,检测限可达2.5 ng/mL。

具有多色荧光特性的量子点可以在免疫学检测中作为传感器,快速、灵敏、专一性地检测食品中的生物毒素和食源性菌。Warner等<sup>[15]</sup>使用免疫荧光三明治的方法检测了A行神经毒素,检测限可达5 pmol/L。Wang等<sup>[16]</sup>基于免疫磁性分离结合量子点荧光标记技术,可以快速检测单增李斯特氏菌、金黄色葡萄球菌、变形杆菌等三种食源性菌。纳米磁珠与量子点分别与链霉亲和素结合,然后再与生物素(上述三种食源性菌的抗体)偶联。实验中,纳米磁珠先将待测样品中食源性菌富集,然后再与偶联量子点混合,通过荧光强度的变化定量检测食品中食源性菌的浓度。Goldman等<sup>[17]</sup>将重组蛋白与CdSe/ZnS核壳型量子点相结合,然后与抗体相连,实现了对葡萄球菌肠毒B的检测,检测限可达10 ng/mL。

虽然量子点在食品污染物检测中得到了广泛的研究,但是其在实际应用中仍存在缺陷。首先,性质稳定、量子

产率高的量子点的制备比较苛刻;其次,量子点与生物大分子的偶联性亦有待提高;第三,量子点的生物毒性还有待进一步的研究确证。

### 3 贵金属纳米颗粒及其在食品污染物检测中的应用

#### 3.1 贵金属纳米颗粒

贵金属(通常指金、银)纳米颗粒制备简单,化学性质稳定,生物相容性较好,具有良好的物理化学性质,已被广泛应用于生物标记、环境监测、食品检测和生物检测等领域<sup>[18,19]</sup>。贵金属纳米颗粒由几个或几十个原子组成,通常尺寸小于 20 nm。这种金属团簇非常稳定,受激发可产生强的荧光,可用于荧光探针的设计<sup>[20,21]</sup>。金纳米粒子在分散状态时(间距大于平均粒径),溶液体系呈红色;当受外界影响后,金纳米粒子会发生聚集(间距小于平均粒径),颜色由红变蓝,并且间距越小,蓝色越深,因而可用于比色分析。

#### 3.2 贵金属纳米颗粒在食品污染物检测中的应用

在重金属检测中的应用:Guo 等<sup>[22]</sup>用牛血清蛋白修饰的银纳米颗粒,具有优异的荧光性能,可利用  $\text{Hg}^{2+}$  对银纳米粒子的淬灭反应来检测  $\text{Hg}^{2+}$ ,其检出限可达 10 nmol/L。Ding 等<sup>[23]</sup>以鞣酸(GA)作为还原剂和稳定剂合成纳米金,当体系中存在  $\text{Pb}^{2+}$  时, $\text{Pb}^{2+}$  会导致 Pb-GA 复合物形成,从而使纳米金聚集,溶液颜色由酒红色变为紫色,最终变为蓝色,检测限为 5.8  $\mu\text{g/L}$ 。

在农兽药残留检测中的应用:Liu 等<sup>[24]</sup>发展了一种基于罗丹明 B 标记的纳米金分析方法,可以通过荧光和颜色变化的双重信号检测有机磷以及氨基甲酸酯农药残留。将硫代乙酰胆碱(ATC)、乙酰胆碱酯酶(AChE)加入纳米金溶液中,硫代乙酰胆碱受酶的催化生成硫代胆碱,硫代胆碱会将纳米金表面结合的罗丹明 B 部分置换,从而使体系发出荧光。与此同时纳米金发生聚集现象,使溶液颜色由红色变为紫色。He 等<sup>[25]</sup>提出一种比色法检测  $\beta$ -兴奋剂的方法。 $\beta$ -兴奋剂本身具有还原性,在溶液中可以将氯金酸还原为肉眼可见红色的纳米金溶液,用以检测血清、尿液等样品中的  $\beta$ -兴奋剂类兽药残留。

在食源性菌及生物毒素检测中的应用:Su 等<sup>[26]</sup>将巯基乙胺修饰到金纳米粒子的表面,当纳米体系中含有大肠杆菌 O157:H7 时,由于巯基乙胺通过静电作用力与大肠杆菌 O157:H7 相结合,纳米金颗粒发生聚集,并伴随由红色到蓝色的颜色变化。该方法反应时间仅为 5 min,可以通过观察体系的颜色变化完成检测,适用于现场检测。Yang 等<sup>[27]</sup>利用金纳米粒子实现了对赭曲霉毒素 A 的检测。当纳米金体系中没有目标物时,核酸适配体通过静电作用吸附在纳米金的表面,从而使纳米金能够稳定分散于  $\text{Mg}^{2+}$

盐溶液中;当目标物赭曲霉毒素 A 存在时,赭曲霉毒素 A 与核酸适配体优先结合,使纳米金失去适配体保护,在  $\text{Mg}^{2+}$  作用下发生聚集并伴随由红色变为蓝色的颜色变化。Liu 等<sup>[28]</sup>将山羊抗兔 IgG 修饰到纳米金的表面,并以其为原料制备了检测黄曲霉毒素  $\text{B}_1$  的免疫层析试纸,检测限可达 2.0 ng/mL,检测时间仅需 10 min。

用贵金属纳米颗粒进行食品污染物相关检测,避免了传统检测设备体积大、操作复杂和检测流程长等缺点,并适用于简单食品样品的现场检测。其中,以金标试纸条技术最为成熟,并且试纸条研究成果正往商品化发展。但是,实验过程中需要用金银等贵金属制备纳米材料,提高了检测成本。

### 4 磁性纳米材料及其在食品污染物检测中的应用

#### 4.1 磁性纳米材料简介

磁性纳米材料是一种新型功能复合材料,具有吸附能力强、易分离、生物相容性好等特点。其中,最常用于食品污染物检测的磁性纳米材料为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料具有大比表面积、强磁分离性、强吸附性、类催化活性和较好的生物相容性等特点,在食品中重金属、农兽药及微生物等有害污染物检测方面应用广泛。

#### 4.2 磁性纳米材料在食品污染物检测方面的应用

在重金属检测中的应用:Pang 等<sup>[29]</sup>将聚乙烯亚胺嫁接到  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  纳米粒子表面形成磁性多孔吸附剂,用以吸附溶液中的重金属离子。该磁性多孔吸附剂对重金属的吸附能力受 pH 的影响,吸附过程在 10 min 内达到平衡,对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  的最大吸附量分别为 157.8、138.8、105.2 mg/g。该磁性多孔吸附剂具有较好的酸碱稳定性,可以用 EDTA 溶液进行再生。Minsung 等<sup>[30]</sup>将  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  纳米粒子作为荧光材料的载体,合成了化学荧光传感器,对饮用水中的  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{MeHg}^+$  进行分离检测。该纳米材料不易降解、容易再生,是一种优良的、高选择性的吸附剂。

在农兽药残留检测中的应用:Keep-Shyuan<sup>[31]</sup>将磷酸酯酶固定在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子表面,利用除草剂 2-4D 抑制磷酸酯酶催化反应而产生的电化学信号的改变实现对除草剂 2-4D 的检测。Tudorache 等<sup>[32]</sup>结合磁性纳米材料与化学发光免疫分析法,发展了阿特拉津的免疫分析法,检出限为 3 pg/L。Liang 等<sup>[33]</sup>结合磁性纳米材料与荧光免疫分析方法,实现了蔬菜样品中三唑磷农药的检测。Zhou 等<sup>[34]</sup>用高催化活性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料检测食品中的瘦肉精,实现了分离检测一体化,样品加标回收率可达 88%~105%,线性检测范围为 0.377~14.07 mg/L。Xu 等<sup>[35]</sup>结合磁性纳米材料与酶联免疫分析法,发展了氯霉素的免疫分析方法,检测限可达 0.05 ng/mL。

在食源性菌及生物毒素检测中的应用:Gu<sup>[36,37]</sup>和

Arnold<sup>[38]</sup>等在磁性纳米材料的表面化学修饰能够专一性识别细菌的古古霉素,利用修饰后的功能纳米材料识别革兰氏阳性细菌,并可通过外界磁场的作用将所识别的细菌分离富集。Yin 等<sup>[39]</sup>基于磁性纳米材料建立了一种检测蓖麻毒素的方法,检测限可达 1 fg/mL,较传统方法提高了 6 个数量级,具有很好的应用前景。实验中,蓖麻毒素多抗及特异 DNA 链标记的纳米金颗粒与蓖麻毒素单抗标记的磁性纳米颗粒形成三明治复合模式,通过去杂交将金纳米颗粒上的 DNA 链释放出来,最后通过芯片检测测定蓖麻毒素的含量。Gao<sup>[40,41]</sup>等在合成磁性纳米材料时,将荧光材料包裹其中,利用磁性纳米材料对目标细菌分离纯化后,可直接进行定量分析。

磁性纳米材料具有磁分离特性,为食品污染物的富集与痕量分析中提供了方便。但是在磁性纳米材料的合成与修饰方面还存在制备过程繁琐、稳定性和水溶性差等缺陷,尚待进一步研究。此外,能够大规模制备和修饰磁性纳米材料的方法有待研发。

## 5 碳纳米管及其在食品污染物检测中的应用

### 5.1 碳纳米管简介

碳纳米管是一种具有特殊结构的一维纳米材料。根据碳纳米管中碳原子层数的不同,碳纳米管又可分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。碳纳米管比表面积大,具有良好的导电性和催化能力,吸附能力强,化学性质稳定,在食品检测领域展现出广泛的应用前景<sup>[42]</sup>。

### 5.2 碳纳米管在食品污染物检测中的应用

在重金属检测中的应用: Tuzen 等<sup>[43]</sup>在待测食品、水样中加入吡咯烷二硫代甲酸铵溶液,使其与  $\text{Cu}^{2+}$  等六种待测重金属离子形成螯合物,然后经多壁碳纳米管分离富集后,用火焰原子吸收光谱进行检测,可以显著提高检测的灵敏度。Gong 等<sup>[44]</sup>基于单壁碳纳米管和 DNA 结构转换设计了一种检测  $\text{Hg}^{2+}$  的生物传感器。当碳纳米管分散体系中含有  $\text{Hg}^{2+}$  时,与碳纳米管结合的 DNA 结构发生解离,并导致碳纳米管阻抗发生变化,通过对阻抗值改变的测定就可以确定体系中  $\text{Hg}^{2+}$  的浓度。

在农兽药残留检测中的应用: Katsumata 等<sup>[45]</sup>将多壁碳纳米管作为固相萃取吸附剂联合高效液相色谱,测定有机磷杀虫剂二嗪农,检出限达 0.06 ng/mL。Wang 等<sup>[46]</sup>用多壁碳纳米管涂层纤维对水和牛奶中的多溴联苯醚进行富集,通过与活性炭涂层纤维等的比较发现,碳纳米管涂层纤维的萃取效率更高,对实际样品的检测范围为 13~484 ng/L。Ravelo-pérez 等<sup>[47]</sup>用多壁碳纳米管作为固相萃取吸附剂对灭克磷、二嗪农等八种农药进行富集,用以检测苹果、橙子等不同果汁中八种农药残留,取得了很好的效果。Wang 等<sup>[48]</sup>以多壁碳纳米管作为固相萃取吸附剂检测猪肉中的

四种苯二氮类药物;随后,该研究小组用同样的方法对猪肉中的苯巴比妥酸盐进行了检测<sup>[49]</sup>,均取得了较好的效果。Fang 等<sup>[50]</sup>用多壁碳纳米管作为固相萃取吸附剂在线萃取 10 种磺胺类药物,并联合 HPLC 对鸡蛋、猪肉中的 10 种磺胺类药物进行同时检测,整个检测过程只需 35 min。

在食源性菌及生物毒素检测中的应用: Nancy 等<sup>[51]</sup>用多壁碳纳米管改良的玻璃碳电极与连续流动装置结合,作为检测玉米赤霉烯酮毒素的免疫传感器,检测时间仅需 15 min,检测限和灵敏度均优于传统的 ELISA 方法。Zelada-Guillen 等<sup>[52]</sup>利用单壁碳纳米管优良的电导能力,设计了非标记型电位法,用来检测伤寒沙门氏菌。其作用机制为:首先将碳纳米管固定于电极表面,然后利用自组装的方法将适配体固定于碳纳米管表面。当待测体系中伤寒沙门氏菌与碳纳米管表面的适配体结合后,导致适配体构象发生改变,同时碳纳米管表面的磷酸基被去除,从而使电极表面的电位发生变化,达到检测的效果。

目前,基于碳纳米管检测食品中污染物的技术飞速发展。其中,以碳纳米管固相萃取技术与质谱联用检测食品中有机污染物研究最广。但是碳纳米管在实际应用中还存在一些缺陷,如物理和化学修饰过程复杂,作为生物传感器检测过程中响应时间过长等。随着纳米科学技术的发展,碳纳米管的催化和电学性质在食品污染物检测中的应用有待开发。

## 6 结论与展望

社会的发展和人民对生活质量的不断追求对食品安全检测技术提出了新的挑战,而传统检测方法已不能完全满足现有检测要求。作为一种新技术,纳米材料在食品中重金属、农兽药残留、生物毒素和食源性致病菌等食品污染物的检测中得到广泛研究。这些方法在样品前处理、检测灵敏度、检测时间、专一性和高通量检测等方面均体现出了明显的优势。但是,当前利用纳米材料进行食品污染物的检测多以饮用水、牛奶、果汁等简单的食品基质作为研究对象。在以后的研究中,学者们还应结合化学、免疫学等技术,研发更多新型的纳米材料以应用于复杂食品基质的检测。纳米材料在食品污染物检测中尚处于起步阶段,对纳米材料的毒性和安全性的研究仍在进行中,目前尚未定论。此外,纳米材料的制备成本较高,大规模制备技术仍有待发展。可以相信,未来先进纳米材料和纳米技术将逐步完善,并为食品污染物检测提供更可靠的检测方法,从而充分保障人民群众的食品安全。

### 参考文献

- [1] 厉曙光,陈莉莉,陈波.我国 2004-2012 年媒体曝光食品安全事件分析[J].中国食品学报,2014,14(3):1-8.  
Li SG,Chen LL,Chen B. The analysis of food safety incidents exposed by the media from 2004 to 2012 in China [J]. J Chin Inst Food Sci Technol,

- 2014, 14(3): 1–8.
- [2] 十年中国重大食品安全事件一览[J]. 中国品牌与防伪, 2010, 12: 72–75.  
China's major food safety incidents in the last ten years [J]. China Brand Anti-counterfeit, 2010, 12: 72–75.
- [3] 史贤明. 食品安全与卫生学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003.  
Shi XM. Food safety and hygiene [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2003.
- [4] 文学方, 杨安树, 陈红兵. 量子点标记技术在食品安全检测中的应用[J]. 食品科学, 2009, 30(21): 399–402.  
Wen XF, Yang AS, Chen HB. Application of quantum dots in the detection of food safety: a review [J]. Food Sci, 2009, 30(21): 399–402.
- [5] 高雪, 汤轶伟, 张德福, 等. 量子点在食品安全快速检测中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(6): 1647–1653.  
Gao X, Tang YW, Zhang DF, *et al.* Recent advances of quantum dots application in detection for food safety [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(6): 1647–1653.
- [6] 白文荟, 刘金钊, 陈爱亮. 纳米金比色法在食品安全检测中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(7): 1943–1950.  
Bai WH, Liu JC, Chen AL. Gold nanoparticle based colorimetry and its application in rapid detection for food safety [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(7): 1943–1950.
- [7] Kuang H, Zhang Y, Ma W, *et al.* Recent developments in analytical applications of quantum dots [J]. Trends Anal Chem, 2011, 30(10): 1620–1636.
- [8] Jaiswal JK, Mattoussi H, Mauro JM, *et al.* Long-term multiple color imaging of live cells using quantum dot bioconjugates [J]. Nat Biotechnol, 2003, 21(1): 47–51.
- [9] Chen YF, Rosenzweig Z. Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes [J]. Anal Chem, 2002, 74(19): 5132–5138.
- [10] Chen JL, Gao YC, Xu ZB, *et al.* A novel fluorescent array for mercury ( II ) ion in aqueous solution with functionalized cadmium selenide nanoclusters[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 577:77-84.
- [11] Chouhan RS, Vinayaka AC, Thakur MS. Aqueous synthesis of CdTe quantum dot as biological fluorescent probe for monitoring methyl parathion by fluoro-immunosensor [J]. Anal Bioanal Chem, 2010, 397(4): 1467–1475.
- [12] Zhao YY, Ma YX, Li H, *et al.* Composite QDs@MIP nanospheres for specific recognition and direct fluorescent quantification of pesticides in aqueous media [J]. Anal Chem, 2012, 84(1): 386–395.
- [13] Zhu K, Li J, Wang Z, *et al.* Simultaneous detection of multiple chemical residues in milk using broad-specificity antibodies in a hybrid immunosorbent assay [J]. Biosens Bioelectron, 2011, 26(5): 2716–2719.
- [14] Chen JX, Xu F, Jiang HY, *et al.* A novel quantum dot based fluorimmunoassay method for detection of enrofloxacin residue in chicken muscle tissue [J]. Food Chem, 2009, 113(4): 1197–1201.
- [15] Warner MG, Grate JW, Tyler A, *et al.* Quantum dot immunoassays in renewable surface column and 96-well plate formats for the fluorescence detection of botulinum neurotoxin using high-affinity antibodies [J]. Biosens Bioelectron, 2009, 25(1): 179–184.
- [16] 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 Agric Food Chem, 2009, 57(2): 517–524.
- [17] Glodman ER, Anderson GP, Mattoussi H, *et al.* Preparation of quantum dot-biotin conjugates and their use in immunochromatography assays [J]. Anal Chem, 2003, 75(16): 4043–4049.
- [18] Jans H, Huo Q. Gold nanoparticle-enabled biological and chemical detection and analysis [J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(7): 2849–2866.
- [19] Dykman L, Khlebtsov N. Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives [J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(6): 2256–2282.
- [20] Lesniak W, Bielinska AU, Sun K, *et al.* Silver/Dendrimer nanocomposites as biomarkers: fabrication, Characterization, in vitro toxicity, and intracellular detection [J]. Nano Lett, 2005, 5(11): 2123–2130.
- [21] Shen Z, Duan H, Frey H. Water-soluble fluorescent Ag nanoclusters obtained from multiarm star poly(acrylic acid) as “molecular hydrogel” templates [J]. Adv Mater, 2007, 19(3): 349–352.
- [22] Guo CL, Irudayaraj J. Fluorescent Ag clusters via a protein-directed approach as Hg(II) ion sensor [J]. Anal Chem, 2011, 83(8): 2883–2889.
- [23] Ding N, Cao Q, Zhao H, *et al.* Colorimetric assay for determination of lead (II) based on its incorporation into gold nanoparticles during their synthesis [J]. Sensors, 2010, 10: 11144–11155.
- [24] Liu DB, Chen WW, Wei JH, *et al.* A highly sensitive, dual-readout assay based on gold nanoparticles for organophosphorus and carbamate pesticides [J]. Anal Chem, 2012, 84(9): 4185–4191.
- [25] He PL, Shen L, Liu RY, *et al.* Direct detection of  $\beta$ -agonists by use of gold nanoparticles-based colorimetric assays [J]. Anal Chem, 2011, 83(18): 6988–6995.
- [26] Su HC, Ma Q, Shang K, *et al.* Gold nanoparticles as colorimetric sensor: a case study on *E. coli* O157:H7 as a model for Gram-negative bacteria [J]. Sens Actuators, B, 2012, 161(1): 298–303.
- [27] Yang C, Wang Y, Marty JL, *et al.* Aptamer-based colorimetric biosensing of Ochartoxin A using unmodified gold nanoparticles indicator [J]. Biosens Bioelectron, 2011, 26(5): 2724–2727.
- [28] Liu BH, Hsu YT, Lu CC, *et al.* Detecting aflatoxin B<sub>1</sub> in foods and feeds by using sensitive rapid enzyme-linked immunosorbent assay and gold nanoparticle immunochromatographic strip [J]. Food Contr, 2013, 30(1): 184–189.
- [29] Pang Y, Zeng GM, Tang L, *et al.* PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions [J]. Desalination, 2011, 281: 278–284.
- [30] Minsung P, Sungmin S, In SL, *et al.* Ultraefficient separation and sensing of mercury and methylmercury ions in drinking water by using aminonaphthalimide-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core/shell magnetic nanoparticles [J]. Chem Commun, 2010, 46: 4478–4480.
- [31] Kee-Shyuan L, Yook HL, Ahmad M, *et al.* Use of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for enhancement of biosensor response to the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid [J]. Sensors, 2008(8): 5775–5791.
- [32] Tudorache M, Tencaliec A, Bala C. Magnetic beads-based immunoassay as a sensitive alternative for atrazine analysis[J]. Talanta, 2008, 77: 839-843.
- [33] Liang C, Zou M, Guo L, *et al.* Development of a bead-based immunoassay foe detection of triazophos and application validation [J]. Food Agric Immunol, 2013, 24(1): 9–20.
- [34] Zhou HL, Hu Y, Jiang GX, *et al.* Peroxidase-like activity of aminopropyltriethoxysilane-modified iron oxide magnetic nanoparticles

- and its application to clenbuterol detection [J]. *Eur Food Res Technol*, 2011, 233(5): 881–887.
- [35] Xu J, Yin W, Zhang Y, *et al.* Establishment of magnetic beads-based enzyme immunoassay for detection of chloramphenicol in milk [J]. *Food Chem*, 2012, 134(4): 2526–2531.
- [36] Gu HW, Ho PL, Tang KWT, *et al.* Using biofunctional magnetic nanoparticles to capture vancomycin-resistant enterococci and other gram-positive bacteria at ultra low concentration [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(51): 15702–15703.
- [37] Gu HW, Ho PL, Tong E, *et al.* Presenting Vancomycin on Nanoparticles to Enhance Antimicrobial Activities [J]. *Nano Lett*, 2003, 3(9): 1261–1263.
- [38] Arnold JK, Gale S, Shannon R, *et al.* Vancomycin-Modified Nanoparticles for Efficient Targeting and Preconcentration of Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria [J]. *Acs Nano*, 2008, 2(9): 1777–1788.
- [39] Yin H, Jia M, Yang S, *et al.* A nanoparticles-based bio-barcode assay for ultra sensitive detection of ricin toxin [J]. *Toxicon*, 2012, 59(1): 12–16.
- [40] Gao JH, Zhang W, Huang PB, *et al.* Intracellular spatial control of fluorescent magnetic nanoparticles [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(12): 3710–3711.
- [41] Gao JH, Gu HW, Xu B. Multifunctional magnetic nanoparticles: design, synthesis, and biomedical applications [J]. *Acc Chem Res*, 2009, 42(8): 1097–1107.
- [42] 宋鑫. 单壁碳纳米管的制备、提纯及拉曼光谱研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2007.
- Song X. Synthesis, purification and Raman spectroscopic studies of single-walled carbon nanotubes [D]. Beijing: Capital Normal University, 2007.
- [43] Tuzen M, Saygi KO, Solyak M. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 152(2): 632–639.
- [44] Gong JL, Sarkar T, Badhulika S, *et al.* Label-free chemiresistive biosensor for mercury (II) based on single-walled carbon nanotubes and structure-switching DNA [J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(1): 13701.
- [45] Katsumata H, Matsumoto T, Kaneco S, *et al.* Preconcentration of diazinon using multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents [J]. *Microchem J*, 2008, 88: 82–86.
- [46] Wang JX, Jiang DQ, Gu ZY, *et al.* Multiwalled carbon nanotubes coated
- bers for solid-phase microextraction of polybrominated diphenyl ethers in water and milk samples before gas chromatography with electron-capture detection [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1137: 8–14.
- [47] Ravelo-Pérez LM, Hernández-Borges J, Rodríguez-Delgado MÁ, *et al.* Multi-walled carbon nanotubes as efficient solid-phase extraction materials of organophosphorus pesticides from apple, grape, orange and pineapple fruit juices [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1211: 33–42.
- [48] Wang LP, Zhao HX, Qiu YM, *et al.* Determination of four benzodiazepine residues in pork using multiwalled carbon nanotube solid-phase extraction and gas chromatography mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1136: 99–105.
- [49] Zhao HX, Wang LP, Qiu YM, *et al.* Multiwalled carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of three barbiturates in pork by ion trap gas chromatography tandem mass spectrometry (GC/MS/MS) following microwave assisted derivatization [J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 586: 399–406.
- [50] Fang GZ, He JX, Wang S. Multiwalled carbon nanotubes as sorbent for on-line coupling of solid-phase extraction to high-performance liquid chromatography for simultaneous determination of 10 sulfonamides in eggs and pork [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1127: 12–17.
- [51] Nancy VP, Franco AB, Eloy S, *et al.* Zearalenone determination in corn silage samples using an immunosensor in a continuous-flow/stoppered-flow systems [J]. *Biochem Eng J*, 2010, 51(1–2): 7–13.
- [52] Zelada-Guillén GA, Riu J, Düzaun A, *et al.* immediate detection of living bacteria at ultralow concentrations using a carbon nanotube based potentiometric aptasensor [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(40): 7334–7337.

(责任编辑: 张宏梁)

## 作者简介



马兴, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。  
E-mail: max0@tjciq.gov.cn