

荧光共振能量转移技术在食品分析检测中的应用

袁云霞*, 张乐道, 辛 莉, 郭金英, 张 敏*

(河南科技大学食品与生物工程学院, 洛阳 471023)

摘 要: 荧光共振能量转移技术(fluorescence resonance energy transfer, FRET)是一种均相分析检测技术, 具有灵敏度高、选择性好、操作简单方便等优点, 广泛应用于食品安全检测领域。本文主要综述了荧光共振能量转移的基本原理, 对荧光共振能量转移在食品中各种安全危害因子包括真菌毒素、抗生素、重金属等分析检测中的应用进行了概述, 最后对其未来的发展方向进行了展望。

关键词: 荧光共振能量转移技术; 食品安全; 真菌毒素; 抗生素; 重金属

Applications of fluorescence resonance energy transfer in food analysis

YUAN Yun-Xia*, ZHANG Le-Dao, XIN Li, GUO Jin-Ying, ZHANG Min*

(College of Food and Bioengineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

ABSTRACT: Fluorescence resonance energy transfer (FRET) is a kind of highly sensitive and selective homogeneous bioassay technique and is also easy to operate, which has been widely used in the fields of food safety analysis. In this paper, the basic principle of FRET was introduced, and then the research progresses of FRET in the analysis of hazard factors of food safety were summarized, including the detection of mycotoxins, antibiotics and heavy metals, *etc.* Finally the future perspective of FRET in the fields of food safety was prospected.

KEY WORDS: fluorescence resonance energy transfer; food safety; mycotoxins; antibiotics; heavy metals

1 引 言

随着我国经济水平的快速发展, 人民的生活水平迅速提高, 食品安全问题成为人们日益关注的焦点。危害食品安全的因子多种多样, 包括生物毒素(如赭曲霉毒素、黄曲霉毒素)、抗生素(如卡那霉素、四环素)、重金属(如 Hg^{2+} 、 Pb^{2+})等。近年来, 食品安全事件频发, 诸如有害物质残留、重金属超标等, 严重威胁人类健康。因此, 如何快速有效

地检测出食品安全危害因子从而确保食品安全成为人们关注的热点。荧光共振能量转移(fluorescence resonance energy transfer, FRET)是一种均相分析检测技术, 具有操作简单、灵敏度高、选择性好、时间和空间分辨率高等优点, 近年来已经在食品安全检测领域得到越来越广泛的应用。

本文在介绍荧光共振能量转移基本原理的基础上, 概述了近年来荧光共振能量转移技术在真菌毒素、抗生素和重金属检测等方面应用的研究进展。

基金项目: 河南科技大学博士科研启动基金项目(13480052)

Fund: Supported by Henan University of Science and Technology doctor scientific research start-up fund project (13480052)

*通讯作者: 袁云霞, 博士, 讲师, 研究方向为食品与生物分析。E-mail: yuanyunxia2008@163.com

张敏, 硕士, 高级实验师, 研究方向食品质量与安全。E-mail: zming@haust.edu.cn

*Corresponding author: YUAN Yun-Xia, Ph.D, Lecturer, College of Food and Bioengineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China. E-mail: yuanyunxia2008@163.com

ZHANG Min, Master, SENIOR LAB MASTER, College of Food and Bioengineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China. E-mail: zming@haust.edu.cn

2 荧光共振能量转移的基本原理

FRET 是 1948 年由科学家 Förster^[1]首先提出的, 故称之为 Förster 能量转移。FRET 是指 2 个不同的荧光基团, 其中一个荧光基团作为能量供体(donor), 另外一个作为能量受体(acceptor), 能量供体的发射光谱与能量受体的激发光谱能够有效的重叠, 并且二者之间的距离处于 1.0~10.0 nm 之间, 当用能量供体的激发光来激发时, 就能够观察到供体的能量向受体转移这一现象的发生^[2]。具体发生过程如下: 供体分子被激发光激发后, 由基态跃迁至激发态, 并在此过程中产生振荡偶极子, 供体分子的振荡偶极子与附近的受体分子的偶极子能够发生共振。由于偶极-偶极之间的相互作用, 处于激发态的供体分子能够将一部分或者全部的能量通过非辐射跃迁的方式转移给受体, 从而使受体分子被激发。在此过程中, 供体分子的荧光强度降低, 而受体分子的荧光强度增强, 若受体为猝灭剂则不发荧光, 即为荧光猝灭现象, 同时还会出现能量供体的荧光寿命降低或者能量受体荧光寿命增大的现象。在整个能量转移过程之中无光子的发射现象, 也没有光子重新吸收的参与, 因此 FRET 是一种非辐射的能量转移。

FRET 的发生需要满足 4 个条件: (1)能量供体的发射光谱与能量受体的吸收光谱在一定程度上能够有效地重叠; (2)供体的荧光量子产率和受体的摩尔吸光系数需要足够大; (3)供体与受体间的距离要在 $1 \pm 0.5 R_0$ 之内(其中 R_0 为 Förster 半径)^[3]; (4)能量供体和受体的跃迁偶极矩应具有一定的相对取向, 或者两者中任意一个具有任意旋转的自由度。

3 荧光共振能量转移技术在食品分析检测中的应用

3.1 真菌毒素检测

真菌毒素^[4,5]是由真菌在合适的环境中产生的次级代谢产物, 主要包括黄曲霉毒素、赭曲霉毒素、伏马菌毒素、玉米赤霉烯酮等, 广泛存在于变质的花生、玉米等农产品及其制品中。真菌毒素一般为有机小分子, 热稳定性好, 通常不会在农产品的加工过程中被破坏, 且较低的浓度即可对人和动物产生毒害作用, 所以在某种程度上对人的危害更大。真菌毒素常常可侵害人的肝脏、肾脏、大脑等器官和人的神经系统, 导致肝硬化、肝癌、急慢性肾炎、大脑和中枢神经系统严重出血等症状。

Zekavati 等^[6]以量子点(quantum dots, QDs)和罗丹明 123(rhodamine 123, Rho 123)为能量供受体对建立了 FRET 竞争性免疫传感器用于黄曲霉毒素 B₁(Aflatoxin B₁, AFB₁)测定。将量子点和罗丹明 123 分别标记在 AFB₁ 抗体和 AFB₁ 白蛋白上, 分别形成 QDs-AFB₁ 抗体复合体和 Rho123-AFB₁ 白蛋白复合物, 无 AFB₁ 存在时, AFB₁ 与抗体

特异性结合, QDs-AFB₁ 抗体和 Rho 123-AFB₁ 白蛋白结合形成 QDs-AFB₁ 抗体-AFB₁ 白蛋白-Rho 123 复合物, 拉近了 QDs 与 Rho 123 之间的距离, 二者发生能量转移, QDs 的荧光降低, Rho 123 的荧光增强。当游离 AFB₁ 存在时, AFB₁ 与 Rho 123-AFB₁ 白蛋白发生竞争而与 QDs-AFB₁ 抗体结合, 使 Rho 123-AFB₁ 白蛋白脱离 QDs-AFB₁ 抗体, 二者之间的距离变大, QDs 的荧光恢复, 据此来检测 AFB₁, 检测限为 2×10^{-11} mol/L。同样利用竞争性免疫反应, Xu 等^[7]则采用具有不同发射波长的两种量子点分别作为能量供体和受体建立 FRET 方法用于 AFB₁ 的检测。该检测方法灵敏度高、选择性好, 检测的线性范围为 0.19~16 pmol/L, 检测限可达 0.13 pmol/L, 比前一种方法高 2 个数量级。

Lu 等^[8]将量子点与 AFB₁ 的核酸适配体偶联, 采用新型的高效猝灭剂氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作为能量受体, 利用核酸适配体与 GO 之间的 π - π 堆积作用拉近量子点与 GO 之间的距离, 量子点与 GO 之间发生能量转移, 荧光被猝灭; 加入 AFB₁ 之后, 核酸适配体与 AFB₁ 特异性的结合, 其构象发生改变, 从 GO 表面脱落, 量子点与 GO 之间的距离增大, 荧光恢复。该方法对 AFB₁ 的检测限为 1.0 nmol/L, 线性范围为 3.2~320 μ mol/L

Wang 等^[9]则利用新型的荧光材料氮掺杂碳点(nitrogen-doped carbon dots, N,C-dots)作为 FRET 的能量供体, 利用纳米金(Au nanoparticles, AuNPs)作为 FRET 的能量受体, 建立了高效快速检测 AFB₁ 的方法。利用巯基与 AuNPs 之间的结合作用将 AuNPs 标记在 AFB₁ 的适配体上, 合成表面带有正电荷的氮掺杂碳点, 而核酸适配体带负电荷, 利用二者之间的静电引力将二者组装在一起, 氮掺杂碳点的荧光能被 AuNPs 有效地猝灭。当加入目标物之后, 核酸适配体与 AFB₁ 特异性的结合, 氮掺杂碳点与核酸适配体之间的静电作用消失, 氮掺杂碳点游离出来, 荧光增强。该法的检测限 5 pg/mL, 线性范围为 5 pg/mL~2 ng/mL。

除 AFB₁ 之外, 基于 FRET 原理的生物传感器也被用于赭曲霉毒素(ochratoxin A, OTA)的检测^[10-16]。Wu 等^[17]以 GO 作为能量受体、以分别掺杂 Er³⁺和掺杂 Tm³⁺的上转换纳米颗粒(upconversion nanoparticles, UCNPs)作为能量供体建立了 FRET 多色适配体传感器, 用于赭曲霉毒素 A(ochratoxin A, OTA)和伏马菌毒素 B₁(fumonisin B₁, FB₁)的检测。分别将 OTA 和 FB₁ 的适配体与发射绿光和发射蓝光的 UCNPs 分别偶联, 在有 GO 存在的情况下, 由于适配体与 GO 之间的 π - π 堆积作用, UCNPs 与 GO 的距离较近从而荧光被猝灭, 无荧光信号。当加入 OTA 和 FB₁ 后, 它们分别优先与各自的适配体结合, 使适配体的构象发生变化, UCNPs 远离 GO 的表面, 其荧光恢复。该方法利用具有不同发射波长的 UCNPs 和 GO 作为 FRET 的能量供受体对, 实现了 OTA 和 FB₁ 的同时高灵敏检测。所构建的适配体传感器还可以胜任污染的玉米样品中 OTA 和 FB₁ 的同时

检测,检测结果与经典的酶联免疫法得到的结果相符合。

3.2 重金属检测

重金属包括铅、汞、银、铜等在自然界中广泛存在,不仅会对环境造成污染,还会通过皮肤、食物等途径进入人体,在人体内富集蓄积而对人体产生毒害作用^[18]。因此,避免食品中重金属超标确保食品安全,对人体健康具有极大帮助。

Hg²⁺能够特异地使寡核苷酸序列中胸腺嘧啶(thymine, T)形成 T-Hg²⁺-T 结构,且这一结构是高度稳定的。利用这一原理,用于 Hg²⁺检测的 FRET 传感器被广泛的报道^[19-25]。Liu 等^[19]分别以羧基荧光素(carboxyfluorescein, FAM)和猝灭剂 4-[4-(二甲基氨基)苯偶氮]苯甲酸(4-([4-(dimethylamino)phenyl]azo)benzoic acid, DABCYL)作为能量供体和受体标记凝血酶适配体的 5'端和 3'端,对 Hg²⁺和 Pb²⁺进行检测。在 Hg²⁺的存在下,适配体的胸腺嘧啶与之结合形成 T-Hg²⁺-T 结构而使适配体的结构发生改变,由无规卷曲折叠为发夹结构,使得原本距离较远的 FAM 和 DABCYL 靠近, FAM 的荧光被猝灭。当 Pb²⁺存在时,能使凝血酶适配体的鸟嘌呤形成 G-四链体结构,使得原本随机的构型形成有序的刚性结构,供体和受体之间因发生荧光共振能量转移导致荧光减弱,从而实现对 Hg²⁺和 Pb²⁺的检测,检测限分别为 5 nmol/L 和 300 pmol/L。该方法也可用于实际样品,如土壤和水源中的重金属离子检测,结果与电感耦合等离子质谱吻合。Magdalena 等^[20]建立了分子信标模式的 FRET 传感器用于 Hg²⁺的检测,检测限为 19 nmol/L。Huang 等^[21]设计了一条富含 T 碱基的核酸链,以量子点为能量供体,纳米金为能量受体,构建了 FRET 生物传感器用于 Hg²⁺的测定。该法检测限可达 0.18 nmol/L,且选择性好。Liu 等^[25]以上转换纳米粒子为能量供体,氧化石墨烯为能量受体,构建 FRET 方法用于 Hg²⁺检测,灵敏度高,特异性好,对 Hg²⁺检测限为 0.5 nmol/L。此外, FRET 技术还广泛的用于重金属离子铅离子^[26-34]、银离子^[35-40]和铜离子^[41-43]等的检测。

3.3 抗生素检测

抗生素作为抗菌药物广泛使用于医疗卫生、畜牧业、水产养殖业、食品加工业等领域。抗生素的种类繁多,包括内酰胺类、氨基糖苷类、大环内酯类、四环素类等。近年来,由于抗生素过渡不合理的使用使得抗生素在环境和食品中残留量不断增加,同时抗生素具有高生物活性、持久毒害性和生物富集性,严重危害人类健康。

Chen 等^[44]以有机染料和纳米金为能量供受体对构建了 FRET 适配体传感器用于卡那霉素(kanamycin)的检测。将有机分子标记在适配体的一端,卡那霉素不存在的情况下,适配体可以粘在纳米金的表面,使有机分子与纳米金的距离拉近,有机分子的荧光被纳米金猝灭,当目标物存

在时,目标物与适配体结合,适配体远离纳米金,有机分子的荧光恢复。荧光恢复的程度与卡那霉素的浓度成正比,线性范围为 0.8~350 nmol/L,检测限为 0.3 nmol/L。Ramezani 等^[45]以有机染料和纳米金为能量供受体,结合循环放大的检测方法构建了 FRET 体系用于卡那霉素的测定。

Li 等^[46]以上转换纳米颗粒(upconversion nanoparticles, UCNPs)作为能量供体,以氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作为能量受体构建 FRET 适配体传感器用于卡那霉素的检测。将卡那霉素的适配体与 UCNPs 分离,在 GO 存在的情况下,由于适配体与 GO 之间的 $\pi-\pi$ 堆积作用, UCNPs 与 GO 的距离较近从而荧光被猝灭,无荧光信号。当加入卡那霉素后,其优先与适配体结合,使适配体的构象发生变化, UCNPs 远离 GO 的表面,其荧光恢复。该法选择性好,灵敏度高,线性范围为 0.01~3 nmol/L,检测限可达 9 pmol/L。基于同样的原理,段诺等^[47]和吴世嘉等^[48]以镧系元素掺杂的纳米材料为能量供体,以 GO 为能量受体构建了 FRET 适配体传感器分别用于四环素和土霉素的测定。Zhang 等^[49]则在纸芯片上以 GO 作为能量受体,以有机小分子作为能量供体构建了 FRET 适配体传感器用于新霉素的测定。

4 结论

作为一种均相分析技术,荧光共振能量转移技术具有灵敏度高、选择性好、简单快速的优点,在食品分析检测领域的应用也取得了较快的发展。

综合上述的研究现状,以下几个方面可能是该领域的发展方向:(1)发展长波激发的新型荧光材料作为能量供体;(2)寻找高效的能量受体;(3)与其他技术如循环放大技术、芯片技术相结合。将 FRET 技术与新型纳米材料、新型技术结合起来,将为食品安全领域提供更多、更可靠的快速灵敏检测方法,为食品安全提供强有力的技术支持。

参考文献

- [1] Förster T. Zwischenmolekulareenergiwanderung und fluoreszenz [J]. Ann Phys, 1948, 2: 55-77.
- [2] Chen GW, Song FL, Xiong X Q, *et al.* Fluorescent nanosensors based on fluorescence resonance energy transfer (FRET) [J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52: 11228-11245.
- [3] Dos Remedios CG, Moens PDJ. Fluorescence resonance energy transfer spectroscopy is a reliable ruler for measuring structural changes in proteins dispelling the problem of the unknown orientation factor [J]. J Struct Biol, 1995, 115: 175-185.
- [4] Duarte SC, Lino CM, Pena A. Mycotoxin food and feed regulation and the specific case of ochratoxin A: a review of the worldwide status [J]. Food Addit Contam A, 2010, 27: 1440-1450.
- [5] Bennett JW, Klich M. Mycotoxins [J]. Clin Microbio Rev, 2003, 16:

- 497–516.
- [6] Zekavati R, Safi S, Hashemi SJ, *et al.* Highly sensitive FRET-based fluorescence immunoassay for aflatoxin B₁ using cadmium telluride quantum dots [J]. *Micro Chim Acta*, 2013, 180: 1217–1223.
- [7] Xu W, Xiong Y, Lai W, *et al.* A homogeneous immunosensor for AFB₁ detection based on FRET between different-sized quantum dots [J]. *Biosens Bioelectron*, 2014, 56: 144–150.
- [8] Lu Z, Chen X, Wang Y, *et al.* Aptamer based fluorescence recovery assay for aflatoxin B₁ using a quencher system composed of quantum dots and graphene oxide [J]. *Micro Chim Acta*, 2015, 182: 571–578.
- [9] Wang B, Chen YF, Wu YY, *et al.* Aptamer induced assembly of fluorescent nitrogen-doped carbon dots on gold nanoparticles for sensitive detection of AFB₁ [J]. *Biosens Bioelectron*, 2016, 78: 23–30.
- [10] Guo ZJ, Ren JT, Wang JH, *et al.* Single-walled carbon nanotubes based quenching of free FAM-aptamer for selective determination of ochratoxin A [J]. *Talanta*, 2011, 85(5): 2517–2521.
- [11] Duan N, Wu SJ, Ma XY, *et al.* Gold nanoparticle-based fluorescence resonance energy transfer aptasensor for ochratoxin A detection [J]. *Anal Lett*, 2012, 45(7): 714–723.
- [12] Sheng LF, Ren JT, Miao YQ, *et al.* PVP-coated graphene oxide for selective determination of ochratoxin A via quenching fluorescence of free aptamer [J]. *Biosens Bioelectron*, 2011, 26: 3494–3499.
- [13] Chen JH, Fang ZY, Liu J, *et al.* A simple and rapid biosensor for ochratoxin A based on a structure-switching signaling aptamer [J]. *Food Control*, 2012, 25: 555–560.
- [14] Wei Yin, Zhang J, Wang X, *et al.* Amplified fluorescent aptasensor through catalytic recycling for highly sensitive detection of ochratoxin A [J]. *Biosens Bioelectron*, 2015, 65: 16–25.
- [15] Bogomolova A, Aldissi M. Real-time aptamer quantum dot fluorescent flow sensor [J]. *Biosens Bioelectron*, 2011, 26: 4099–4103.
- [16] 耿露, 赵强. 基于结构转换适配体荧光法检测赭曲霉毒素 A [J]. *分析科学学报*, 2013, 29(2): 164–168.
- Geng X, Zhao Q. Fluorometric detection of ochratoxin A using signaling aptamer [J]. *J Anal Sci*, 2013, 29(2): 164–168.
- [17] Wu SJ, Duan N, Ma X, *et al.* Multiplexed fluorescence resonance energy transfer aptasensor between upconversion nanoparticles and graphene oxide for the simultaneous determination of mycotoxins [J]. *Anal Chem*, 2012, 84: 6263–6270.
- [18] Samuel K, Montserrat S, Cristal FG, *et al.* New insights into mercury bioaccumulation in deep-sea organisms from the NW Mediterranean and their human health implications [J]. *Sci Total Environ*, 2013, 442(1): 329–335.
- [19] Liu CW, Huang CC, Chang HT. Highly selective DNA-based sensor for lead(II) and mercury(II) ions [J]. *Anal Chem*, 2009, 81(6): 2383–2387.
- [20] Magdalena S, Anthony AM, Agata C, *et al.* Mercury/homocysteine ligation-induced ON/OFF-switching of a T-T mismatch-based oligonucleotide molecular beacon [J]. *Anal Chem*, 2012, 84(11): 4970–4978.
- [21] Huang D, Niu C, Wang X, *et al.* “Turn-on” fluorescent sensor for Hg²⁺ based on single-stranded DNA functionalized Mn: CdS/ZnS quantum dots and gold nanoparticles by time-gated mode [J]. *Anal Chem*, 2013, 85(2): 1164–1170.
- [22] Chen SH, Wang YS, Chen YS, *et al.* Dual-channel detection of metallothioneins and mercury based on a mercury-mediated aptamer beacon using thymidine-mercury-thymidine complex as a quencher [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2015, 151: 315–321.
- [23] Wegner SV, Okesli A, Chen P, *et al.* Design of an emission-ratiometric biosensor from MerR family proteins: a sensitive and selective sensor for Hg²⁺ [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 3474–3475.
- [24] Huang DW, Niu CG, Zeng GM, *et al.* A highly sensitive protocol for the determination of Hg²⁺ in environmental water using time-gated mode [J]. *Talanta*, 2015, 132: 606–612.
- [25] Liu C, Wang Z, Jia H, *et al.* Efficient fluorescence resonance energy transfer between upconversion nanophosphors and graphene oxide: a highly sensitive biosensing platform [J]. *Chem Commun*, 2011, 47: 4661–4663.
- [26] Wang HB, Wang L, Huang KJ, *et al.* A highly sensitive and selective biosensing strategy for the detection of Pb²⁺ ions based on GR-5 DNAzyme functionalized AuNPs [J]. *New J Chem*, 2013, 37(8): 2557–2563.
- [27] Li X, Wang G, Ding X, *et al.* A “turn-on” fluorescent sensor for detection of Pb²⁺ based on graphene oxide and G-quadruplex DNA [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(31): 12800–12804.
- [28] Zhang XB, Wang Z, Xing H, *et al.* Catalytic and molecular beacons for amplified detection of metal ions and organic molecules with high sensitivity [J]. *Anal Chem*, 2010, 82(12): 5005–5011.
- [29] Liu JW, Lu Y. Improving fluorescent DNAzyme biosensors by combining inter- and intramolecular quenchers [J]. *Anal Chem*, 2003, 75: 6666–6672.
- [30] Wen YQ, Peng C, Li D, *et al.* Metal ion-modulated graphene-DNAzyme interactions: design of a nanoprobe for fluorescent detection of lead(II) ions with high sensitivity, selectivity and tunable dynamic range [J]. *Chem Commun*, 2011, 47: 627–6280.
- [31] Zhao XH, Kong RM, Zhang XB, *et al.* Graphene-DNAzyme based biosensor for amplified fluorescence “turn-on” detection of Pb²⁺ with a high selectivity [J]. *Anal Chem*, 2011, 83: 5062–5066.
- [32] Yao JJ, Li JS, Owens J, *et al.* Combining DNAzyme with single-walled carbon nanotubes for detection of Pb(II) in water [J]. *Analyst*, 2011, 136: 764–768.
- [33] Li J, Lu Y. A highly sensitive and selective catalytic DNA biosensor for lead ions [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(42): 10466–10467.
- [34] Li T, Dong S, Wang E. A lead(II)-driven DNA molecular device for turn-on fluorescence detection of lead(II) ion with high selectivity and sensitivity [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(38): 13156–13157.
- [35] Wen YQ, Xing FF, He SJ, *et al.* A graphene-based fluorescent nanoprobe for silver(I) ions detection by using graphene oxide and a silver-specific oligonucleotide [J]. *Chem Commun*, 2010, 46: 2596–2598.
- [36] Zhao C, Qu KG, Song YJ, *et al.* A reusable DNA single-walled carbon-nanotube-based fluorescent sensor for highly sensitive and selective detection of Ag⁺ and cysteine in aqueous solutions [J]. *Chem Eur J*, 2010, 16: 8147–8154.
- [37] Li HL, Zhai JF, Sun XP. Highly sensitive and selective detection of silver(I) ion using nano-C₆₀ as an effective fluorescent sensing platform [J]. *Analyst*, 2011, 136: 2040–2043.
- [38] Li HL, Zhai JF, Sun XP. Sensitive and selective detection of silver(I) ion in aqueous solution using carbon nanoparticles as a cheap, effective fluorescent sensing platform [J]. *Langmuir*, 2011, 27: 4305–4308.

- [39] Xie WY, Huang WT, Li NB, *et al.* Silver(I) ions and cysteine detection based on photoinduced electron transfer mediated by cytosine-Ag⁺-cytosine base pairs [J]. *Analyst*, 2011, 136: 4130–4133.
- [40] Wang L, Tian JQ, Li HL, *et al.* A novel single-labeled fluorescent oligonucleotide probe for silver(I) ion detection based on the inherent quenching ability of deoxyguanosines [J]. *Analyst*, 2011, 136: 891–893.
- [41] He Y, Tian J, Zhang J, *et al.* DNAzyme self-assembled gold nanorods-based FRET or polarization assay for ultrasensitive and selective detection of copper(II) ion [J]. *Biosens Bioelectron*, 2014, 55(15): 285–288 .
- [42] Huang PJ, Liu J. An ultrasensitive light-up Cu²⁺ biosensor using a new DNAzyme cleaving aphosphorothioate modified substrate [J]. *Anal Chem*, 2016, 88: 3341–3347.
- [43] Ma DL, He HZ, Leung KH, *et al.* Label-free luminescent oligonucleotide-based probes [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(8): 3427–3440.
- [44] Chen J, Li ZH, Ge J, *et al.* An aptamer-based signal-on bio-assay for sensitive and selective detection of Kanamycin A by using gold nanoparticles [J]. *Talanta*, 2015, 139: 226–232.
- [45] Ramezani M, Danesh NM, Lavaee P, *et al.* A selective and sensitive fluorescent aptasensor for detection of kanamycin based on catalytic recycling activity of exonuclease III and gold nanoparticles [J]. *Sens Actuat B*, 2016, 222: 1–7.
- [46] Li H, Sun D, Liu Y, *et al.* An ultrasensitive homogeneous aptasensor for kanamycin based on upconversion fluorescence resonance energy transfer [J]. *Biosens Bioelectron*, 2014, 55: 149–156.
- [47] 段诺, 吴世嘉, 王周平. 基于 KGdF₄:Tb³⁺纳米材料检测四环素的生物传感新方法[J]. *食品与生物技术学报*, 2014, 33(11): 1160–1167.
- Duan N, Wu SJ, Wang ZP. A biosensor based on KGdF₄: Tb³⁺ nanoparticles for tetracycline determination [J]. *J Food Sci Biotech*, 2014, 33(11): 1160–1167.
- [48] 吴世嘉, 聂雨, 张辉, 等. 基于 KGdF₄: Dy³⁺ 纳米材料检测土霉素的生物传感新方法[J]. *食品与机械*, 2014, 30(6): 64–68.
- Wu SJ, Nie Y, Zhang H. A biosensor based on KGdF₄: Dy³⁺ nanoparticles for oxytetracycline determination [J]. *Food Mach*, 2014, 30(6): 64–68.
- [49] Zhang YL, Zuo P, Ye BC. A low-cost and simple paper-based microfluidic device for simultaneous multiplex determination of different types of chemical contaminants in food [J]. *Biosens Bioelectron*, 2015, 68: 14–19.

(责任编辑: 姚 菲)

作者简介



袁云霞, 讲师, 主要研究方向为食品与生物分析。

E-mail: yuanyunxia2008@163.com



张 敏, 高级实验师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: zming@haust.edu.cn