

李玉美, 班睿, 谢兵, 等. 量子点在食品安全检测中的应用研究[J]. 江苏农业学报, 2015, 31(1): 222-230.  
doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2015.01.035

## 量子点在食品安全检测中的应用研究

李玉美, 班睿, 谢兵, 罗迎春  
(贵州民族大学化学与环境科学学院, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 近年来,量子点由于其优异的荧光性能,被广泛地作为生物纳米探针用于食品安全分析领域。为了解量子点及其在食品安全检测中的应用研究现状,综述了量子点的组成结构、光学特性、制备方法,以及量子点在食品安全检测方面应用取得的最新进展,并对其研究方向进行展望,以期促进量子点在食品安全检测中得到进一步的推广和运用。

**关键词:** 量子点; 检测; 荧光探针; 食品安全; 进展

**中图分类号:** TS201      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-4440(2015)01-0222-09

## Applications of quantum dots in food safety detection

LI Yu-mei, BAN Rui, XIE Bing, LUO Ying-chun  
(School of Chemistry and Environmental Science, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** In recent years, colloidal semiconductor nanocrystals or quantum dots (QDs) is one of the most relevant developments in the fast-growing world of nanotechnology. QDs have been extensively used as luminescent probes for determination of food contamination due to their excellent optical and photophysical properties, like high quantum yield or narrow and size-tunable fluorescence spectra. In the article, the prevalently used QDs and their preparation approaches were briefly introduced, and QDs-based fluorescent probe for food safety applications was summarized. Last but not the least, the perspective on the future directions of the field was shared.

**Key words:** quantum dot; determination; fluorescent probe; food safety; progress

食品是人类赖以生存和发展的物质基础,食品安全关系到广大人民群众切身利益,关系到经济的可持续发展和社会的和谐稳定<sup>[1-7]</sup>。近年来,国内外发生的疯牛病、苏丹红、三聚氰胺等食品安全事件,给各国经济和人民生命财产造成重大损失,也使得消费者对食品安全忧心忡忡。为此,许多国家尤其是发达国家投入巨资,逐步建立了一整套预防、监

督、评估的预警体系。而开展食品安全研究,发展准确、快速、简便、灵敏的食品安全检测技术是整个预警体系的重要组成部分,对于控制和解决食品安全隐患具有非常重要的意义。

目前,食品中有害物质常用的检测手段包括气相色谱、液相色谱、离子色谱、原子吸收光谱、毛细管电泳、酶联免疫、质谱等技术,尽管这些方法灵敏、准确,但需要对样品进行繁琐的预处理,耗时多、成本高,而且所需仪器大都昂贵且庞大笨重,不适用于现场大量样品的快速检测<sup>[8-9]</sup>。近年来,纳米技术的发展,为探索开发快速、低成本、灵敏的食品安全检测新方法带来了机会。

量子点(Quantum dots, QDs)作为一种新型的半导体纳米晶体,具有特殊的光电子性质,在光电子纳

收稿日期:2014-06-17

基金项目:国家自然科学基金项目(21362005);贵州省科学技术基金资助项目[(2012)2187];贵州省科学技术厅-贵州民族大学科技联合基金资助项目[LKM(2011)13]

作者简介:李玉美(1978-),女,河北唐县人,硕士,副教授,主要从事分析化学教学与研究工作。(E-mail)yml6512@163.com

通讯作者:班睿, (E-mail)chem\_banrui@163.com

米器件、太阳能光伏电池、化学催化等领域引起了广泛的关注,并且作为荧光探针广泛应用于食品安全检测领域<sup>[10-13]</sup>。基于量子点的纳米生物探针用于食品安全检测已经大量报道,因此有必要对近年来取得的成果进行评述。

本文重点就近年来量子点纳米荧光探针技术在食品安全领域的应用进行综述,包含量子点的组成结构、特殊光学性质分析、制备方法及量子点荧光探针在食品安全检测的应用分析。旨在为量子点在食品安全检测分析中的应用提供一定的参考。

## 1 量子点概述

### 1.1 量子点类型

量子点,又可称为纳米晶,其粒径小于或接近于

表1 常见量子点类型

Table 1 Generalized quantum dots types

类型	量子点
IB, IVA	Au、Ag、Cu、C、Si、Ge 等
I ~ VI	Ag <sub>2</sub> S、Ag <sub>2</sub> Se 等
II ~ VI	ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe 等
III ~ V	GaAs、AlGaAs、InGaAs、GaAsP、InAs、InP 等
IV ~ VI	SnTe、PbS、PbSe、PbTe、SnS 等
V ~ VI	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 、Bi <sub>2</sub> Te 等
合金型	CdSeTe、CuInSeS、CuInSe <sub>2</sub> 、Cu(In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> )Se <sub>2</sub> 、AgInS、Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> 等

### 1.2 量子点的特殊光学性质

由于量子限域效应,量子点显示出不同于宏观块体材料的独特的光电性质,即量子尺寸效应、介电限域效应、宏观量子隧道效应和表面效应。量子点的光学性质源于纳米晶体中电子和空穴的相互作用,基于量子点的分立能级结构,当量子点吸收超过其带隙能的光子而被激发时,电子从价带跃迁到导带,产生激子(电子-空穴对),激子的辐射复合而产生荧光发射。相对于传统的有机荧光染料,量子点具有许多优异的光学性质(图1)<sup>[17]</sup>:第一,量子点具有宽激发和窄发射波长范围,荧光发射峰窄而对称,并且连续分布,重叠小。而传统的有机荧光染料的激发光波长范围较窄,发射峰宽且拖尾严重,难于多组分的同时分析检测。第二,量子点的荧光发射波长可以通过控制其粒径大小和组成材料来调节,从而可以获得多种可分辨的颜色。使用同一种

激子玻尔半径的纳米颗粒,一般介于1~10 nm,是三维尺度限域的零维纳米材料<sup>[14]</sup>。量子点于1980年首次被俄罗斯科学家 Alexander Efros 发现<sup>[15]</sup>。1982年,美国科学家 Louis Brus 及其同事<sup>[16]</sup>发现不同大小的硫化镉颗粒可产生不同的颜色,这个发现对了解量子限域效应具有很大的促进作用,很好地解释了量子点大小和颜色之间的相互关系,也为量子点的应用铺平了道路。狭义的量子点一般是指II~VI族和III~V族元素组成的半导体荧光纳米晶。广义的量子点还包括I~VI族、IV~VI族、V~VI族元素组成的纳米晶,以及金簇、银簇、硅点、碳点、合金型、掺杂型及核壳型荧光纳米颗粒等(表1)。

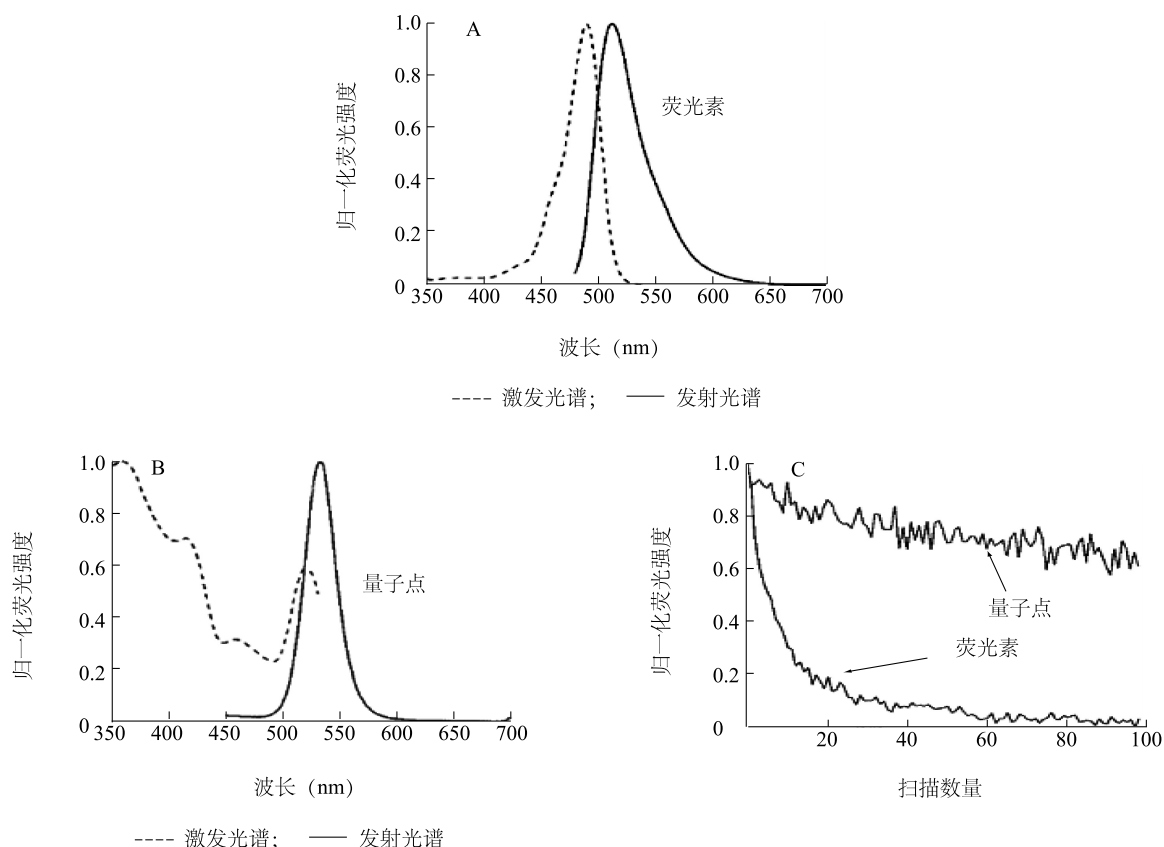
激发光同时激发多种量子点,发射出不同波长的荧光,因而可用于多种标记物的同时检测,极大地促进了荧光标记在生物医学中的应用。第三,量子点荧光量子产率高,而且抗光漂白能力强,荧光稳定性好且荧光寿命长。而不像传统的有机荧光染料那样容易发生荧光猝灭,这也为研究细胞中生物分子之间长期相互作用提供了有力的工具。第四,量子点具有良好的生物相容性。这些优异的光学性质使量子点成为一种理想的荧光探针,广泛应用于分析检测和荧光成像等领域。

## 2 量子点制备

量子点材料的制备方法很多,可以分为物理和化学两类。物理制备方法常常需要大型的仪器设备、高真空等比较苛刻的条件,并且制备出的纳米颗粒粒径分布宽,不易于控制。化学制备方法可以通

过调整反应参数(如时间、温度、投料等)轻松控制量子点的尺寸及组分,且制备价格较为低廉。目前

常用的量子点化学制备方法可分为金属有机物合成路线和水相无机物合成路线。



A: 荧光素的激发和发射荧光光谱(荧光素激发波长 476 nm, 荧光发射波长 550 nm); B: 量子点的激发和发射荧光光谱(量子点激发波长 355 nm, 荧光发射波长 533 nm); C: 光漂白对比曲线。

图 1 量子点优异的光学性质<sup>[17]</sup>

Fig. 1 Optical features of fluorescence QDs<sup>[17]</sup>

## 2.1 金属有机物合成方法

金属有机合成法是指在配体存在的条件下,基于有机物与无机金属化合物或有机金属化合物的高温裂解来制备量子点的方法。1989 年,Steigerwald 报道了将  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  和  $(\text{TMS})_2\text{E}$  (TMS 为三甲基硅烷基;  $\text{E}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 在多种溶剂中制备  $\text{CdE}$  的方法<sup>[18]</sup>。1993 年, Murray 报道了采用有机金属试剂在氧化三正辛基磷(TOPO)溶液中制备高质量、单分散 II ~ VI 量子点的方法<sup>[19]</sup>。他们将  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  和 TOPSe (TOP 为三正辛基磷) 混合到 TOP 中,然后快速注入到 TOPO 溶剂中使得反应物的浓度突然达到过饱和,发生成核作用,得到 CdSe 纳米颗粒。接着经过熟化过程和退火处理,选择性沉降和分离,得到高质量的 CdSe 量子点,并且通过改变温度,可以控制颗粒粒

径。Peng 研究组在量子点的有机相合成方面做出了大量突出且细致的工作,为推动以量子点为基础的理论和应用研究做出了巨大贡献<sup>[20-23]</sup>。他们主要是以 CdO 取代  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  形成配合物,作为 Cd 的反应前体,从而得到高质量的单分散的 CdSe。他们对合成方法进行了改进,选取合适的镉盐和磷氧化物配体,通过一步法合成了单分散的 CdSe。该方法已经用于商业化 II ~ VI 量子点的合成。

金属有机物合成方法可获得量子产率高(可达 90%),荧光半峰宽窄(仅有 30nm)的高质量量子点,但由于其反应条件过于苛刻,需严格的无氧无水操作,原料价格昂贵,毒性太大,且易燃易爆。此外,所制得量子点本身并不具备水溶性,不能直接用于生物应用。这些量子点必须通过繁琐的表面修饰才能具

备水溶性,而且亲水性修饰还会破坏量子点的表面性质,导致荧光强度降低甚至完全猝灭。因此,在水相中合成高性能的量子点成为目前的研究热点。

## 2.2 水相无机合成方法

量子点的水相合成法是指采用巯基小分子(如巯基乙酸、3-巯基丙酸和半胱氨酸等)作为稳定剂,基于共沉淀反应在水溶液中直接合成量子点的方法。稳定剂一般采用双功能的巯基化合物,巯基与量子点表面的金属 Cd 等配位结合,另一端的 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 等可以作为功能修饰化基团,并且保证量子点的水溶性。水相量子点的成核一般基于高饱和状态下难溶化合物的生成,然后经过 Ostwald 生长熟化。1996 年, Rogach 最早采用水相法合成了巯基乙醇和 1-巯基甘油包覆的 CdTe 量子点<sup>[24]</sup>。2002 年, Rogach 在  $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  溶液中分别加入不同的巯基试剂作稳定剂,采用通气法制备了单分散性较好,荧光量子产率较高的各种巯基功能化的 CdTe 量子点<sup>[25]</sup>。此后,巯基功能化量子点逐渐成为人们研究的热点。2007 年, Zheng 等合成了谷胱甘肽(GSH)包覆的 ZnSe 和  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  量子点,量子产率高达 50%<sup>[26]</sup>。2010 年, Li 采用水相法成功制备了谷胱甘肽修饰的  $Zn_xCd_{1-x}Te$  合金量子点,荧光量子产率高达 75%<sup>[27]</sup>。到目前,采用该方法已经成功制备了 MX(M = Cd、Hg, X = S、Se、Te)量子点以及 CdSe/ZnS 等核壳型量子点,荧光发射波长几乎覆盖整个可见光区以及红外光区范围。但這些 MX 量子点均含有重金属 Cd,限制了其在食品分析中的应用。近年来,研究人员在寻找一些可替代的量子点荧光纳米材料,而贵金属纳米簇(AuNCs, AgNCs, CuNCs)、硅量子点(SiNCs)、碳点(CNCs)等因具有良好的生物相容性、低毒等特点被广泛关注。Xie 等在 70 °C 加热 24 h 条件下用谷胱甘肽作为稳定剂和还原剂还原氯金酸得到高荧光的金纳米簇,量子产率达 15%<sup>[28]</sup>。He 等发展了一锅微波水热法规模化制备硅纳米晶(SiNCs),量子产率达 20%<sup>[29]</sup>。

与有机合成法相比较,水相合成的优点有:采用水为合成介质,更接近绿色化学的标准;以普通的盐为原料,制备成本为有机相法的 1/10;合成方法简单,无需特殊的无氧无水设备,一般的实验室都可以制备且批量生产;无需进一步的表面亲水修饰即可应用于食品安全等领域检测研究。

## 3 量子点在食品安全检测中的应用研究进展

自 1998 年美国加州大学的 Alivisatos 研究组和美国佐治亚理工大学的 Nie 研究组同时在《Science》上发表关于量子点在生物生命科学领域的应用以来<sup>[17,30]</sup>,量子点在食品安全分析传感领域已经得到了充分的发展。

### 3.1 量子点在农药和化学残留物分析检测中的应用

农药残留是农药使用后一个时期内没有被分解而残留于生物体、收获物、土壤、水体、大气中的微量农药原体,有毒代谢物、降解物和杂质的总称。食用农药超标的农副产品可能引起人和动物的慢性中毒甚至导致急性中毒或死亡。因此,有效检测食品中农药或化学残留是保证食品安全的重要部分。Wang 等通过简单超声的方法制备了基于 Mn:ZnS 量子点的分子印迹聚合物纳米球(MIP)用于识别水体中的二噁农杀虫剂,在 200 ng/ml 浓度时也能实现灵敏检测(图 2)<sup>[31]</sup>。Li 等<sup>[32]</sup>水相合成了高发光的巯基乙酸修饰的 CdTe 量子点,经过层层组装得到了  $C[n]/SiO_2/CdTe$  核壳结构的纳米微粒,以其为荧光探针针对灭多威有比较好的选择性,检测限达到 0.08  $\mu\text{mol/L}$ 。Pinwattana 等<sup>[33]</sup>构建了基于 CdSe/ZnS 标记有机磷农药抗体的电化学免疫方法,检测限达 0.5 ng/ml。基于量子点的荧光特性和有机磷农药对乙酰胆碱酯酶(AChE)活性的抑制原理,大量的荧光纳米探针被成功构建<sup>[34-38]</sup>。如图 3 所示, Tang<sup>[37]</sup>课题组通过用量子点、乙酰胆碱酯酶、胆碱氧化酶及底物胆碱的复合体系,无需复杂的组装过程,实现对敌敌畏灵敏检测,检出限达 4.49 nmol/L。Zheng 等<sup>[38]</sup>报道了基于猝灭 CdTe 量子点荧光的有机磷生物传感器。将 CdTe 量子点嵌入 AChE 的多层膜中,当 OPs 引入溶液中时,它与 AChE 的活性中心相结合,导致酶的活性降低。这将导致生产硫代胆碱的量减少,因此将减少对 QDs 的猝灭速率。仅通过对样品简单的预处理,该方法实现了对水果和蔬菜样品中皮摩尔浓度的对硫磷和对氧磷分析。

近年来,食品中违禁添加剂污染问题也日趋严重,基于量子点荧光探针在违禁食品添加剂、化学污染物的检测分析中的应用也得到发展<sup>[39-40]</sup>。Chen 等<sup>[41]</sup>基于苏丹红 I~IV 号与聚乙烯亚胺修饰的银



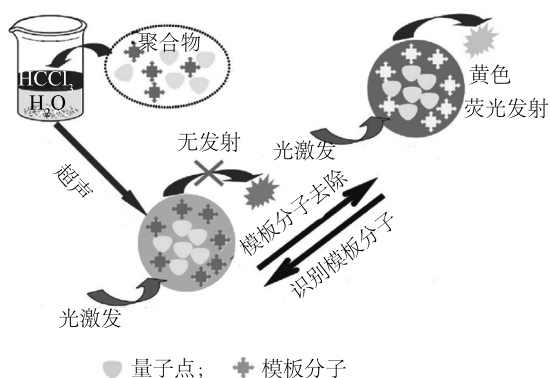


图2 量子点分子印迹聚合物纳米球的制备及其荧光猝灭对分析物特异性识别示意图<sup>[31]</sup>

Fig. 2 Scheme for the preparation of quantum dots-based molecularly imprinted polymer (QDs-MIP) nanospheres and the fluorescence quenching detection of analytes upon specific recognition<sup>[31]</sup>

纳米簇构建的荧光共振能量转移(图4),分别实现了对苏丹红I~IV号检测,并将该方法用于市场上辣椒产品中苏丹红含量测定,取得了满意的结果。

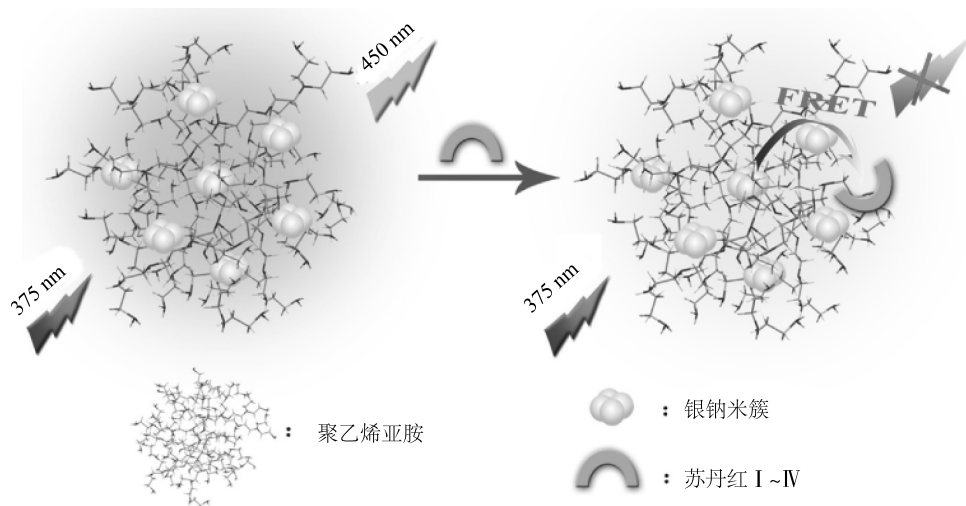
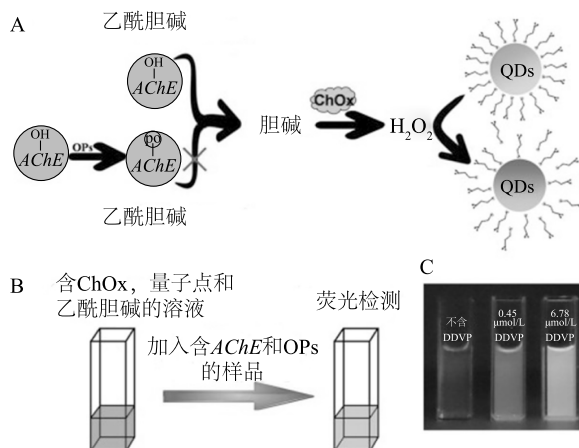


图4 苏丹红检测示意图基于银纳米簇与苏丹红I~IV号的荧光共振能量转移体系<sup>[41]</sup>

Fig. 4 Schematic illustration of Sudan dyes sensing based on the fluorescence resonance energy transfer from PEI-capped AgNCs to Sudan I~IV<sup>[41]</sup>

### 3.2 量子点在兽药残留分析检测中的应用

兽药残留是目前食品主要污染源之一,探讨快速、灵敏、可靠的兽药分析传感方法具有重要意义。Chen等<sup>[42]</sup>通过化学偶联的方法将兽药残留物的抗



A:有机磷农药检测示意图;B:有机磷检测过程;C:不同浓度敌敌畏(0  $\mu\text{mol/L}$ 、0.45  $\mu\text{mol/L}$  and 6.78  $\mu\text{mol/L}$ )作用下荧光强度照片<sup>[37]</sup>。

图3 基于 $\text{H}_2\text{O}_2$ 敏感的量子点/双酶体系检测有机磷农药荧光生物传感器

Fig. 3 Fluorescence biosensor for detection of organophosphorus pesticides using  $\text{H}_2\text{O}_2$ -sensitive quantum dots/bi-enzyme

体与量子点连接起来。通过免疫竞争法,目标检测物和包被原竞争结合荧光标记的抗体。免疫反应后的混合物,在微流控芯片泳道中电流的作用下进行分析,从而实现目标兽药残留物的定量检测。他们

还建立了基于量子点标记的竞争性荧光酶联免疫吸附法,该法主要采用量子点标记的羊抗鼠的免疫球蛋白(IgG)代替传统间接ELISA的酶标二抗,通过荧光酶标仪快速检测鸡肉中残留的恩诺沙星,灵敏度可提高10~100倍以上,其线性检测范围为1~100 ng/ml,检测限达2.5 ng/ml<sup>[43]</sup>。张国华等<sup>[44]</sup>在2009年证明量子点免疫层析试纸条可用于兽药莱克多巴胺残留的检测,试纸条在10 min内实现快速检测莱克多巴胺,其检测限为3 ng/ml。魏宏等<sup>[45]</sup>以巯基乙酸修饰的CdTe量子点(QDs)为荧光探针,探讨了烟酸诺氟沙星对CdTe QDs荧光的猝灭作用及机理,建立了基于荧光猝灭法检测烟酸诺氟沙星含量的新方法,线性范围为0.10~90.00  $\mu\text{g/ml}$ ,检测限为 $2.50\times 10^{-2}$   $\mu\text{g/ml}$ 。与常用的紫外分光光度法相比,该法准确度高、灵敏度高且检测范围宽,具有潜在的应用前景。

### 3.3 量子点在重金属检测中的应用

重金属如汞、铅、铜、银等在较低浓度时仍对大多数生物体有毒害作用。因此建立快速灵敏的食品中重金属离子检测方法是当前分析化学的研究热点之一。量子点的荧光性质和其表面修饰有很大关系,不同保护剂修饰的量子点对于离子的响应有不同的识别作用。对于量子点检测金属离子的原理都是基于量子点表面修饰的功能性基团与重金属离子相互作用,从而导致量子点荧光强度的变化。利用金属离子与量子点作用引起荧光猝灭或荧光增强的变化,可以建立金属离子浓度与荧光强度的关系,从而实现量子点对金属离子含量的测定。Mohamed Ali等<sup>[46]</sup>报道了谷胱甘肽修饰的量子点对铅离子具有很好的选择性,铅离子能有效猝灭量子点荧光,检出限达20 nmol/L。Li等<sup>[47]</sup>用杯芳烃修饰的荧光量子点作为汞的离子传感器,该方法能够在 $0\sim 3\times 10^{-5}$  mol/L特异性地识别 $\text{Hg}^{2+}$ ,检出限为15 nmol/L。Guo等<sup>[48]</sup>报道了以11-巯基烷酸为稳定剂制备的金纳米团簇对 $\text{Cu}^{2+}$ 具有灵敏的选择性,检出限达87 nmol/L。

在核酸或合成核酸类似物包含的嘌呤和嘧啶碱基能特异性结合不同的金属离子。例如,胸腺嘧啶(T)与 $\text{Hg}^{2+}$ 能形成 $\text{T-Hg}^{2+}\text{-T}$ ,胞嘧啶(C)与 $\text{Ag}^{+}$ 能形成 $\text{C-Ag}^{+}\text{-C}$ 。这些核酸分子的性质已经被利用开发了基于量子点的 $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Ag}^{+}$ 的传感器<sup>[49]</sup>。不同尺寸的量子点也被运用于对 $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Ag}^{+}$ 的同时多组分分析。如图5所示,用两种核酸序列修饰的不同尺

寸的CdSe/ZnS量子点实现了对金属离子结合作用的特异性。用含T碱基的核酸1修饰560 nm波长发射的绿色量子点对 $\text{Hg}^{2+}$ 识别,而620 nm红色发射的量子点用含C碱基的核酸分子2修饰用于识别 $\text{Ag}^{+}$ (图5A)。形成的 $\text{T-Hg}^{2+}\text{-T}$ 导致绿色量子点荧光猝灭(图5B),而 $\text{C-Ag}^{+}\text{-C}$ 的形成导致红色量子点荧光猝灭(图5C)。各自的量子点显示了优异的选择性不受另一种荧光量子点的干扰。该荧光传感器实现了对 $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Ag}^{+}$ 分析,检测限分别为10 nmol/L和1  $\mu\text{mol/L}$ 。也就是说能用不同尺寸的量子点对两种离子进行同时分析。图5D显示了两种尺寸混合的量子点通过他们对各自量子点的猝灭作用同时选择性检测 $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Ag}^{+}$ 。

### 3.4 量子点在致病性微生物中的应用

致病性微生物是世界头号食品安全问题,因此建立简单、快速、高选择性的致病性微生物分析方法尤为重要。由于量子点优异的荧光特性,可用于多种细菌的同时检测,对于建立稳定且高灵敏度的致病性微生物检测方法具有极高的应用前景。2004年,Goldman等<sup>[50]</sup>用4种不同颜色的量子点分别与霍乱毒素、蓖麻毒素、志贺菌毒素、葡萄球菌肠毒素B的抗体偶联,在同一个微孔板上对4种毒素同时检测,用同一光源激发记录其荧光光谱,通过荧光的波长和荧光强度可以获得样品中的病毒种类和含量多少,实现了对同一样品中不同病毒蛋白的同时检测分析,该方法每种病毒的检测限均在30~1 000 ng/ml。Li等<sup>[51]</sup>用不同荧光发射的量子点标记大肠杆菌O157:H7和鼠伤寒沙门氏菌的抗体实现对食源性致病菌的测定。同时,他们将磁性分离技术和荧光检测结合<sup>[52]</sup>,对大肠杆菌O157:H7进行检测。与传统染料FITC的检测结果相比,其检出限提高至少100倍,且在磁性分离富集的基础上整个分离过程不超过2 h。He等<sup>[53]</sup>将肠道病毒EV71(Enterovirus 71)和柯萨奇病毒CVB3(Coxsackievirus B3)的抗体经过链霉素与亲和素特异性结合分别修饰到发绿光(525 nm)和发红光(605 nm)的量子点(图6),而氧化石墨烯对抗体标记的量子点具有很好猝灭效果,当目标分子EV71和CVB3病毒存在时,将竞争结合抗体标记的量子点,使其脱离氧化石墨烯表面从而使量子点荧光得到恢复,实现对EV71和CVB3病毒的检测,检出限分别为0.42 ng/ml和0.39 ng/ml。

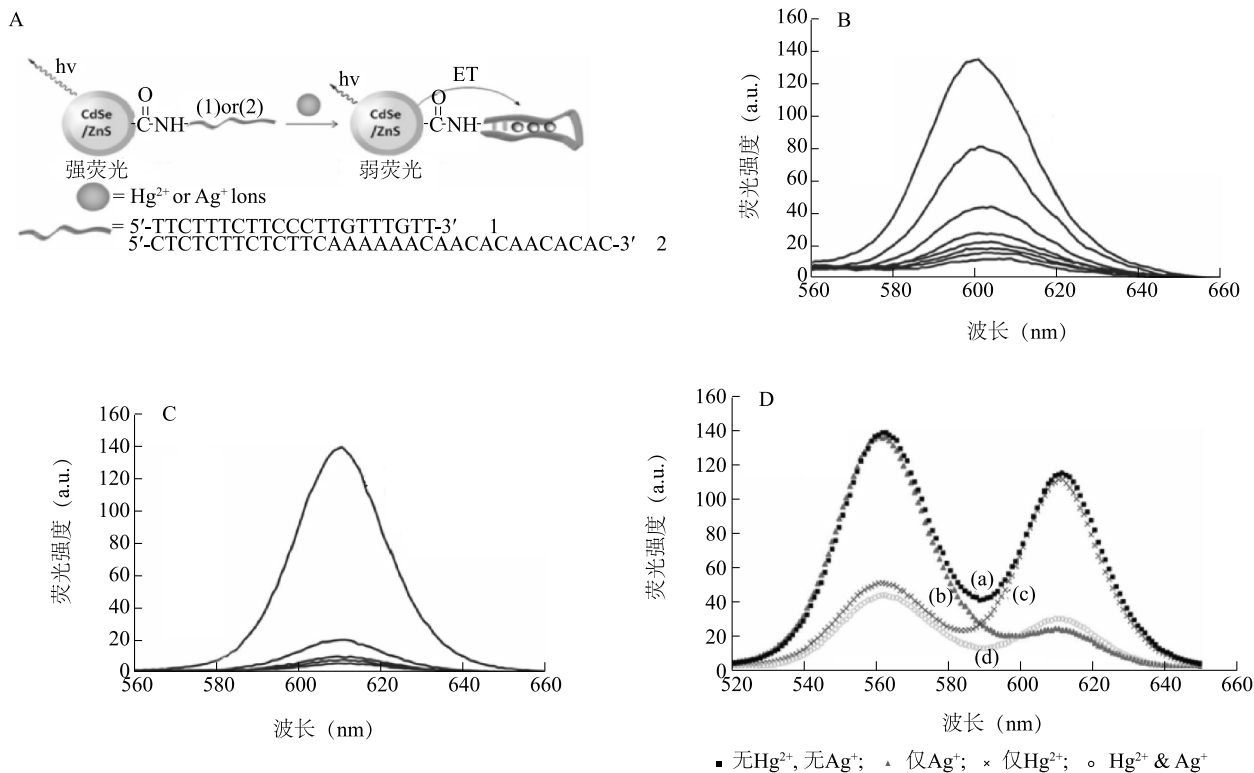


图5 核酸适配体修饰的 CdSe/ZnS 量子点光学检测  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  [49]  
 Fig. 5 Multiplexed analyses of ions  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Ag}^+$  by nucleic acid functionalized CdSe/ZnS quantum dots [49]

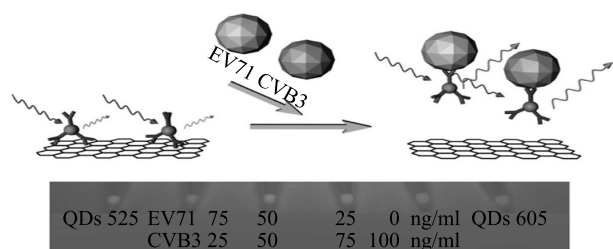


图6 多色量子点标记的抗体检测 EV71 和 CVB3 病毒的示意图 [53]  
 Fig. 6 Schematic presentation of the multicolored QDs-Ab and GO based EV71 and CVB3 determination biosensor [53]

## 4 展望

量子点作为一种新型荧光探针较传统荧光染料

已经显现出其独特的优越性。随着近年来具有优良生物相容性、低毒的无镉量子点(如纳米簇、石墨烯点、硅纳米晶等)的开发运用,量子点在食品安全领域、生物医学诊断及医学成像等领域将会得到进一步发展。基于量子点的光学性能,结合一些新的技术(如微流控芯片技术、DNA 滚环扩增技术等)或新材料(如电磁材料、碳材料等),是有效提高量子点荧光探针灵敏度、选择性和稳定性的有效方法。另一方面,探索具有良好生物相容性、高稳定性、高量子产率的量子点的绿色合成方法仍然是目前急需解决的问题。随着量子点技术的不断进步和完善,量子点在食品安全检查领域具有广阔的运用前景。

## 参考文献:

[1] 王凤平. 我国食品安全问题研究[J]. 食品工业科技, 2005

- (10): 161-163.
- [2] 陈佳维, 吴 鹏. 食品安全责任保险制度研究[J]. 食品科学, 2014, 35 (7): 311-316.
- [3] 周 阳, 罗 岚, 唐泰山, 等. 叠氮溴化丙锭对食品中单增李斯特氏菌检测结果的影响[J]. 江苏农业学报, 2014, 30(3): 640-644.
- [4] 冯 敏, 严建民, 李 澧, 等. 辐照和抗氧化剂处理对宠物干粮食品中丙二醛含量的影响[J]. 江苏农业学报, 2013, 29(2): 410-414.
- [5] 孙春伟. 食品安全风险指数的指标体系探析[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(3): 241-243.
- [6] 陈学林, 黄 阳. 发展茶食品加工, 拓展江苏茶产业发展空间[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(12): 8-10.
- [7] 林 勇, 平 瑛, 李玉峰. 我国消费者食品安全认知调查与行为分析[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(12): 299-302.
- [8] 张艳敏, 李志军. 食品安全快速检测技术研究进展[J]. 粮油加工, 2009(8): 120-122.
- [9] 周焕英, 高志贤, 孙思明, 等. 食品安全现场快速检测技术研究进展及应用[J]. 分析测试学报, 2008, 27 (7): 788-794.
- [10] 王宗花, 高艳丽, 张菲菲, 等. 量子点在分析检测中的应用进展[J]. 分析科学学报, 2012, 28 (1): 119-125.
- [11] 杨健茂, 胡向华, 田启威, 等. 量子点敏化太阳能电池研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25 (23): 163-170.
- [12] 刘 鹏, 蒋玉蓉, 杨盛谊. 基于量子点的白光二极管的研究进展[J]. 半导体光电, 2013, 34 (2): 1-4.
- [13] 胡 怡, 蔡继业. 量子点荧光探针在生物成像中的应用进展[J]. 生理科学进展, 2007, 38 (3): 280-282.
- [14] LESNYAK V, GAPONIK N, EYCHMULLER A. Colloidal semiconductor nanocrystals: the aqueous approach [J]. Chem Soc Rev, 2013, 42 (7): 2905-2929.
- [15] EKIMOV A I, ONUSHCHENKO A A. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals [J]. JETP Letters, 1981, 34 (6): 345-348.
- [16] ROSSETTI R, BRUS L. Electron-hole recombination emission as a probe of surface chemistry in aqueous cadmium sulfide colloids [J]. J Phys Chem, 1982, 86 (23): 4470-4472.
- [17] BRUCHEZ M, MORONNE M, GIN P, et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels[J]. Science, 1998, 281 (5385): 2013-2016.
- [18] STUCZYNSKI S M, BRENNAN J G, STEIGERWALD M L. Formation of metal-chalcogen bonds by the reaction of metal-alkyls with silyl chalcogenides[J]. Inorg Chem, 1989, 28 (25): 4431-4432.
- [19] MURRAY C B, NORRIS D J, BAWENDI M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites[J]. J Am Chem Soc, 1993, 115 (19): 8706-8715.
- [20] PENG Z A, PENG X. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor[J]. J Am Chem Soc, 2000, 123 (1): 183-184.
- [21] YU W W, QU L, GUO W, et al. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals [J]. Chem Mater, 2003, 15 (14): 2854-2860.
- [22] QU L, PENG Z A, PENG X. Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals[J]. Nano Lett, 2001, 1 (6): 333-337.
- [23] LI J J, WANG Y A, GUO W, et al. Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS Core/Shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125 (41): 12567-12575.
- [24] ROGACH A L, KATSIKAS L, KORNOWSKI A, et al. Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals [J]. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1996, 100 (11): 1772-1778.
- [25] GAPONIK N, TALAPIN D V, ROGACH A L, et al. Thiol-capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes[J]. J Phys Chem B, 2002, 106 (29): 7177-7185.
- [26] ZHENG Y, YANG Z, YING J Y. Aqueous synthesis of glutathione-capped ZnSe and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  alloyed quantum dots[J]. Adv Mater, 2007, 19 (11): 1475-1479.
- [27] LI W, LIU J, SUN K, et al. Highly fluorescent water soluble  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$  alloyed quantum dots prepared in aqueous solution: one-step synthesis and the alloy effect of Zn [J]. J Mater Chem, 2010, 20 (11): 2133-2138.
- [28] LUO Z, YUAN X, YU Y, et al. From aggregation-induced emission of Au(I)-thiolate complexes to ultrabright Au(0)@Au(I)-thiolate core-shell nanoclusters[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134 (40): 16662-16670.
- [29] ZHONG Y, PENG F, BAO F, et al. Large-scale aqueous synthesis of fluorescent and biocompatible silicon nanoparticles and their use as highly photostable biological probes[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135 (22): 8350-8356.
- [30] CHAN W C W, NIE S. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection [J]. Science, 1998, 281 (5385): 2016.
- [31] ZHAO Y, MA Y, LI H, et al. Composite QDs@MIP nanospheres for specific recognition and direct fluorescent quantification of pesticides in aqueous media[J]. Anal Chem, 2011, 84 (1): 386-395.
- [32] LI H, QU F. Synthesis of CdTe quantum dots in Sol-gel-derived composite silica spheres coated with calix[4]arene as luminescent probes for pesticides[J]. Chem Mater, 2007, 19 (17): 4148-4154.
- [33] PINWATTANA K, WANG J, LIN C T, et al. CdSe/ZnS quantum dots based electrochemical immunoassay for the detection of phosphorylated bovine serum albumin [J]. Biosens. Bioelectron., 2010, 26 (3): 1109-1113.
- [34] LIU X, WANG F, NIAZOV-ELKAN A, et al. Probing biocatalytic transformations with luminescent DNA/Silver nanoclusters[J]. Nano Lett, 2013, 13 (1): 309-314.
- [35] ZHENG Z, LI X, DAI Z, et al. Detection of mixed organophos-



- phorus pesticides in real samples using quantum dots/bi-enzyme assembly multilayers [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21 (42): 16955-16962.
- [36] GAO X, TANG G, SU X. Optical detection of organophosphorus compounds based on Mn-doped ZnSe d-dot enzymatic catalytic sensor[J]. *Biosens Bioelectron*, 2012, 36 (1): 75-80.
- [37] MENG X, WEI J, REN X, et al. A simple and sensitive fluorescence biosensor for detection of organophosphorus pesticides using  $H_2O_2$ -sensitive quantum dots/bi-enzyme [J]. *Biosens Bioelectron*, 2013, 47 (9): 402-407.
- [38] ZHENG Z, ZHOU Y, LI X, et al. Highly-sensitive organophosphorus pesticide biosensors based on nanostructured films of acetylcholinesterase and CdTe quantum dots[J]. *Biosens Bioelectron*, 2011, 26 (6): 3081-3085.
- [39] LI L, WU G, HONG T, et al. Graphene quantum dots as fluorescence probes for turn-off sensing of melamine in the presence of  $Hg^{2+}$  [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6 (4): 2858-2864.
- [40] WANG G L, JIAO H J, ZHU X Y, et al. Enhanced fluorescence sensing of melamine based on thioglycolic acid-capped CdS quantum dots[J]. *Talanta*, 2012, 93 (6): 398-403.
- [41] CHEN N Y, LI H F, GAO Z F, et al. Utilizing polyethyleneimine-capped silver nanoclusters as a new fluorescence probe for Sudan I - IV sensing in ethanol based on fluorescence resonance energy transfer[J]. *Sens Actuators B*, 2014, 193 (4): 730-736.
- [42] CHEN W, PENG C, JIN Z, et al. Ultrasensitive immunoassay of 7-aminoclonazepam in human urine based on CdTe nanoparticle bioconjugations by fabricated microfluidic chip[J]. *Biosens Bioelectron*, 2009, 24 (7): 2051-2056.
- [43] CHEN J, XU F, JIANG H, 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.
- [44] 张国华, 赖卫华, 熊勇华, 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.
- [45] 魏 宏, 王云云, 宋尔群. 基于 CdTe 量子点测定烟酸诺氟沙星的新方法研究[J]. *化学学报*, 2011, 69 (17): 2039-2046.
- [46] MOHAMED ALI E, ZHENG Y, YU H H, et al. Ultrasensitive  $Pb^{2+}$  detection by glutathione-capped quantum dots [J]. *Anal Chem*, 2007, 79 (24): 9452-9458.
- [47] LI H, ZHANG Y, WANG X, et al. Calixarene capped quantum dots as luminescent probes for  $Hg^{2+}$  ions [J]. *Mater Lett*, 2007, 61 (7): 1474-1477.
- [48] GUO Y, WANG Z, SHAO H, et al. Stable fluorescent gold nanoparticles for detection of  $Cu^{2+}$  with good sensitivity and selectivity [J]. *Analyst*, 2012, 137 (2): 301-304.
- [49] FREEMAN R, FINDER T, WILLNER I. Multiplexed analysis of  $Hg^{2+}$  and  $Ag^+$  Ions by nucleic acid functionalized CdSe/ZnS quantum dots and their use for logic gate operations[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48 (42): 7818-7821.
- [50] GOLDMAN E R, CLAPP A R, ANDERSON G P, et al. Multiplexed toxin analysis using four colors of quantum dot fluororeagents[J]. *Anal Chem*, 2004, 76 (3): 684-688.
- [51] YANG L, LI Y. Simultaneous detection of escherichia coli O157: H7 and salmonella typhimurium using quantum dots as fluorescence labels[J]. *Analyst*, 2006, 131 (3): 394-401.
- [52] SU X L, LI Y. Quantum dot biolabeling coupled with immunomagnetic separation for detection of escherichia coli O157 : H7 [J]. *Anal Chem*, 2004, 76 (16): 4806-4810.
- [53] CHEN L, ZHANG X, ZHOU G, et al. Simultaneous determination of human enterovirus 71 and coxsackievirus B3 by dual-color quantum dots and homogeneous immunoassay [J]. *Anal Chem*, 2012, 84 (7): 3200-3207.

(责任编辑:陈海霞)