

基于氮掺杂荧光碳量子点的食品金属铜污染均相快速检测

林晓雅¹, 邓锐杰¹, 李海涛², 杨昊¹, 刘俊^{3*}

(1. 四川大学轻工科学与工程学院, 四川成都 610065) (2. 天津市理化分析中心有限公司, 天津 300051)

(3. 成都海关技术中心, 四川成都 610041)

摘要: 目前重金属铜的检测方法普遍存在操作繁琐、样品前处理复杂、消耗时间长和检测成本高等问题, 限制了食品重金属铜污染的检测。该研究合成了一种铜离子(Cu^{2+})特异性响应的氮掺杂荧光碳量子点, 实现了铜污染的均相快速检测, 该碳量子点具有优异的水溶解度和生物相容性, 其荧光量子产率为 33.27%。该方法可以在一个离心管内、在室温环境下实现对 Cu^{2+} 的高灵敏检测, 检测动态范围是 5~50 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 5.48 $\mu\text{mol/L}$, 并已成功应用于水样中 Cu^{2+} 的检测。该碳量子点有望成为食品铜污染的现场检测有效工具, 具有农作物、水体及土壤中 Cu^{2+} 检测的潜在应用价值, 有助于食品铜污染的防控, 此外, 该方法具有高时效性、高准确性、高稳定性、低成本、低检测要求的特点, 符合当前食品重金属安全监管的需求。

关键词: 重金属; 铜; 碳量子点; 食品安全; 荧光检测

文章编号: 1673-9078(2022)03-307-313

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.3.0734

N-Doped Carbon Dot-based Homogeneous Fluorescence Assay for the Rapid Detection of Copper Contamination in Food

LIN Xiaoya¹, DENG Ruijie¹, LI Haitao², YANG Hao¹, LIU Jun^{3*}

(1. College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(2. Tianjin Physical & Chemical Analysis Center Co. Ltd., Tianjin 300051, China)

(3. Chengdu Customs Technology Center, Chengdu 610041, China)

Abstract: The current methods for the detection of copper contamination in foods are generally limited by problems such as cumbersome operation, complex sample pretreatment processes, time intensiveness, and high testing cost. Here, Cu^{2+} -specific fluorescent N-doped carbon dots (CDs) were synthesized, and a homogeneous rapid detection of Cu^{2+} contamination was developed. The CDs showed high water solubility, excellent biocompatibility, and a fluorescence quantum yield of 33.27%. This method allowed for a high-sensitive detection of Cu^{2+} in a centrifuge tube at room temperature, with a dynamic detection range of 5~50 $\mu\text{mol/L}$ and detection limit of 5.48 $\mu\text{mol/L}$. Moreover, this method was successfully applied in measuring Cu^{2+} in water samples. Thus, the CDs developed in this study may be an effective tool to detect copper contamination in foods and may be used in the detection of Cu^{2+} in crops, water and soil, contributing to the prevention and control of copper contamination in foods. In addition, the proposed detection method have several advantages such as good timeliness, high accuracy, high stability, low cost, and low detection requirements, which are in line with current requirements for the safety supervision of heavy metals in foods.

Key words: heavy metals; copper; carbon dots; food safety; fluorescence detection

引文格式:

林晓雅, 邓锐杰, 李海涛, 等. 基于氮掺杂荧光碳量子点的食品金属铜污染均相快速检测[J]. 现代食品科技, 2022, 38(3): 307-313

LIN Xiaoya, DENG Ruijie, LI Haitao, et al. N-doped carbon dot-based homogeneous fluorescence assay for the rapid detection of copper contamination in food [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(3): 307-313

收稿日期: 2021-07-14

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (21804095); 中国博士后科学基金面上项目 (2018M631079)

作者简介: 林晓雅 (2000-), 女, 本科, 研究方向: 食品安全检测, E-mail: linxy1128@163.com

通讯作者: 刘俊 (1978-), 男, 研究员, 研究方向: 食品安全, E-mail: junliuxj@126.com

目前,水体与土壤的重金属污染情况十分严峻^[1],由于农药、化肥滥用以及垃圾排放,我国农田重金属污染率超过 50%^[2,3],此外,江河湖库底质的重金属污染程度突破 80%^[4],其中,重金属铜污染显著,排放量约为 3.4×10^6 t/年^[2]。水体与土壤中的铜可通过工厂加工等方式转移富集于食品中,从而造成食品的重金属铜污染。美国环境保护署(EPA)将自来水中的铜离子含量限制设置为 $20 \mu\text{mol/L}$ ^[5],世界卫生组织(WHO)设置饮用水中铜离子含量限制为 $30 \mu\text{mol/L}$ ^[6,7],而我国也有相关铜含量限制,如限制饮用水中铜离子的最高浓度为 $15.6 \mu\text{mol/L}$ ^[8],葡萄酒中铜离子含量为 1.0 mg/L ^[9]。传统的铜离子(Cu^{2+})检测方法包括原子吸收光谱法(AAS)^[10]、原子发射光谱法(AES)^[11]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[12]、分光光度法^[13]和伏安测量法^[14]等,这些检测方法具有灵敏度高和选择性好的优点,但是普遍存在操作复杂、样品前处理繁琐、耗时长和检测成本高等缺点。近年来,聚苯胺光谱法^[15]和荧光探针法^[16]等新型检测方法被应用于铜离子检测中,这些方法耗时短、成本较低,但大多仍存在前处理复杂和检测环境要求高的特点。因此,建立一种检测时间短、条件要求低和成本低的铜离子检测手段是十分重要的。

碳点(Carbon dots, CDs)是指粒径一般小于 10 nm 的新型荧光碳纳米材料^[17],是荧光染料、量子点和细胞内传感的替代品,具有优异的生物相容性^[18]、良好的光稳定性^[19]和生物低毒性^[20]等优点。碳点的应用广泛,包括重金属检测^[21,22]、分子荧光分析^[23,24]、细胞标定^[25]与药物传递^[26]。

本文合成荧光碳量子点并将其应用于食品中铜污染的均相快速检测。主要探究碳量子点对 Cu^{2+} 的响应动力学,优化了碳量子点的浓度,验证碳量子点检测 Cu^{2+} 的选择性及定量的线性关系,从而,建立了一种 Cu^{2+} 的均相快速检测方法。该方法可以在一个离心管内、在室温环境下对 Cu^{2+} 实现高灵敏检测,检测动态范围是 $5 \sim 50 \mu\text{mol/L}$,检出限为 $5.48 \mu\text{mol/L}$ 。该碳量子点有望应用于食品 Cu^{2+} 污染的现场检测,作为食品 Cu^{2+} 污染的防控工具。

1 材料与方 法

1.1 仪器和试剂

Synergy H1 荧光多功能酶标仪,美国伯腾仪器有限公司;JEM-2100 透射电子显微镜,日本电子公司;UV-1800BPC 紫外可见分光光度计,上海美谱达仪器有限公司。

L-色氨酸、海藻酸钠,上海麦克林生化科技有限公司;氯化铜,四川科伦药业股份有限公司;MES buffer,北京百奥莱博科技有限公司;甲苯,泉州爱德利贸易有限公司。实验用水为分子生物级水,美国纽约康宁。

1.2 实验方法

1.2.1 碳点的制备

2.0 g 海藻酸钠粉末与 1.0 g 色氨酸粉末混合均匀后移入至高压釜中,于 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 下持续反应 6 h,得到的棕色混合物,然后加入乙醇进行溶解,并于 10000 r/min 下离心 10 min,收集棕黄色上清液。将收集的液体与甲苯混合[乙醇:甲苯(V/V)=1:3],于 12000 r/min 下离心 30 min,将离心后的沉淀物置于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行干燥,最后得到棕色粉末即为所需要的碳点^[27]。

1.2.2 荧光量子产率测定

碳点的荧光量子产率测定以溶于 0.1 mol/L 硫酸的硫酸奎宁作为参比物质,室温下测定。先测量碳点和硫酸奎宁溶液在碳点最佳激发波长条件下的积分荧光强度和该激发波长下的吸光度,然后按照以下公式计算碳点的荧光量子产率^[28-30]。

$$Y_U = Y_S \times \frac{F_U}{F_S} \times \frac{A_S}{A_U}$$

式中:

Y_U ——待测未知样品的荧光量子产率;

Y_S ——标准物质的荧光量子产率;

F_U ——待测样的积分荧光强度;

F_S ——标准物稀溶液的积分荧光强度;

A_U ——待测样在同一激发波长下的最大吸光度值;

A_S ——标准物稀溶液在同一激发波长下的最大吸光度值。

1.2.3 靶标 Cu^{2+} 的检测

在离心管各加入 0.1 mol/L MES buffer、 $20 \mu\text{g/mL}$ CDs 溶液、再分别加入一系列浓度的 Cu^{2+} 溶液 (50 、 30 、 20 、 10 、 $5 \mu\text{mol/L}$),震荡反应后,加入 384 微孔板中,然后立即放入多功能微孔板检测仪中测定荧光强度,设置激发波长为 360 nm ,发射波长为 $420 \sim 600 \text{ nm}$ 。

1.2.4 实时荧光测定

探究了时间参数对检测效果与荧光强度变化的影响。将所有的试剂加入 384 微孔板中,然后立即放入多功能微孔板检测仪中实时测定荧光强度,检测时间为 $0 \sim 60 \text{ min}$ 。

1.2.5 选择性测试

为了验证实验所制备 CDs 的特异性,选择了 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Mg^{2+} 作为干扰物与 Cu^{2+} 进行

比较。首先在离心管中加入 500 μmol/L 的金属离子、0.1 mol/L MES buffer、20 μg/mL CDs 溶液，震荡反应，再将混合液体加入到 384 微孔板中立即用多功能微孔板检测仪测定荧光强度。

1.2.6 样品测定

(1) 样品处理：用自来水配制一系列浓度梯度的 Cu²⁺溶液 (10、30、50 μmol/L)。

(2) 实际样品荧光测定：3 μL 样品溶液、15 μL MES buffer (0.1 mol/L)、3 μL CDs 溶液 (20 μg/mL) 加入离心管中反应，将混合溶液注入到 384 孔板中，用多功能微孔板检测仪对其进行荧光检测，记录在 420 nm 处的荧光值，根据实验所得标准曲线方程式计算出 Cu²⁺的浓度。

1.2.7 数据分析

本方法所有试验均重复测定 3 次，采用 OriginPro 8.5 软件进行数据处理。

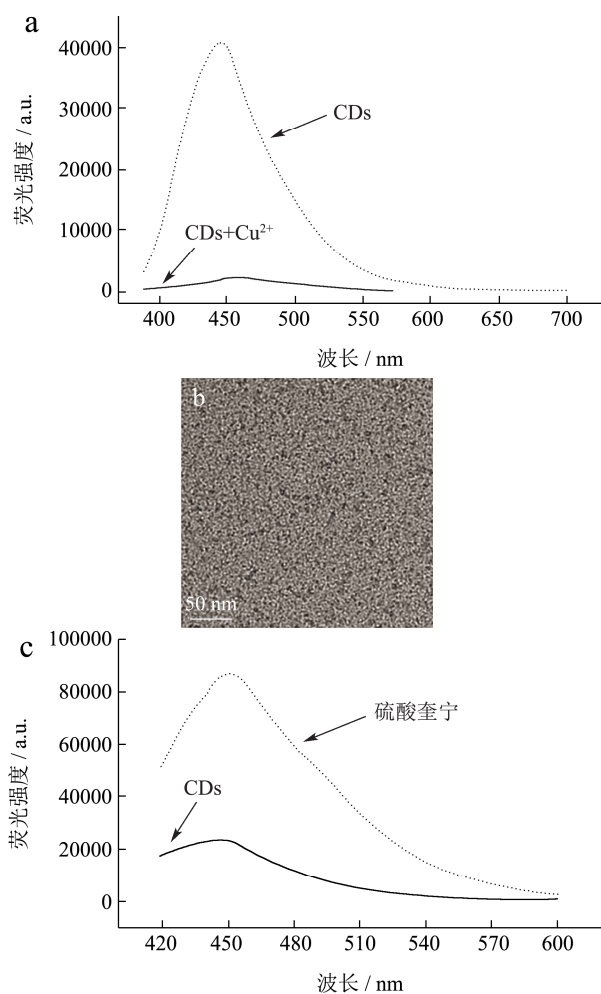


图 1 (a) 在 CDs、CDs/Cu²⁺存在下体系的荧光发射光谱; (b) CDs 的 TEM 图像; (c) 标准物质与 CDs 的荧光积分面积

Fig.1 (a) Fluorescence emission spectra of the system in the presence of CDs, CDs/Cu²⁺; (b) TEM image of the CDs; (c) Fluorescence integral area of reference material and CDs

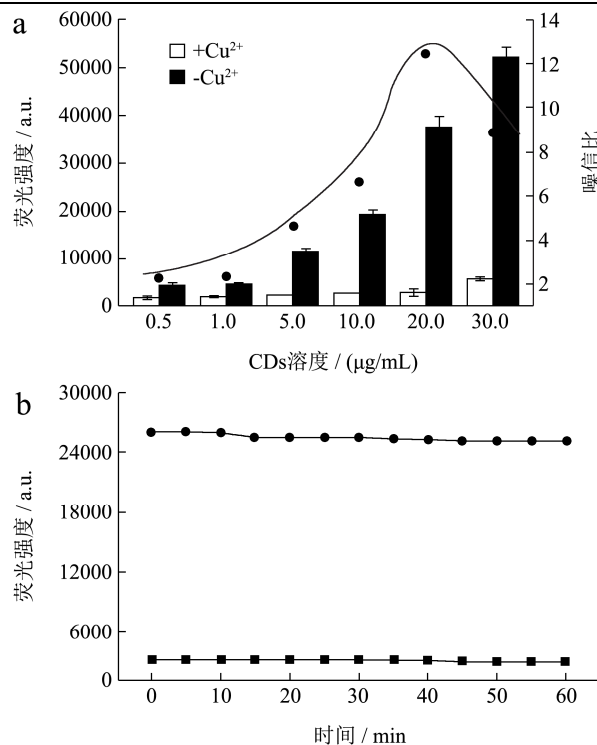


图 2 (a) 不同碳点浓度下体系的荧光强度; (b) 不同反应时间下体系的荧光强度

Fig.2 (a) Fluorescence intensity of the system at different CDs concentrations; (b) Fluorescence intensity of the system under different reaction time

2 结果与讨论

2.1 碳点的表征及 Cu²⁺的检测原理

由于内滤光效应 (IFE)^[31]和静态淬灭效应 (SQE) 的协同作用, Cu²⁺可以对 CDs 荧光团的激发光进行重新吸收, 同时, CDs 上的氨基可以捕获 Cu²⁺, 并形成特定的复合物, 然后通过非辐射电子转移过程导致 CDs 的强荧光淬灭, 从而显著抑制 CDs 的荧光信号。如图 1a, 20 μg/mL 的 CDs 溶液于激发条件下具有高荧光信号, 在加入 1 mmol/L 的 Cu²⁺溶液后, 在同一激发条件下荧光信号被猝灭。因此, 可通过测定反应溶液荧光强度的差异可用来定量 Cu²⁺。

利用扫描透射电镜 (TEM) 对合成的 CDs 的形态进行了表征。如图 1b, 合成的碳量子点几乎是均匀分布的, 尺寸大约为 9~18 nm。

荧光量子产率表示物质发射荧光的总能量与吸收能量之比^[32], 采用相对法进行计算, 选择硫酸奎宁作为标准物质, 通过对标准物和碳点样品进行吸光度和荧光的测量与换算, 进而得到样品的相对荧光量子产率^[33,34]。硫酸奎宁在 0.1 mol/L H₂SO₄ 中的荧光量子产率为 54%^[35], 测得同浓度 CDs 溶液与硫酸奎宁溶液的

吸光度分别为 0.09、0.23。荧光强度(图 1c), 可得积分荧光分别为 1612308、6939197, 代入 1.2.2 中的公式计算可得碳点的荧光量子产率为 33.27%。

2.2 检测条件优化

该检测方法只涉及一个响应纳米材料, 因此仅需要优化 CDs 的浓度。选择了浓度为 0.5、1、5、10、20 和 30 $\mu\text{g/mL}$ 的 CDs 进行荧光分析, 实验结果如图 2a 显示, 随着碳点浓度的增长, 荧光强度越强, 而当 CDs 浓度为 20 $\mu\text{g/mL}$ 时, 背景与信号的比值(噪信比)最大, 故而后续实验 CDs 的浓度一律选用 20 $\mu\text{g/mL}$ 。

研究了铜离子淬灭 CDs 荧光的实时响应(图 2b)。Cu²⁺ 的加入会导致 CDs 的荧光值迅速降低, 因此, CDs 可以实现对 Cu²⁺ 的快速响应。基于 CDs 的荧光传感方法与荧光探针法^[36-38] 同样具有优异的时效性, 可以实现快速的 Cu²⁺ 检测。

表 1 不同 Cu²⁺ 检测方法的比较

Table 1 Comparison of different detection methods for Cu²⁺

Cu ²⁺ 检测方法	检测限/($\mu\text{mol/L}$)	检测动态范围/($\mu\text{mol/L}$)
CDs 荧光传感法(本实验方法)	5.48	5~50
DNA 修饰金纳米粒子比色法 ^[39]	20	20~100
多巴胺二硫代氨基甲酸盐功能化金纳米粒子比色法 ^[40]	14.9	1~10
离子印迹聚合物修饰电化学检测传感器法 ^[41]	5.99	10~1000
化学传感器法 ^[42]	0.19	0~1.2
短寿命氮掺杂碳量子点法 ^[43]	0.32	0.4~300
基于水杨醛席夫碱衍生物的荧光传感器法 ^[44]	0.23	0~20
基于金属卤化物与 8-羟基喹啉的传感法 ^[45]	0.2	2~16

为确保所制备的碳量子点可以用于 Cu²⁺ 定量检测, 研究了碳点对不同浓度的 Cu²⁺ 的响应情况, 荧光信号变化如图 3 所示, 荧光值随着 Cu²⁺ 浓度的增加而逐渐降低, 且 Cu²⁺ 在 0.70~1.70 lg $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系(图 3), 计算出检测限为 5.48 $\mu\text{mol/L}$ ($Y=-26744X+58501$; $R^2=0.9956$)。美国环境保护署(EPA)将自来水中的 Cu²⁺ 的水平限制在 20 $\mu\text{mol/L}$ ^[5], 世界卫生组织(WHO)将饮用水中 Cu²⁺ 水平管制为 30 $\mu\text{mol/L}$ ^[6,7], 国标限定饮用水中铜离子的最高浓度为 15.6 $\mu\text{mol/L}$ ^[8]。本方法的检出限(LOD)符合美国环境保护署、世界卫生组织对用于自来水及中国对用于饮用水中的 Cu²⁺ 的限量要求, 同时, 与比色法相比(表 1), 具有更低检测限。这些结果表明, 该 CDs 有望作为一种 Cu²⁺ 的快速现场检测的有效工具。

2.4 选择性

2.3 Cu²⁺ 的定量检测

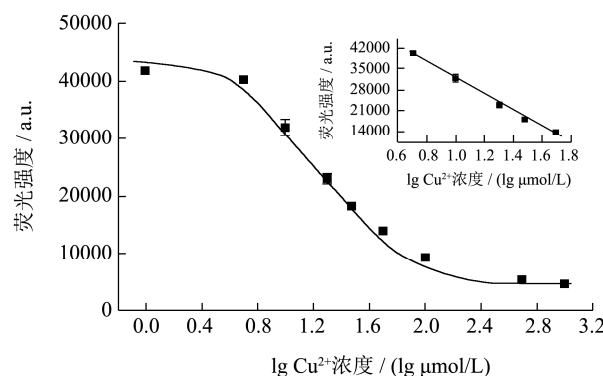


图 3 不同浓度 Cu²⁺ 条件下体系的荧光强度

Fig.3 Fluorescence intensity of the system in the response to Cu²⁺

注: 浓度分别为 50、30、20、10、5 $\mu\text{mol/L}$ 。

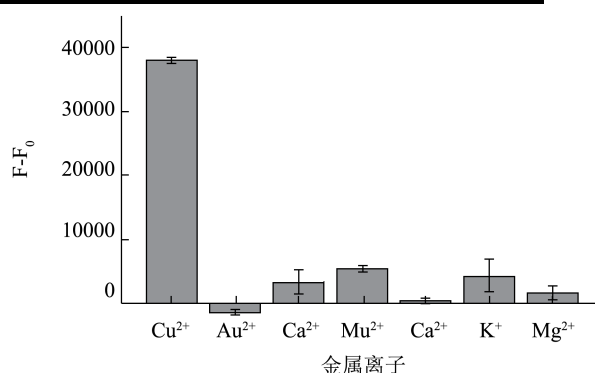


图 4 不同金属离子下体系的荧光强度

Fig.4 Fluorescence intensity of the system under different metal ions

注: F₀ 和 F 分别是加入金属离子和无金属离子下体系的荧光强度。

为了研究该检测方法的选择特异性, 选择了六种其他金属离子进行验证, 结果如图 4 所示, 在相同条件下, Cu²⁺ 引起的荧光信号明显高于 Ag⁺、Ca²⁺、Mn²⁺、Na⁺、K⁺ 和 Mg²⁺ 引起的信号变化。可见, CDs 对 Cu²⁺

具有较强的固有特异性,故只有 Cu^{2+} 才能诱导出显著的荧光信号,而 Ag^+ 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 只引起微弱的荧光信号变化。因此,该方法对 Cu^{2+} 的检测具有良好的选择特异性,表明其在复杂样品分析中的应用具有潜在的可能性。

2.5 水样分析

表 2 自来水中 Cu^{2+} 加标回收检测结果

Table 2 detection of Cu^{2+} in tap water

Cu^{2+} 添加量/ $\mu\text{mol/L}$	测定值	回收率/%
50	51.20±1.48	102.40
30	32.29±2.76	107.62
10	12.62±0.59	105.27

为了进一步验证所制备的 CDs 在检测实际样品中的可行性,对自来水进行了 Cu^{2+} 的加标回收实验,使用本实验方法测定三种不同浓 Cu^{2+} (50、30、10 $\mu\text{mol/L}$) 的回收率(表 2),回收率在 102.40%~107.62% 之间,验证了该方法可应用在水质中 Cu^{2+} 的定量检测。

3 结论

利用海藻酸钠作为碳源、色氨酸为氮源,制备了高荧光效应的氮掺杂碳量子点,该碳量子点具有优异的水溶解度和生物相容性,测得其荧光量子产率为 33.27%,同时,与其他修饰荧光探针的 Cu^{2+} 检测方法相比,该方法具有超短的检测时间、较低的灵敏性 (5.48 $\mu\text{mol/L}$) 和较高的选择特异性等优势,同时也降低了检测成本和方法的复杂性。该方法将 Cu^{2+} 、MES buffer、CDs 溶液在室温下简单混合即可实现 Cu^{2+} 的即时检测。此外,该方法能够准确检测出实际食品样品中 Cu^{2+} 的含量,并已成功应用于水样中 Cu^{2+} 的检测,因此,为检测水体、农田等环境以及农作物、葡萄酒等食品中的 Cu^{2+} 增加可能性,有望为食品安全领域重金属的检测控制提供新的工具,在食品安全领域具有潜在的应用价值,同时,具有高时效性、高准确性、高稳定性、低成本、低检测要求的特点,符合当前食品重金属安全监管的需求。

参考文献

- [1] CHEN Xiyao, LI Fei, ZHANG Jingdong, et al. Status, fuzzy integrated risk assessment, and hierarchical risk management of soil heavy metals across China: a systematic review [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 785: 147180
- [2] 王丽. 农田土壤重金属污染现状及防治对策[J]. *新农业*, 2019, 3:21
WANG Li. Current status of heavy metal pollution in farmland soils and countermeasures [J]. *New Agriculture*, 2019, 3: 21
- [3] 邓莎,董怡,任尧,等. 基于功能核酸的食品重金属污染快速检测进展[J]. *现代食品科技*, 2021, 37(7): 335-343
DENG Sha, DONG Yi, REN Yao, et al. Rapid detection of heavy metal contamination in food based on functional nucleic acid: a review [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2021, 37(7): 335-343
- [4] 牛海根. 水体重金属污染现状及其治理技术[J]. *资源节约与环保*, 2016, 12: 185
NIU Haigen. Current status of water heavy metal pollution and its treatment technology [J]. *Resource Conservation and Environmental Protection*, 2016, 12: 185
- [5] Ambient Water Quality Criteria for Copper [S]. United States Environmental Protection Agency
- [6] Narendra-Reddy Chereddy, Janakipriya Subramaniyan, Korrapati Purna-Sai, et al. Solvent-assisted selective detection of sub-micromolar levels of Cu^{2+} ions in aqueous samples and live-cells [J]. *Analyst*, 2013, 138(4): 1130-1136
- [7] V Vinod Kumar, Thenmozhi M-K, Ganesan Asaithampi, et al. Hyperbranched polyethylenimine-based sensor of multiple metal ions (Cu^{2+} , Co^{2+} and Fe^{2+}): colorimetric sensing via coordination or AgNP formation [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(107): 88125-88132
- [8] GB 5749-2006. 生活饮用水卫生标准[S]
GB 5749-2006. Standards for Drinking Water Quality [S]
- [9] GB 15037-2006. 葡萄酒 理化要求[S]
GB 15037-2006. Wine-Physical and Chemical Requirements [S]
- [10] Mehrorang Ghaedi, Ahmadi Farshid, Shokrollahi Ardeshtir. Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142(1): 272-278
- [11] Manjeet Kumar, Rathore D-P-S, Singh Ajai-K. Amberlite XAD-2 functionalized with o-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper (II), cobalt (II), cadmium (II), nickel (II), zinc (II) and lead (II) [J]. *Talanta*, 2000, 51(6): 1187-1196
- [12] David-B Senn, Griscom Sarah-B, Lewis Christopher-G, et al. Equilibrium-based sampler for determining Cu^{2+} concentrations in aquatic ecosystems [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(12): 3381-3386
- [13] F-C Wu, Mills R-B, Evans R-D, et al. Kinetics of metal-fulvic acid complexation using a stopped-flow technique and three-dimensional excitation emission fluorescence

- spectrophotometer [J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(1): 110-113
- [14] Lin M, Cho M-S, Choe W-S, et al. Electrochemical analysis of copper ion using a Gly-Gly-His tripeptide modified poly(3-thiopheneacetic acid) biosensor [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, 25(1): 28-33
- [15] A De Barros, Constantino C-J-L, Bortoleto J-R-R, et al. Incorporation of gold nanoparticles into langmuir-blodgett films of polyaniline and montmorillonite for enhanced detection of metallic ions [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 236: 408-417
- [16] JIANG Zhitao, DENG Renren, TANG Lei, et al. A new fluorescent chemosensor detecting Zn^{2+} and Cu^{2+} in methanol/HEPES buffer solution [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 135(1): 128-132
- [17] 毛惠会,薛茗月,韩国成. 荧光碳点的合成、性能及其应用[J]. *功能材料*, 2021, 52(1): 1053-1063
MAO Huihui, XUE Mingyue, HAN Guocheng. Synthesis, properties and applications of fluorescent carbon dots [J]. *Functional Material*, 2021, 52(1): 1053-1063
- [18] WANG Jie, PENG Fei, LU Yimei, et al. Large-scale green synthesis of fluorescent carbon nanodots and their use in optics applications [J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(1): 103-111
- [19] TAO Songyuan, ZHU Shoujun, FENG Tanglue, et al. The polymeric characteristics and photoluminescence mechanism in polymer carbon dots: a review [J]. *Materials Today Chemistry*, 2017, 6: 13-25
- [20] Mirza-Muhammad-Fahad Baig, Chen Yu-Chie. Bright carbon dots as fluorescence sensing agents for bacteria and curcumin [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 501: 341-349
- [21] JIAO Yuan, GAO Yifang, MENG Yating, et al. One-step synthesis of label-free ratiometric fluorescence carbon dots for the detection of silver ions and glutathione and cellular imaging applications [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(18): 16822-16829
- [22] LI Xiaoming, ZHANG Shengli, Kulinich Sergei A, et al. Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be^{2+} detection [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 49-76
- [23] WANG Fengliang, CHEN Ping, FENG Yiping, et al. Facile synthesis of N-doped carbon dots/g- C_3N_4 photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of indomethacin [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 207: 103-113
- [24] 武玲,韦庆益,蒲洪彬. 黄绿色碳量子点的热合成荧光探针及其在白皮杉醇促氧化作用中的研究[J]. *现代食品科技*, 2019, 35(10): 174-181
WU Ling, WEI Qingyi, PU Hongbin. A thermal synthesis of yellow-green carbon dots as a fluorescent probe for the study of the pro-oxidation of piceatannol [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2019, 35(10): 174-181
- [25] XUE Mingyue, ZOU Mengbing, ZHAO Jingjin, et al. Green preparation of fluorescent carbon dots from lychee seeds and their application for the selective detection of methylene blue and imaging in living cells [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3(33): 6783-6789
- [26] GAO Na, YANG Wen, NIE Hailiang, et al. Turn-on theranostic fluorescent nanoprobe by electrostatic self-assembly of carbon dots with doxorubicin for targeted cancer cell imaging, *in vivo* hyaluronidase analysis, and targeted drug delivery [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 96: 300-307
- [27] ZHU Xiaohua, ZHAO Tingbi, NIE Zhou, et al. Non-redox modulated fluorescence strategy for sensitive and selective ascorbic acid detection with highly photo luminescent nitrogen-doped carbon nanoparticles via solid-state synthesis [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(16): 8524-8530
- [28] ZHU Shoujun, MENG Qingnan, WANG Lei, et al. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(14): 3953-3957
- [29] ZHAI Xinyun, ZHANG Peng, LIU Changjun, et al. Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(64): 7955-7957
- [30] Keenan-J Mintz, ZHOU Yiqun, Leblanc Roger-M. Recent development of carbon quantum dots regarding their optical properties, photoluminescence mechanism, and core structure [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(11): 4634-4652
- [31] ZHANG Jinyi, ZHOU Ronghui, TANG Dandan, et al. Optically-active nanocrystals for inner filter effect-based fluorescence sensing: achieving better spectral overlap [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 110: 183-190
- [32] Stevens B, Algar B E. Quantum yield of triplet state formation from naphthalene photoperoxidation [J]. *Chemical Physics Letters*, 1967, 1(2): 58-60
- [33] Dragan A I, Geddes C D. Metal-enhanced fluorescence: the role of quantum yield, $Q(0)$, in enhanced fluorescence [J].

- Applied Physics Letters, 2012, 100(9)
- [34] Gartia M R, Eichorst J P, Clegg R M, et al. Lifetime imaging of radiative and non-radiative fluorescence decays on nanoplasmonic surface [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(2)
- [35] Melhuish W H. Quantum efficiencies of fluorescence of organic substances: effect of solvent and concentration of the fluorescent solute [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1961, 65(2): 229-235
- [36] ZHANG Beibei, QIN Fengyun, NIU Huawei, et al. A highly sensitive and fast responsive naphthalimide-based fluorescent probe for Cu^{2+} and its application [J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(23): 14683-14688
- [37] ZHANG Yunfei, LIU Zonglun, ZHANG Yi, et al. A reversible and selective luminescent probe for Cu^{2+} detection based on a ruthenium (II) complex in aqueous solution [J]. Sensors and Actuators B-chemical, 2015, 211: 449-455
- [38] WANG Jing, LIANG Jing, LIU Xu, et al. Thiazoline-pyrene selective and sensitive fluorescence "turn-on" sensor for detection of Cu^{2+} [J]. Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 215: 260-265
- [39] XU Xiaoyang, Daniel Weston L, WEI Wei, et al. Colorimetric Cu^{2+} detection using DNA-modified gold-nanoparticle aggregates as probes and click chemistry [J]. Small, 2010, 5(6): 623-626
- [40] Mehta V N, Kumar M A, Kailasa S K. Colorimetric detection of copper in water samples using dopamine dithiocarbamate-functionalized Au nanoparticles [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013, 52(12): 4414-4420
- [41] AN Zhuolin, LIU Weifeng, LIANG Qi, et al. Ion-imprinted polymers modified sensor for electrochemical detection of Cu^{2+} [J]. Nano, 2018, 13(12): 26-34
- [42] Min C H, Na S, Shin J E, et al. A new schiff-based chemosensor for chromogenic sensing of Cu^{2+} , Co^{2+} and S^{2-} in aqueous solution: experimental and theoretical studies [J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(10): 3991-3999
- [43] Ganguly Sayan, Das Poushali, Bose Madhuparna, et al. Strongly blue-luminescent N-doped carbogenic dots as a tracer metal sensing probe in aqueous medium and its potential activity towards in situ Ag-nanoparticle synthesis [J]. Sensors and Actuators B-chemical, 2017, 252: 735-746
- [44] YANG Xiaoli, ZHANG Wenyan, YI Zihan, et al. Highly sensitive and selective fluorescent sensor for copper (II) based on salicylaldehyde Schiff-base derivatives with aggregation induced emission and mechanoluminescence [J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(19): 11079-11088
- [45] HUANG Shan, PANG Guangming, LI Xiangkui, et al. Nanowires of metal (Cd, Cu) halide complexes with 8-hydroxyquinoline for photoelectrochemical and electrochemiluminescence sensing [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2017, 19(12): 392

(上接第 167 页)

- [27] 吴星茹,王磊,雷敏,等.市售老抽酱油滋味品质的评价[J].食品研究与开发,2020,41(1):66-71
WU Xingru, WANG Lei, LEI Min, et al. Evaluation of taste and quality of dark soy sauce sold in market [J]. Food Research and Development, 2020, 41(1): 66-71
- [28] 冯云子,崔春,高献礼,等.中式酱油与日式酱油非挥发性成分的比较[J].食品与发酵工业,2010,37(7):62-66
FENG Yunzi, CUI Chun, GAO Xianli, et al. Comparison of non-volatile components between Chinese and Japanese soy sauce [J]. Food and Fermentation Industries, 2010, 37(7): 62-66
- [29] 李莹,刘敏,崔春,等.酱油抗氧化能力评价及聚类分析[J].食品与发酵工业,2008,34(1):14-19
LI Ying, LIU Min, CUI Chun, et al. Antioxidant activity assessment and cluster analysis of retail soy sauce products [J]. Food and Fermentation Industries, 2008, 34(1): 14-19
- [30] 袁利鹏,杨君,赖来展,等.黑大豆营养功能及开发豆皮色素的探讨[J].农产品加工(学刊),2009,1:49-52
YUAN Lipeng, YANG Jun, LAI Laizhan, et al. Nutritional functions of black soybean and suggestions on exploiting soybean pigment [J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2009, 1: 49-52
- [31] 曹柏营,张雅婷,孙睿彤,等.黑豆花青素提取及抗氧化活性研究[J].食品研究与开发,2019,40(6):94-99
CAO Baiying, ZHANG Yating, SUN Ruitong, et al. Research on the extraction process and antioxidant activity of anthocyanin from black soybean [J]. Food Research and Development, 2019, 40(6): 94-99
- [32] Li Y, Zhao H F, Zhao M M, et al. Relationships between antioxidant activity and quality indices of soy sauce: an application of multivariate analysis [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2010, 45(1): 133-139