

基于碲化镉量子点的比率荧光传感体系 对茶油中 Hg^{2+} 的可视化半定量检测

王玫^{1,2}, 温志刚², 曾秀英², 杨帆³, 潘磊³, 杨亮³, 张淑东³, 蒋长龙³, 王振洋³

(1. 南昌大学食品学院, 江西南昌 330031) (2. 赣州市产品质量监督检验所, 江西赣州 341000)

(3. 中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所, 安徽合肥 230031)

摘要: 一种简单的比率荧光体系被设计用于茶油中 Hg^{2+} 含量的快速、灵敏、可视化检测。该体系由具有红色荧光的碲化镉量子点 (Cd/Te QDs) 与自身呈蓝色荧光的茶油组成, 可以对茶油中的 Hg^{2+} 进行检测分析, 其检出限低至 6.04 nM。调节合适的荧光强度比使传感体系的荧光发射呈粉红色, 加入 Hg^{2+} 后由于电荷转移作用使体系中 CdTe QDs 的红色荧光被淬灭, 随着 Hg^{2+} 浓度的增加, 体系发生从粉色到蓝色的显著颜色演变。为了评价比率荧光体系检测 Hg^{2+} 的选择性, 在相同条件下对比率荧光体系加入不同金属离子, 体系的荧光强度和颜色没有变化。进一步添加 200 nM 的 Hg^{2+} 后, 体系的荧光强度比 (I_{677}/I_{431}) 大大降低, 颜色发生明显变化, 说明此体系具有较强的抗干扰能力, 满足实际样品的检测需求。这种简便的检测手段快速、灵敏, 成本低, 为茶油中重金属离子的快速可视化检测提供了新的策略。

关键词: 比率荧光体系; 茶油; CdTe QDs; 快速检测; 重金属离子

文章编号: 1673-9078(2020)11-273-280

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.11.0267

Visual Semi-quantitative Detection of Hg^{2+} in Camellia Oil Using a Cadmium Telluride Quantum Dot-based Ratiometric Fluorescence Sensing System

WANG Mei^{1,2}, WEN Zhi-gang², ZENG Xiu-ying², YANG Fan³, PAN Lei³, YANG Liang³, ZHANG Shu-dong³,
JANG Chang-long³, WANG Zhen-yang³

(1. Nanchang University College of Food Science and Technology, Nanchang 330031, China)

(2. Ganzhou Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Ganzhou 341000, China)

(3. Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: A simple ratiometric fluorescence system was designed for rapid, sensitive and visual detection of the Hg^{2+} content in camellia oil. The system was composed of cadmium telluride quantum dots (Cd/Te QDs) with red fluorescence and camellia oil naturally with blue fluorescence, and can detect and analyze the Hg^{2+} content in camellia oil (as low as 6.04 nM). Appropriate adjustment of fluorescence intensity ratio made the fluorescence of the sensor system turn pink. The red fluorescence of CdTe QDs in the system was quenched due to the charge transfer upon the addition of Hg^{2+} . With the increase of the Hg^{2+} concentration, the color of the system exhibited significant color change (from pink color to blue color). In order to evaluate the selectivity of the ratio fluorescence system towards Hg^{2+} , different metal ions were added to the ratiometric fluorescence system under the same conditions did not change the fluorescence intensity and color of the system. Further addition of

引文格式:

王玫, 温志刚, 曾秀英, 等. 基于碲化镉量子点的比率荧光传感体系对茶油中 Hg^{2+} 的可视化半定量检测[J]. 现代食品科技, 2020, 36(11): 273-280

WANG Mei, WEN Zhi-gang, ZENG Xiu-ying, et al. Visual semi-quantitative detection of Hg^{2+} in camellia oil using a cadmium telluride quantum dot-based ratiometric fluorescence sensing system [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(11): 273-280

收稿日期: 2020-03-21

基金项目: 江西省局科技计划项目 (GZJKY201704); 安徽省重点研发计划项目 (202004d07020013)

作者简介: 王玫 (1984-), 女, 研究生, 工程师, 研究方向: 食品科学与工程; 通讯作者: 杨亮 (1986-), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向: 无机化学

200 nM of Hg^{2+} decreased greatly the fluorescence intensity ratio (I677/I431) of the system and changed significantly the fluorescence color. These results indicated that thus this system exhibited strong anti-interference ability and could meet the detection requirements of actual samples. The simple method is fast, sensitive and inexpensive, and provides a new strategy for rapid detection of heavy metal ions in camellia oil.

Key words: ratio fluorescence system; camellia oil; CdTe QDs; rapid detection; heavy metal ions

茶油,是食用油中的一种,也是油茶籽油的俗称。茶油有着“东方橄榄油”之称,其中含有较为丰富的不饱和脂肪酸和维生素、山茶甙以及角鲨烯等生物活性成分,是一种既具有食用价值和药用价值的高档植物油。茶油有着相当广阔的开发应用前景^[1],大力发展油茶产业,提供品质优良的茶油供应市场,有助于改善国民食用油消费结构,提高国民身体素质^[2-4]。

近年来,“三聚氰胺毒奶粉”、“镉大米”、“注水肉”等事件的出现,使食品安全问题慢慢地进入人们的视野^[5],在各类食品安全问题中,重金属污染对我国的生态环境及社会农业的可持续发展有着很大的威胁^[6]。当重金属离子进入人体后,可以与蛋白质或酶发生强烈的反应,使蛋白质失活,也可能在人体的各个器官累积,造成慢性中毒,严重者可能会造成死亡^[7]。重金属污染是食品安全中的“隐形杀手”,对于茶油来说,重金属含量是食用植物油的一项重要考量指标^[8]。汞是环境中具有很强生理毒性的重金属元素之一,即使在极低浓度下,也会通过消化道、呼吸道和皮肤进入人体内,对神经系统和内分泌系统造成实质性的损害^[9-11]。因此,建立一种快速、灵敏、高选择性的检测食品中 Hg^{2+} 的分析方法具有重要意义。茶油中超过正常水平的重金属元素可催化加速脂肪酸的氧化^[12],影响油脂的品质和口感。因此,加快对重金属离子检测方法的研究,建立准确、灵敏和实地快速的检测方法,具有极其重要的应用价值。

目前常用到的检测重金属离子的检测方法有:1、原子吸收光谱法(AAS);2、原子荧光光谱法(AFS);3、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS);4、伏安法(SV)^[13-19]。这些检测技术灵敏度高,检测限低,但仪器价格昂贵,并需要专业化操作,测试周期长。因此,目前已发展出多种快速检测重金属离子的技术:例如,表面增强拉曼(SERS)、电化学、荧光和动态光散射(DLS)等^[20-23]。其中,荧光传感器由于对金属离子的分析具有灵敏、便捷和可视化的优势,正逐步广泛应用于重金属离子的检测中。例如,Liu等报道了一种双色碳点比率荧光试纸,该试纸通过剂量敏感的颜色演变对铜离子进行半定量测定,具有低剂量辨别能力^[24];Kumari等人建立了一种新的基于香豆素的开启式荧光传感器和涂层条,用于即时裸眼检测

Cd^{2+} ^[25]。

量子点(QDs)的高量子产率、大消光系数、宽吸收、尺寸合成可调发射和大斯托克斯位移使得量子点在化学传感领域的应用备受关注,尤其是对金属离子的检测已成为分析领域的热点^[26-28]。Zhou等人修饰合成的红色量子点和青色碳点用于制备荧光比色试纸,用“从红色到青色”的响应来检测砷离子的存在和数量^[29]。Yan等通过碳纳米点(C-DOTs)和金纳米团簇(Au NCs)的内在相互作用来检测汞离子(Hg^{2+})的灵敏选择性荧光传感器,传感器应用于自来水、湖水、矿泉水等真实水样中汞(Hg^{2+})的检测,效果良好,同时也进一步证明了将纳米混合探针固定在醋酸纤维素圆滤纸上可以制造视觉化学传感器^[30]。因此,运用量子点进行荧光分析检测具有灵敏、可靠、简便、低成本的优点。但是,现有的比率荧光传感方法都是基于制备多种发光材料组合制备而成,这里,我们发现茶油本身具有很强的蓝色背景荧光,所以就无需制备较为复杂的多种发光材料,而仅通过制备Cd/Te QDs单色荧光纳米探针,结合茶油的背景荧光,即可组成比率荧光体系,可进步对茶油中 Hg^{2+} 进行可视化半定量检测。

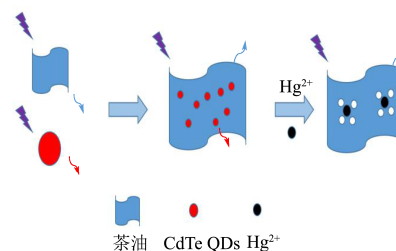


图1 比色荧光体系检测 Hg^{2+} 原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of principle of detection of Hg^{2+} by colorimetric fluorescence system

在此,本文研究了一种在茶油中可以有效检测 Hg^{2+} 的方法,由于茶油本身具有蓝色荧光,加入红色荧光的量子点后,形成一个粉红色的比率荧光体系。其原理如图1所示,比率荧光体系在紫外灯激发下呈现粉红色发光,当向体系中加入一定量 Hg^{2+} 时,随着 Hg^{2+} 的量加大,红色荧光强度慢慢被猝灭,而蓝色荧光未发生变化。本研究有以下优点:首先,减少工序,不需要样品中的把重金属离子 Hg^{2+} 吸附出来或对样品进行过多的前处理^[31]。其次,检出限较低,使

用荧光光谱仪进行检测,比率荧光体系对 Hg^{2+} 的检测限为 6.04 nM, 低于食品安全中汞 (0.02 mg/kg $\approx$ 92.00 nM) 的允许限量^[32]。第三,耗时短,此方法可实现茶油中 Hg^{2+} 的现场实时检测,整个检测过程可在几分钟内完成^[33]。这种检测茶油中汞离子的方法更加方便,简单,省时,且具有成本效益。

1 材料与方法

1.1 原料

碲粉 (Te), 硒粉 (Se), 磷酸三辛酯 (TOP), 十八烯 (ODE), 氧化镉 (CdO), 油酸 (OA), 三正辛基氧化磷 (TOPO), 十八胺 (ODA), 环己烷, 巯基丙酸 (MPA), 三氯甲烷, 无水乙醇, 丙酮。除非另有说明, 否则所有化学品均未经进一步纯化直接。使用 Millipore 水净化系统生产超纯水 (18.2 M Ω cm)。

1.2 主要仪器设备

PerkinElmer LS-55 荧光光谱仪 (Liantriant, U.K.); Thermo-Fisher Nicolet iS10 FT-IR 光谱仪; 佳能 EOS600D 数码相机; AGL-9406 便携式紫外灯; IKA 搅拌器; 真空烘箱; 离心机。

1.3 试验方法

1.3.1 CdTe 量子点的制备

基于所报道的油溶性 CdTe 量子点的制备方法, 并进行了优化^[34,35]。称取 0.10 mmol Te 粉和 1 mL ODE, 置于三口瓶中, 在氩气氛围中保持 30 min。随后加入在真空箱中抽取的 1 mL TOP, 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保温 3~5 h 直至黑色粉末完全溶解, 制备成 Te 前体。另称取 0.0128 g (0.10 mmol) CdO 加入 1 mL 油酸和 3 mL 的十八烯, 充入氩气除氧 30 min 后加热至约 250 $^{\circ}\text{C}$, 直至混合液呈现出无色澄清的状态, 表明 CdO 已经完全溶解在油酸中。然后加入 21 μL 的 MPA 然后将混合液冷却至室温, 制成 Cd 前体。随后, 称取 0.15 g ODA 和 0.15 g TOPO, 迅速加入到 Cd 前体中。再充入氩气除氧 30 min, 逐步加热混合溶液, 待固体溶解后继续升温至预定温度, 将已经澄清的 Te 前体快速注入反应器中, 继续搅拌直至将反应体系冷却至室温。使用丙酮洗涤后, 用 8000 r/min 速度离心分离 30 min, 析出固体沉淀物。重复两次一定次数后, 用环己烷溶解沉淀物, 得到量子点的环己烷溶液, 将其密封后避光保存在冰箱中。

1.3.2 比率荧光体系组分的表征

在荧光光谱仪上记录荧光光谱; 在红外光谱仪

上记录 CdTe QDs 的红外光谱; 使用数码相机在紫外灯 (365 nm) 下拍摄荧光照片。

1.3.3 茶油样品的预处理

由于所使用的样本茶油本身可能会含有部分 Hg^{2+} 影响实验, 所以需要先进进行样本茶油中 Hg^{2+} 的检测, 通过 ICP-MS 并未检测出样本茶油中的 Hg^{2+} , 因此随后在添加 Hg^{2+} 时, 可以忽略样本茶油中 Hg^{2+} 的干扰。将样本茶油加入到环己烷溶液中, 然后向溶液中加入制备的 CdTe QDs。

1.3.4 茶油样品中 Hg^{2+} 的荧光检测

向比率荧光体系中加入不同浓度的 Hg^{2+} 溶液, 利用荧光分光光度计记录荧光强度的变化, 通过浓度滴定曲线, 建立荧光强度变化与 Hg^{2+} 浓度的线性响应关系, 从而得到定量检测 Hg^{2+} 的检测方法检测实际茶油样品中的 Hg^{2+} , 以评估荧光探针在实际样品中的适用性。为了检测 Hg^{2+} , 通过将 CdTe QDs 置于 3 mL 比色皿中来制备比色荧光探针溶液, 将该混合物用环己烷稀释, 与茶油完全混合, 并使其反应 5 min。通过荧光光谱仪记录所得荧光光谱。选择 9 种金属阳离子 Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} 来评估共存离子的影响并评价其选择。

1.3.5 数据处理

本课题选用 Excel 2013、Origin 9.0 处理实验数据。

2 结果与讨论

2.1 比率荧光体系组分的表征

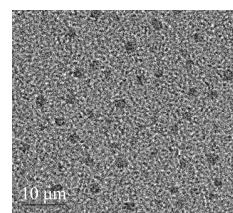


图2 CdTe QDs 的透射电镜图

Fig.2 Transmission electron microscopy of CdTe QDs

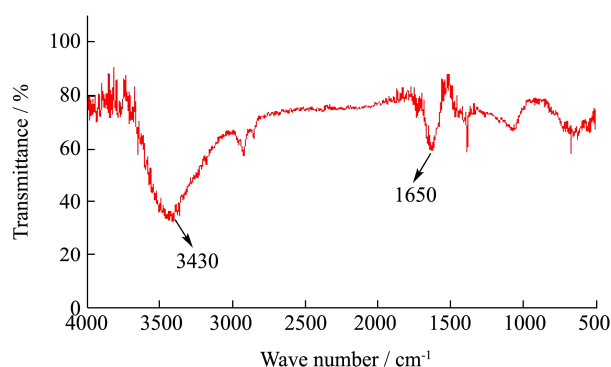


图3 CdTe QDs 的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectra of CdTe QDs

食用油中含有大量芳香烃使茶油呈明亮的蓝色荧光。因此,在比率荧光体系中,具有稳定共价键的茶油其荧光不受金属离子影响,而用 MPA 修饰的 CdTe QDs,表面具有大量羧基,极易与 Hg^{2+} 进行络合,由此产生电荷转移,致使 QDs 的荧光猝灭。基于之前报道制备 CdTe QDs 的方法进行修改,制备出 MPA 修饰的 CdTe QDs,并对其进行透射电镜表征。制备的 CdTe QDs 电镜图片显示其形貌大小均一,量子点的大小小于 10 nm。

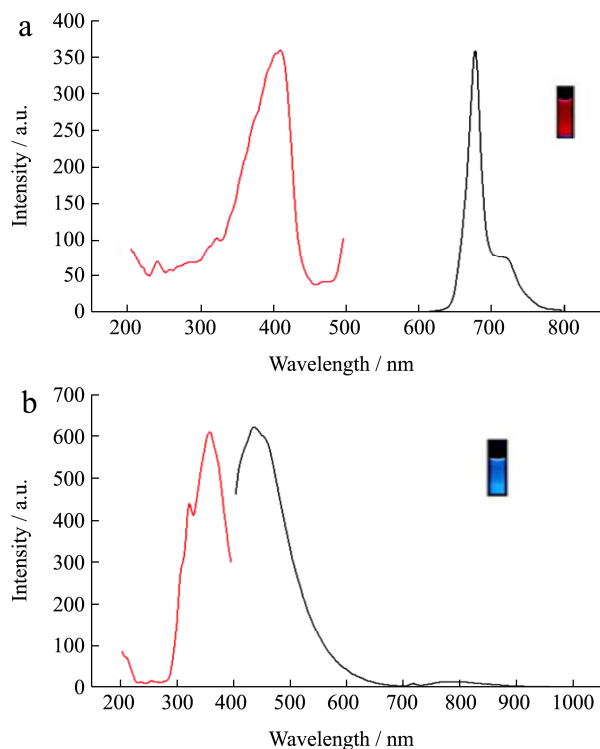


图4 (a) CdTe QDs 激发光谱和荧光发射光谱; (b) 茶油的激发光谱和荧光发射光谱

Fig.4 (a) Excitation spectra and fluorescence emission spectra of CdTe QDs; (b) Excitation spectra and fluorescence emission spectra of camellia oil

对制备出 MPA 修饰的 CdTe QDs 进行红外表征,由于巯基丙酸表面具有巯基,应在 2530 cm^{-1} 左右存在特征吸收峰^[33]。如图3所示,在此 CdTe QDS 的红外光谱中, 2530 cm^{-1} 附近作为巯基特征吸收的谱带消失,这说明巯基丙酸与 CdTe QDs 以 S-Cd 键的形式结合。同时,在 3430 cm^{-1} 处的吸收峰可归因于 N-H 伸缩振动, $1640\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 处的谱带表示 C=O 的伸缩振动,这些都归属于巯基丙酸中羧基的特征峰。红外光谱表征说明 MPA 修饰的 CdTe QDS 已经合成。

根据荧光光谱图进行分析,如图4a,激发波长为 410 nm 时, CdTe QDs 的荧光光谱在 677 nm 处具有发射峰,并且在 365 nm UV 灯下观察到红色荧光(图4a插图)。而茶油本身在 365 nm UV 灯下显示亮蓝色荧

光(图4b插图),激发波长为 358 nm 时,茶油的荧光光谱在 431 nm 处具有发射峰(图4b红色曲线)。

把具有红色荧光的 CdTe QDs 与具有蓝色荧光的茶油混合,可制备成一种新型的比率荧光体系。由于茶油的最佳激发波长在 358 nm 处, CdTe QDs 的最佳激发波长在 410 nm 处,为了使茶油的荧光和 CdTe QDs 的荧光可以同时被很好的激发,所以选择 370 nm 为比率荧光体系的最佳激发波长。

2.2 单独体系对汞离子的响应

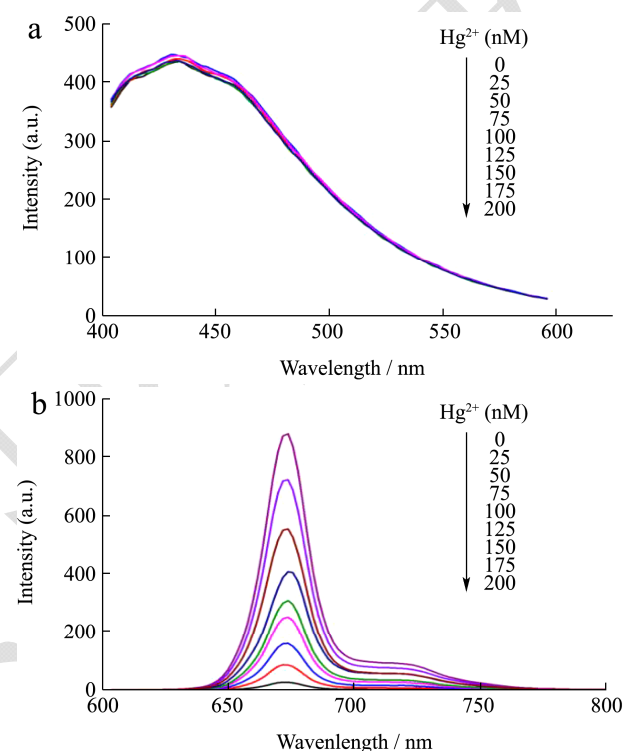


图5 (a) 单独添加 Hg^{2+} 的茶油的荧光光谱; (b) 单独添加 Hg^{2+} 的 CdTe-QDs 的荧光光谱

Fig.5 (a) Fluorescence spectrum of tea oil with Hg^{2+} added separately; (b) Fluorescence spectra of CdTe-QDs with Hg^{2+} added separately

为了证明 Hg^{2+} 只对 CdTe QDs 有着猝灭作用,在 QDs 和茶油中分别加入浓度为 0~200 nM 的 Hg^{2+} 溶液,记录荧光强度的变化。用 ICP-MS 筛选出无 Hg^{2+} 的茶油作为样本茶油,以此样本茶油为标准通过加入不同浓度的 Hg^{2+} 设计标准曲线,用以检测市场中的茶油 Hg^{2+} 含量是否超标。随着 Hg^{2+} 浓度的增加,茶油的荧光强度保持不变(如图5a),而 CdTe QDs 的荧光强度连续降低(如图5b),这是由于 CdTe QDs 与 Hg^{2+} 形成络合物, Hg^{2+} 对荧光具有明显的猝灭作用,当存在 Hg^{2+} 时, Hg^{2+} 和 QDs 表面上的羧基之间的络合,导致 Hg^{2+} 的 d 轨道分裂, QDs 激发态的电子具有转移到 Hg^{2+} 的 d 轨道的机会, QDs 的辐射形式(荧光发射)

中的电子跃迁因此受到约束, 导致荧光猝灭。

2.3 比色荧光体系的最佳配比

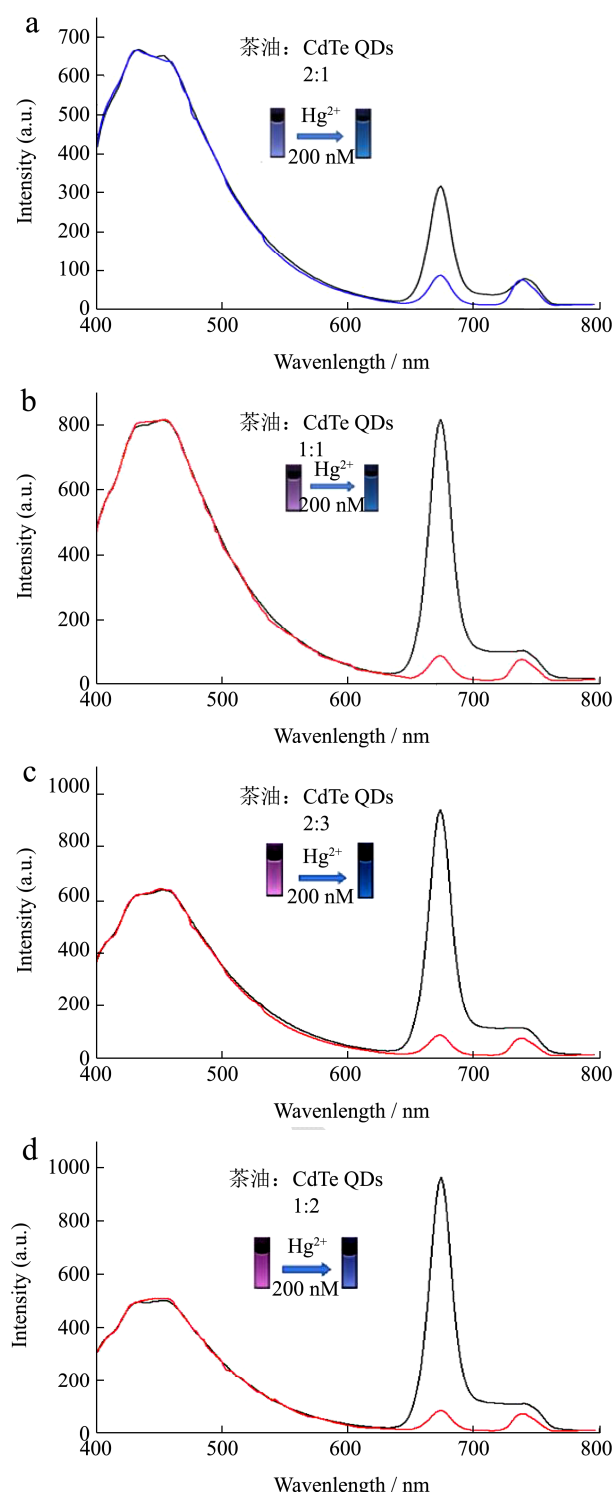


图6 不同配比的比率荧光体系的荧光光谱图

Fig.6 Fluorescence spectra of fluorescence systems with different ratios

为找出比率荧光体系的最佳配比, 调整茶油和 CdTe QDs 的荧光强度比分别为 2:1、1:1、2:3 和 1:2 时, 观察不同配比下猝灭 Hg^{2+} 前后的颜色变化范围。

当茶油和 CdTe QDs 的荧光强度比为 2:1 (如图 6a) 和 1:1 时 (如图 6b), 加入 200 nM Hg^{2+} , 比率荧光体系的颜色分别由蓝紫色变为蓝色和紫色变为蓝色, 变化跨度小; 当比率荧光体系的荧光强度比为 2:1 时 (如图 6d), 加入相同浓度 Hg^{2+} , 体系颜色只能从粉红色到蓝紫色的颜色, 变化范围相对较小, 且由于量子点含量较高, 需要更高浓度的 Hg^{2+} 使其完全猝灭; 而茶油与 CdTe QDs 的荧光强度比为 2:3 时 (如图 6c), 加入相同浓度的 Hg^{2+} , 比率荧光体系可以看到从粉红色到蓝色的极其明显的荧光变化, 同时具有较低的检测限。因此, 我们选择茶油和 CdTe QDs 的荧光强度比 2:3 作为比率荧光体系的最佳配比。

2.4 茶油中 Hg^{2+} 的检测

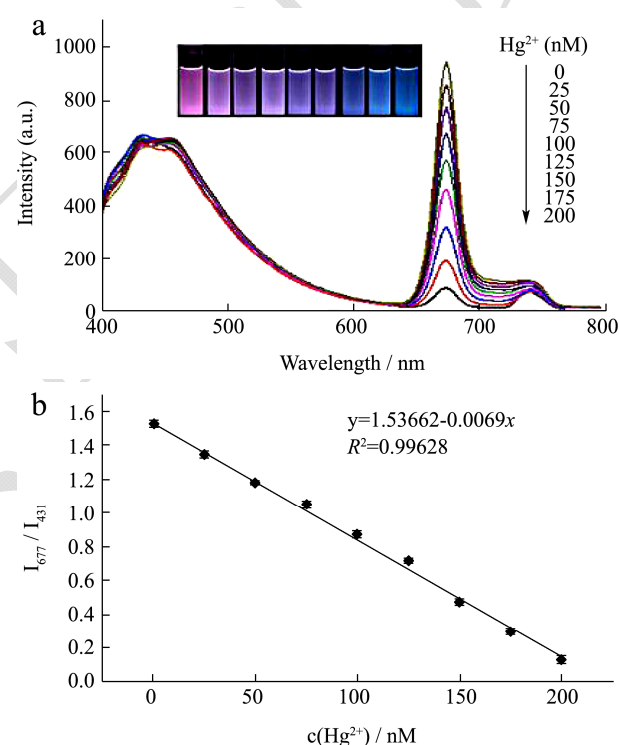


图7 (a) 最佳配比的比率荧光体系添加 Hg^{2+} 的荧光光谱; (b) 比率荧光体系的 I_{677}/I_{431} 对 Hg^{2+} 浓度的线性关系图

Fig.7 (a) The fluorescence spectra of the ratio fluorescence system with the optimal ratio of Hg^{2+} ; (b) Linear relationship of I_{677}/I_{431} to Hg^{2+} concentration in ratio fluorescence system

注: a 中插图在 365 nm UV 灯下的相应荧光照片。

通过两种不同颜色的探针不均匀混合获得荧光强度来创建可视化/比色定量分析物在较宽范围内的一系列连续的颜色变化, 并仅通过肉眼观察即可进行许多不同的测定。利用此方法检测茶油中 Hg^{2+} 的实用性。将不同浓度的 Hg^{2+} 分别加入预处理的油样中。通过荧光光谱仪记录数据。如图 7a 所示, 为了评估比率荧光体系的灵敏度, 在添加不同量的 Hg^{2+} 时测量了荧

光强度。两个发射峰的强度比的变化导致荧光颜色从粉红色变向蓝色转变, 荧光颜色的变化可在紫外灯下进行观察。图 7b 显示出的荧光强度比 (I_{677}/I_{431}) 与 Hg^{2+} 的浓度密切相关。为了定量评估 Hg^{2+} 的量, 通过绘制 I_{677}/I_{431} 比率与 Hg^{2+} 浓度的关系, 得到 Hg^{2+} 浓度在 0 到 500 nM 范围内的良好线性关系, 线性方程为: $y=1.53662-0.0069x$ ($R^2=0.99628$)。将检测限定义为标准背景偏差 (3σ) 的 3 倍, 计算得检测限低至 6.04 nM, 低于 Hg^{2+} 在食品中的国家标准限量 0.02 mg/kg $\approx$ 92.00 nM。

2.4 比率荧光体系的选择性和抗干扰能力

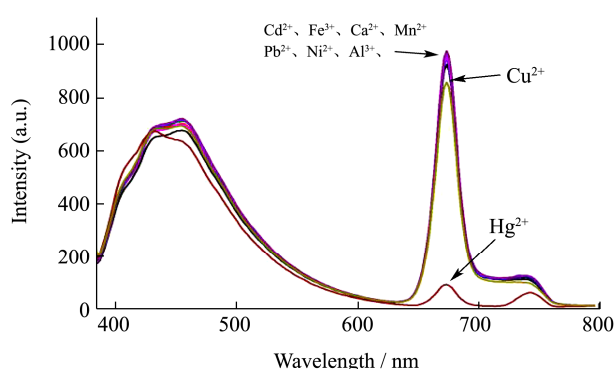


图 8 比率荧光体系对 Hg^{2+} 选择性及抗干扰能力

Fig.8 The selectivity and anti-interference ability of ratio fluorescence system to Hg^{2+}

为了评价比率荧光体系检测 Hg^{2+} 的选择性, 在相

表 1 不同产地的茶油 Hg^{2+} 含量

Table 1 Hg^{2+} content of tea oil from different producing areas

样品编号	产地	荧光法测定值/(μ g/L)	国标法测定值/(μ g/L)	结果
1	江西宜春	nd	nd	合格
2	湖南常德	$0.17 \times 10^{-5} \pm 0.01$	$0.14 \times 10^{-5} \pm 0.02$	合格
3	江西抚州	$0.10 \times 10^{-5} \pm 0.03$	$0.08 \times 10^{-5} \pm 0.01$	合格
4	湖南湘潭	$0.16 \times 10^{-5} \pm 0.02$	$0.13 \times 10^{-5} \pm 0.01$	合格
5	江西赣州	nd	nd	合格

注: nd 表示未检出。

如表 1 所示, 除了产地为江西宜春和江西赣州的茶油原样未检出 Hg^{2+} 之外, 其他产地的茶油样品均可用此方法检出, 且茶油原样中 Hg^{2+} 的含量低于国标 (中华人民共和国国家标准《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》) $0.24 \times 10^{-5} \mu$ g/L, 因此通过该比率荧光体系建立的 CdTe QDs 荧光纳米探针快速检测 Hg^{2+} 的方法具有一定的应用性。

3 结论

本文设计的用于实际茶油样品中汞离子检测的研究方法, 具有灵敏、简便, 适用于快速检测的优点。

同条件下, 用不同金属离子对比率荧光体系进行实验。图 8 所示, 200 nM Hg^{2+} 淬灭量子点荧光约 91% 而 2 μ M 的 Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} 等分别加入到探针溶液中, 荧光强度和颜色没有明显变化。如图 8 和图 9 所示, 当分别加入其他离子后, 通过进一步添加 200 nM 的 Hg^{2+} , 探针的荧光强度比 (I_{677}/I_{431}) 大大降低。这说明此比率荧光体系检测 Hg^{2+} 具有较强的抗干扰能力。

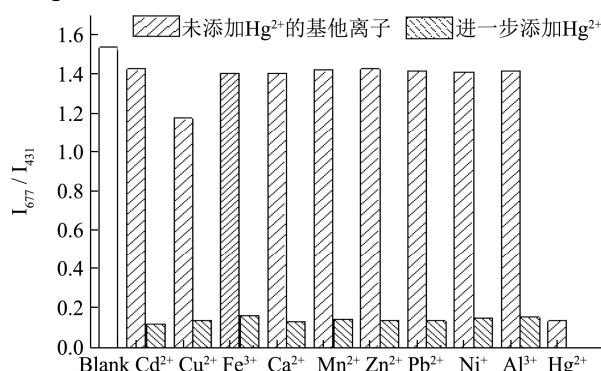


图 9 比率荧光体系对 Hg^{2+} 选择性及抗干扰能力柱状图

Fig.9 Histogram of selectivity and anti-interference ability of ratio fluorescence system to Hg^{2+}

2.5 实际样品分析

采用本研究建立的方法, 对江西赣州超市市售的部分茶油进行抽样检测, 检测不同产地的茶油中 Hg^{2+} 的含量。

表 1 不同产地的茶油 Hg^{2+} 含量

Table 1 Hg^{2+} content of tea oil from different producing areas

样品编号	产地	荧光法测定值/(μ g/L)	国标法测定值/(μ g/L)	结果
1	江西宜春	nd	nd	合格
2	湖南常德	$0.17 \times 10^{-5} \pm 0.01$	$0.14 \times 10^{-5} \pm 0.02$	合格
3	江西抚州	$0.10 \times 10^{-5} \pm 0.03$	$0.08 \times 10^{-5} \pm 0.01$	合格
4	湖南湘潭	$0.16 \times 10^{-5} \pm 0.02$	$0.13 \times 10^{-5} \pm 0.01$	合格
5	江西赣州	nd	nd	合格

注: nd 表示未检出。

可通过 CdTe QDs 纳米荧光探针与油样相结合来构建比率荧光体系, 当逐渐加入 Hg^{2+} 时, 比率荧光体系的溶液显示出从粉红色到蓝色的明显颜色变化, 对 Hg^{2+} 进行视觉选择性检测, 检测限低至 6.04 nM。该方法操作简单, 可进行茶油中 Hg^{2+} 快速检测。因此, 这种灵敏、简便、快捷的研究方法可以为实际茶油样本重金属的检测提供了新的方向。

参考文献

- [1] Eun J B, Hapsari A, Vidya B. Physicochemical properties and functional compounds of commercial green tea seed oil [J].

- Tea, 2013, 39(4): 333-337
- [2] LIU Guo-yan, XU Suo-yu, WANG Xing-guo, et al. Analysis of the volatile components of tea seed oil from China using HS-SPME-GC/MS [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2016, 51(12): 2591-2602
- [3] George K O, Kinyanjui T, Wanyoko J, et al. Extraction and analysis of tea seed oil from different clones in Kenya [J]. African Journal of Biotechnology, 2013, 12(8): 841-846
- [4] WANG Yue-fei, SUN Da, CHEN Hao, et al. Fatty acid composition and antioxidant activity of tea seed oil extracted by optimized supercritical carbon dioxide [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2011, 12(11): 7708-7719
- [5] 吴永宁.现代食品安全科学[M].北京:化学工业出版社,2003: 30-35
- WU Yong-ning. Modern Food Safety Science [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 30-35
- [6] 骆新峰.食品中常见的重金属污染及检测技术研究进展[J].质量技术监督研究,2010,6:39-43
- LUO Xin-feng. Research progress of common heavy metal pollution in food and analysis technologies [J]. Quality and Technical Supervision Research, 2010, 6: 39-43
- [7] 张规富,谢深喜,薛华.油茶中金属元素含量测定分析[J].山东农业科学,2011,8:98-100
- ZHANG Gui-fu, XIE Shen-xi, XUE Hua. Determination and analysis of metal elements in oil tea [J]. Shandong Agricultural Science, 2011, 8:98-100
- [8] 刘君昂.油茶林健康经营关键技术研究[D].长沙:中南林业科技大学,2010
- LIU Jun-ang. Research on key technologies of healthy management of *Camellia oleifolia* forest [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2010
- [9] Cristina M L, Eng-Hui Chew, Seyed Isaac Hashemy, et al. Inhibition of the human thioredoxin system [J]. Journal of Biological Chemistry, 2008, 283(18): 11913-11923
- [10] JIANG Jie, LIU Wei, CHENG Ju, et al. A sensitive colorimetric and ratiometric fluorescent probe for mercury species in aqueous solution and living cells [J]. ChemInform, 2012, 43(48): 8371-8373
- [11] Bourdineaud J P, Rossignol R, Brethes D, et al. Zebrafish: a model animal for analyzing the impact of environmental pollutants on muscle and brain mitochondrial bioenergetics [J]. The International Journal of Biochemistry and Cell Biology, 2013, 45(1): 16-22
- [12] 贡有成.对重金属及其污染和危害的浅识 [C]// 中国环境科学学会学术年会论文集.中国云南昆明:工程科技 I, 2013: 31-36
- GONG You-cheng. Shallow knowledge of heavy metals and their pollution and hazards [C]// Proceedings of the Annual Conference of the Chinese Society for Environmental Science. Kunming, Yunnan, China: Engineering Technology I, 2013: 31-36
- [13] 李万立,罗海吉.微量元素铜与人类疾病关系的研究进展[J].微量元素与健康研究,2008,25(1):62-65
- LI Wan-li, LUO Hai-ji. Research progress on the relationship between trace element copper and human disease [J]. Trace Elements and Health Research, 2008, 25(1): 62-65
- [14] 李青仁,王月梅.微量元素铜与人体健康[J].微量元素与健康研究,2007,24(3):61-63
- LI Qing-ren, WANG Yue-mei. Trace element copper and human health [J]. Trace Elements and Health Research, 2007, 24(3): 61-63
- [15] 欧忠平,潘教麦.食品中的重金属污染及其检测技术[J].科学仪器与装置,2008,2:67-78
- OU Zhong-ping, PAN Jiao-mai. Heavy metal contamination and detection technology in food [J]. Scientific Instruments and Devices, 2008, 2: 67-78
- [16] 霍慧泉,金星龙,岳俊杰,等.重金属快速检测方法的研究进展[J].湖北农业科学,2010,49(8):1995-1998
- HUO Hui-quan, JIN Xing-long, YUE Jun-jie, et al. Research progress in rapid detection of heavy metals [J]. Hubei Agricultural Science, 2010, 49(8): 1995-1998
- [17] 王琳琳,林立,陈玉红.ICP-MS法直接进样分析食用油中的铅、砷、锰、铬、铜等元素[J].环境化学,2011,30(2):571-573
- WANG Lin-lin, LIN Li, CHEN Yu-hong. Analysis of lead, arsenic, manganese, chromium and copper in edible oil by direct injection of ICP-MS method [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(2): 571-573
- [18] 李欣,易军鹏,殷勇,等.阳极溶出伏安法同时测定芦荟中锌、铁和锰[J].食品与药品A,2005,6:56-59
- LI xin, YI Jun-peng, YIN yong, et al. Simultaneous determination of zinc, iron and manganese in aloe by anodic stripping voltammetry [J]. Food and Medicine A, 2005, 6: 56-59
- [19] Dragoe D, SpTaru N, Kawasaki R, et al. Detection of trace levels of Pb^{2+} in tap water at boron-doped diamond electrodes with anodic stripping voltammetry [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(12): 2437-2441
- [20] Govindaraju K, Meville G, Chouard C. Solid sampling atomic absorption determination of lead in rock samples using the iron screw rod technique [J]. Analytical Chemistry, 1974, 46 (12): 2199-2202

- 1672-1675
- [21] Al-Rashdan A Vela N P, Caruso J A, Heitkemper D T. Lead speciation by gradient high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection [J]. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 1992, 7(3): 551-555
- [22] WANG Yu-ling, Irudayaraj J. A SERS DNAzyme biosensor for lead ion detection [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(15): 4394-4396
- [23] ZHAO Qin, RONG Xiao-long, MA Hong-bing, et al. Dithizone functionalized CdSe/CdS quantum dots as turn-on fluorescent probe for ultrasensitive detection of lead ion [J]. *Hazard Mater*, 2013, (250): 45-52
- [24] Chow E, Hibbert D B, Gooding J J. Electrochemical detection of lead ions via the covalent attachment of human angiotensin I to mercaptopropionic acid and thioctic acid self-assembled monolayers [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 543 (1-2): 167-176
- [25] ZHANG Liang, YAO Yao, SHAN Jin, LI Hai-bing. Lead (II) ion detection in surface water with pM sensitivity using aza-crown-ether-modified silver nanoparticles via dynamic light scattering [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(27): 275504
- [26] LIU Cui, NING Dian-hua, ZHANG Cheng, et al. Dual-colored carbon dot ratiometric fluorescent test paper based on a specific spectral energy transfer for semiquantitative assay of copper ions[J]. *Applied Mater Interfaces*, 2017, 9 (22): 18897-18903
- [27] Kumari C, Sain D, Kumar A, et al. Intracellular detection of hazardous Cd²⁺ through a fluorescence imaging technique by using a nontoxic coumarin based sensor [J]. *Dalton Trans*, 2017, 46 (8): 2524-2531
- [28] LI Hua, Steckl A J. Paper microfluidics for point-of-care blood-based analysis and diagnostics [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91: 352-371
- [29] WANG He, ZHOU Chen-xi, SUN Xiao-lu, et al. Polyhedral-AuPd nanoparticles-based dual-mode cytosensor with turn on enable signal for highly sensitive cell evaluation on lab-on-paper device [J]. *Biosens Bioelectron*, 2018, 117: 651-658
- [30] YAN Ye-he, YU Huan, ZHANG Kui, et al. Dual-emissive nanohybrid of carbon dots and gold nanoclusters for sensitive determination of mercuric ions [J]. *Nano Research*, 2016, 9(7): 2088-2096
- [31] QI Ji, LI Bo-wei, WANG Xiao-yan, et al. Rotational paper-based microfluidic-chip device for multiplexed and simultaneous fluorescence detection of phenolic pollutants based on a molecular-imprinting technique anal [J]. *Chemistry*, 2018, 90: 11827-11834
- [32] ZHOU Yu-jie, HUANG Xiao-yan, LIU Cui, et al. Color-multiplexing-based fluorescent test paper: dosage-sensitive visualization of arsenic (III) with discernable scale as low as 5×10⁻⁹ [J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(12): 6105-6109
- [33] 杨辉. 茶油提取新工艺及其品质的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2012
- YANG Hui. Research on new technology and quality of tea oil extraction [D]. Nanchang: Nanchang University, 2012
- [34] Gupta V K, Singh A K, Kumawat L K, et al. An easily accessible switch-on optical chemosensor for the detection of noxious metal ions Ni(II), Zn(II), Fe(III) and UO₂(II) [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 222: 468-482
- [35] WANG Ya-hui, ZHANG Cheng, CHEN Xiao-chun, et al. Ratiometric fluorescent paper sensor utilizing hybrid carbon dots-quantum dots for the visual determination of copper ions [J]. *Nanoscale*, 2016, 8: 5977-5984
-
- (上接第 225 页)
- [45] Mnkeni A P, Maeda E E, Gierschner I K, et al. Effect of blanching time and salt concentration on pectolytic enzymes, texture and acceptability of fermented green beans [J]. *Plant Foods for Human Nutrition*, 1999, 53(4): 285-296
- [46] Murphy R Y, Johnson E R, Duncan L K, et al. Heat transfer properties, moisture loss, product yield, and soluble proteins in chicken breast patties during air convection cooking [J]. *Poultry Science*, 2001, 80(4): 508-514