

文章编号: 1000-7032(2024)05-0824-13

上转换纳米材料在食品安全检测中的研究进展

孔明慧, 吴佳航, 卢 扬, 闫 旭, 卢革宇, 刘晓敏*

(吉林大学 电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点实验室, 吉林省先进气体传感器重点实验室, 吉林 长春 130012)

摘要: 近年来, 上转换纳米材料在食品安全检测领域得到了快速的发展。上转换纳米粒子(Upconversion nanoparticles, UCNPs)可将近红外光转换为可见光, 具有荧光背景低、化学稳定性好等特点, 能够提高检测的灵敏度和准确性。本综述总结了当前常用的UCNPs表面功能化策略, 概述了近年来UCNPs在食品安全检测中的研究进展, 探讨了UCNPs在实际应用中所面临的一些问题和挑战, 展望了UCNPs在食品安全检测领域未来的发展前景。

关键词: 上转换纳米材料; 表面功能化策略; 荧光探针; 食品安全检测

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240011

Research Progress in Upconversion Nanomaterials for Food Safety Detection

KONG Minghui, WU Jiahang, LU Yang, YAN Xu, LU Geyu, LIU Xiaomin*

(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Jilin Key Laboratory on Advanced Gas Sensor, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Author, E-mail: xiaominliu@jlu.edu.cn

Abstract: In recent years, upconversion nanomaterials have been rapidly developed in the field of food safety detection. Upconversion nanoparticles (UCNPs) can convert near-infrared light into visible light and have the characteristics of low fluorescent background and good chemical stability, improving the sensitivity and accuracy of detection. This review summarizes the current commonly used UCNPs surface functionalization strategies, outlines the recent research progress of UCNPs in food safety detection, discusses some problems and challenges faced by UCNPs in practical application, and looks forward to the future development prospects of UCNPs in food safety detection.

Key words: upconversion nanoparticles; surface functionalization strategies; fluorescent probe; food safety detection

1 引言

随着科技的发展和人们生活水平的提高, 食品作为人类生存的必需品, 其质量和安全性直接关系到人们的健康和生活品质。然而, 近年来频繁出现的食品安全事件引发了公众的担忧和不安。因此, 研发快速且准确的食品安全检测技术, 对于确保食品安全来说至关重要。

近年来, 纳米材料因其表面效应、小尺寸效应、

高化学稳定性和环境友好性等优势在生物传感领域受到了广泛关注^[1-4]。而稀土掺杂的上转换纳米粒子(Upconversion nanoparticles, UCNPs)具有较长的荧光寿命, 通过改变稀土离子的种类或掺杂比例来调节发射波长, 可实现多色上转换发光。同时, UCNPs还具有高稳定性、良好的生物相容性和表面易修饰等优点, 在生物成像、光动力治疗及生物传感等领域展现出独特的优势和应用价值^[5-7]。在食品安全检测领域, 传统材料如有机染料和量子点等

收稿日期: 2024-01-24; 修订日期: 2024-02-27

基金项目: 国家自然科学基金(62171194, 21902057); 吉林省自然科学基金(20210101380JC, 20220204130YY, 20230204082YY)
Supported by National Natural Science Foundation of China(62171194, 21902057); Natural Science Foundation of Jilin Province(20210101380JC, 20220204130YY, 20230204082YY)

存在光降解、光漂白、信噪比低等缺点;相比之下,UCNPs具有多波长激发、低光散射和优异光稳定性等诸多优势,得到了广泛的认可和推广^[8-9]。

本文综述了近5年来关于UCNPs在食品安全检测领域的研究进展。首先总结了构建UCNPs荧光探针的普适性表面功能化策略,这对提高UCNPs的光学性能和稳定性、实现UCNPs的多功能性具有重要意义。其次,根据目标检测物的检测数量及荧光探针的检测方式对UCNPs在食品安全检测领域的研究进展进行了详细的概述。相比于其他综述从目标检测物的种类或检测原理等角度总结^[10-12],本文的独特之处在于面向实际需求,对检测物数量及检测方式进行概述,对特定的应用场景下评估检测方法的合理性、实验方案的可行性、检测结果的准确性和可靠性等具有指导意义。最后,对UCNPs应用所面临的机遇与挑战进行了分析,并对UCNPs在食品安全检测领域的未来发展做了展望。

2 上转换纳米荧光探针表面功能化策略

由于大多数的UCNPs在合成后都是疏水性的,难以直接用于食品安全检测,因此通过UCNPs构建荧光探针进行食品安全检测时,一般都会对UCNPs表面进行功能化修饰^[13-14]。UCNPs荧光探针表面功能化策略大致分为表面硅烷化策略(Silanization)、配体交换策略(Ligand exchange)、配体去除策略(Ligand removal)、静电逐层组装策略(LbL assembly)、两亲配体修饰策略(Amphiphilic polymer coating)以及配体氧化策略(Ligand oxidation)等^[15]。表面硅烷化策略是在疏水性UCNPs表面引入硅烷化剂,与UCNPs表面形成稳定的硅烷键,进而获得亲水性的UCNPs^[16]。Kumar等^[17]采用胺基功能化的SiO₂修饰NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺UCNPs,再将对Pb²⁺敏感的罗丹明衍生物RBDA共价连接到UCNPs@SiO₂上,实现了Pb²⁺离子的检测。表面硅烷化策略可以为UCNPs表面提供表面活性基团,较为常见的是胺基、羟基等,以便于进一步与其他受体分子耦联。配体交换策略是一种易于实现的表面功能化策略,该策略将具有油酸或油胺配体的疏水性UCNPs直接改性为具有亲水性配体的UCNPs,交换后的UCNPs的发光强度会有部分降低^[18]。常用的亲水性配体有聚丙烯酸

(PAA)、聚醚酰亚胺(PEI)、柠檬酸盐等。Wen等^[19]采用简单的配体交换法合成了PAA功能化的NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺UCNPs,并与喹啉多克隆抗体结合形成荧光探针,实现了对喹啉的特异性识别和灵敏检测。配体交换策略可以通过选择不同的配体调控UCNPs的表面性质,以实现特定的功能。配体去除策略是去除UCNPs表面的有机配体,使其表面暴露出更多的活性位点。常见的去除配体的方法有酸处理、过量乙醇处理以及超声处理等。Suresh等^[20]通过酸处理去除了NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺UCNPs表面的油酸配体,形成了无配体结构,该策略简单便捷,对UCNPs的粒径影响较小。通过该策略改性的UCNPs可以直接与受体分子作用,可有效缩短供体与受体之间的能量转移距离。静电逐层组装策略是利用静电吸附原理,将与UCNPs带相反电荷且易溶于水的物质吸附在UCNPs表面,完成UCNPs的表面功能化修饰^[21]。两亲配体修饰策略是将两亲聚合物的疏水部分通过范德华相互作用与UCNPs表面的疏水配体结合,增强UCNPs的稳定性;另一端是亲水部分,面向外部提供亲水表面结构,增强UCNPs的应用性,改善生物相容性^[22]。同时,一些难溶于水的小分子受体也可以通过疏水-疏水相互作用被包埋在UCNPs表面。配体氧化策略一般仅适用于UCNPs表面未被氧化且含有碳碳双键的情况,被修饰后的UCNPs形貌不发生改变,发光性能也基本不受干扰。该策略通常为UCNPs表面提供羧基基团,可以进一步与其他带有胺基的受体分子缩合偶联。但该策略反应时间长,修饰后易聚集,产率低^[23]。

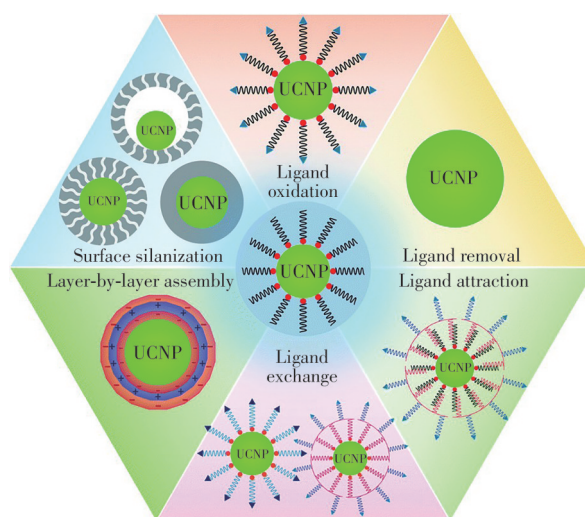


图1 UCNPs表面功能化策略示意图^[15]

Fig.1 UCNPs surface functionalization strategy diagram^[15]

3 上转换纳米材料在食品安全检测中的研究进展

食品安全检测技术的发展对于确保食品质量和安全至关重要。目前食品安全领域常用的检测方法有液相色谱法、气相色谱法和酶联免疫吸附法等^[24-26],这些方法因样品预处理复杂、检测周期较长、对操作人员要求高等特点无法满足快速、大规模的检测需求。针对传统检测方法的局限性,一种新型的基于荧光的上转换纳米技术已成为食品安全检测的研究热点,并显示出良好的发展潜力。

3.1 基于UCNPs单波长荧光信号的传感平台对单靶标的检测

3.1.1 基于UCNPs荧光共振能量转移型传感器对单靶标的检测

UCNPs的表面进行功能化修饰后,其表面的化学性质或物理性质发生了改变,在水溶液中的稳定性和分散性得到加强。之后再与其他材料进行复合,进一步提高了UCNPs荧光探针在食品安全检测中的功能性^[27]。在对目标物进行检测时,若受体的吸收光谱与供体的发射光谱有重叠,且供体与受体之间的距离小于10 nm时,一般构建荧光共振能量转移型(FRET)传感模型^[28]进行目标物的检测。

Cao等^[29]基于NaYF₄:20%Yb,2%Er UCNPs和MnO₂纳米片之间的FRET效应,实现了水产品中次黄嘌呤的高灵敏检测。该方法以UCNPs作为能量供体,以具有广泛可见光吸收的MnO₂纳

米片作为能量受体,在正常情况下,MnO₂纳米片会猝灭UCNPs的绿色荧光。当次黄嘌呤存在时,次黄嘌呤会与次黄嘌呤氧化酶发生反应,进而导致MnO₂的还原和分解,UCNPs被释放,绿色荧光发射增强。通过测量荧光信号的变化,可以准确检测水产品中次黄嘌呤的含量,在0.5~50 mg·L⁻¹的范围内,绿色的荧光强度与次黄嘌呤的浓度具有良好的线性关系,检测限LOD(Limit of detection)为0.14 mg·L⁻¹。金纳米粒子(AuNPs)具有粒径小、表面积大和生物相容性良好等优点,通过静电吸附可以与各种生物大分子直接结合,也是一种有效的上转换荧光猝灭剂^[30]。Yin等^[31]基于NaYF₄:Yb,Er UCNPs和AuNPs之间的FRET效应,实现了菠菜中氟虫腈的检测。该研究首先用氟虫腈抗体修饰了UCNPs表面,然后用氟虫腈抗原修饰了AuNPs表面,在没有氟虫腈存在的情况下,UCNPs与AuNPs之间存在FRET效应,促使绿色荧光猝灭;当氟虫腈存在时,氟虫腈与修饰了氟虫腈抗原的AuNPs竞争UCNPs表面的抗体活性位点,促使UCNPs的荧光恢复。该方法在0.01~100 ng·mL⁻¹范围内具有良好的线性关系,LOD为0.01 ng·mL⁻¹。MnO₂纳米片和AuNPs在FRET传感器中多以能量受体的形式出现,本文对近年来以MnO₂纳米片和AuNPs作为能量受体、基于UCNPs单波长荧光检测信号的荧光共振能量转移型传感器(FRET SENSOR)进行了总结,详见表1。

表 1 以 MnO₂/AuNPs 作为能量受体的 FRET SENSOR 在食品安全检测中的应用

Tab. 1 Application of FRET SENSOR using MnO₂/AuNPs as energy receptor in food safety detection

能量供体	能量受体	检测物质	线性范围	检测限	参考文献
NaYF ₄ :Yb,Er@NaYF ₄	AuNPs	Hg ⁺	0.06~6 μmol·L ⁻¹	13.5 μmol·L ⁻¹	[32]
NaYF ₄ :Yb,Er	AuNPs	Thiamphenicol	0.1~1 μmol·L ⁻¹	3 nmol·L ⁻¹	[33]
NaYF ₄ :Yb,Er	AuNPs	ampicillin	10~100 ng·mL ⁻¹	3.9 ng·mL ⁻¹	[34]
NaYF ₄ :Yb,Er	AuNPs	Cu ²⁺	0.02~1 μmol·L ⁻¹	18.2 nmol·L ⁻¹	[35]
NaYF ₄ :Yb,Er@NaYF ₄ :Yb	AuNPs	Cyanides	0~200 μmol·L ⁻¹	1.53 μmol·L ⁻¹	[36]
NaYF ₄ :Yb,Er	AuNPs	Cr ³⁺	0~50 μmol·L ⁻¹	0.44 μmol·L ⁻¹	[37]
NaYF ₄ :Yb,Er	AuNPs	<i>S. aureus</i>	47~4.7×10 ⁷ CFU·mL ⁻¹	10.7 CFU·mL ⁻¹	[38]
NaYF ₄ :Yb,Er	AuNPs	<i>S. typhimurum</i>	1.16×10 ² ~1.16×10 ⁷ CFU·mL ⁻¹	36 CFU·mL ⁻¹	[39]
NaGdF ₄ :Yb,Er	MnO ₂	Carbendazim	0.1~5 000 ng·mL ⁻¹	0.05 ng·mL ⁻¹	[40]
NaGdF ₄ :Yb,Er@NaGdF ₄	MnO ₂	Tobramycin	10~180 ng·mL ⁻¹	3.04 ng·mL ⁻¹	[41]
Ag ₂ MoO ₄ :Yb,Er	MnO ₂	As ³⁺	0~150 ng·mL ⁻¹	0.028 ng·mL ⁻¹	[42]
NaYF ₄ @NaYF ₄ :Yb,Tm	MnO ₂	H ₂ O ₂	1.0~1 000 nmol·L ⁻¹	0.23 nmol·L ⁻¹	[43]
NaY/GdF ₄ :Yb,Er	MnO ₂	diazinon	0.1~30 ng·mL ⁻¹	0.1 ng·mL ⁻¹	[44]
NaYF ₄ :Yb,Er	MnO ₂	glutathione	0.1~100 μmol·L ⁻¹	41 nmol·L ⁻¹	[45]
NaYF ₄ :Yb,Tm	MnO ₂	Fe ²⁺	0.1~22 μmol·L ⁻¹	0.113 μmol·L ⁻¹	[46]

3.1.2 基于UCNPs荧光内滤效应的辐射能量转移型传感器对单靶标的检测

上述的荧光检测模型是基于供体和受体之间的FRET原理构建的,对于供体与受体之间距离大于10 nm的检测存在一定的限制^[47]。而荧光内滤效应通过受体对发射光子进行再次吸收过程可以实现荧光猝灭,没有严格的距离要求^[48]。荧光-比色法双输出模式的使用还可以提高检测结果的可靠性。

Chen等^[49]利用级联信号放大策略以及荧光和吸收信号的双重读出方式,对食盐中的碘酸盐(IO_3^-)进行了高灵敏检测。检测原理如图2(a)所示,该研究以 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ UCNPs为荧光探针,以邻苯二胺(OPD)为识别元件, IO_3^- 可以触发放大OPD级联氧化信号: IO_3^- 氧化OPD为二氨基吩嗪(OP-Dox),此时 IO_3^- 被还原成 I_2 , I_2 继续氧化OPD为OP-Dox,由于OPDox和UCNPs之间的荧光内滤效应,UCNPs的荧光被猝灭,吸收峰增强。图2(b)中A图的结果表明450 nm处的荧光随着 IO_3^- 浓度的增加被逐渐减弱,图2(b)中C图的结果表明随着

IO_3^- 浓度的增加OPDox吸收峰强度在逐渐增强。如图2(b)中B和D所示,该方法的线性检测浓度范围为0.06~100 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,LOD为0.026 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在实际样品中的回收率为95.5%~105%。Chen等^[50]通过 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}@\text{NaYF}_4/\text{SiO}_2$ UCNPs和金纳米颗粒(AuNPs)之间的荧光内滤效应,在鱼精蛋白(PRO)和胰蛋白酶(TRY)存在下,利用荧光和比色双模光学探针实现了有机磷农药三唑磷(TRP)的检测。荧光法和比色法的抑制率与TRP浓度的对数在0.03~300 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系,LOD分别为0.005 2 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和0.002 6 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。实际食品样品中TRP的回收率分别为96.02%~104.30%和95.63%~105.64%。同样地,Han等^[51]基于 $\text{NaY}_{0.48}/\text{Gd}_{0.3}\text{F}_4:\text{Yb}_{0.2},\text{Er}_{0.02}$ UCNPs和亚甲基蓝(MB)开发了一种荧光和比色信号双模式读出的UCNPs-MB生物传感器,并与聚合酶链反应(PCR)技术相结合,实现了对沙门氏菌的检测,该方法的线性检测浓度范围为8.1~8.1 $\times 10^7$ $\text{CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$,LOD为21.8 $\text{CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

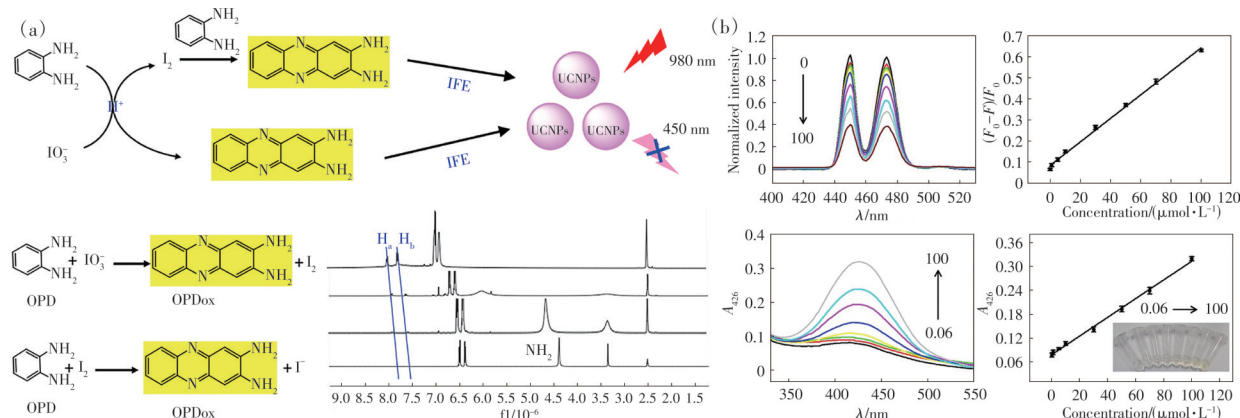


图2 基于UCNPs单荧光检测信号的辐射能量转移型传感器构建及检测原理图。(a)基于UCNPs的辐射能量转移型传感器检测 IO_3^- 的原理^[49];(b) IO_3^- 的检测结果显示。左上:在不同 IO_3^- 浓度下的检测荧光图;左下:在不同 IO_3^- 浓度下的检测吸收图;右上/右下:检测 IO_3^- 的相关线性关系^[49]

Fig.2 Construction and detection principle diagram of radiation energy transfer sensor based on UCNPs single fluorescence detection signal. (a) Schematic illustration of IO_3^- detection by a radiation energy transfer sensor based on UCNPs^[49]. (b) The detection result of IO_3^- . Top left: fluorescence of detection at different IO_3^- concentrations. Bottom left: detection absorption graphs at different IO_3^- concentrations. Top right/bottom right: detect the correlation linear relationship of IO_3^- ^[49]

荧光-比色双模探针的使用可以在荧光信号出现干扰或误差时,通过比色信号进行验证和校正,减少误判和错误结果的可能性。同时,比色信号可以提供直观的颜色变化,使得检测结果更易于观察和解读。因此基于荧光内滤效应的辐射能量转移型荧光传感模型在食品安全检测领域的应用也越来越广泛^[52-54]。

3.1.3 基于磁分离的上转换荧光技术对单靶标的检测

磁性纳米颗粒(MNPs)具有独特的磁性、低毒性和生物相容性等优点,表现出良好的靶向性能,与荧光共振能量转移效应以及荧光内滤效应相比,磁分离技术不改变UCNPs的光学性质,而是利用外加磁场实现UCNPs的富集或分散,进而实现

荧光检测功能^[55-57]。Li等^[58]利用 $\text{NaY/Gd}_{0.78}\text{F}_4\text{:Yb}_{0.2}$, $\text{Ho}_{0.02}$ UCNP与 MNPs 偶联的适配体传感器实现了食品中大肠杆菌的快速检测。在最佳条件下, MNPs-aptamer-cDNA-UCNPs 混合物的荧光强度随着靶标浓度的增加而逐渐降低, 该检测模型的线性检测范围为 $58\sim 58\times 10^6 \text{ CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$, LOD 为 $10 \text{ CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。基于同样的检测原理, Chen等^[59]设计并制备了由适配体功能化的 $\text{NaYF}_4\text{:Gd, Yb, Ho}$ UCNP 和磁性 Fe_3O_4 (MNPs) 修饰的金纳米粒子 (GNPs) 组成的“开关”上转换荧光纳米探针, 通过观察上转换荧光强度的变化, 实现了 Pb^{2+} 检测。在 Pb^{2+} 缺失的情况下, aptamer-UCNPs、MNPs-GNPs 通过互补碱基配对连接, 上转换纳米粒子 547 nm 处的绿色荧光强度减弱。在 Pb^{2+} 存在的情况下, aptamer-UCNPs 和 MNPs-GNPs 之间的 dsDNA 断裂, 上转换纳米粒子的荧光恢复。该方法的线性检测浓度范围为 $25\sim 1\,400 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, LOD 为 $5.7 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Song等^[60]同样报道了一种基于生物功能化 MNPs 修饰的 UCNP 荧光检测平台, 实现了志贺氏菌的快速特异性检测。由此可见, 基于磁分离的上转换荧光技术因具有高灵敏度、高选择性、快速等优点在食品安全检测领域也具有广泛的应用^[61-63]。

除了以上介绍的三种检测原理, 基于其他检测原理构建的单波长荧光检测传感模型在食品安全检测领域也逐渐开始流行。Yin等^[64]报道了利用阳离子和金属-有机框架 MOFs 功能化的阳离子 $\text{NaYF}_4\text{:Yb, Er@MOFs}$ 异质结构作为荧光探针, 结合酶水解底物 PNPG、阴离子酶 α -葡萄糖苷酶构建了荧光检测平台, 实现了阪崎肠杆菌的检测。Chen等^[65]通过金功能化的上转换纳米颗粒和巯基化 3,4,9,10-花四羧酸协同集成作用, 构建了一种新型的电致发光的适配体传感器, 用于林可霉素的检测。

综上所述, 基于不同检测原理构建的 UCNP 单波长荧光信号的检测平台在食品安全检测分析中展现出了良好的线性关系, 并且在实际样品中得到了有效验证。然而, 基于单波长荧光信号的检测可能会受到荧光信号不稳定性的影响, 降低实验结果的准确性。因此, 为了提高抗干扰性, 基于比率型荧光探针的传感平台在食品安全检测领域得到了广泛研究。

3.2 基于 UCNP 比率型荧光信号的传感平台对单靶标的检测

比率型荧光检测探针指的是利用两种不同波

长的荧光信号强度比值实现对目标物的检测分析。而基于 UCNP 的比率型荧光检测探针是利用 UCNP 不同荧光波段的信号强度变化进行检测, 减少了因探针强度变化时受到外界干扰造成的对检测结果的影响^[66-67], 可以提高检测的灵敏度和可靠性。因此, 在食品安全检测分析中构建比率型荧光检测探针具有极大的研究和实用价值。

Wang等^[68]报道了一种基于 $\text{NaYF}_4\text{:3\%Er@NaYF}_4$ UCNP 的新型比率型荧光纳米传感器, 用于水中玫瑰孟加拉红 (RB) 的高灵敏检测。检测原理如图 3 所示, 由于 RB 和 UCNP 之间的 FRET 效应, 在 808 nm 激光的激发下, 随着 RB 浓度的增加, 538 nm 处的上转换荧光被 RB 猝灭, 而 566 nm 的上转换荧光被提高。在最佳条件下, 荧光强度比值 F_{566}/F_{538} 与 RB 浓度成正比, 线性范围为 $0.04\sim 15 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, LOD 为 $2.46 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 自来水中回收率为 $99.0\%\sim 105.6\%$, 湖水中加样回收率为 $100.3\%\sim 104.9\%$ 。Zhao等^[69]针对有机磷农药毒死蜱的检测开发了基于 $\text{NaErF}_4\text{:0.5\%Tm@NaLuF}_4\text{:0.5\%Tm@NaLuF}_4$ UCNP (Er:Tm@Yb:Tm) 的自比率荧光检测平台。在 980 nm 激光激发下, 该 UCNP 可以获得强烈的蓝色荧光 ($\text{NaYbF}_4\text{:0.5\%Tm, 448 nm}$) 和红色荧光 ($\text{NaErF}_4\text{:0.5\%Tm, 652 nm}$), 两种荧光发射相互独立且不受影响。蓝色荧光作为检测信号, 红色荧光作为内置校正信号, 在毒死蜱存在的情况下, 自比率荧光强度 (F_{448}/F_{652}) 随毒死蜱浓度的增加而逐渐增强, 对目

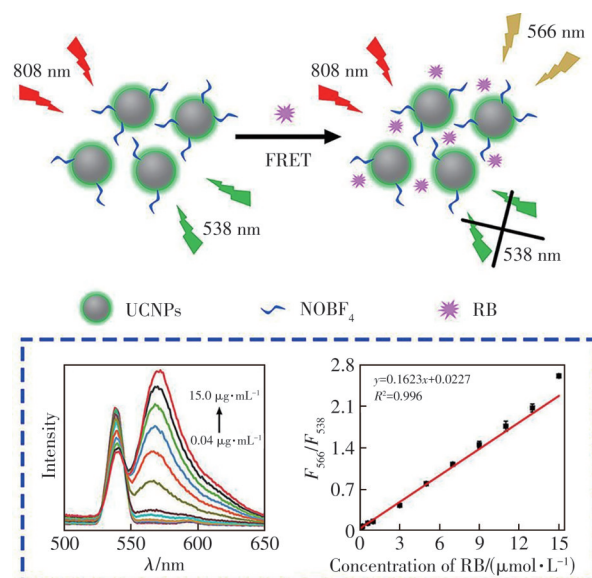


图 3 基于 UCNP 比率型荧光检测信号的检测原理^[68]

Fig.3 Detection principle diagram based on UCNP ratio fluorescence detection signal^[68]

标物的响应准确可靠,线性检测范围为 $2.5 \sim 250 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, LOD 为 $14.4843 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。除了构建基于 FRET 效应的比率型荧光检测模型, Wu 等^[70]设计了基于 UCNPs 比率型荧光检测信号的适配体传感平台,利用适配体与 17β -雌二醇结合的特异性,实现对目标分子的检测。

此外,基于荧光内滤效应的比率型荧光检测模型在食品安全检测领域也有广泛的应用。Cao 等^[71]为了测定海产品中的组胺,构建了基于 $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}, 2\% \text{Er}$ UCNPs-偶氮试剂的新型比率型荧光纳米检测系统,同时通过比色法监测样品的反应过程,进一步确保了结果的准确性。检测原理如图 4 所示,当组胺加入后,组胺与偶氮试剂发生偶氮偶联反应,生成的偶氮化合物诱导 UCNPs 在

548 nm 处荧光猝灭,肉眼就可以观察到明显的颜色变化。经研究表明,548 nm 处的荧光强度随着组胺浓度的增加逐渐降低,而 664 nm 处的荧光强度不变,可作为参考信号,比率荧光值 F_{548}/F_{664} 逐渐降低, F_{548}/F_{664} 与组胺浓度成负相关,检测范围为 $10 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, LOD 为 $7.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Yang 等^[72]构建了一种以 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Tm}@\text{NaYF}_4$ 作为荧光探针,以碳点(CDs)为识别元件,检测 NO_2^- 的比率型荧光检测传感器。该研究结果表明, NO_2^- 加入到 UCNPs-CDs 体系中, CDs 与 NO_2^- 反应会形成新的物质,由于荧光内滤效应, CDs 在 353 nm 处的吸收峰明显增强, UCNPs 在 344 nm 处的荧光猝灭, 475 nm 处的荧光发射强度不变,可作为参考信号, F_{344}/F_{475} 随 NO_2^- 浓度的增加而逐渐变小, LOD 低至 $0.25 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

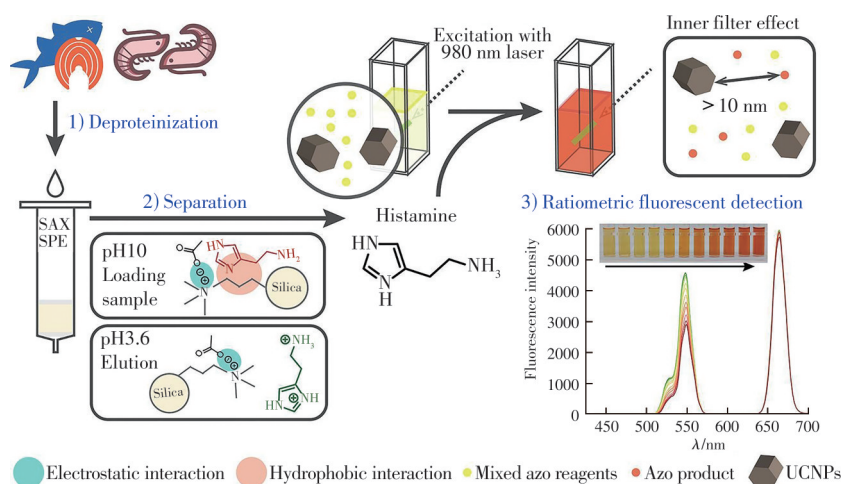


图4 基于 UCNPs 比率型荧光检测信号及吸收信号结合使用的检测原理^[71]

Fig.4 Detection principle diagram based on UCNPs ratio fluorescence detection signal and absorption signal^[71]

综上所述,基于 UCNPs 比率型荧光信号的检测可以克服由于单波长荧光信号波动带来的不稳定性,通过比较两个特定波长的荧光强度,减少外界因素对荧光信号的影响,提高了检测精度和准确性。同时,比率型荧光信号和吸收信号的结合使用,可以实现实时监测,及时反馈检测结果,为 UCNPs 作为荧光探针应用于实际场景带来了进一步可能。

3.3 基于 UCNPs 多重荧光信号的传感平台对多靶标同时检测

近年来,随着纳米材料和纳米技术的迅速发展,基于 UCNPs 多重荧光信号的检测策略在食品安全检测领域得到了广泛应用和研究^[73-75]。通过调控 UCNPs 的组成、结构以及表面修饰,可以实现多重荧光信号的发射,进而实现同时检测多个目标分析物,提高检测效率。

3.3.1 基于荧光免疫分析法的传感平台对多靶标同时检测

免疫分析法利用抗体-抗原的特异性识别,可以选择性地检测目标分析物。在食品安全检测领域中,免疫分析法与 UCNPs 荧光检测探针的结合使用可以减少荧光背景干扰,增强检测的灵敏度和特异性。如图 5 所示, Jin 等^[76]将发射蓝光的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Tm}$ UCNPs 和绿光的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ UCNPs 分别与抗莱克多巴胺(RAC)抗体和抗柳丁氨醇(SAL)抗体偶联制备成蓝-绿双色荧光信号探针,磁性聚苯乙烯微球(MPMs)分别与 RAC 包被抗原和 SAL 包被抗原偶联制备成捕获探针。基于竞争原理,同时检测 RAC 和 SAL。该方法的检测线性范围为 $0.001 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, RAC 的 LOD 为 $5.04 \times 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, SAL 的 LOD 为 $1.97 \times 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Jin 等^[77]构建了一种同时检测谷物样品中的黄曲

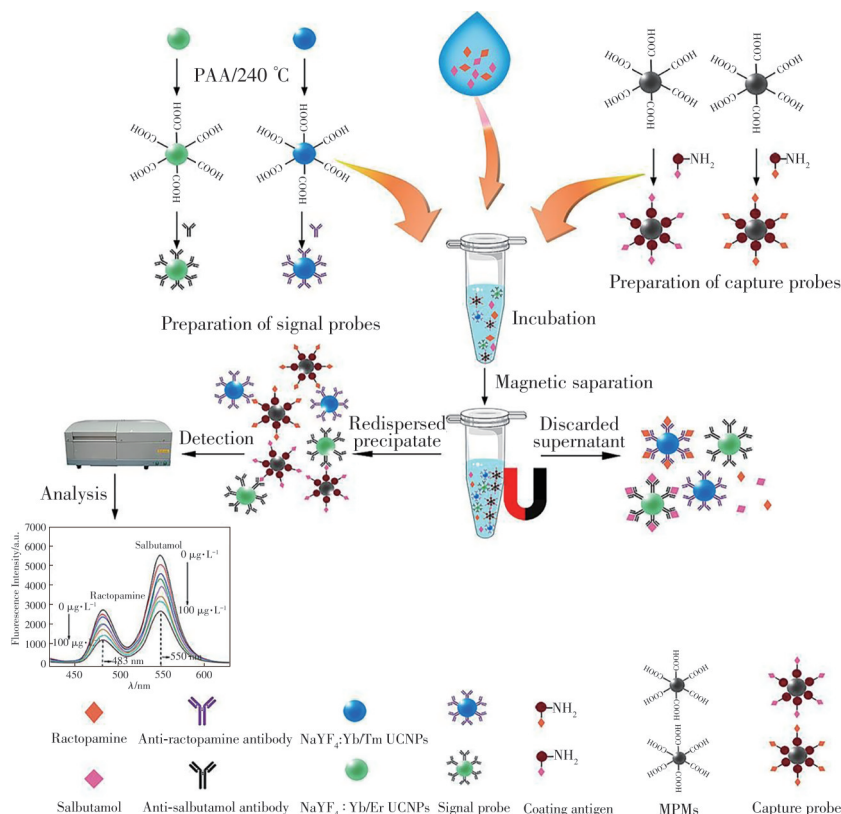


图5 基于荧光免疫分析法同时检测抗莱克多巴胺(RAC)和抗柳丁氨醇(SAL)的多色荧光检测传感器原理^[76]

Fig.5 Principle of multi-color fluorescence detection sensor based on fluorescence immunoassay for simultaneous detection of anti-ractopamine (RAC) and anti-saltine (SAL)^[76]

霉菌毒素 B₁(AFB₁)、玉米赤霉烯(ZEN)和赭曲霉毒素(OTA)的多色荧光检测传感器。将 AFB₁ 抗体、ZEN 抗体和 OTA 抗体分别与 NaYF₄:Yb, Tm UC-NPs、NaYF₄:Yb, Er UC-NPs 和 NaYF₄:Yb, Er, Mn UC-NPs 三种纳米粒子连接作为蓝-绿-红多色荧光检测探针,三种 UC-NPs 的发射峰分别在 477 nm(蓝色)、544 nm(绿色)和 662 nm(红色)处,三个峰不重叠。将 AFB₁、ZEN 和 OTA 包被抗原分别连接到磁性聚苯乙烯微球(MPMs)上分别作为捕获探针。该研究表明,基于抗原-抗体特异性识别的竞争原理,捕获探针与分析物竞争结合,在 980 nm 的激发光激发下,于 477 nm、544 nm 和 662 nm 形成的竞争性免疫复合物荧光信号分别指示 AFB₁、ZEN 和 OTA 的浓度。该方法对 AFB₁ 的线性范围为 0.032~100 μg·L⁻¹, LOD 为 10⁻³ μg·L⁻¹, ZEN 的线性范围为 0.006 4~100 μg·L⁻¹, LOD 为 9.8×10⁻⁴ μg·L⁻¹, OTA 的线性范围为 0.032~200 μg·L⁻¹, LOD 为 5.6×10⁻⁴ μg·L⁻¹。基于同样的检测原理, Song 等^[78]实现了对食品中的甲氧菊酯和丙咪酮的同时检测。该团队合成的 NaGdF₄@NaGdF₄:Yb,Tm@NaGdF₄:Yb, Nd UC-NPs 和 NaYF₄@NaYF₄:Yb,Er@NaYF₄ UC-NPs

两种核-壳-壳结构相比于普通的荧光探针,能有效抑制由于表面能量缺陷带来的荧光猝灭,更显著提高上转换的发光效率。结果表明,甲氧菊酯和丙咪酮的检出限分别为 0.114 μg·kg⁻¹ 和 0.082 μg·kg⁻¹,灵敏度分别为 8.15 μg·kg⁻¹ 和 7.98 μg·kg⁻¹。Hu 等^[79]通过调控掺杂在 UC-NPs 中外壳上不同浓度的敏化剂离子 Yb³⁺,获得了五种尺寸均匀的 UC-NPs NaYF₄:20%Yb³⁺,2%Tm³⁺@NaYF₄:x%Yb³⁺,2%Er³⁺(x=20,30,50,70,90),实现了对大肠杆菌 O157:H7 (*E. coli* O157:H7)、副伤寒沙门氏菌 B (*S. paratyphi* B)、肠炎沙门氏菌 (*S. enteritidis*)、副伤寒沙门氏菌 C (*S. paratyphi* C) 和猪霍乱沙门氏菌 (*S. choleraesuis*) 五种食源性细菌的定量检测。在 980 nm 近红外光的激发下,这五种 UC-NPs 均同时发出红光和绿光,且每种 UC-NPs 的红绿比(R/G)发射光强随 Yb³⁺ 掺杂浓度的不同而变化。使用五种食源性细菌的单抗修饰 UC-NPs (mAbs-UC-NPs),再通过单克隆抗体修饰的磁性纳米颗粒(MNPs)捕获五种细菌,形成 MNPs-细菌复合物。mAbs-UC-NPs 通过抗原-抗体识别不同的 MNPs 生成新的 MNPs-细菌-UC-NPs 夹心复合物。

在 980 nm 激光的激发下, MNPs-细菌-UCNPs 复合物表面的 UCNPs 可以同时发出红光和绿光。最后, 利用获得的 R/G 比和绿色荧光强度可对这 5 种食源性致病菌进行区分和定量检测。

综上所述, 基于抗原和抗体特异性识别的免疫分析法具有高特异性、高灵敏度、宽适应性等特点, 结合上转换纳米材料独特的发光特性, 这种结合在食品安全检测领域具有广泛的应用潜力。

3.3.2 基于适配体的传感平台对多靶标同时检测

适配体作为一种选择性识别元素, 与抗体相比, 适配体具有容易合成、成本低、与靶标特异性结合和敏感性高的优点, 基于适配体的上转换纳米探针在食品安全检测中也显示出显著的优势^[80]。

如图 6(a)所示, Wang 等^[81]构建了以核酸适配体功能化的 NaYF₄:Yb, Tm UCNPs 和 NaYF₄:Yb, Er UCNPs 作为能量供体, 具有大的比表面积和全吸收光谱特点的黑磷纳米片(BPNSs)作为能量受体, 同时检测百草枯和多菌灵两种农药的多重荧光检测传感器。该研究表明, 由于强 π - π 堆叠作用, BPNSs 吸附在适配体功能化的 UCNPs 的表面, 上转换荧光被猝灭。在百草枯和多菌灵两种农药同时存在的情况下, 适配体优先与相应的靶标结合, 使得适配体的构象发生改变, 上转换的荧光被恢复。该方法在 $1.0 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内呈良好的线性相关, 百草枯的 LOD 为 $0.18 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 多菌灵的 LOD 为 $0.45 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。基于同样的设计思路,

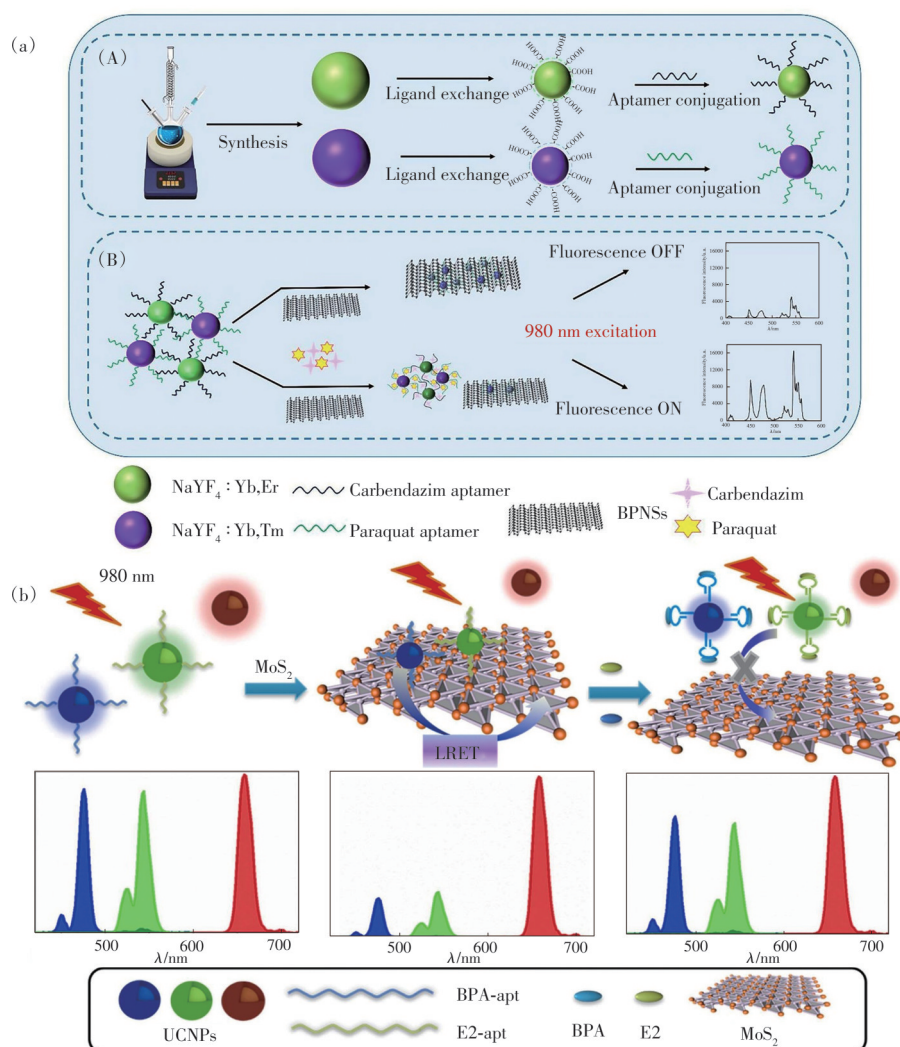


图6 基于适配体修饰的UCNPs多色荧光检测信号构建的传感器检测原理。(a)同时检测百草枯和多菌灵两种农药的多色荧光检测传感器原理^[81]; (b)同时检测双酚A(BPA)和17 β -雌二醇(E2)两种雌激素的多重荧光比率型检测传感器原理^[82]

Fig.6 Schematic diagram illustrating a multi-color fluorescence sensor based on aptamer-modified UCNPs. (a) Multi-color fluorescence detection sensor for simultaneous detection of paraquat and carbendazim^[81]. (b) Schematic diagram of A ratio sensor for simultaneous detection of multiple fluorescence of two estrogens, bisphenol A(BPA) and 17 β -estradiol(E2)^[82]

如图 6(b)所示, Lu 等^[82]以特定适配体共轭的发出蓝光的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}@\text{NaYF}_4$ UCNP 和绿光的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}@\text{NaYF}_4$ UCNP 作为能量供体, 以超薄金属二硫化钼 (MoS_2) 纳米片作为能量受体, 发出红光的 $\text{NaHoF}_4@\text{NaGdF}_4:\text{Yb}$ UCNP 因不受影响作为参考荧光信号, 设计了一种同时检测双酚 A (BPA) 和 17 β -雌二醇 (E2) 两种雌激素的多重荧光的比率型检测传感器。LOD 分别为 $0.04 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。该方法中比率荧光检测探针的使用可以提高检测效率, 保持信号稳定。

综上所述, 基于 UCNP 独特的荧光特性, UCNP 可以提供可调节的多色发射光谱, 再结合不同检测原理, 可以构建不同类型的荧光传感器。该传感器允许在一次分析中同时检测多种目标物, 为食品安全检测提供了一个更高效的检测思路。

4 结论与展望

本文简要介绍了 UCNP 的表面功能化策略, 并根据目标检测物数量及荧光探针的检测方式进行分类, 综述了近年来 UCNP 在食品安全检测领域的研究进展。尽管 UCNP 作为荧光探针具备显著优势, 但在食品安全检测领域的应用和发展仍面临多方面挑战: (1) 如何进一步研究和改进

UCNP 合成方法? UCNP 的制备过程往往需要隔绝空气、严格控制温度等较为苛刻的合成条件, 并且 UCNP 的低产率和不稳定性也极大地限制了其广泛应用; (2) 如何进一步提高 UCNP 发光性能? 虽然可以通过调整掺杂离子的种类和浓度、非稀土掺杂离子、粒子尺寸、核壳结构等手段来提高发光强度, 但这些因素之间存在相互影响, 调控方法尚未形成公认的规律; (3) 表面亲水性修饰后的 UCNP 的荧光强度普遍降低, 如何保持修饰后的发光强度仍是一个关键问题; (4) 虽然适配体的特异性强, 但设计难度大, 合成过程也较为复杂; (5) 实现多功能检测的合理性以及荧光信号的稳定性仍是上转换纳米材料在食品安全检测研究中的重要挑战。此外, 还需要对上转换纳米材料的毒性进行全面评估, 以确保其安全性。总体而言, 基于 UCNP 荧光检测的传感器在食品安全检测领域具有巨大潜力, 未来在解决上述挑战的基础上, 还可以加强跨学科合作, 促进 UCNP 的应用和商业化, 推动 UCNP 的发展和应用。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240011>.

参 考 文 献:

- [1] 谢荧玲, 沈博, 周兵帅, 等. 稀土上转换发光纳米材料及生物传感研究进展 [J]. 中国激光, 2020, 47(2): 0207017.
XIE Y L, SHEN B, ZHOU B S, *et al.* Progress in research on rare-earth upconversion luminescent nanomaterials and bio-sensing [J]. *Chin. J. Lasers*, 2020, 47(2): 0207017. (in Chinese)
- [2] HAKEEM D A, SU S S, MO Z R, *et al.* Upconversion luminescent nanomaterials: a promising new platform for food safety analysis [J]. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2022, 62(32): 8866-8907.
- [3] KANG Z H, LEE S T. Carbon dots: advances in nanocarbon applications [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(41): 19214-19224.
- [4] JI G N, WANG Y, QIN Y K, *et al.* Latest developments in the upconversion nanotechnology for the rapid detection of food safety: a review [J]. *Nanotechnol. Rev.*, 2022, 11(1): 2101-2122.
- [5] ZHENG L Y, JIN W, XIONG K, *et al.* Nanomaterial-based biosensors for the detection of foodborne bacteria: a review [J]. *Analyst*, 2023, 148(23): 5790-5804.
- [6] OSUCHOWSKI M, OSUCHOWSKI F, LATOS W, *et al.* The use of upconversion nanoparticles in prostate cancer photodynamic therapy [J]. *Life*, 2021, 11(4): 360.
- [7] LI Y, CHEN C, LIU F F, *et al.* Engineered lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biosensing and bioimaging application [J]. *Microchim. Acta*, 2022, 189(3): 109.
- [8] WANG P Y, LI H H, HASSAN M M, *et al.* Fabricating an acetylcholinesterase modulated UCNP-Cu²⁺ fluorescence biosensor for ultrasensitive detection of organophosphorus pesticides-diazinon in food [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2019, 67(14): 4071-4079.
- [9] ELMASRY M R, TAWFIK S M, KATTAEV N, *et al.* Ultrasensitive detection and removal of carbamazepine in wastewater

- using UCNPs functionalized with thin-shell MIPs [J]. *Microchem. J.*, 2021, 170: 106674.
- [10] 关桦楠,李明,邢珂,等. 基于上转换材料传感器在分析检测中的研究进展[J]. 分析科学学报, 2023, 39(5): 604-611.
- GUAN H N, LI M, XING K, *et al.* Research progress in analysis and detection based on upconversion material sensors [J]. *J. Anal. Sci.*, 2023, 39(5): 604-611. (in Chinese)
- [11] LI H H, SHENG W, HARUNA S A, *et al.* Recent advances in rare earth ion-doped upconversion nanomaterials: From design to their applications in food safety analysis [J]. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 2023, 22(5): 3732-3764.
- [12] 秦英凯,李双,洪旸,等. 上转换纳米材料的合成与功能化及其在食品安全检测中的应用研究进展[J]. 分析化学, 2021, 49(12): 1955-1969.
- QIN Y K, LI S, HONG Y, *et al.* Research process of synthesis, functionalization and application of upconversion nanoparticles in food safety detection [J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2021, 49(12): 1955-1969. (in Chinese)
- [13] ANDRESEN E, RESCH-GENGER U, SCHAFERLING M. Surface modifications for photon-upconversion-based energy-transfer nanopropbes [J]. *Langmuir*, 2019, 35(15): 5093-5113.
- [14] 苏平如,王涛,唐瑜. 稀土发光配合物在水溶液中的组装及生物成像研究[J]. 中国稀土学报, 2021, 39(1): 77-87.
- SU P R, WANG T, TANG Y. Assembly and bioimaging of rare-earth luminescent complexes in aqueous solution [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2021, 39(1): 77-87. (in Chinese)
- [15] DUAN C C, LIANG L E, LI L, *et al.* Recent progress in upconversion luminescence nanomaterials for biomedical applications [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2018, 6(2): 192-209.
- [16] Hu W W, Chen Q S, Li H H, *et al.* Fabricating a novel label-free aptasensor for acetamiprid by fluorescence resonance energy transfer between $\text{NH}_2\text{-NaYF}_4\text{: Yb, Ho@SiO}_2$ and Au nanoparticles [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2016, 80: 398-404.
- [17] KUMAR J, ROY I. Rhodamine derivative-linked silica-coated upconverting nanophosphor ($\text{NaYF}_4\text{: Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}\text{@SiO}_2\text{-RB-DA}$) for ratiometric, ultrasensitive chemosensing of Pb^{2+} Ions [J]. *Chemosensors*, 2023, 11(5): 305.
- [18] HE P, CHEN H L, SUN J C, *et al.* Use of DNA nanosensors based on upconverting nanoparticles for detection of *Nosema bombycis* by fluorescence resonance energy transfer [J]. *Folia Microbiol.*, 2022, 67(3): 419-425.
- [19] WEN Z H, HU X L, YAN R F, *et al.* A reliable upconversion nanoparticle-based immunochromatographic assay for the highly sensitive determination of olaquinox in fish muscle and water samples [J]. *Food Chem.*, 2023, 406: 135081.
- [20] SURESH K, MONISHA K, BANKAPUR A, *et al.* Energy transfer between optically trapped single ligand-free upconversion nanoparticle and dye [J]. *Nanotechnology*, 2023, 34(17): 175702.
- [21] ARIGA K, AHN E, PARK M, *et al.* Layer-by-layer assembly: recent progress from layered assemblies to layered nanoarchitectonics [J]. *Chem. Asian J.*, 2019, 14(15): 2553-2566.
- [22] ČERNIČ T, KOREN M, MAJARON B, *et al.* Optimisation of amphiphilic-polymer coatings for improved chemical stability of NaYF_4 -based upconverting nanoparticles [J]. *Acta Chim. Slov.*, 2022, 69(2): 448-457.
- [23] DUONG H T T, CHEN Y H, TAWFIK S A, *et al.* Systematic investigation of functional ligands for colloidal stable upconversion nanoparticles [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8(9): 4842-4849.
- [24] 周至均,王丽兰,罗红梅,等. 液相色谱法测定半成品泡菜中乙二胺四乙酸二钠残留量[J]. 食品安全导刊, 2022, (25): 97-99.
- ZHOU Z J, WANG L L, LUO H M, *et al.* Determination of disodium ethylenediaminetetraacetic acid residues in semi-finished kimchi by liquid chromatography [J]. *China Food Saf. Mag.*, 2022, (25): 97-99. (in Chinese)
- [25] 郭鹏利,路云龙,李想,等. 基于纳米抗体的酶联免疫吸附法检测食品中金黄色葡萄球菌肠毒素B[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(20): 250-255.
- GUO P L, LU Y L, LI X, *et al.* Detection of *Staphylococcal enterotoxin B* in foodstuffs by nanobody-based ELISA [J]. *Food Ferment. Ind.*, 2019, 45(20): 250-255. (in Chinese)
- [26] 谭莉,孟繁磊,范宏,等. 固相微萃取-气相色谱-质谱法分析油莎豆中挥发性成分[J]. 粮食与油脂, 2024, 37(2): 151-154.
- TAN L, MENG F L, FAN H, *et al.* Analysis of volatile components of *Cyperus esculentus* based on SPME-GC-MS [J]. *Cereals Oils*, 2024, 37(2): 151-154. (in Chinese)

- [27] GREBENIK E A, KOSTYUK A B, DEYEV S M. Upconversion nanoparticles and their hybrid assemblies for biomedical applications [J]. *Russ. Chem. Rev.*, 2016, 85(12): 1277-1296.
- [28] LI X X, ZHANG M L, ZHANG H, *et al.* Upconversion nanoparticle-based fluorescence resonance energy transfer sensing platform for the detection of cathepsin B activity *in vitro* and *in vivo* [J]. *Microchim. Acta*, 2023, 190(5): 181.
- [29] CAO Y R, SONG Y, WEI T T, *et al.* MnO₂ *in-situ* coated upconversion nanosystem for turn-on fluorescence detection of hypoxanthine in aquatic products [J]. *Food Chem.*, 2024, 431: 137131.
- [30] LEE K X, SHAMELI K, YEW Y P, *et al.* Recent developments in the facile bio-synthesis of gold nanoparticles (AuNPs) and their biomedical applications [J]. *Int. J. Nanomed.*, 2020, 15: 275-300.
- [31] YIN L T, HU X T, HAO M Y, *et al.* Upconversion nanoparticles-based background-free selective fluorescence sensor developed for immunoassay of fipronil pesticide [J]. *J. Food Meas. Charact.*, 2023, 17(3): 3125-3133.
- [32] ZHANG K Y, ZHU G, WEI Y L, *et al.* Engineering of an upconversion luminescence sensing platform based on the competition effect for mercury-ion monitoring in green tea [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2021, 69(30): 8565-8570.
- [33] YI J Q, LI X S, CUI D, *et al.* Fabricating UCNPs-AuNPs fluorescent probe for sensitive sensing thiamphenicol [J]. *Chem. Res. Chin. Univ.*, 2022, 38(6): 1453-1460.
- [34] CHEN C, LEI H, LIU N, *et al.* An aptasensor for ampicillin detection in milk by fluorescence resonance energy transfer between upconversion nanoparticles and Au nanoparticles [J]. *Food Chem.*: X, 2022, 15: 100439.
- [35] SHAO H, MA Q L, YU W S, *et al.* “Off-On” typed upconversion fluorescence resonance energy transfer probe for the determination of Cu²⁺ in tap water [J]. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2022, 271: 120920.
- [36] SUN C N, GRADZIELSKI M. Fluorescence sensing of cyanide anions based on Au-modified upconversion nanoassemblies [J]. *Analyst*, 2021, 146(7): 2152-2159.
- [37] SUN F L, YUAN Z L, GUO P, *et al.* Upconversion photoluminescent Yb(Ⅲ)/Er(Ⅲ) doped nanoparticles interact with AuNPs for detection of Cr(Ⅲ) and sodium tripolyphosphate based on FRET [J]. *Opt. Mater.*, 2022, 128: 112392.
- [38] OUYANG Q, YANG Y C, ALI S, *et al.* Upconversion nanoparticles-based FRET system for sensitive detection of *Staphylococcus aureus* [J]. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2021, 255: 119734.
- [39] CHEN M, PAN L Q, TU K. A fluorescence biosensor for *Salmonella typhimurium* detection in food based on the nano-self-assembly of alendronic acid modified upconversion and gold nanoparticles [J]. *Anal. Methods*, 2021, 13(21): 2415-2423.
- [40] OUYANG Q, WANG L, AHMAD W, *et al.* A highly sensitive detection of carbendazim pesticide in food based on the up-conversion-MnO₂ luminescent resonance energy transfer biosensor [J]. *Food Chem.*, 2021, 349: 129157.
- [41] WAN T H, SONG W, WEN H L, *et al.* The exploration of upconversion luminescence nanoprobe for tobramycin detection based on Förster resonance energy transfer [J]. *Mater. Today Adv.*, 2023, 19: 100409.
- [42] MONDAL P, SATRA J, SRIVASTAVA D N, *et al.* A highly sensitive luminescent upconversion nanosensor for turn-on detection of As³⁺ [J]. *Inorg. Chem.*, 2023, 62(23): 8874-8885.
- [43] ZHANG N, ZHANG W, WU Y L, *et al.* Upconversion nanoparticles anchored MnO₂ nanosheets for luminescence “turn on” detecting hydrogen peroxide [J]. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2023, 299: 122819.
- [44] LI H H, ALI S, WEI W Y, *et al.* Rapid detection of organophosphorus in tea using NaY/GdF₄:Yb, Er-based fluorescence sensor [J]. *Microchem. J.*, 2020, 159: 105462.
- [45] HAN L D, YAN L, YU C X, *et al.* Weak light photodetector based on upconversion luminescence for glutathione detection [J]. *Microchem. J.*, 2023, 184: 108196.
- [46] JIANG M H, XU S, YU Y, *et al.* Turn-on fluorescence ferrous ions detection based on MnO₂ nanosheets modified upconversion nanoparticles [J]. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2022, 264: 120275.
- [47] CHEN T, SHANG Y F, ZHU Y Y, *et al.* Activators confined upconversion nanoprobe with near-unity Förster resonance energy transfer efficiency for ultrasensitive detection [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(17): 19826-19835.
- [48] GUO Y Y, ZHAO T L, GUO Q N, *et al.* Highly sensitive detection for xanthine by combining single-band red up-conversion nanoparticles and cycle signal amplification strategy based on internal filtration effect [J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2024, 306: 123566.
- [49] CHEN H Y, LI Q F, HU B, *et al.* Analyte-triggered cascade signal amplification strategy for highly sensitive detection of iodate in table salt with dual-readout signals [J]. *Talanta*, 2023, 261: 124661.

- [50] CHEN Y Y, SHE X Y, WU W, *et al.* An upconversion fluorescent and colorimetric dual-mode optical probe for triazophos pesticides [J]. *Microchem. J.*, 2023, 193: 109169.
- [51] HAN L, CHEN M, SONG Y Q, *et al.* Development of a dual mode UCNPs-MB biosensor in combination with PCR for sensitive detection of *Salmonella* [J]. *Biosensors*, 2023, 13(4): 475.
- [52] ZHAO T L, LI Y Q, ZHANG X C, *et al.* A strategy for the accurate detection of glucose in human serum based on the IFE effect of up-transformed nanoparticles [J]. *Microchem. J.*, 2023, 186: 108363.
- [53] HAN L D, CHEN Z W, YU C X, *et al.* Upconversion luminescence nanosensor for detection of Fe^{3+} and phosphate ion based on the inner-filter effect [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2023, 415(29): 7139-7150.
- [54] WU J Z, AHMAD W, WEI W Y, *et al.* Recyclable flexible upconversion-luminescence sensing platform for quantifying sulfite based on inner filter effect [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2022, 1209: 339832.
- [55] ER E Ö, BOZYIĞIT G D, BÜYÜKPINAR Ç, *et al.* Magnetic nanoparticles based solid phase extraction methods for the determination of trace elements [J]. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2022, 52(2): 231-249.
- [56] 张彪, 黄娜, 张万利, 等. 基于上转换纳米材料与磁分离的荧光免疫分析方法检测食品中酪胺 [J]. *食品科学*, 2021, 42(14): 270-275.
- ZHANG B, HUANG N, ZHANG W L, *et al.* Fluorescence immunoassay combined with magnetic separation using upconversion nanoparticles as label for the detection of tyramine in food samples [J]. *Food Sci.*, 2021, 42(14): 270-275. (in Chinese)
- [57] 刘越. 沙丁胺醇上转换标记磁分离荧光免疫检测方法研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2021.
- LIU Y. *Development of Fluorescence Immunoassay with Upconversion Nanoparticles Labeled Magnetic Separation for Detection of Salbutamol* [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2021. (in Chinese)
- [58] LI H H, AHMAD W, RONG Y W, *et al.* Designing an aptamer based magnetic and upconversion nanoparticles conjugated fluorescence sensor for screening *Escherichia coli* in food [J]. *Food Control*, 2020, 107: 106761.
- [59] CHEN M, HASSAN M, LI H H, *et al.* Fluorometric determination of lead(II) by using aptamer-functionalized upconversion nanoparticles and magnetite-modified gold nanoparticles [J]. *Microchim. Acta*, 2020, 187(1): 85.
- [60] SONG Y Q, CHEN M, YAN Z Y, *et al.* A novel nanoplatform based on biofunctionalized MNPs@UCNPs for sensitive and rapid detection of *Shigella* [J]. *Chemosensors*, 2023, 11(5): 309.
- [61] ZHENG H Y, SHENG R, LI H H, *et al.* Rapid and selective detection of *Bacillus cereus* in food using cDNA-based up-conversion fluorescence spectrum copy and aptamer modified magnetic separation [J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2022, 267: 120618.
- [62] OUYANG Q, WANG L, AHMAD W, *et al.* Upconversion nanoprobe based on a horseradish peroxidase-regulated dual-mode strategy for the ultrasensitive detection of *Staphylococcus aureus* in meat [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2021, 69(34): 9947-9956.
- [63] XUE Z H, ZHANG Y X, YU W C, *et al.* Recent advances in aflatoxin B1 detection based on nanotechnology and nanomaterials: A review [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2019, 1069: 1-27.
- [64] YIN M Y, WANG Z D, XIE P J, *et al.* Fluorescence sensing platform for *Cronobacter sakazakii* based on the cationic metal-organic frameworks modified upconversion nanoparticles [J]. *Food Control*, 2023, 145: 109443.
- [65] CHEN X H, WEN J, SHAN X L, *et al.* Supersensitive detection of lincomycin with an ECL aptasensor based on the synergistic integration of gold-functionalized upconversion nanoparticles and thiolated 3, 4, 9, 10-perylene tetracarboxylic acid [J]. *Analyst*, 2024, 149(6): 1746-1752.
- [66] HUANG X L, SONG J B, YUNG B C, *et al.* Ratiometric optical nanoprobe enable accurate molecular detection and imaging [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47(8): 2873-2920.
- [67] WEI D L, WANG Y, ZHU N F, *et al.* A lab-in-a-syringe device integrated with a smartphone platform: Colorimetric and fluorescent dual-mode signals for on-site detection of organophosphorus pesticides [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(41): 48643-48652.
- [68] WANG P Y, BAI S L, CHEN C, *et al.* A new ratiometric fluorescence nanosensor based on $\text{NaYF}_4:3\%\text{Er}/\text{NaYF}_4$ upconversion nanoparticles for sensitive determination of Rose Bengal in water [J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2023, 303: 123242.
- [69] ZHAO X, LU Y, LI B, *et al.* Self-ratiometric fluorescent platform based on upconversion nanoparticles for on-site detection

- of chlorpyrifos [J]. *Food Chem.*, 2024, 439: 138100.
- [70] WU J Z, AHMAD W, ZHANG J G, *et al.* Ratiometric upconversion-luminescence *in-situ* sampling aptasensing platform integrated with smartphone-based device for visual detection of 17 β -estradiol [J]. *Sens. Actuators B*, 2023, 390: 133999.
- [71] CAO Y R, WANG X C, FENG T Y, *et al.* Ratiometric fluorescent nanosystem based on upconversion nanoparticles for histamine determination in seafood [J]. *Food Chem.*, 2022, 390: 133194.
- [72] YANG Y Q, WEI S M, WANG J L, *et al.* Highly sensitive and ratiometric detection of nitrite in food based on upconversion-carbon dots nanosensor [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2023, 1263: 341245.
- [73] LI M X, LIU W T, YANG T S, *et al.* Multi-color UCNPs/CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ for upconversion luminescence and dual-modal anticounterfeiting [J]. *Opt. Express*, 2023, 31(2): 2956-2966.
- [74] CHEN C, CAO J, WANG X C, *et al.* A novel dual-flux immunochromatographic test strip based on luminescence resonance energy transfer for simultaneous detection of ochratoxin A and deoxynivalenol [J]. *Microchim. Acta*, 2022, 189(12): 466.
- [75] ZHANG B, SHENG W, LIU Y, *et al.* Multiplexed fluorescence immunoassay combined with magnetic separation using up-conversion nanoparticles as multicolor labels for the simultaneous detection of tyramine and histamine in food samples [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2020, 1130: 117-125.
- [76] JIN Z X, JIA W J, SHENG W, *et al.* Fluorescence immunoassay for simultaneous detection typical β -agonists in animal derived food using blue-green upconversion nanoparticles as labels [J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2023, 303: 123253.
- [77] JIN Z X, SHENG W, HUANG N, *et al.* Blue-green-red multicolor upconversion nanoparticles based fluorescence immunoassay for simultaneous detection of three mycotoxins in cereals [J]. *Microchem. J.*, 2023, 193: 109181.
- [78] SONG Y, JIN J Y, HU L L, *et al.* Core-shell-shell upconversion nanomaterials applying for simultaneous immunofluorescent detection of Fenpropathrin and Procymidone [J]. *Foods*, 2023, 12(18): 3445.
- [79] HU Q S, WU Q X, HUANG F C, *et al.* Multicolor coding up-conversion nanoplatfrom for rapid screening of multiple foodborne pathogens [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(23): 26782-26789.
- [80] TAN W H, WANG H, CHEN Y, *et al.* Molecular aptamers for drug delivery [J]. *Trends Biotechnol.*, 2011, 29(12): 634-640.
- [81] WANG L, HARUNA S A, AHMAD W, *et al.* Tunable multiplexed fluorescence biosensing platform for simultaneous and selective detection of paraquat and carbendazim pesticides [J]. *Food Chem.*, 2022, 388: 132950.
- [82] LU L X, SONG B C, GAO J W, *et al.* A ratiometric aptasensor for simultaneous determination of two estrogens based on multicolor upconversion nanoparticles [J]. *Sens. Actuators B*, 2023, 389: 133842.



孔明慧(1995-),女,辽宁沈阳人,硕士研究生,2018年于沈阳工业大学获得学士学位,主要从事上转换纳米材料在生物检测方面的研究。

E-mail: Kongminghui2021@163.com



刘晓敏(1980-),女,吉林长春人,博士,教授,博士生导师,2008年于吉林大学获得博士学位,主要从事稀土上转换发光纳米材料的复合结构设计、上转换能量迁移机理和动力学、上转换荧光共振能量转移生物医学检测新技术以及生物成像引导的肿瘤光动力治疗新方法的研究。

E-mail: xiaominliu@jlu.edu.cn