

# 量子点荧光探针技术在有机磷农药分析中应用进展

归国风\*, 马伟伟, 马金明, 周 娅, 王庆海

贵州工程应用技术学院, 贵州 毕节  
Email: \*11341810@qq.com

收稿日期: 2021年7月26日; 录用日期: 2021年8月10日; 发布日期: 2021年8月26日

## 摘 要

有机磷农药残留进入人体内后会使人产生严重的神经功能紊乱甚至死亡, 现今, 有机磷农药品种繁多, 也逐渐迈向超高效低残留的高效环保型的发展趋势, 在环境和农产品的残留很低。因此, 有必要建立高灵敏度、特异性强的检测方法以应对苛刻的检测条件。荧光检测分析法灵敏度高且具有高选择性, 分析简便、仪器设备简单, 在有机磷农药检测中极具应用潜力。量子点在分析领域中的应用是近些年领域研究的热点之一。因此, 本文综合概述了量子点及其作为荧光探针在有机磷农药残留检测中的应用。

## 关键词

量子点, 荧光探针, 有机磷农药

# Quantum Dot Fluorescence Probe Technology in the Analysis of Organophosphorus Pesticides Application Progress

Guofeng Gui\*, Weiwei Ma, Jinming Ma, Ya Zhou, Qinghai Wang

Guizhou University of Engineering Science, Bijie Guizhou  
Email: \*11341810@qq.com

Received: Jul. 26<sup>th</sup>, 2021; accepted: Aug. 10<sup>th</sup>, 2021; published: Aug. 26<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

Organophosphorus pesticide residues in the human body will cause serious neurological disorder-

\*通讯作者。

文章引用: 归国风, 马伟伟, 马金明, 周娅, 王庆海. 量子点荧光探针技术在有机磷农药分析中应用进展[J]. 分析化学进展, 2021, 11(3): 172-181. DOI: 10.12677/aac.2021.113020

ers, sometimes leading to death. Nowadays, there are many varieties of organophosphorus pesticides, and they are gradually moving towards the development trend of ultra-efficient and low-residue high-efficiency environmental protection type, and the residues in the environment and agricultural products are very low. Therefore, it is necessary to establish a highly sensitive and specific detection method for the detection of organophosphorus pesticides. Fluorescence detection analysis has the advantages of high sensitivity and selectivity, simple analysis and simple equipment, which has great potential in the detection of organophosphorus pesticides. The application of quantum dots in the field of analysis is one of the hotspots in recent years. In this paper, application of quantum dots as fluorescent probes in the detection of organophosphorus pesticide residues was summarized.

## Keywords

Quantum Dots, Fluorescent Probe, Organophosphorus Pesticides

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

农药由于具有速效、高效、方便、适应性广、经济效益显著等特点而被广泛应用于害虫防治，主要应用于农业杂草和病虫害防治，此外也应用于家庭园艺、公共空间的护理和工业消毒。目前使用的农药种类主要包括有机磷类、有机氮类、拟除虫菊酯类农药。其中有机磷农药属于高毒性农药，研究人员是磷酸酯结合到各种各样的醇，由 200 多种化学物质组成，其中大多数是脂溶性[1]，由于其持久性较低，目前在农业和病媒控制中应用最广泛。长期大量地使用农药，在得到效益的同时，也产生了广泛的副作用。土壤中过量的农药对环境造成的影响包括酸化、肥力和微生物多样性减少、动物破坏和水污染，对生态环境造成严重的污染与危害。在食品安全乃至人们的日常生活方面，农药残留污染已成为一个非常严重的问题。因此，如何切实有效地控制、监测农药污染，成为人们非常关心的问题。

目前，用于检测农药的分析方法主要有生物传感器技术[2]、免疫检测技术[3]、气相色谱法[4] [5]、高效液相色谱法[6]、色-质连用技术[7] [8] [9]等，尽管这些方法具有检测限低、重现性好等优点，但它们都有仪器价格昂贵、前期处理繁琐、程序耗时、需专人使用等特点使普及应用受到限制[10]。荧光分析法以操作简单、灵敏度高、快速、重现性好等优点越来越受到人们的关注，特别是荧光传感器，是提高检测限的一个很好的选择[11] [12]。目前，荧光分析用于有机农药检测的报道大部分集中于有机磷农药[13]。

量子点是 21 世纪分析领域的一匹黑马，它具有制备简单、量子产率高、光稳定性好、发射波段可调等优点[14] [15]。将量子点的独特光学特性与荧光传感方法高灵敏度、高选择性的优势相结合，可以构筑一系列具有优越性能的荧光传感器，从而实现与分析物的实时、灵敏、可视化在线检测。本文以量子点的类型进行分类，综述了近年来基于量子点材料荧光传感器在有机磷生物农药检测方面的研究进展。

## 2. 量子点材料

量子点指有限阈效应的纳米粒子，一般是三维尺寸小于 100 纳米的半导体，当半径小于对应材料的激子玻尔半径会有量子尺寸效应。量子点材料通常由 II 族~VI 族或 III 族~V 族元素组成，也可以是两种或两种以上的复合材料组成球形、类球形壳核包裹的纳米材料。量子点可大致分为半导体量子点与碳量

量子点(carbon dots, CDs)。半导体量子点, 主要由 II~VI 族或 III~V 族元素组成, 但这些量子点一般有毒, 对环境也有很大的危害。碳量子点在光稳定性、化学惰性、成本效益、低毒性、良好的生物相容性以及可调光致发光等方面的优异性能使其在许多新的应用中优于传统的荧光探针, 主要分为两类: 碳点(CDs)和石墨烯量子点(GQD)。CDs 作为一个新世纪的新材料, 不仅拥有传统量子点的优秀荧光性能, 而且继承了碳材料的生物相容性、低毒性等优势。制备 CDs 所需的碳源来源广泛, 且价格低廉。所制备的 CDs 荧光性能稳定, 随着激发波长的红移而红移, 且无光闪烁现象, 具有非常大的潜力和优势[16]。GQD 归为具有石墨片层结构以及较大的网状  $sp^2$  共轭岛屿结构的碳量子点, 但由于其独特的结构在分析领域具有广泛的应用。因此, 本文主要从半导体量子点, 碳量子点和石墨烯量子点三方面分类, 综述其作为荧光探针在农药残留检测中的应用。

### 3. 量子点荧光在有机磷农药残留检测中的应用

#### 3.1. 基于酶的荧光传感器

作为生物体中一种无毒环保的生物催化剂, 酶是一种具有催化功能的特殊蛋白质, 分为天然酶和人工酶。天然酶中的胆碱酯酶由乙酰胆碱酯酶(AChE)和丁酰胆碱酯酶(BChE)组成, 在监测有机磷农药(OPs)和氨基甲酸酯农药应用最广泛。作为常用的识别元件, 酶可以通过以下两种作用方式设计传感器检测农药: 抑制机制, 即农药通过阻断活性位点来抑制酶活性, 进一步触发信号响应; 催化机制, 农药被用作酶底物来影响催化过程。其中, 酶抑制型生物传感器在检测农药方面发挥着重要作用。

##### 3.1.1. 碳点

近年来, CDs 与发色团[17]、纳米粒子[18]或新兴材料[19] [20]相结合, 用于开发基于荧光的酶生物传感器的应用越来越多。纳米金粒子(AuNPs)作为优异的荧光猝灭剂, 与 CDs 通过内滤效应(IFE)、动态猝灭等机制构建出许多“ON”荧光探针检测农药。Chen [21]等建立了西维因测定的比色荧光双读法。研究人员以水热法制备在 490 nm 处具有发射峰的 N 掺杂 CDs, 组成 CDs-AuNPs-ATC-AChE 的系统, 在 AChE 的催化下, 乙酰硫代胆碱容易水解生成带正电荷的硫代胆碱, 通过静电相互作用和 Au-SR (R: 胆碱)键取代带负电荷的 AuNPs 表面的柠檬酸盐, 诱导 AuNPs 的聚集, 进一步使 CDs 的荧光恢复。调节溶液 pH 使西维因分解生成甲萘酚时, 会抑制 AChE 的催化活性, 进一步减少 AuNPs 的聚集。从而用于检测西维因的含量。

基于有机磷水解酶的传感器具有识别和降解目标农药的功能, 但成本较高, 反应条件受限。人工酶的出现填补了天然酶存在的局限, 包括苛刻条件下变性、制备工艺复杂、纯化成本高等缺点。纳米材料模拟酶的出现逐渐替代了农药分析的有机磷水解酶, 如, Wei 等[22]发现纳米氧化铈可以作为磷酸酶的模拟物, 催化对硝基苯基磷酸生成对硝基酚, 硝基酚可以通过 IFE 猝灭 CDs 的荧光, 基于此构建了检测有机磷农药残留的荧光传感器。

##### 3.1.2. 石墨烯量子点

将 GQD 的优异光学特性与酶的催化能力相结合后, 一些传感器表现出较好的传感性能。与基于 CD 的传感器一样, AChE 在基于 GQD 的方法中也是重要的一部分。Valcarcel 的团队通过使用 N 掺杂的 GQD 建立了一种基于 AChE 检测苯氧威的方法[23]。该方法的原理是酶催化产物(硫代胆碱)诱导荧光猝灭, 农药通过阻断活性位点来抑制酶活性, 进一步触发信号响应。Wang 及其同事提出了一种基于 TYR 的荧光检测方法用于检测阿特拉津, 其中酶产物多巴醌作为猝灭剂[24]。实际应用分析河水中的阿特拉津, 得到 89.3%~94.8%的回收率。为了进一步提高传感能力, 具有创新性的多酶协同系统成为科研人员热衷的研究课题。Sahub 等人[25]采用 467 nm 发射 GQD, 设计了一种基于双酶(AChE/ChOx)的生物传感器, 用于

敌敌畏的荧光“OFF-ON”分析。

通过调整合成材料、合成条件和表面掺杂/改性等制备条件,可以制得具有长波长发射的 GQD,提高了对实际样品中检测农药的准确度。Qu 等人[26]采用谷胱甘肽功能化 GQD (GSH-GQD),设计了一种“OFF-ON”生物传感器用于检测甲基对硫磷。其中,具有良好吸附性的  $\text{MnO}_2$  纳米片作为 GQDs 与酸性磷酸酶之间的连接体,调节系统的荧光开关。

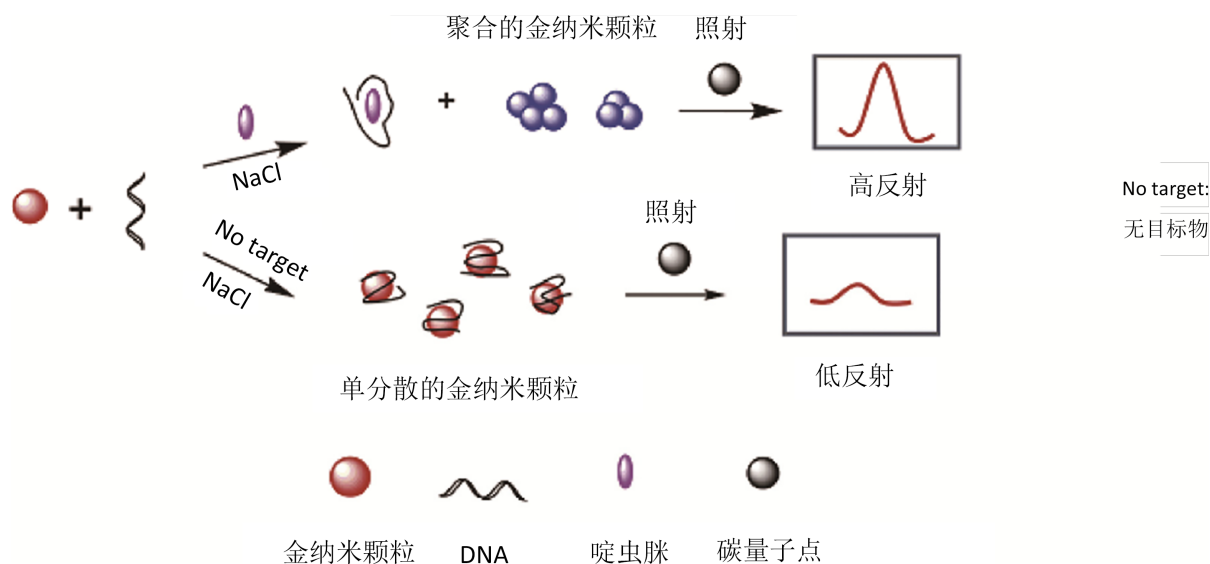
### 3.2. 基于适体的荧光传感器

适体是指富集(SELEX)方法通过配体系统进化筛选出的一段单链寡核苷酸序列,能与相应的配体进行高亲和力和强特异性的结合。具有易于修饰、结构可控以及可比的结合亲和力和特异性的特点,它的出现为农药残留测定提供了一种新的高效快速识别的研究平台。

#### 3.2.1. 碳点

Saberi 等[27]建立了一种基于荧光滴定的灵敏检测方法。以西曲溴铵为原料,采用水热法合成了带蓝色荧光的阳离子碳点(cation carbon point, cCDs)。如果在体系中加入啉虫脒,静电吸附在碳点表面的适配体与啉虫脒结合,成为具有强特异性亲和力的靶标。因此,荧光随啉虫脒的浓度成比例增加。该传感器的检出限为 0.3 nmol/L,动态检测范围为 1.6~120 nmol/L,具有较高的灵敏度。

Wang 等[28]基于金纳米颗粒与碳点之间的内过滤效应,建立了一种超灵敏选择性检测啉虫脒农药的新型荧光适体。如图 1 所示,目标物啉虫脒存在的时候,可以和 DNA 作用,从而破坏了纳米金粒子稳定分散状态,使其团聚,从而诱导碳点荧光变化构建了新颖而灵敏的检测平台。该方法提供了一种对乙酰胺、S-18 具有高灵敏度的检测方法,实际样品中的检出限分别为 1.5 nmol/L、1.08  $\mu\text{g/L}$ 。



**Figure 1.** Schematic diagram of the detection platform for the fluorescence change of carbon dots induced by the aggregation of gold nanoparticles [28]

**图 1.** 由金纳米粒子的聚集情况诱导碳点荧光变化的检测平台原理图[28]

环状糊精( $\beta$ -CD)是淀粉经酸解环化生成的产物,它可以包络各种化合物分子,增加被包络物对光热、氧的稳定性,改变被包络物质的理化性质。Fan 等[29]整合核酸外切酶诱导的荧光猝灭、适体特异性靶标识别和主客体识别,提出一种新型纳米级荧光适体传感器用于检测啉虫脒。如图 2 所示,研究人员使用  $\beta$ -CD 功能化 N 掺杂的 CD 得到  $\beta$ -CD-CD 纳米探针。啉虫脒和 cDNA-Fc 共存结合形成适体-啉虫脒化合



物,当加入 RecJf 核酸外切酶时,适配体-啉虫脒化合物中的 ssDNA 和 cDNA-Fc 被降解成单个脱氧核苷酸,在互补链上修饰的啉虫脒和 Fc 被释放。添加  $\beta$ -CD-CD 纳米探针后,二茂铁(Fc)和纳米探针进行主客体识别,依次进入  $\beta$ -CD 的孔洞,引发 CDs-Fc 光致电子转移降低荧光。基于此制备的传感器检测啉虫脒的检出限为 3 nmol/L。

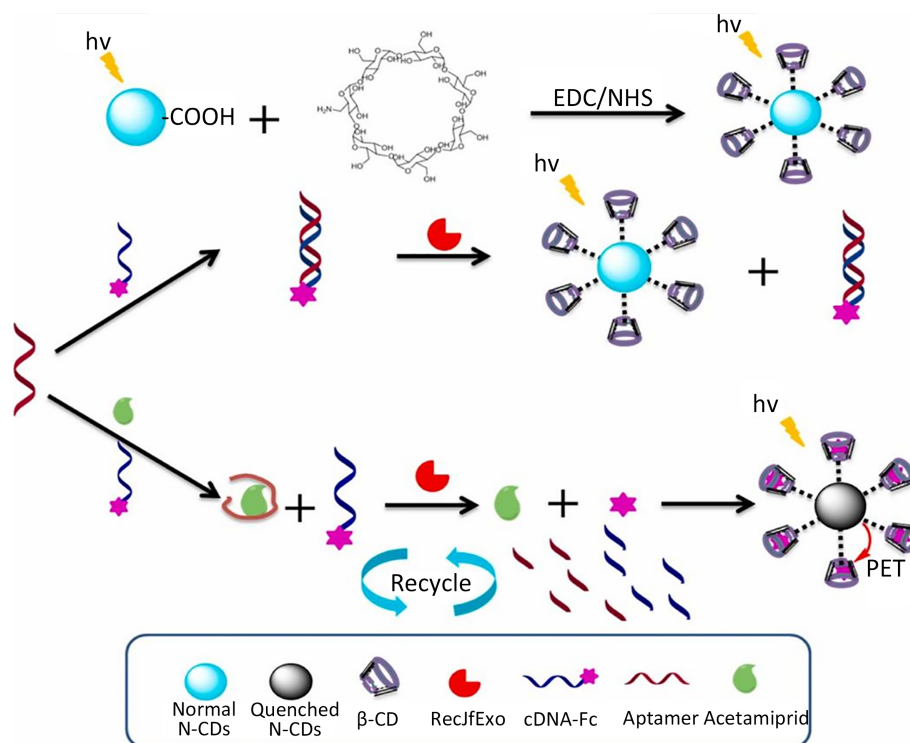


Figure 2. Schematic diagram of synthesis of  $\beta$ -CD-CD and detection of aceta-miprid [29]  
图 2. 合成  $\beta$ -CD-CD 与检测啉虫脒示意图[29]

### 3.2.2. 石墨烯量子点

Zhang 等[30]利用 GQDs 中掺杂氮,结合适体制得 N-GQDs-aptamer 荧光探针,该探针可以被氧化石墨烯猝灭,但当氧化乐果存在时,荧光恢复,从而得到信号增强的荧光传感器,检出限低至 0.029 pmol/L。

### 3.2.3. 半导体量子点

Arvand 等[31]利用荧光共振能量转移的方法,提出一种简单、高灵敏度、高选择性的氧化石墨烯能量转移适配体传感器。当氧化石墨烯存在的时候,ZnS 量子点荧光被猝灭,分析对象乙二磷加入后,乙二磷代替氧化石墨烯,荧光强度恢复。这种信号增强型的荧光传感器对乙二磷浓度的检测范围为  $5 \times 10^{-4} \sim 6 \times 10^{-3}$  mg/L 时,检出限是  $1.3 \times 10^{-4}$  mg/L。

### 3.2.4. 聚合物量子点

聚合物量子点具有强的荧光亮度,稳定的发射率,优良的光稳定性等特点收到了研究者的关注。Bala 等[32]设计了一种量子点,聚[N-(3-胍基丙基)甲基丙烯酸酰胺]均聚物和马拉硫磷适配体组成的纳米探针,该方法检测马拉硫磷的最低检出限为 4 pmol/L。

## 3.3. 基于分子印迹的荧光传感器

分子印迹(MIPs)是通过功能单体的聚合形成的,聚合后去除印迹分子可以留下与模板分子(目标分析物)的

大小、形状、空间结构相匹配的空腔结构,凭借独特的特异性识别和选择性重新结合已成为化学传感器领域的研究热点之一。量子点虽具有独特的光学特性,但没有选择识别分子的能力。将 MIPs 特异性识别和选择性吸附和量子点的光学特性结合起来,在量子点表面形成 MIPs,可建立特异性高、灵敏度好的农药检测方法。

### 3.3.1. 碳点

Li [33]及研究小组以 CDs 作为信号指示剂通过乐果与被 CDs 标记的 MIPs 之间的竞争反应建立传感器用于测定乐果。研究人员以甲基红掺杂的邻苯二胺为功能单体,乐果为模板制备分子模板化聚合物。该方法的 LOD 低至  $1.83 \times 10^{-11}$  mol/L。此外,研究人员将荧光 MIPs 层固定在合适的支撑材料上,进一步形成印迹腔以降低核壳结构的传质阻力。 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒是常用的载体材料,Wu 等人[34]制备乙烯基磷酸酯修饰的 CDs 用于检测三唑磷。修饰了乙烯基的载体  $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$  上发生印迹聚合反应,由于三唑磷中的杂原子 O、N、S 或 P 与乙烯基磷酸酯修饰的 CDs 中的 O-H 基团之间形成氢键,因此获得的 MIP 可以快速且特异性地识别三唑磷,在适当的条件下,传感器得到 1.5 mmol/L 的检测限。

### 3.3.2. 石墨烯量子点

Liu [35]研究小组基于聚多巴胺(PDA)分子印迹聚合物和掺氮石墨烯量子点(N-GQD),开发基于测试条的传感器用于检测噻虫啉。多巴胺(DA)与噻虫啉在试纸表面自聚合形成均匀的 PDA 薄膜。洗脱噻虫啉模板后,建立的 PDA 分子印迹聚合物选择性识别噻虫啉,在试纸上检测噻虫啉的检测限为 0.03 mg/L。

## 3.4. 基于非识别单元的传感器

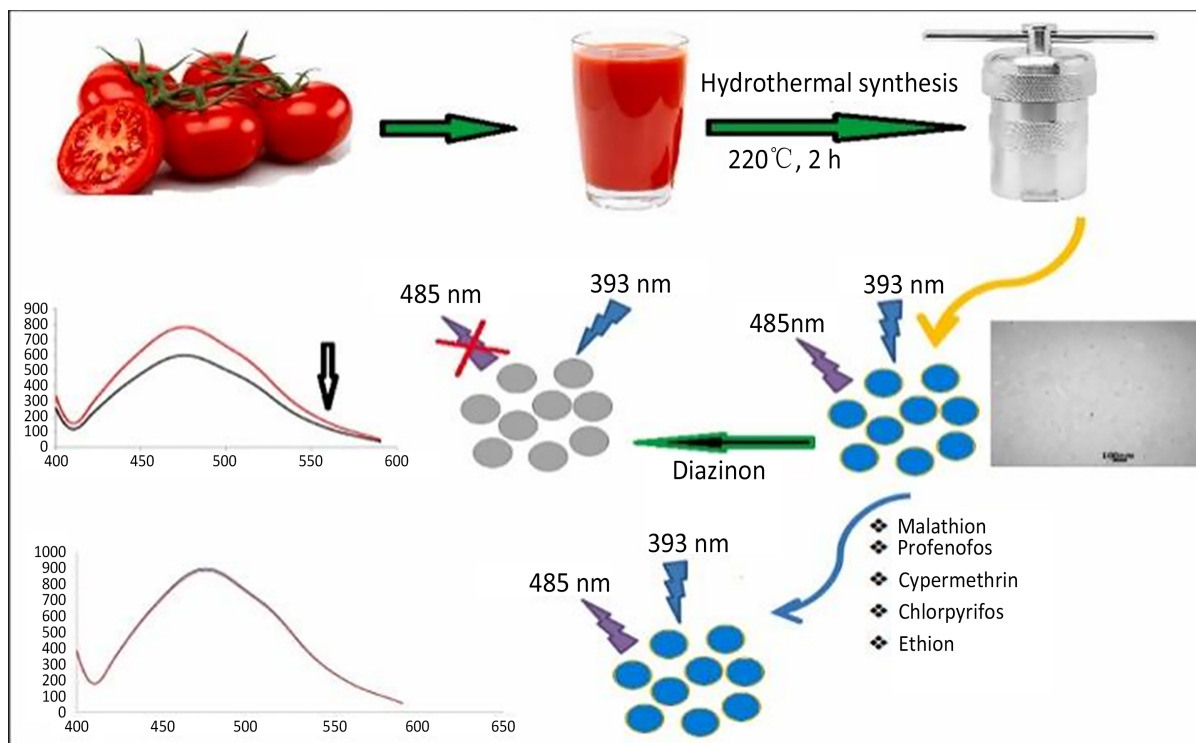
通常农药的检测采用酶、抗体、适体和 MIP 作识别单元。然而,这些识别单元容易变性,所以基于非识别单元的方法更具优势。

### 3.4.1. 碳点

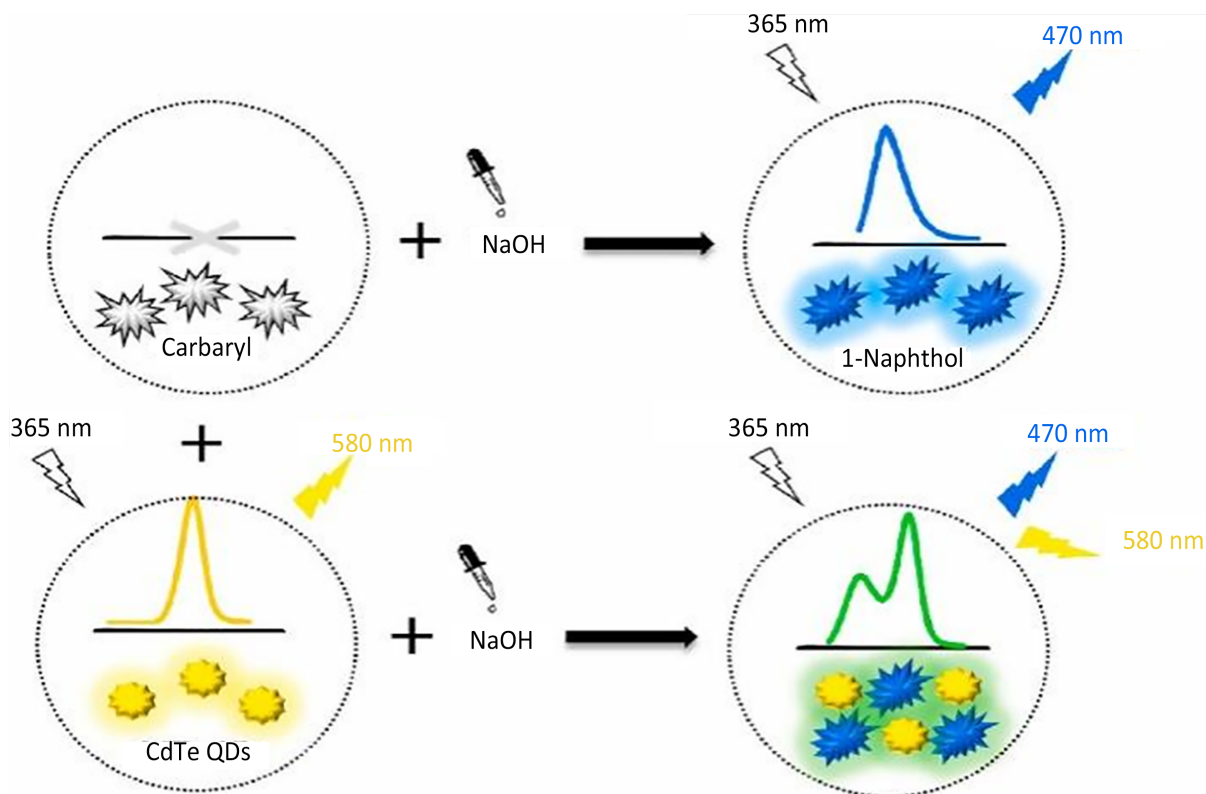
研究人员以石墨、活性炭及天然材料,如明胶、丝绸、纤维素、木质素、水果提取物等作碳源合成不同的 CDs,根据分析物引起 CDs 发射光谱变化建立非识别单元的量子点光学传感器。Khaledian 等[36]报道了一种基于荧光 CDs 的荧光传感器。研究人员通过一步水热碳化方法,以番茄果实提取物为碳前体合成尺寸低于 30 nm 的 CDs,量子产率为 38%。基于二嗪农显著降低 CDs 的荧光强度建立的传感器检测二嗪农的线性范围最高达 13  $\mu\text{mol/L}$  (图 3)。Ghosh 等[37]由万寿菊花(TEF)作为碳源通过水热法制备得荧光碳点(TEF-CDs),量子产率高达 63.7%。TEF-CDs 的羰基之间的 H 和毒死蜱的磷酸基团键合聚集后导致荧光猝灭;TEF-CDs 的 C-N 基团与啶诺磷的磷酸基团结合而发生荧光增强。基于毒死蜱和啶诺磷对 TEF-CDs 的荧光猝灭与增强效果构建的探针构建荧光传感器,能够有效准确地测定大米和水果样品中这两种农药。Jin 等人[38]利用海藻酸和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  微波辅助水热法合成了荧光量子产率达 33%的蓝荧光 Mg-N-CDs。解磷定作为连接剂,可以减少 Mg-N-CDs 与对氧磷的距离,导致 Mg-N-CDs 向对氧磷的有效电子转移,使 Mg-N-CDs 的荧光猝灭。相比之下,在没有解磷定的情况下,没有明显的荧光变化。该荧光“关闭”探针对对氧磷检出限为 0.87 nmol/L。

### 3.4.2. 石墨烯量子点

AuNPs 和 AgNPs 的紫外可见吸收峰分别集中在 520 nm 和 410 nm 左右,与一些荧光纳米材料的激发、发射光谱具有良好的重叠,形成能量转移系统。因此,AuNPs 及 AgNPs 可以用作荧光纳米材料和目标分析物之间的桥连剂。Jimenez-Lopez [39]使用尿酸粉末作为单一前体合成 GQDs,基于 GQDs 与 AgNPs 的金属增强荧光效应检测草甘膦。具有末端羧酸酯官能团的草甘膦通过破坏 GQDs 和 AgNPs 之间的氢键,有效地淬灭系统的荧光。



**Figure 3.** Schematic diagram of the detection platform for changes in CD fluorescence caused by analytes [37]  
**图 3.** 分析物使 CD 荧光变化的检测平台原理图[37]



**Figure 4.** Ratiometric fluorescence sensor with CdTe QD as internal standard [40]  
**图 4.** 以 CdTe QD 为内标的比率荧光传感器[40]

### 3.4.3. 半导体量子点

比率荧光传感器通过建立内标减少背景的干扰,使得结果更加精准,响应范围更宽。Shahdost-fard 等[40]基于 CdTe QD 设计了测定甲萘威的比率荧光方法。方法在使用分光光度计检测甲萘威具有 0.12 ng/mL 的 LOD。CdTe QD 作为内标,在碱性条件下,甲萘威的水解产物 1-萘酚在 470 nm 处发射,将混合物激发会产生分别与 1-萘酚和 CdTe QD 相关荧光峰(图 4)。研究人员选择 CdTe QD 作内标是因为 CdTe QD 与 1-萘酚的颜色变化范围较宽,为了避免两种荧光团产生中间色,应适当调整荧光团的比例。

## 4. 结论与展望

本文系统地评述了量子点荧光探针在有机磷农药残留检测方面的应用。尽管量子点在农药残留的检测方面已经取得了一些进展,但仍存在很大的发展空间。对于作信号指示的量子点,目前所合成的量子点的量子产率都偏低,需要调整合成材料、合成条件和表面掺杂来获得高量子产率;半导体量子点潜在的毒性限制其实际应用,而无毒害作用、对环境的危害小的碳量子点量子产率一般不高。对于作目标识别的识别单元,酶易变性、制备工艺复杂、纯化成本高,MIP 的制备通常在较高温度(60℃)下进行或由紫外光引发,热稳定性或光稳定性差的分子不能作为模板,而基于 CDs 的农药适体传感器的报道很少,且大多受到背景干扰的限制,无法实现现场分析。因此,致力于研究低毒、量子产率高、识别单元优异的量子点荧光探针是必要的。相信随着合成技术的发展和理论研究的深入,量子点荧光探针将在农药残留检测及其它多个研究领域展现出更加广阔的发展前景,产生更加深远的影响。

## 基金项目

国家自然科学基金地区基金项目(22064005),贵州省教育厅自然科学研究项目(黔教合 KY 字[2015]388),贵州省典型高原湿地生态保护与修复重点实验室(黔科合平台人才[2020]2002)。

## 参考文献

- [1] 屈天尧,王德海,吴晓波,朱小江,杨虹. 气相色谱法快速检测粮谷中的有机磷类、有机氮类和氨基甲酸酯类农药残留[J]. 农药科学与管理, 2009, 30(6): 36-40.
- [2] Zhao, F., He, J., Li, X., *et al.* (2020) Smart Plant-Wearable Biosensor for *In-Situ* Pesticide Analysis. *Biosensors and Bioelectronics*, **170**, Article ID: 112636. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112636>
- [3] Chen, G., Liu, G., Jia, H., *et al.* (2021) A Sensitive Bio-Barcode Immunoassay Based on Bimetallic Au@Pt Nanozyme for Detection of Organophosphate Pesticides in Various Agro-Products. *Food Chemistry*, **362**, Article ID: 130118. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130118>
- [4] Zhang, C., Jiang, Z., Jin, M., *et al.* (2020) Fluorescence Immunoassay for Multiplex Detection of Organophosphate Pesticides in Agro-Products Based on Signal Amplification of Gold Nanoparticles and Oligonucleotides. *Food Chemistry*, **326**, Article ID: 126813. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126813>
- [5] Fernandes, V.C., Freitas, M., Oliveira, J.M., *et al.* (2018) Magnetic Dispersive Micro Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography Determination of Organophosphorus Pesticides in Strawberries. *Journal of Chromatography: A*, **1566**, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.06.045>
- [6] Arias, P.G., Héctor, C.A., Pichon, V., *et al.* (2020) Selective Solid-Phase Extraction of Organophosphorus Pesticides and Their Oxon-Derivatives from Water Samples Using Molecularly Imprinted Polymer Followed by High-Performance Liquid Chromatography with UV Detection. *Journal of Chromatography: A*, **1626**, Article ID: 461346. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461346>
- [7] Winterhalter, P., Siegert, M., Eyer, F., *et al.* (2018) A Toolbox for Microbore Liquid Chromatography Tandem-High-Resolution Mass Spectrometry Analysis of Albumin-Adducts as Novel Biomarkers of Organophosphorus Pesticide Poisoning. *Toxicology Letters*, **292**, 46-54. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2018.04.025>
- [8] Nan, J.X., Wang, J., Piao, X.F., *et al.* (2015) Novel and Rapid Method for Determination of Organophosphorus Pesticide Residues In edible Fungus Using Direct Gas Purge Microsyringe Extraction Coupled On-Line with Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Talanta*, **142**, 64-71. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.04.035>
- [9] Cacho, J.I., Campillo, N., Viñas, P., *et al.* (2018) *In Situ* Ionic Liquid Dispersive Liquid-Liquid Microextraction



- Coupled to Gas Chromatography-Mass Spectrometry for the Determination of Organophosphorus Pesticides. *Journal of Chromatography: A*, **1559**, 95-101. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.12.059>
- [10] Saraji, M., Jafari, M.T. and Mossaddegh, M. (2016) Carbon Nanotubes@Silicon Dioxide Nanohybrids Coating for Solid-Phase Microextraction of Organophosphorus Pesticides Followed by Gas Chromatography-Corona Discharge Ion Mobility Spectrometric Detection. *Journal of Chromatography A*, **1429**, 30-39. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.008>
- [11] Gaviria-Arroyave, M.I., Cano, J.B. and Peñuela, G.A. (2020) Nanomaterial-Based Fluorescent Biosensors for Monitoring Environmental Pollutants: A Critical Review. *Talanta*, **2**, Article ID: 100006. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2020.100006>
- [12] Yan, X., Li, H. and Su, X. (2018) Review of Optical Sensors for Pesticides. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **103**, 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.03.004>
- [13] 穆晋, 杨巾栏, 张大伟, 贾琼. 荧光金属纳米团簇的制备及其在环境污染物检测中的应用研究进展[J]. *分析化学*, 2021, 49(3), 319-329.
- [14] Snee, P.T. (2020) Semiconductor Quantum Dot FRET: Untangling Energy Transfer Mechanisms in Bioanalytical Assays. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **123**, Article ID: 115750. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115750>
- [15] Ji, X., Wang, W. and Mattoussi, H. (2016) Controlling the Spectroscopic Properties of Quantum Dots via Energy Transfer and Charge Transfer Interactions: Concepts and Applications. *Nano Today*, **11**, 98-121. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.09.004>
- [16] Lim, S.Y., Shen, W. and Gao, Z. (2015) Carbon Quantum Dots and Their Applications. *Chemical Society Reviews*, **44**, 362-381. <https://doi.org/10.1039/C4CS00269E>
- [17] Li, H., Lu, G., Su, X., *et al.* (2018) Carbon Dot-Based Bioplatfrom for Dual Colorimetric and Fluorometric Sensing of Organophosphate Pesticides. *Sens. Sensors and Actuators B: Chemical*, **260**, 563-570. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.170>
- [18] Chun, G.N., Jiang, X., Zheng, X.F., *et al.* (2016) Fluorescence Resonance Energy Transfer-Based Biosensor Composed of Nitrogen-Doped Carbon Dots and Gold Nanoparticles for the Highly Sensitive Detection of Organophosphorus Pesticides. *Analytical Sciences*, **32**, 951-956.
- [19] Wu, X., Wang, P., Hou, S., *et al.* (2019) Fluorescence Sensor for Facile and Visual Detection of Organophosphorus Pesticides Using AIE Fluorogens-SiO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> Sandwich Nanocomposites. *Talanta*, **198**, 8-14. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.082>
- [20] Xu, X.Y., Yan, B. and Lian, X. (2018) Wearable Glove Sensor for Non-Invasive Organophosphorus Pesticide Detection Based on a Double-Signal Fluorescence Strategy. *Nanoscale*, **10**, 13722-13729. <https://doi.org/10.1039/C8NR03352H>
- [21] Chen, Y., Qin, X., Yuan, C., *et al.* (2020) Double Responsive Analysis of Carbaryl Pesticide Based on Carbon Quantum Dots and Au Nanoparticles. *Dyes and Pigments*, **181**, Article ID: 108529. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108529>
- [22] Wei, J.C., Yang, Y., Dong, J.Y., *et al.* (2019) Fluorometric Determination of Pesticides and Organophosphates Using Nanoceria as a Phosphatase Mimic and an Inner Filter Effect on Carbon Nanodots. *Microchimica Acta*, **186**, 66-75. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-3175-x>
- [23] Caballero-Díaz, E., Benítez-Martínez, S. and Valcarcel, M. (2017) Rapid and Simple Nanosensor by Combination of Graphene Quantum Dots and Enzymatic Inhibition Mechanisms. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **240**, 90-99. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.153>
- [24] Wang, D., Wang, P., Liu, D., *et al.* (2019) Fluorometric Atrazine Assay Based on the Use of Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots and on Inhibition of the Activity of Tyrosinase. *Microchimica Acta*, **186**, 527-530. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3648-6>
- [25] Sahub, C., Tuntulani, T., Nhujak, T., *et al.* (2018) Effective Biosensor Based on Graphene Quantum Dots via enzymatic Reaction for Directly Photoluminescence Detection of Organophosphate Pesticide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **258**, 88-97. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.072>
- [26] Qu, Z., Li, N., Na, W., *et al.* (2019) A Novel Fluorescence "Turn Off-On" Nanosensor for Sensitivity Detection Acid Phosphatase and Inhibitor Based on Glutathione Functionalized Graphene Quantum Dots. *Talanta*, **192**, 61-68. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.09.009>
- [27] Saberi, Z., Rezaei, B. and Ensafi, A.A. (2019) Fluorometric Label-Free Aptasensor for Detection of the Pesticide Acetamiprid by Using Cationic Carbon Dots Prepared with Cetrimonium Bromide. *Microchimica Acta*, **186**, 273-276. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3378-9>
- [28] Wang, J., Wu, Y., Zhou, P., *et al.* (2018) A Novel Fluorescent Aptasensor for Ultrasensitive and Selective Detection of Acetamiprid Pesticide Based on the Inner Filter Effect between Gold Nanoparticles and Carbon Dots. *Analyst*, **143**,



- 5151-5160. <https://doi.org/10.1039/C8AN01166D>
- [29] Lu, X. and Fan, Z. (2020) RecJf Exonuclease-Assisted Fluorescent Self-Assembly Aptasensor for Supersensitive Detection of Pesticides in Food. *Journal of Luminescence*, **226**, Article ID: 117469. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117469>
- [30] Zhang, C., Lin, B., Cao, Y., *et al.* (2017) Fluorescence Determination of Omethoate Based on a Dual Strategy for Improving Sensitivity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **65**, 3065-3073. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b00166>
- [31] Arvand, M. and Mirroshandel, A.A. (2017) Highly-Sensitive Aptasensor Based on Fluorescence Resonance Energy Transfer between L-Cysteine Capped ZnS Quantum Dots and Graphene Oxide Sheets for the Determination of Edifenphos Fungicide. *Biosensors and Bioelectronics*, **96**, 324-331. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.05.028>
- [32] Bala, R., Swami, A., Tabujew, I., *et al.* (2018) Ultra-Sensitive Detection of Malathion Using Quantum Dots-Polymer Based Fluorescence Aptasensor. *Biosensors and Bioelectronics*, **104**, 45-49. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.12.034>
- [33] Li, S., Luo, J., Yin, G., *et al.* (2015) Selective Determination of Dimethoate via Fluorescence Resonance Energy Transfer between Carbon Dots and a Dye-Doped Molecularly Imprinted Polymer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **206**, 14-21. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.038>
- [34] Wu, M., Fan, Y., Li, J., *et al.* (2019) Vinyl Phosphate Functionalized, Magnetic, Molecularly-Imprinted Polymeric Microspheres Enrichment and Carbon Dots Fluorescence-Detection of Organophosphorus Pesticide Residues. *Polymers*, **11**, Article ID: 1770. <https://doi.org/10.3390/polym11111770>
- [35] Liu, Y., Cao, N., Gui, W., *et al.* (2018) Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots-Based Fluorescence Molecularly Imprinted Sensor for Thiacloprid Detection. *Talanta*, **183**, 339-344. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.063>
- [36] Khaledian, S., Noroozi-Aghideh, A., Kahrizi, D., *et al.* (2021) Rapid Detection of Diazinon as an Organophosphorus Poison in Real Samples Using Fluorescence Carbon Dots. *Inorganic Chemistry Communications*, **130**, Article ID: 108676. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108676>
- [37] Ghosh, S., Gul, A.R., Park, C.Y., *et al.* (2021) Facile Synthesis of Carbon Dots from Tagetes Erecta as a Precursor for Determination of Chlorpyrifos via Fluorescence Turn-Off and Quinalphos via Fluorescence Turn-On Mechanisms. *Chemosphere*, **279**, Article ID: 130515. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130515>
- [38] Peng, J., Yin, W., Shi, J., *et al.* (2019) Magnesium and Nitrogen Co-Doped Carbon Dots as Fluorescent Probes for Quenchemetric Determination of Paraoxon Using Pralidoxime as a Linker. *Microchimica Acta*, **186**, 24-33. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-3147-1>
- [39] Jimenez-Lopez, J., Llorent-Martinez, E.J., Ortega-Barrales, P., *et al.* (2020) Graphene Quantum Dots-Silver Nanoparticles as a Novel Sensitive and Selective Luminescence Probe for the Detection of Glyphosate in Food Samples. *Talanta*, **207**, Article ID: 120344. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120344>
- [40] Shahdost-fard, F., Fahimi-Kashani, N. and Hormozi-nezhad, M.R. (2021) A Ratiometric Fluorescence Nanoprobe Using CdTe QDs for Fast Detection of Carbaryl Insecticide in Apple. *Talanta*, **221**, Article ID: 121467. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121467>