

荷叶碳点的制备及在食品胭脂红检测中的应用

何 莉¹ 李嘉欣^{1,2} 胡成娜¹ 冯向欣¹ 俸婷婷^{1,2}

(1. 贵州中医药大学药学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 贵州中医药大学药食两用资源研究与开发中心, 贵州 贵阳 550025)

摘要: [目的] 建立一种简便、快速、高效、灵敏的胭脂红检测方法。[方法] 以荷叶为碳源, 采用溶剂热法制备碳点 (FN-CDs), 通过单因素试验优化制备条件; 研究影响 FN-CDs 荧光强度的因素、共存物对检测体系的影响, 优化测定条件; 将 FN-CDs 用于食品中胭脂红含量测定并探究其作用机理。[结果] 以 0.6 g 荷叶、0.25 g 柠檬酸、45 mL 甲酰胺在 240 °C 反应 4 h 时, FN-CDs 荧光值最强。在 0~70 µg/mL 的胭脂红质量浓度范围内, 荧光强度与胭脂红浓度成正比, 具有良好线性关系, R^2 为 0.996 4, 检出限为 0.57 µg/mL。西柚复果汁饮料和杨梅罐头加标回收率分别为 88.09%~102.49%, 97.73%~112.47%。[结论] 该检测方法具备灵敏度高、选择性好、准确度高等特点, 可应用于食品中胭脂红的快速检测。
关键词: 荷叶; 碳点; 溶剂热法; 胭脂红; 荧光猝灭

Preparation of carbon dots from *Folium nelumbinis* and their application in the detection of food carmine

HE Li¹ LI Jiixin^{1,2} HU Chengna¹ FENG Xiangxin¹ FENG Tingting^{1,2}

(1. College of Pharmacy, Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang, Guizhou 550025, China;

2. Center for Research and Development of Medicinal and Food Dual Use Resources, Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang, Guizhou 550025, China)

Abstract: [Objective] To establish a fast, sensitive, and accurate method for detecting carmine. [Methods] Using *Folium Nelumbinis*; as the carbon source, carbon dots (FN-CDs) were prepared using a solvent thermal method, and the preparation conditions were optimized using a single factor test. Study the factors that affect the fluorescence intensity of FN-CDs, the effects of coexisting substances on the detection system, and optimize the measurement conditions; Using FN-CDs for the determination of carmine content in food and exploring its mechanism of action. [Results] Using 0.6 g of *Folium Nelumbinis*, 0.25 g of citric acid and 45 mL of formamide were reacted at 240 °C for 4 hours, and the fluorescence value of FN-CDs was the strongest. Rouge had a good linear relationship within the concentration range of 0~70 µg/mL, with an R^2 of 0.996 4 and a detection limit of 0.57 µg/mL. The spiked recovery rates of grapefruit juice beverage and canned arbutu were 88.09%~102.49% and 97.73%~112.47%, respectively. [Conclusion] This detection method has the characteristics of high sensitivity, good selectivity and high accuracy, and can be applied to the rapid detection of carmine in food.

Keywords: *Folium nelumbinis*; carbon dots; solvothermal method; carmine; fluorescence quenching

胭脂红 (carmin, CRM) 作为一种人工合成的偶氮类色素, 颜色从红色到深红色不等, 在食品工业中已被广泛应用^[1]。据报道^[2], CRM 容易产生有害的致癌物, 造成肝功能损伤, 还有潜在的遗传毒性作用。目前, 仅中国和欧盟允许使用 CRM。在中国, CRM 允许在果汁、山楂制品、糖果、腌菜、饮料等食品中添加, 但限量不得超过

0.05~0.10 g/kg^[3]; 欧盟规定 CRM 在香肠和果酱等食品中的使用限量为 10.0~20.0 mg/kg^[4]。虽然中国和欧盟对食品中 CRM 的使用都有严格的限制标准, 但在食品加工过程中仍存在 CRM 过量添加的情况。

目前常用的 CRM 检测方法有紫外—可见分光光度法 (UV-Vis)、毛细管电泳法 (CE)、高效液相色谱法

基金项目: 贵州省科技计划项目 (编号: 黔科合基础-ZK[2022]—一般项目 468, 黔科合基础-ZK[2024]—一般项目 383); 贵州中医药大学大学生创新创业计划训练项目 (编号: 贵中医大创合字[2022]63 号)

通信作者: 李嘉欣 (1989—), 女, 贵州中医药大学药学院讲师, 博士。E-mail: carry556@126.com

收稿日期: 2024-05-03 **改回日期:** 2024-08-29

(HPLC)、伏安法等^[5],但上述方法都有一定的局限性。例如UV-Vis法所用的设备简单、操作方便、检测快速,但准确度不高;CE法具有良好的分离效果,且只需要较小的样品量,但试验重现性差;HPLC法要求的检测量少,精度高,但设备昂贵,操作过程复杂,检测时间较长。因此,建立一种便捷、价廉、准确、高效的CRM检测方法十分重要。

碳量子点(carbon quantum dots, CDs),简称碳点,是一种球形结构、尺寸 $<10\text{ nm}$ 的新型荧光碳纳米材料^[6]。自2004年被发现以来迅速引起了广泛关注。目前制备碳点有自上而下和自下而上两种方法,大规模制备碳点常用自下而上的方法,包括水热法、溶剂热法、微波辅助加热、超声波处理等^[7]。合成碳点的原材料十分丰富,目前很多研究以绿色植物作为碳源合成碳点,荧光响应较强。推测可能是利用叶绿素分子吸收光子,从激发态返回基态而发出比入射波光长的发射光造成的^[8]。吴聪影等^[9]以绿萝叶为碳源,采用水热法制备蓝色荧光CQDs用于检测金属离子,该碳点具有良好的稳定性和优异的荧光性。张超等^[10]以芒果叶为碳源,一步水热法合成具有荧光抗盐性、高稳定性及金属离子的高选择性的碳点。

荷叶(*Folium nelumbinis*)作为一种药食同源中药材,具有高度碳质的性质,主要化学成分有荷叶碱、柠檬酸、草酸等,这些化合物和叶绿素中的卟啉环均可参与碳点的基础结构合成,以其作为原料制备碳点,其荧光性能更佳。此外,荷叶资源丰富、绿色环保、成本低,目前仅用于食品和医药等领域,并未被广泛开发利用。

研究拟以荷叶为碳源制备FN-CDs,优化制备条件,研究其选择性、抗干扰性、检测范围、灵敏度和准确度,并探究其荧光检测机理,以期建立一种便捷、价廉、准确、高效的CRM荧光检测方法。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

胭脂红:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

柠檬酸(CA)、甲酰胺(FA)、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、山梨酸钾(PS)、抗坏血酸(V_c)、磷酸二氢钾(KDP)、六磷偏酸钠(SHMP)、葡萄糖(Glu)、柠檬酸钠(SC)、蔗糖(Suc):分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;

透析膜:截留相对分子质量500~1 000,美国Spectrum公司;

西柚复果汁饮料和杨梅罐头:市售。

1.2 仪器与设备

马弗炉: SX2-8-10A型,上海一恒科学仪器有限公司;

荧光分光光度计: F98型,上海棱光技术有限公司;

超声波清洗机: SB-800DTD型,宁波新艺超声设备有

限公司;

离心机: TGL-16M型,上海卢湘仪离心机仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 碳点的制备及条件优化 碳点制备根据文献^[11],修改如下:称取适量的荷叶粉和柠檬酸溶于一定量的甲酰胺,置于超声波清洗机中超声20 min,倒入高压釜中,于合适温度反应一段时间。反应结束后,冷却4 h,离心(8 000 r/min)15 min,取上清液过0.45 μm 有机滤膜,透析至溶液澄清,烘干即得FN-CDs。基本工艺参数为荷叶用量0.4 g、柠檬酸用量0.25 g、甲酰胺体积45 mL、反应时间4 h、反应温度200 $^{\circ}\text{C}$ 。在其他因素不变的情况下,选择荷叶用量为0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 g,柠檬酸用量为0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30 g,甲酰胺体积为30, 35, 40, 45, 50 mL,反应时间为2, 4, 6, 8, 10 h,反应温度为140, 160, 180, 200, 220, 240, 260 $^{\circ}\text{C}$,考察各因素对FN-CDs荧光强度的影响。

1.3.2 FN-CDs荧光性质

(1) FN-CDs质量浓度对FN-CDs荧光强度的影响:在372 nm激发波长下,探究FN-CDs质量浓度(0.01~10.00 mg/mL)对其荧光强度的影响。

(2) pH值对FN-CDs荧光强度的影响:将FN-CDs用不同pH值(pH 3~8)溶液制备成0.1 mg/mL的溶液,在激发波长372 nm下比较不同pH下FN-CDs的荧光值。

(3) 贮藏时间对FN-CDs荧光强度的影响:配制0.1 mg/mL的FN-CDs溶液,放置0~8 d,每天检测一次荧光值,激发波长372 nm,考察贮藏时间对FN-CDs荧光稳定性的影响。

(4) 金属离子对FN-CDs荧光强度的影响:将0.1 mg/mL的FN-CDs溶液与相同质量浓度的氧化亚铁、氯化镁、无水氯化钙、硫酸锰、氯化钾、氯化钠、氧化钴溶液按体积比1:1混合,在372 nm激发波长下检测并计算加入金属离子前后的荧光强度比值(F_0/F)。

1.3.3 共存物对FN-CDs检测CRM的影响

(1) 共存物对FN-CDs荧光强度的影响:向1 mL的FN-CDs溶液(0.1 mg/mL)中分别加入CRM和共存物(CA、SC、Suc、CMC-Na、PS、 V_c 、KDP、SHMP、Glu),CRM和共存物的质量浓度均为500 $\mu\text{g/mL}$,在372 nm激发波长下检测并计算加入共存物质前后的 F_0/F 值^[12]。

(2) 共存物对FN-CDs检测CRM的影响:向1 mL的FN-CDs溶液(0.1 mg/mL)中加入CRM,再加入共存物(CA、SC、Suc、CMC-Na、PS、 V_c 、KDP、SHMP、Glu)。在372 nm激发波长下检测并计算加入共存物质前后的 F_0/F 值。

1.3.4 测定条件优化 将FN-CDs和CRM加入到不同pH值(pH 3~8)溶液中,检测pH值对FN-CDs+CRM检测

体系荧光强度的影响。在最适 pH 条件下,研究反应时间对 FN-CDs+CRM 检测体系的荧光强度变化。

1.3.5 标准曲线绘制 在优化的试验条件下,采用 FN-CDs 检测质量浓度为 0~70 $\mu\text{g/mL}$ 的 CRM 溶液的荧光强度。确定 CRM 质量浓度与 FN-CDs 荧光强度的线性关系范围,分析方法精密度。

1.3.6 FN-CDs 检测饮料和罐头中 CRM 含量 分别取西柚复果汁饮料和杨梅罐头汤汁各 1 mL 与 FN-CDs 溶液 (0.1 mg/mL) 充分混合,检测荧光强度,对照标准曲线计算两种食品中 CRM 含量。以两种食品为样品,向其加入不同浓度的 CRM 进行加标回收试验^[13]。

1.3.7 FN-CDs 荧光猝灭机理探究 荧光猝灭通常与电荷转移或能量转移等有关^[14]。前者是由于猝灭剂和荧光剂的激发分子中间发生电荷转移造成,后者是由猝灭剂吸收荧光物质的荧光而引起(又被称为内滤效应),即猝灭剂的吸收光谱与荧光剂的激发和发射光谱之间出现重叠,从而发生能量转移而使荧光猝灭。因此,检测 CRM 的吸收光谱与 FN-CDs 的荧光光谱是否存在重叠,从而探究 CRM 猝灭 FN-CDs 荧光的机理。

1.4 数据采集和分析

所有试验重复 3 次,通过荧光分光光度计进行 FN-CDs 的荧光性质分析和胭脂红含量测定。应用 GraphPad Prism 8 软件进行数据统计和绘图。

2 结果与分析

2.1 FN-CDs 制备条件优化

如图 1(a)所示,荷叶用量为 0.2~0.6 g 时,荷叶用量与荧光强度呈正相关,主要是因为碳源增加,生成的碳点含量增加,荧光强度增强。继续增加荷叶用量,荧光强度反而降低,可能是所用的 50 mL 反应釜反应空间有限,加入过多的荷叶粉末,导致反应不充分,使荧光强度下降^[15]。因此,选择最佳的荷叶用量为 0.6 g。为提高 FN-CDs 荧光强度,在合成过程中添加少量碳源柠檬酸。如图 1(b)所示,在柠檬酸用量为 0.10~0.25 g 时,随着柠檬酸用量增加,荧光强度逐渐增强,但柠檬酸用量超过 0.25 g 后,荧光强度下降,可能是由于柠檬酸过量,导致反应体系中碳源总量过量,反应不完全而造成荧光强度减弱^[16]。因此,最佳的柠檬酸用量为 0.25 g。如图 1(c)所示,甲酰胺用量为 30~45 mL 时,随着甲酰胺用量增加,FN-CDs 荧光值逐渐增强;继续增加甲酰胺用量,荧光强度减弱,主要是因为反应釜的最大体积是 50 mL,反应溶液过满,不利于反应的充分进行,使荧光强度下降。故最佳甲酰胺用量为 45 mL。如图 1(d)所示,随着反应时间增加,荧光值逐渐增强,当反应时间为 4 h 时,FN-CDs 荧光强度最大;超过 4 h 时,由于反应时间过长,可能导致 FN-CDs 的表面结构被破坏^[17],从而使荧光强度降低。故选择 4 h 作为最佳反应时间。如图 1(e)所示,随着反应温度增加荧光强度逐渐增强,当反应温度为 240 $^{\circ}\text{C}$ 时,FN-CDs 荧光值最大,温

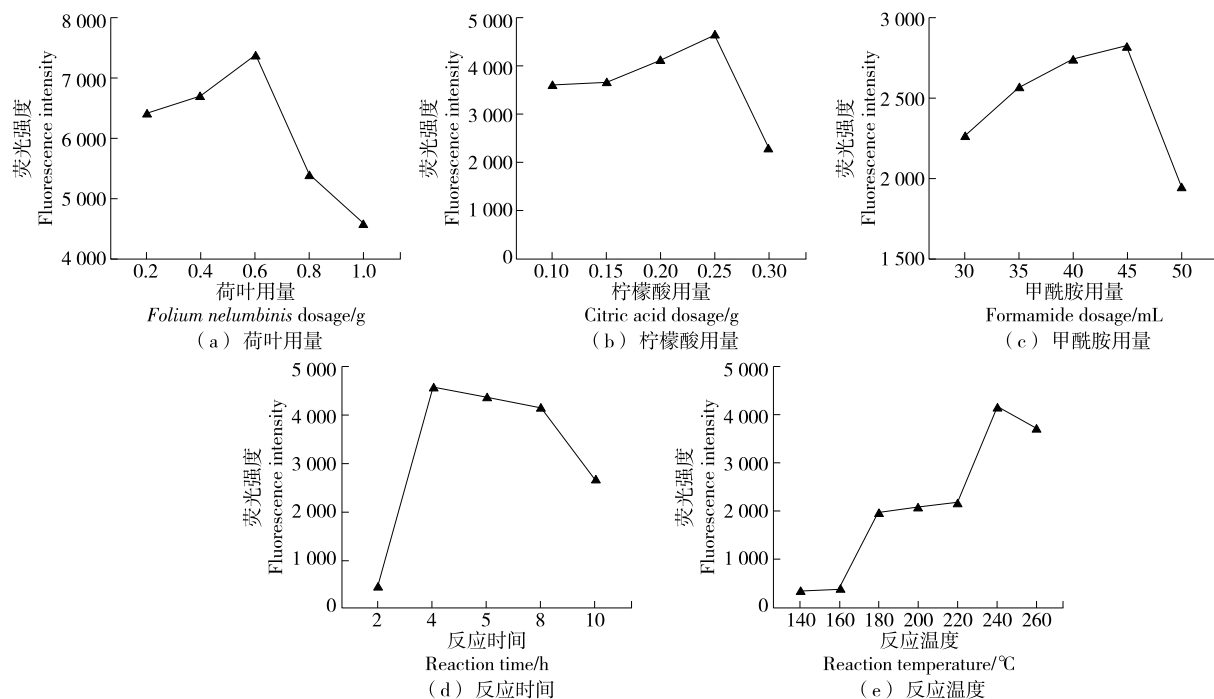


图 1 FN-CDs 制备条件优化

Figure 1 Optimization of preparation conditions for FN-CDs

度增加能使碳点形成速度更快,碳化作用明显;超过 240 ℃时,过高的温度可能导致碳点的过度生长或结构不稳定^[17]。因此,最适反应温度为 240 ℃。

2.2 FN-CDs 荧光性质

碳点的稳定性是其作为荧光探针的一个重要指标, FN-CDs 质量浓度对其荧光强度的影响如图 2(a)所示。FN-CDs 质量浓度为 0.10 mg/mL 时,荧光强度最强,随着质量浓度增加,荧光强度反而降低,可能是高质量浓度 CL-CDs 出现过度聚集^[18],影响荧光强度。因此,选择 0.10 mg/mL 作为 CRM 检测的最佳 FN-CDs 质量浓度。pH 值对 FN-CDs 的荧光强度的影响如图 2(b)所示。pH 值在中性条件下荧光强度最大;随着 pH 值的降低, FN-CDs 的荧光强度逐渐减弱,可能是由于酸性条件下,碳点表面的含氧基团缓慢氧化,导致荧光强度减弱^[19]。而当 pH 值在 7.00~8.00 时, FN-CDs 强度逐渐降低,可能是 FN-CDs 表面丰富的羧基、羟基的去质子化造成的^[20]。因此, FN-CDs 检测 CRM 的最佳 pH 值为 6.00。如图 2(c)所示,随着贮藏时间的增加, FN-CDs 的荧光强度略有下降,表明 FN-CDs 具有较好的贮藏稳定性。如图 2(d)所示, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Na^{+} 对 FN-CDs 荧光无明显影响, Mn^{2+} 、 K^{+} 、 Zn^{2+} 对 FN-CDs 的荧光有一定的猝灭作用,猝灭程度分别为 27%, 28%, 43%, 而 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 对 FN-CDs 的荧光猝灭作用最为显著,分别为 86%, 94%。

2.3 共存物对 FN-CDs 检测 CRM 的影响

如图 3(a)所示,在 FN-CDs 溶液中加入 CRM 时, F_0/F 值最高,说明 CRM 的加入使 FN-CDs 的荧光下降,且猝灭作用显著,表明 FN-CDs 对 CRM 检测有高选择性,表现为选择性猝灭。这是由于 CRM 的苯环结构与碳点的石墨烯结构通过 $\pi-\pi$ 堆积作用,使 FN-CDs 由激发态分子回到基态,导致荧光猝灭^[21],这对其用于饮料的检测十分有利。而加入共存物质时,除柠檬酸、维生素 C、磷酸二氢钾、六偏磷酸钠外, FN-CDs 的荧光有微弱的猝灭作用,其他共存物对 FN-CDs 荧光几乎没有影响。如图 3(b)所示,将 FN-CDs 加入到 CRM/共存物质体系中时,共存物对 FN-CDs 的荧光猝灭效果无明显影响,表明 FN-CDs 对检测 CRM 有良好的抗干扰性,这有利于在饮料中排除其他共存物质的影响,确保 CRM 检测结果的准确性。

2.4 CRM 检测条件优化

如图 4(a)所示,在不同 pH 环境下, FN-CDs 荧光强度随着 pH 值的升高先增加后降低,在 pH 5.0 时荧光值达到最大,但 pH 值对 FN-CDs/CRM 检测体系的荧光强度影响不明显,表明在实际检测中不受食品 pH 值的影响。图 4(b)为 FN-CDs 和 FN-CDs/CRM 体系在不同时间间隔下的荧光强度。FN-CDs 的荧光强度随时间增加略有下降; CRM 加入到 FN-CDs 溶液能瞬间导致其荧光猝灭并达到最大,表明检测体系反应迅速。60 min 内,荧光强度

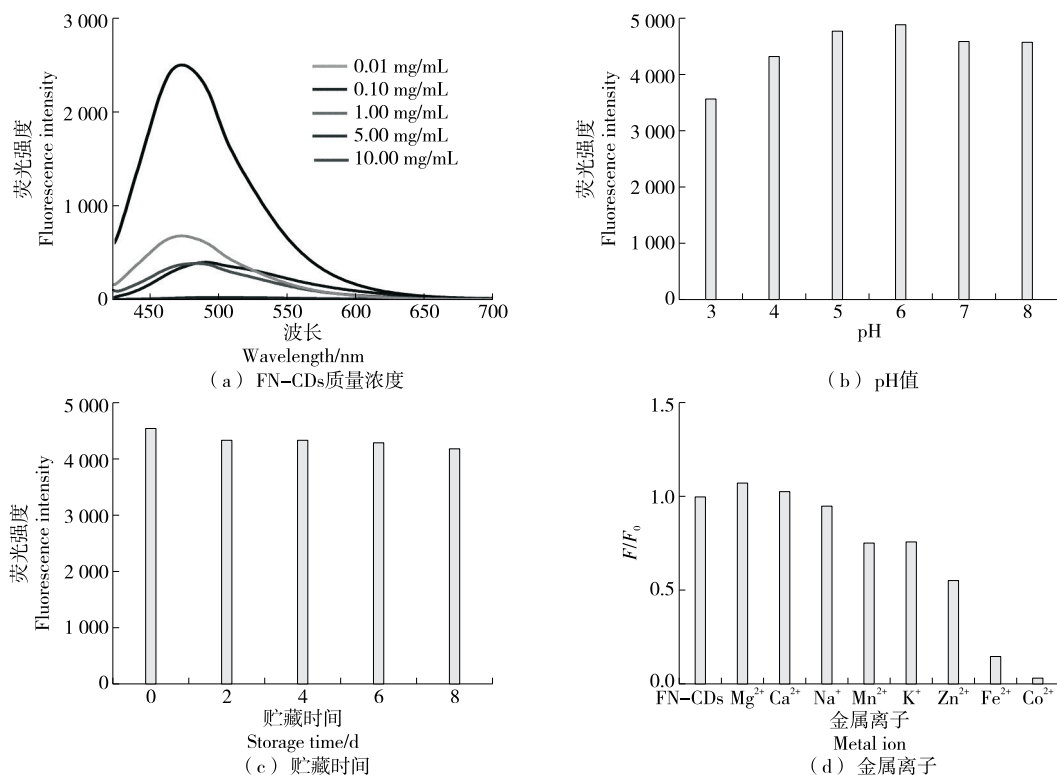


图2 FN-CDs 荧光性质

Figure 2 Fluorescence properties of FN-CDs

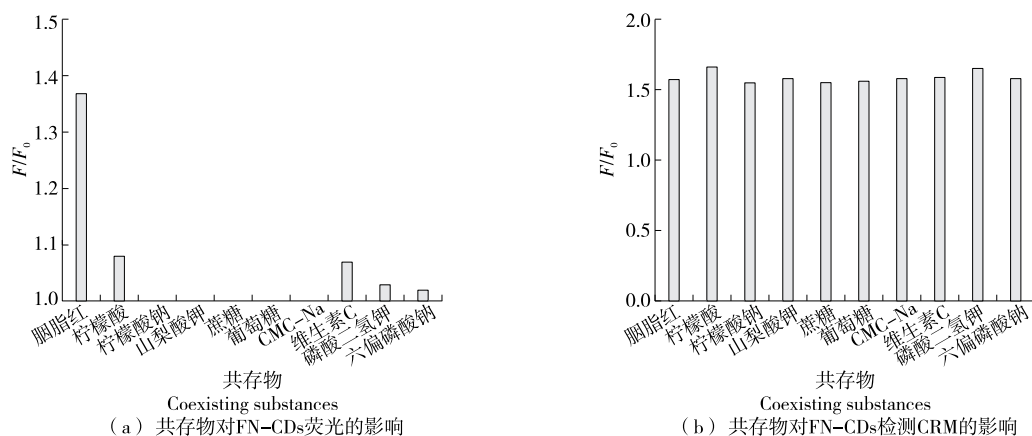


图3 共存物对FN-CDs检测CRM的影响

Figure 3 Effects of coexisting substances on the detection of CRM by FN-CDs

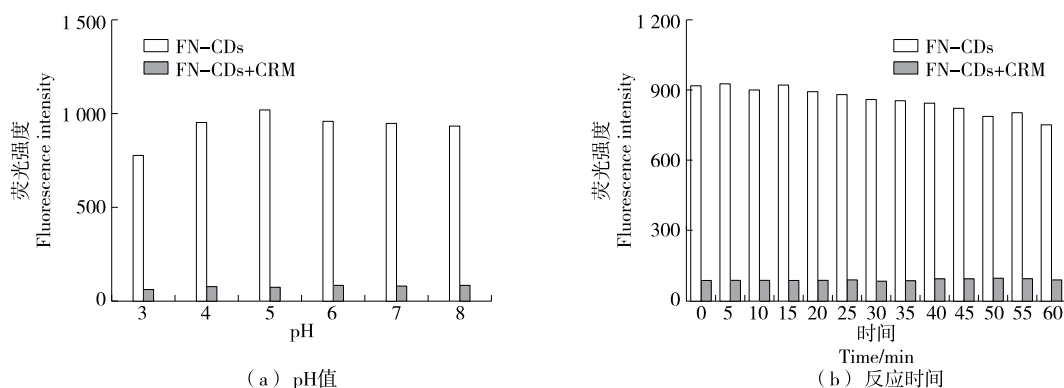


图4 CRM检测条件优化

Figure 4 Optimization of CRM detection conditions

变化不明显,有利于用于食品的检测。

2.5 方法的线性范围、检出限和精密度

如图5所示,CRM质量浓度为0~70 $\mu\text{g/mL}$ 时,随着CRM质量浓度升高,FN-CDs的荧光值逐渐降低; F_0/F 与CRM质量浓度呈良好的线性关系,标准曲线方程为 $F_0/F=0.0191C+0.9821$,相关系数(R^2)为0.9964。该方

法的检出限($3\sigma/k$)为0.57 $\mu\text{g/mL}$,与钱敏捷等^[12]的相似。通过对5.00 $\mu\text{g/mL}$ 的CRM标准溶液连续测定3次,相对标准偏差(RSD)为0.2%,表明该方法的精密度好。

2.6 实际样品测定

为了研究FN-CDs对CRM实际样品检测的可行性和准确性,检测两种市售食品(西柚汁、杨梅罐头)中的

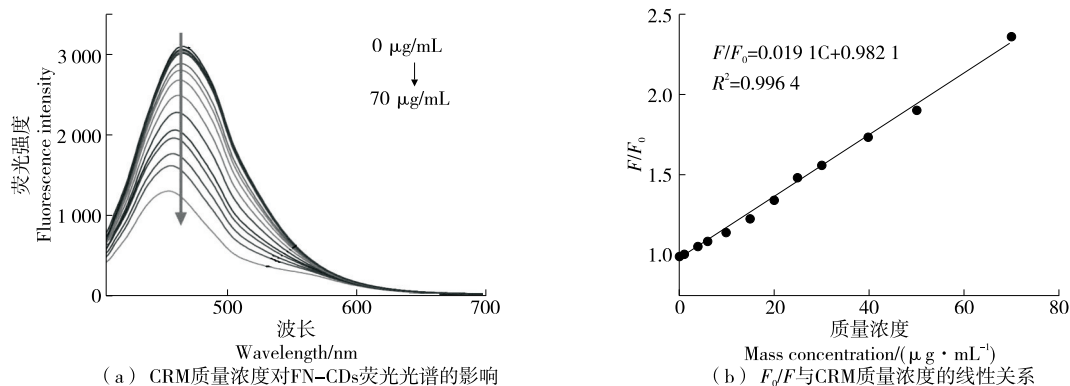


图5 标准曲线

Figure 5 Standard curve

CRM,并进行加标回收试验。如表1所示,西柚汁中CRM含量为15.07 $\mu\text{g/mL}$,低于GB 2760—2014规定的果蔬汁(浆)类饮料最大添加量0.05 g/kg;杨梅罐头中CRM含量为30.37 $\mu\text{g/mL}$,低于GB 2760—2014规定的水果罐头最大添加量0.1 g/kg。在所测样品中分别加入低中高浓度

(30,40,50 $\mu\text{g/mL}$)的CRM标准溶液,西柚汁的加标回收率为88.09%~102.49%,杨梅罐头的加标回收率为97.73%~112.47%,表明该方法可用于食品添加剂CRM的检测。该方法与其他方法(表2)相比准确度略低,可能是因为CRM自身吸收对FN-CDs荧光检测造成了一定干扰。

表1 实际样品的加标回收

Table 1 Actual sample spiked recovery ($n=10$)

样品	测定值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	加入量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	回收量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	回收率/%	RSD/%
西柚汁	15.07	30	45.94	102.49	6.39
		40	50.42	88.47	0.72
		50	59.12	88.09	0.41
杨梅罐头	30.37	30	59.70	97.73	0.39
		40	75.34	112.47	0.63
		50	79.99	99.13	0.54

表2 检测CRM的其他方法

Table 2 Other methods for detecting CRM

检测样品	回收率/%	检测方法	参考文献
桂花糕	91.9~95.6	UPLC-MS/MS法	[22]
茶叶	96.1	HPLC法	[23]
功能饮料	98.3~103.0	紫外—可见分光光度法	[24]
能量饮料	102.9~104.6	荧光法(氮硫氮掺杂碳点)	[25]

2.7 FN-CDs 荧光机理探讨

研究^[26]表明,荧光猝灭主要是通过内滤效应、电子传输、共振能量传输引起。为了研究CRM对FN-CDs的荧光猝灭机理,检测了CRM的紫外—可见吸收光谱和FN-CDs荧光光谱的关系。如图6所示,FN-CDs的发射光谱在466 nm处有最大峰,而CRM的紫外—可见吸收光谱在506 nm处有最大峰;CRM的吸收光谱和FN-CDs的荧光光谱存在部分重叠,说明FN-CDs的发射光谱部分被CRM吸收,由此可推断两者之间发生内滤效应导致荧光猝灭。

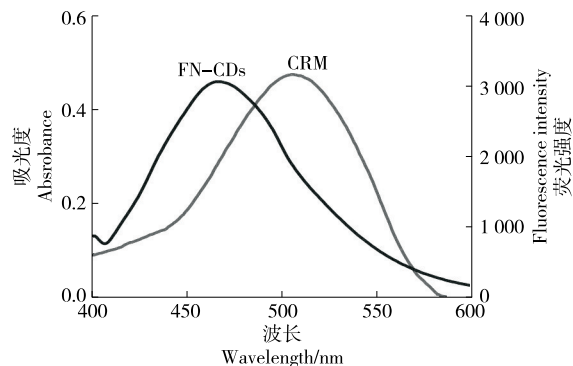


图6 CRM吸收光谱与FN-CDs发射光谱的重叠

Figure 6 Overlap between CRM absorption spectrum and FN-CDs emission spectrum

3 结论

以绿色环保的荷叶为碳源制备了水溶性的荷叶碳点,其荧光性质稳定。研究表明,胭脂红对荷叶碳点的荧光有猝灭效应,基于猝灭作用建立了一种荷叶碳点荧光猝灭检测食品中胭脂红含量的方法。该方法价廉、便捷、高效,可用于食品中胭脂红的检测。

参考文献

- [1] WEI L J, YANG Y H, SUN D Y. Rapid detection of carmine in black tea with spectrophotometry coupled predictive modelling [J]. Food Chemistry, 2020, 329: 127177.
- [2] SROUR B, JAVAUX G, COUMOUL X, et al. Fifty shades of food colours-Associations with cancer risk in a French cohort [J]. European Journal of Public Health, 2023, 33: 354-355.
- [3] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准: GB 2760—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014: 96-97.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National Food Safety Standards, Standard for the use of food additives: GB 2760—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014: 96-97.
- [4] European Commission. Commission directive 94/36/EC on colours for use in foodstuffs[J]. Official Journal of the European Community, 1994, 237: 13-29.
- [5] PEREZ-GALVEZ A, VIERA I, ROCA M. Development of an accurate and direct method for the green food colorants detection[J]. Food Research International, 2020, 136: 109484.
- [6] ANJALI V, SAVITA C, RAM G C. Fluorescent carbon dots from Indian *Bael patra* as effective sensing tool to detect perilous food colorant[J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131492.
- [7] ZHAO F X, LI X Y, ZUO M X, et al. Preparation of photocatalysts decorated by carbon quantum dots (CQDs) and

- their applications: a review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109487.
- [8] CILINGIR K E, BESBINAR O, GIRO L, et al. Small warriors of nature: novel red emissive chlorophyllin carbon dots harnessing fenton-fueled ferroptosis for *in vitro* and *in vivo* cancer treatment[J]. Small, 2024, 20(18): 2470142.
- [9] 吴聪影, 薛佳佳, 刘玉慧, 等. 绿萝制备蓝色荧光碳量子点及对 Fe^{3+} 的检测[J]. 化工新型材料, 2024, 52(2): 206-211, 217.
- WU C Y, XUE J J, LIU Y H, et al. Synthesis of blue fluorescent carbon quantum dots from *Scindapsus aureus* and their detection of Fe^{3+} [J]. New Chemical Materials, 2024, 52(2): 206-211, 217.
- [10] 张超, 袁涛, 覃姣兰, 等. 芒果叶碳量子点的制备及其荧光性能研究[J]. 化工技术与开发, 2022, 51(12): 13-17.
- ZHANG C, YUAN T, QIN J L, et al. Preparation and fluorescence properties of carbon quantum dots from *Mangifera indica* leaf[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2022, 51(12): 13-17.
- [11] RAVEENDRAN V, BABU A R S, RENUKA N K. Mint leaf derived carbon dots for dual analyte detection of Fe (iii) and ascorbic acid[J]. RSC Advances, 2019, 9(21): 12 070-12 077.
- [12] 钱敏捷, 孙慧娟, 何海林, 等. 氮硫磷氯共掺杂荧光碳点探针用于食品中胭脂红的快速检测[J]. 现代食品科技, 2022, 38(6): 288-295, 36.
- QIAN M J, SUN H J, HE H L, et al. Nitrogen, sulfur, phosphorus, and chlorine co-doped carbon dots probes for rapid detection of carmine in food[J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(6): 288-295, 36.
- [13] KAUR A, GUPTA U, HASAN I, et al. Synthesis of highly fluorescent carbon dots from spices for determination of sunset yellow in beverages[J]. Microchemical Journal, 2021, 170: 106720.
- [14] POON C Y, LI Q H, ZHANG J L, et al. FRET-based modified graphene quantum dots for direct trypsin quantification in urine[J]. Analytica Chimica Acta, 2016, 917: 64-70.
- [15] WANG C J, SHI H X, YANG M, et al. Facile synthesis of novel carbon quantum dots from biomass waste for highly sensitive detection of iron ions[J]. Materials Research Bulletin, 2020, 124: 110730.
- [16] 梅天娇, 司家勇, 张治中, 等. 基于油茶茶枯的生物质碳点制备及对 Fe^{3+} 检测研究[J/OL]. 化学世界. (2024-03-27) [2024-08-29]. <https://doi.org/10.19500/j.cnki.0367-6358.20230307>.
- MEI T J, SI J Y, ZHANG Z Z, et al. Preparation of camellia cake carbon dots and study on the Fe^{3+} detection performance[J/OL]. Chemical World. (2024-03-27) [2024-08-29]. <https://doi.org/10.19500/j.cnki.0367-6358.20230307>.
- [17] YI Z H, LI X M, ZHANG H Y, et al. High quantum yield photoluminescent N-doped carbon dots for switch sensing and imaging[J]. Talanta, 2021, 222: 121663.
- [18] XU Q, LI B F, YE Y C, et al. Synthesis, mechanical investigation, and application of nitrogen and phosphorus co-doped carbon dots with a high photoluminescent quantum yield[J]. Nano Research, 2018, 11(7): 3 691-3 701.
- [19] XU Z Q, LAN J Y, JIN J C, et al. Mechanistic studies on the reversible photophysical properties of carbon nanodots at different pH[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2015, 130: 207-214.
- [20] FANZ T, ZHOU S X, GARCIA C, et al. pH-responsive fluorescent graphene quantum dots for fluorescence-guided cancer surgery and diagnosis[J]. Nanoscale, 2017, 9(15): 4 928-4 933.
- [21] LIU S S, WANG J F, LI H G, et al. Nucleus-targeting carbon quantum dots assembled with gambogic acid via $\pi-\pi$ stacking for cancer therapy cancer[J]. Advanced Therapeutics, 2023, 6(1): 2370005.
- [22] 汪强. UPLC-MS/MS 法测定糕点中胭脂红酸的含量[J]. 食品安全导刊, 2023(35): 96-98, 102.
- WANG Q. Determination of carminic acid in pastries by ultra high performance liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. China Food Safety Magazine, 2023(35): 96-98, 102.
- [23] 胡燕. 高效液相色谱法检测茶叶中 5 种非法添加合成着色剂[J]. 食品与发酵科技, 2023, 59(4): 137-142.
- HU Y. Determination of five synthetic colorants illegally added in tea samples by high performance liquid chromatography[J]. Food and Fermentation Science & Technology, 2023, 59(4): 137-142.
- [24] 何树华, 江虹. 某些功能饮料中共存胭脂红及酒石黄的检测[J]. 分析科学学报, 2022, 38(6): 766-770.
- HE S H, JIANG H. Detection of coexisting carmine and tartar in certain functional beverages[J]. Journal of Analytical Science, 2022, 38(6): 766-770.
- [25] 龚诗芸, 孙慧娟, 陈梓萱, 等. 浅析氮硫磷共掺杂碳点探针的制备及其在胭脂红检测中的应用[J]. 现代食品, 2023, 29(18): 185-187.
- GONG S Y, SUN H J, CHEN Z X, et al. Analysis on the preparation of carbon point probes doped with nitrogen, sulfur, and chlorine and its application in the detection of carmine[J]. Modern Food, 2023, 29(18): 185-187.
- [26] 高晓文, 冯素玲. 石榴籽碳量子点荧光探针检测多巴胺的研究[J]. 化学研究与应用, 2023, 35(5): 1 225-1 230.
- GAO X W, FENG S L. Pomegranate derived carbon quantum dots as fluorescence probes for dopamine detection[J]. Chemical Research and Application, 2023, 35(5): 1 225-1 230.