食品中碳纳米粒子的研究进展

袁　莉，　李庆舒，　邓　红
（陕西师范大学 食品工程与营养科学学院，陕西 西安 710119）

摘要：碳纳米粒子又称碳量子点，因具有可调谐荧光发射、成本低廉、毒性低等优点，被广泛应用于化学、生物、药物以及食品等领域。研究发现，面包、饼干、咖啡、饮料、牛奶及加工肉制品等食品中也存在碳纳米粒子。这些碳纳米粒子可直接作为荧光探针、成像试剂等应用。作者综述了食品中碳纳米粒子的来源、性质及应用，为食品中碳纳米粒子的深入研究提供理论依据。

关键词：碳纳米粒子；高温加工食品；毒性
中图分类号：TS 201　**文章编号：**1673-1689(2021)11-0022-08　**DOI：**10.3969/j.issn. 1673-1689.2021.11.003

Research Progress of Foodborne Carbon Nanoparticles

YUAN Li，　*LI Qingshu*，　*DENG Hong*
（School of Food Engineering and Nutrition Sciences，Shannxi Normal University，Xi'an 710119，China）

Abstract：Carbon nanoparticles，namely carbon dots，are widely used in many fields，such as chemical sensing，biological sensing，biological imaging，drug delivery and food safety since they possess various advantages including tunable fluorescent emission characteristics，low cost and low toxicity. Recently，foodborne carbon nanoparticles have been found in bread，biscuit，instant coffee，commercial beverage，milk and a variety of thermal-processed meat products. They could be directly used as fluorescent probes and imaging reagents. This article reviewed the origin of foodborne carbon nanoparticles，their properties and applications，providing theoretical background and development direction for further and intensive study of carbon nanoparticles in food.

Keywords: carbon nanoparticles，thermal-processed food，toxicity

1 碳纳米粒子

1.1 碳纳米粒子概述

碳纳米粒子，又称碳纳米点。粒子直径一般为10 nm左右，主要由碳、氢、氮、氧等元素组成，具有可调谐光致发光特性。目前，碳纳米粒子可被分为两类：一类主要由 sp^2 杂化碳芯和某些化学基团组成，另一类为非晶态碳聚集而成。因其良好的荧光特性和生物可容性被广泛应用于生化传感、成像等领域[1]。2004年，Xu等[2]利用制备凝胶电泳的方法对从电弧放电烟尘中得到的单壁碳纳米管(SWCNTs)进行纯化，在电泳图谱中偶然发现一类在365 nm

收稿日期：2020-06-03
基金项目：国家自然科学基金面上项目(31972183)；陕西省重点研发计划一般项目(2019NY-141)；中央高校基本科研业务费专项资金项目(GK202002006)；西安市青年人才托举计划项目(095920201311)。
作者简介：袁　莉(1986—)，女，博士，副教授，硕士研究生导师，主要从事食品安全与毒理学研究。E-mail：yuanli112086@snnu.edu.cn

下具有不同荧光性的混合材料，经洗脱分离后分别发蓝绿色荧光、黄色荧光以及橙色荧光（如图 1 所示）。红外光谱测得该荧光材料表面存在羧基基团，元素分析结果显示其含有 C、H、N 和 O 元素。在碳纳米粒子原子力显微镜下均匀分布，呈现良好的分散性，横向直径不超过 18 nm，纵向直径在 1 nm 左右。Sun 等利用有机聚合物（聚乙二醇（PEG_{1500N}））对碳纳米粒子进行表面钝化处理，可大幅度提升碳纳米粒子的荧光发射特性[3]。因此，碳纳米粒子又被称为碳量子点或碳点（C-dots）。研究发现，钝化后的碳量子点直径主要在 5 nm 左右。碳纳米粒子表面能阱经钝化稳定后，荧光发射特性显著增强，其光致发光光谱分布较宽且依赖于激发波长，发光较稳定且无闪烁。不同直径的碳纳米粒子在钝化后发光强度也不尽相同，同时影响光致发光量子产率。一般来说，尺寸越小的碳纳米粒子发光越强，量子产率越高。在利用表面钝化碳点进行光学标记时，可通过其发光不均匀性来选择不同激发波长的荧光发射颜色。

部分化学合成碳纳米粒子的结构如图 2 所示，而从食品材料中得到的碳纳米粒子的化学结构尚未见报道。已有研究证明，碳纳米粒子在透射电子显微镜下呈现类球形，由于其表面存在大量羧基，碳纳米粒子具有良好的水溶性及化学反应性，易与有机物、无机物、高分子物质和生物材料结合进行功能化及表面钝化作用。

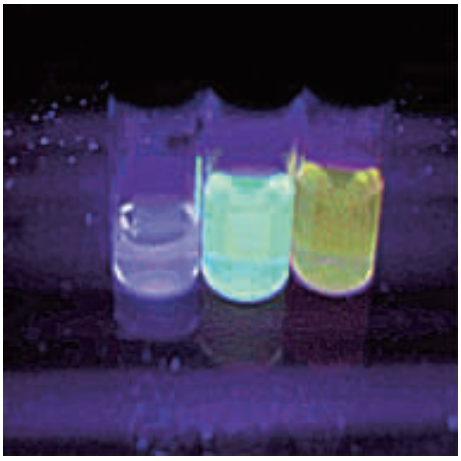
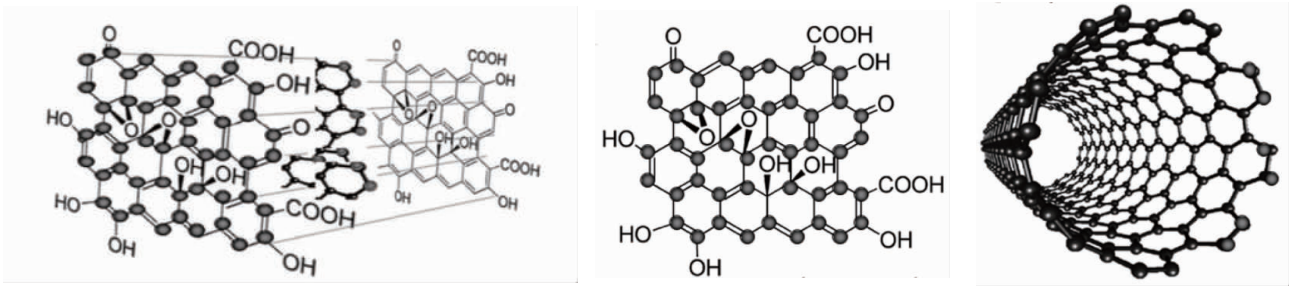


图 1　365 nm 下碳纳米粒子荧光图

Fig. 1　Fluorescent picture of carbon nanoparticles at 365 nm



(a) 碳量子点　(b) 氧化石墨烯量子点　(c) 碳纳米管

图 2　部分碳纳米粒子的化学结构

Fig. 2　Chemical structure of some carbon nanoparticles

1.2　碳纳米粒子的化学制备

碳纳米粒子的合成主要分为两个途径：“自上而下”和“自下而上”。前者是将纳米金刚石、石墨、碳纳米管、碳烟尘、活性炭、氧化石墨[3-9]等大块碳质结构通过电弧放电、激光消融、电化学氧化等方法分解后，进行酸氧化处理，再通过表面钝化作用进行修饰而成；而“自下而上”合成法主要是将小分子前体物质如柠檬酸、碳水化合物、聚合二氧化硅纳米复合材料等通过燃烧/热处理、合成/微波热合成等[10-13]。

1.3　碳纳米粒子的应用

近年来，碳纳米粒子由于其成分安全、生产方便、成本低廉、易被功能化和表面钝化、光化学稳定性强、无光致褪色和光致闪烁等[14]优点，已逐步替代半导体量子点在化学传感、生物传感、生物成像、药物传递、光催化、电催化等[15]研究领域的应用。化学传感技术中，经表面钝化的碳纳米粒子可作为荧光探针用于检测水溶液[16-17]和肝细胞[18]中的 Hg^{2+}，基于金属离子对于碳纳米粒子会产生荧光猝灭效应，也可用于 Cu^{2+}、Fe^{3+}、Pb^{2+}、Ag^{+}等离子的检测[19-30]；在生物传感领域，碳纳米粒子可在免疫层析和基因芯片分析中作荧光标记[31]，也可用于核酸适配体的开发[32]。此外，碳纳米粒子还可作为荧光探针检测小分子物质，Niu[33]等以谷氨酸为原料制备的碳纳米粒子用于

阿莫西林抗菌药的检测。在生物成像过程中,碳纳米粒子可代替半导体量子点作为安全无毒的荧光探针,应用于生物体内外可视化[34]。有研究证明,H_2S可通过扩散作用穿透细胞膜[35],而有机染料与碳纳米粒子的共轭体可作为H_2S的荧光探针,使得H_2S在肝细胞中的生理水平变化呈可视化,进而在荧光显微镜下得以观察[36]。由于碳纳米粒子的安全性——低剂量时对实验动物无明显毒性,在纳米医学方面也得以重视[37-38],用于针对浅表肿瘤的光能治疗[39]。此外,碳纳米粒子具有利用长波长光和能量交换的特性,这可代替太阳光在有机物合成中发挥催化作用,同时可消除紫外光和短波长可见光对有机物的损害[40]。在清洁能源如燃料电池、清洁燃料等的生产过程中,碳纳米粒子以其良好的导电性和细微的粒径,成为氧化还原反应的催化剂,加速反应进程,提高生产效率[41-42]。

2 食品中的碳纳米粒子

除了化学合成碳纳米粒子外,研究人员在食品材料中也相继发现碳纳米粒子的存在,主要涉及高温加工的食品如面包、烤肉、速溶咖啡、啤酒等,提取方法如图3所示[46-48]。不同食品产生的碳纳米粒子的性质存在一定差异,表1从粒径、荧光量子产率、应用等3个方面归纳了各类碳纳米粒子的来源及性质。

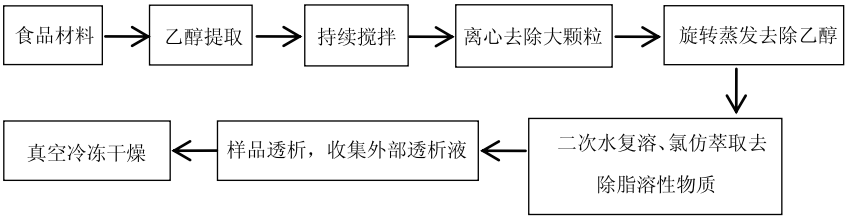


图3 食品中碳纳米粒子的提取方法

Fig. 3 Extraction method of carbon nanoparticles from food

表1 不同食品中的碳纳米粒子的性质及应用

Table 1 Properties and applications of different foodborne carbon nanoparticles

食品种类		加工方式	粒径/nm	荧光量子产率/%	应用	参考文献
碳水化合物类食品	烤面包	焙烤 200~250 ℃	27.5±6.1	1.2	—	[43]
	棕榈糖	加热 200 ℃,10 min	20.3±7.5	0.55	—	[43]
	方糖	加热 200 ℃,10 min	4.3±1.5	0.63	—	[43]
	玉米片	焙烤 300 ℃,2 min	10.5±2.8	—	—	[43]
	饼干	焙烤 200 ℃,10 min	3.9±1.3	—	—	[43]
	比萨	240 ℃,30 min	3.33±0.76	2.14	—	[57]
蛋白质、脂质类食品	牛奶	湿热化处理 180 ℃,2 h	3	—	可作为荧光探针应用于人脑胶质瘤细胞(U87)系成像	[44]
	烤羊肉	烘烤 250 ℃,30 min	2	10	可检测苹果汁中葡萄糖含量	[46]
	烤鳗鱼	烘烤 300 ℃,30 min	1.75~4.25	80.16	多色生物成像试剂	[47]
	烤牛肉	烘烤 220 ℃,30 min	33.6±21.2	23.25	生物性荧光标签	[48]
		烘烤 260 ℃,30 min	5.1±4.9	19.43		
		烘烤 300 ℃,30 min	2.5±1.6	15.03		
	烤鸭肉	烘烤 170 ℃,60 min	1.3	4.4	—	[50]
	烤鸡肉	烘烤 200 ℃,30 min	17.1±3.2	6.72±0.21	—	[51]
		烘烤 250 ℃,30 min	2.7±0.5	12.85±0.34	—	
		烘烤 300 ℃, 30 min	2.1±0.6	17.46±0.42	—	
	烤猪肉	180 ℃,30 min	7.49	2.41		[49]
		230 ℃,30 min	6.81	10.92		
		280 ℃,30 min	5.93	17.11		
市售商品饮料	咖啡	水浴 90 ℃	4.4	5.5	可作为荧光探针用于肝癌细胞和小孔雀鱼体内成像	[53]
	啤酒	—	2.5	7.39	可作为抗癌药物传递载体用于成像引导癌症治疗方法	[54]
	中式陈醋	高温发酵	1.4±0.4	5.71		[52]

2.1 碳水化合物类食品

Md 等对面包、棕榈糖、方糖、玉米片、饼干等富含碳水化合物的食品中碳纳米粒子进行了检测[43]。具体方法如下:将购买来的面包棕色外衣部分剥离,溶于甲醇溶液并超声提取处理,再经浓缩纯化后即可得到碳纳米粒子。经检测,面包碳纳米粒子的粒径为(27.5±6.1) nm,荧光量子产率为 1.2%;棕榈糖和方糖置于锅中加热中焦糖色,甲醇提取并离心去除大颗粒,透析纯化后得到样品。棕榈糖和方糖碳纳米粒子的粒径和荧光量子产率分别为(20.3±7.5) nm、(4.3±1.5) nm 和 0.55%、0.63%。其粒径差异主要是加热温度不同所导致,一般来说,较高温度下形成的碳纳米粒子粒径要比低温形成的大。从上述食品中提取得到的碳纳米粒子水溶液可在 365 nm 紫外灯下发蓝色荧光。Ahmed 等[44]在对烘焙温度 200~250 ℃的面包褐色面包外层进行提取后,制得的碳纳米粒子粒径为 5~20 nm,紫外灯下发蓝色荧光。

2.2 蛋白质、脂质类食品

牛奶中富含大量蛋白质、碳水化合物和营养矿物质,Wang 等[45]利用湿热化处理牛奶(180 ℃, 2 h)的方式生产荧光含氮碳量子点。得到的碳量子点呈良好的单分散性、具有强烈的蓝色荧光且粒径在 3 nm 左右,可应用于生物成像等研究过程中。2017 年,研究者[46-49]先后从烤羊肉、烤海鳗、烤牛肉汉堡、烤猪肉中分别提取得到荧光碳纳米粒子。由于烧烤、烘焙、煎炸等高温加工的烹饪方式与碳纳米粒子“自下而上”合成路径相似,研究人员将清洗干净的生羊肉置于 250 ℃的电烤箱中处理 30 min,从烤好的羊肉通过肉块破碎、乙醇提取、离心去除大颗粒、氯仿萃取纯化、透析纯化、真空冷冻干燥等步骤获得荧光碳纳米粒子。因加工温度较高,碳纳米粒子的平均直径在 2 nm 左右,荧光量子产率也达到了 10%。可作为荧光传感器检测苹果汁等体系中的葡萄糖含量。富含蛋白质的灰海鳗鱼经过不同温度(160、200、230、260、300 ℃)的蒸汽烘烤 30 min,提取方法与上述相似,得到的碳纳米粒子的荧光量子产率最高可达 80.16%。烘烤温度越高粒径越小,300 ℃的碳纳米粒子粒径在 1.75~4.25 nm,且随着温度的升高,碳纳米粒子发出的蓝色荧光越强。与上述处理方式类似,研究人员也从烤牛肉(220、260、300 ℃,30 min)中提取得到荧光碳纳米粒子。不同加工温度下粒径分别为 (33.6±21.2) nm、(5.1±4.9) nm、(2.5±1.6) nm,300 ℃下的碳纳米粒子在透射电子显微镜中有明显的可辨晶格结构,而低温下则没有。随着温度的升高,碳纳米粒子表面 CO—NH 键断裂,氮元素含量降低,而荧光量子产率则逐步降低(分别为 23.25%、19.43%、15.03%)。最后,对猪肉也进行了相应的实验(180、230、280 ℃,30 min),提取得到的碳纳米粒子粒径在 5.93~7.49 nm 之间。作者前期研究也发现,煎、炸、烤等高温加工的猪肉制品也含有大量碳纳米粒子,其溶液在 365 nm 下呈现蓝色荧光,平均粒径为 4.008 nm。同时,高温加工前在猪肉中加入不同浓度的食品添加剂茶多酚后,所得到的碳纳米粒子粒径成倍增加,且蓝色荧光逐渐变为蓝绿色,初步推断茶多酚可改变碳纳米粒子的结构、荧光特性和表面性质等。

Cong 等将鸭肉进行 170 ℃、60 min 的烘烤处理,得到粒径为 1.3 nm 的碳纳米粒子,其量子产率为 4.4%。该碳纳米粒子可与人血清白蛋白相互作用,导致后者发生静态荧光猝灭,其构象也随之发生变化[50]。研究团队从高温(200、250、300 ℃,30 min)烘烤鸡肉制品中提取到了碳纳米粒子,粒径均在 20 nm 以下,荧光量子产率在 6.71%~17.46%且随温度升高而增加[51]。有研究人员从发酵陈醋中也提取到碳纳米粒子,其形成原因主要是多糖和蛋白质高温变性后降解为寡糖和氨基酸再重新聚合而成[52]。

2.3 市售商品饮料

市售速溶咖啡粉中的主要成分为糖和咖啡奶油,Jiang 等将购买的速溶咖啡用 90 ℃热水冲泡,从中提取出荧光碳纳米粒子[53]。平均粒径在 4.4 nm 左右,荧光量子产率为 5.5%,具有相对的酸碱稳定性,其强荧光性可直接应用于癌细胞成像。随后,他们又从市售啤酒中提取了碳纳米粒子,又称为啤酒碳量子点[54](BCDs)。与其他碳纳米粒子相同,BCDs 也具有稳定的化学性质和强荧光性,其平均粒径在 2.5 nm 左右,荧光量子产率为 7.39%。它在极端 pH 值、激光辐射、高离子强度等条件下仍保持良好的稳定性,可用于生物成像等领域。

2.4 美拉德反应体系

美拉德反应又称非酶褐变,是食品产业重要的加工方式之一。在葡萄糖-赖氨酸美拉德反应体系中,将混合物溶液在 180 ℃下加热 10 min,得到的

粗产物通过大孔吸附树脂进行洗脱纯化,得到目标产物碳纳米粒子。在透射电子显微镜下呈近球形,平均粒径在 4.3 nm 左右且紫外灯下发蓝色荧光,其荧光量子产率为 16.30%。红外光谱显示该碳纳米粒子表面存在羟基、氨基、羧基,采用洋葱表皮细胞和 HepG2 细胞测其生物分部,结果显示,碳纳米粒子存在于洋葱表皮细胞的细胞壁而非细胞质中,存在于 HepG2 细胞的细胞质而非细胞核中。

3 碳纳米粒子的检测方法

碳纳米粒子因其特有的荧光发射性质又被称为荧光碳纳米粒子。因此,观察其在 365 nm 紫外光下是否发射荧光是判定碳纳米粒子存在性的首要检测手段。多项研究表明,从食品中提取到的碳纳米粒子在 365 nm 紫外灯下呈现明显蓝色荧光,而在自然光照射下无荧光。其次,碳纳米粒子在透射电子显微镜下呈现良好的分散性,形态为近球形,粒径分布主要在 10 nm 以下。高分辨率透射电镜还可观察到其明显的可辨晶格结构。最后,利用 X 射线衍射仪对其进行测定,碳纳米粒子的非晶质结构使得结果只出现一个吸收峰。此外,还可通过紫外、红外、荧光、X 射线电子能谱等进行进一步的验证检测[46]。

4 碳纳米粒子的抗氧化性

食品中碳纳米粒子的抗氧化性还处于初步研究阶段。在不同加工温度下(200、300、350 ℃)烤羊肉中碳纳米粒子特性研究过程中,发现碳纳米粒子也具有显著的自由基清除作用,且其抗氧化能力呈现温度依赖性,烘烤温度越高得到的碳纳米粒子抗氧化性越强。350 ℃下,质量浓度为 8 mg/mL 的碳纳米粒子对于羟基自由基(·OH)的清除率为 43%,而质量浓度达到 4 mg/mL 的碳纳米粒子对 DPPH 自由基清除率可达 100%,具有极其显著的抗氧化特性。而在葡萄糖-赖氨酸美拉德反应体系下,生成的碳纳米粒子对清除 DPPH(EC_{50}=570 μg/mL)和羟基自由基(EC_{50}=12.23 mg/mL)有一定的效果,但与抗坏血酸(EC_{50}=9.86 μg/mL)相比,清除效率较低。

5 碳纳米粒子的毒性

目前,食品中碳纳米粒子的安全性已得到广泛关注。对从烤面包中提取出的碳纳米粒子进行体外毒性实验,发现其可通过 p53 和 CYP1A 等介导的氧化还原途径引起人体骨髓干细胞的慢性氧化应激,在 400 μg/mL 时具有中等毒性作用。烤鸡肉中生成的碳纳米粒子可被肝细胞吸收,分布于细胞质中,可与神经递质多巴胺结合形成荧光共轭体,并且可通过小鼠血脑屏障在其大脑内累积。当其质量浓度为 4 mg/mL 时,可减少 33%细胞活力,对机体健康有潜在的生物毒性。从高温加热的牛奶中获得的碳纳米粒子在人体脑胶质肿瘤细胞(U87)中进行毒性试验,得到的碳量子点基本不改变细胞活力,无明显细胞毒性。对烤鳗鱼中碳纳米粒子进行 MTT 实验,发现其对小鼠成骨细胞(MC3T3-E1)无明显毒性。与之相类似,从烤牛肉得到的碳纳米粒子对绿豆芽无明显毒性,在小鼠成骨细胞系中的毒性与烘烤温度成正相关,但细胞活力没有明显降低。高温烘烤后,提取的碳纳米粒子对小鼠无明显毒性作用,但其可进入实验小鼠的肝脏、肾脏及肠胃,并且通过血脑屏障最终在大脑中累积。葡萄糖-赖氨酸模式美拉德反应产生的高质量浓度碳纳米粒子(10 mg/mL)对 HepG2 细胞的糖酵解途径中的关键酶有明显抑制作用,从而产生毒性,但其抑制机理有待进一步探究。许多研究发现,碳纳米粒子进入体内可分布于肝脏、小肠、胃、肾脏及大脑等器官,主要分布在细胞质而非细胞核中,表 2 为已报道的食品中碳纳米粒子的毒性。

表 2 食品中碳纳米粒子的毒性

Table 2 Toxicity of foodborne carbon nanoparticles

食品种类	试验模型	作用剂量及时间	毒性	参考文献
面包(焙烤 200~250 ℃)	人体间质干细胞(hMSCs)	0.4 mg/mL,培养 72 h	细胞活力减少 20%	[43]
牛奶(水浴加热 180 ℃,2 h)	人脑胶质瘤肿瘤细胞(U87)	1 mg/mL,培养 24 h	不改变细胞活力,无明显毒性	[45]
烤鳗鱼(烘烤 300 ℃,30 min)	小鼠成骨细胞(MC3T3-E1)	20 mg/mL,培养 24 h	不改变细胞活力,无明显毒性	[47]
烤牛肉(烘烤 300 ℃,30 min)	小鼠成骨细胞(MC3T3-E1)	3.2 mg/mL,培养 24 h	细胞活力减少 21%	[48]
烤鸡肉(烘烤 250 ℃, 30 min)	人肝癌细胞(HepG2)	4 mg/mLl,培养 24 h	细胞活力减少 37%	[51]
速溶咖啡(90 ℃热水冲泡)	人肝癌细胞(SMMC-7721)	20 mg/mL,培养 24 h	不改变细胞活力,无明显毒性	[53]

续表 2

食品种类	试验模型	作用剂量及时间	毒性	参考文献
啤酒	人乳腺癌细胞系(MCF-7)	0~12.5 mg/mL,培养 48 h	不改变细胞活力,无明显毒性	[54]
		50 mg/mL,培养 48 h	细胞活力减少 32%	
烤猪肉(280 ℃,30 min)	BALB/c 雄性小鼠	2 g/kg,灌胃 24 h	无明显急性毒性	[49]

6 展 望

综上所述,食品中碳纳米粒子的性质和应用已得到了广泛关注。出于对食品安全的考虑,其安全性和蓄积性尤为重要。有研究证明,碳纳米粒子可以进入雄性小鼠的肾脏、小肠、肝脏、胃、肺、心脏、睾丸等多个器官,并且在灌胃 2 h 后,肝脏、肾脏内蓄积量达到最大。更为重要的是,碳纳米粒子可通过血脑屏障进入大脑并蓄积,对机体存在一定的神经性毒性,而其影响机制仍需深入探究。也有研究表明,碳纳米粒子可通过血脑屏障抑制多巴胺神经元的丢失,从而对帕金森症的治疗有一定的促进作用。因此,食品中碳纳米粒子的生物安全性还需进一步探究。

参考文献:

[1] DEMCHENKO A P,DEKALIUK M O. Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging[J]. **Methods & Applications in Fluorescence**,2013,1(4):e042001.

[2] XU X,RAY R,GU Y,et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments[J]. **Journal of the American Chemical Society**,2004,126(40):12736-12737.

[3] SUN Y P,ZHOU B,LIN Y,et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence[J]. **Journal of the American Chemical Society**,2006,128(24):7756-7757.

[4] KUSKOVA N I,YUSHCHISHINA A N,MALYUSHEVSKAYA A P,et al. Production of carbonic nanomaterials in the course of electrodischarge treatment of organic liquids[J]. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**,2010,46(2):e103103.

[5] LIU H,YE T,MAO C. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot[J]. **Angewandte Chemie**,2007,119(34):6593-6595.

[6] YU S J,KANG M W,CHANG H C,et al. Bright fluorescent nanodiamonds:no photobleaching and low cytotoxicity[J]. **Journal of the American Chemical Society**,2005,127(50):17604-17605.

[7] ZHOU J,BOOKER C,LI R,et al. An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes(MWCNTs)[J]. **Journal of the American Chemical Society**,2007,129(4):744-745.

[8] DONG Y,ZHOU N,LIN X,et al. Extraction of electrochemiluminescent oxidized carbon quantum dots from activated carbon[J]. **Chemistry of Materials**,2010,22(21):5895-5899.

[9] WANG Q,ZHENG H,LONG Y,et al. Microwave-hydrothermal synthesis of fluorescent carbon dots from graphite oxide[J]. **Carbon**,2011,49(9):3134-3140.

[10] BOURLINOS A B,STASSINOPOULOS A,ANGLOS D,et al. Surface functionalized carbogenic quantum dots[J]. **Small**,2008,4(4):455-458.

[11] GAO Q,ZHANG C,XIE S,et al. Synthesis of nanoporous molybdenum carbide nanowires based on organic inorganic hybrid nanocomposites with sub-nanometer periodic structures[J]. **Chemistry of Materials**,2009,21(23):5560-5562.

[12] SHAHBA H,SABET M. Two-step and green synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots and carbon nanofibers from pine fruit[J]. **Journal of Fluorescence**,2020,30(4):927-938.

[13] LI H,HE X,LIU Y,et al. One-step ultrasonic synthesis of water-soluble carbon nanoparticles with excellent photoluminescent properties[J]. **Carbon**,2011,49(2):605-609.

[14] YE R,XIANG C,LIN J,et al. Coal as an abundant source of graphene quantum dots[J]. **Nature Communication**,2013,4:2943.

[15] LIM S Y,SHEN W,GAO Z. Carbon quantum dots and their applications[J]. **Chemical Society Reviews**,2015,44(1):362-381.

[16] HELENA M R, DUARTE A J, SILVA J C. Optical fiber sensor for Hg(II) based on carbon dots[J]. **Biosensors & Bioelectronics**, 2010, 26(4): 1302-1306.

[17] BARMAN S, SADHUKHAN M. Facile bulk production of highly blue fluorescent graphitic carbon nitride quantum dots and their application as highly selective and sensitive sensors for the detection of mercuric and iodide ions in aqueous media[J]. **Journal of Materials Chemistry**, 2012, 22(41): 21832.

[18] YAN F, ZOU Y, WANG M, et al. Highly photoluminescent carbon dots-based fluorescent chemosensors for sensitive and selective detection of mercury ions and application of imaging in living cells[J]. **Sensors and Actuators**, 2014, 192(1): 488- 495.

[19] LIU J M, LIN L, WANG X X, et al. Highly selective and sensitive detection of Cu^{2+} with lysine enhancing bovine serum albumin modified-carbon dots fluorescent probe[J]. **The Analyst**, 2012, 137: 2637-2642.

[20] DONG Y, WANG R, LI G, et al. Polyamine-functionalized carbon quantum dots as fluorescent probes for selective and sensitive detection of copper ions[J]. **Analytical Chemistry**, 2012, 84(14): 6220-6224.

[21] SALINAS-CASTILLO A, ARIZA-AVIDAD M, PRITZ C, et al. Carbon dots for copper detection with down and upconversion fluorescent properties as excitation sources[J]. **Chemical Communications**, 2013, 49(11): 1103-1105.

[22] ZHAO A, ZHAO C, LI M, et al. Ionic liquids as precursors for highly luminescent, surface-different nitrogen-doped carbon dots used for label-free detection of Cu^{2+}/Fe^{3+} and cell imaging[J]. **Analytica Chimica Acta**, 2014, 809: 128-133.

[23] QIAN Z, MA J, SHAN X, et al. Highly luminescent N-doped carbon quantum dots as an effective multifunctional fluorescence sensing platform[J]. **Chemistry**, 2014, 20(8): 2254-2263.

[24] LIN X, GAO G, ZHENG L, et al. Encapsulation of strongly fluorescent carbon quantum dots in metal-organic frameworks for enhancing chemical sensing[J]. **Analytical Chemistry**, 2014, 86(2): 1223-1228.

[25] LIU X, ZHANG N, BING T, et al. Carbon dots based dual-emission silica nanoparticles as a ratiometric nanosensor for Cu^{2+}[J]. **Analytical Chemistry**, 2014, 86(5): 2289-2296.

[26] ZHANG S, WANG Q, TIAN G, et al. A fluorescent turn-off/on method for detection of Cu^{2+} and oxalate using carbon dots as fluorescent probes in aqueous solution[J]. **Materials Letters**, 2014, 115(15): 233-236.

[27] ZHANG Y L, WANG L, ZHANG H C, et al. Graphitic carbon quantum dots as a fluorescent sensing platform for highly efficient detection of Fe^{3+} ions[J]. **Rsc Advances**, 2013, 3(11): 3733-3738.

[28] QU K, WANG J, REN J, et al. Carbon dots prepared by hydrothermal treatment of dopamine as an effective fluorescent sensing platform for the label-free detection of iron(Ⅲ) ions and dopamine[J]. **Chemistry A European Journal**, 2013, 19(22): 7243-7249.

[29] ZHENG M, XIE Z, QU D, et al. On-off-on fluorescent carbon dot nanosensor for recognition of chromium(Ⅵ) and ascorbic acid based on the inner filter effect[J]. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2013, 5(24): 13242-13247.

[30] WEE S S, NG Y H, NG S M. Synthesis of fluorescent carbon dots via simple acid hydrolysis of bovine serum albumin and its potential as sensitive sensing probe for lead(II) ions[J]. **Talanta**, 2013, 116: 71-76.

[31] POSTHUMA-TRUMPIE G A, WICHERS J H, KOETS M, et al. Amorphous carbon nanoparticles: a versatile label for rapid diagnostic(immuno)assays[J]. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2012, 402(2): 593-600.

[32] ANGIOLELLA L, CARRADORI S, MACCALLINI C, et al. Targeting malassezia species for novel synthetic and natural antidandruff agents[J]. **Current Medicinal Chemistry**, 2017, 24(22): 2392-2412.

[33] NIU J, GAO H. Synthesis and drug detection performance of nitrogen-doped carbon dots[J]. **Journal of Luminescence**, 2014, 149: 159-162.

[34] MEHTA V N, JHA S, KAILASA S K. One-pot green synthesis of carbon dots by using Saccharum officinarum juice for fluorescent imaging of bacteria(*Escherichia coli*) and yeast(*Saccharomyces cerevisiae*) cells[J]. **Materials Science and Engineering**, 2014, 38(9): 20-27.

[35] YU C, LI X, ZENG F, et al. Carbon-dot-based ratiometric fluorescent sensor for detecting hydrogen sulfide in aqueous media and inside live cells[J]. **Chemical Communications**, 2013, 49(4): 403-405.

[36] CHEN S, CHEN Z J, REN W, et al. Reaction-based genetically encoded fluorescent hydrogen sulfide sensors[J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2012, 134(23): 9589-9592.

[37] TAO H,YANG K,MA Z,et al. *In vivo* NIR fluorescence imaging,biodistribution,and toxicology of photoluminescent carbon dots produced from carbon nanotubes and graphite[J]. **Small**,2012,8(2):281-290.

[38] HSU P C,CHEN P C,OU C M,et al. Extremely high inhibition activity of photoluminescent carbon nanodots toward cancer cells [J]. **Journal of Materials Chemistry B**,2013,1(13):1774-1781.

[39] BECHET D,COULEAUD P,CELINE FROCHOT,et al. Nanoparticles as vehicles for delivery of photodynamic therapy agents [J]. **Trends in Biotechnology**,2008,26(11):612-621.

[40] KUMAR A S,YE T,TAKAMI T,et al. Reversible photo-switching of single azobenzene molecules in controlled nanoscale environments[J]. **Nano Letters**,2008,8(6):1644-1648.

[41] MOROZAN A,JAOUEN F. Metal organic frameworks for electrochemical applications[J]. **Energy & Environmental Science**,2012,5(11):9269-9290.

[42] YANG S,FENG X,WANG X,et al. Graphene-based carbon nitride nanosheets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reactions[J]. **Angewandte Chemie International Edition**,2011,50(23):5339-5343.

[43] MD S M,JAISWAL A,PAUL A,et al. Presence of amorphous carbon nanoparticles in food caramels[J]. **Scientific Reports**,2012,2:383.

[44] AHMED A M,PERIASAMY V S,ATHINARAYANAN J,et al. The presence of carbon nanostructures in bakery products induces metabolic stress in human mesenchymal stem cells through CYP1A and p53 gene expression[J]. **Environmental Toxicology and Pharmacology**,2016,41(1):103-112.

[45] WANG L,ZHOU H S. Green synthesis of luminescent nitrogen-doped carbon dots from milk and its imaging application[J]. **Analytical Chemistry**,2014,86(18):8902-8905.

[46] WANG H,XIE Y,LIU S,et al. Presence of fluorescent carbon nanoparticles in baked lamb:their properties and potential application for sensors[J]. **Journal of Agricultural & Food Chemistry**,2017,65(34):7553-7559.

[47] BI J,LI Y,WANB H,et al. Presence and formation mechanism of foodborne carbonaceous nanostructures from roasted pike eel (*Muraenesox cinereus*)[J]. **Journal of Agricultural & Food Chemistry**,2018,66(11):2862-2869.

[48] LI Y,BI J,LIU S,et al. Presence and formation of fluorescence carbon dots in a grilled hamburger[J]. **Food & Function**,2017,8(7):2558-2565.

[49] ZHAO X,SHAN S,LI J,et al. Assessment of potential toxicity of foodborne fluorescent nanoparticles from roasted pork[J]. **Nanotoxicology**,2019,13(10):1-14.

[50] CONG S,BI J,SONG X,et al. Ultrasmall fluorescent nanoparticles derived from roast duck:their physicochemical characteristics and interaction with human serum albumin[J]. **Food & Function**,2018,9(4):2490-2495.

[51] SONG X,WANG H,ZHANG R,et al. Bio-distribution and interaction with dopamine of fluorescent nanodots from roasted chicken[J]. **Food & Function**,2018,9(12):6227-6235.

[52] CAO L,SONG X,SONG Y,et al. Fluorescent nanoparticles from mature vinegar:their properties and interaction with dopamine [J]. **Food & Function**,2017,8(12):4744-4751.

[53] JIANG C,WU H,SONG X,et al. Presence of photoluminescent carbon dots in Nescafe original instant coffee:Applications to bioimaging[J]. **Talanta**,2014,127:68-74

[54] WANG Z,LIAO H,WU H,et al. Fluorescent carbon dots from Tsingtao○ R beer for breast cancer cell imaging and drug delivery [J]. **Analytical Methods**,2015,7(20):8911-8917.