



岳晓月,李妍,周子君,等. 荧光传感分析法在抗生素残留检测中的应用研究进展[J]. 轻工学报,2022,37(4):41-48,57.
YUE X Y, LI Y, ZHOU Z J, et al. Research progress on fluorescent sensing detection methods for antibiotic residues [J]. Journal of Light Industry, 2022, 37(4): 41-48, 57. DOI: 10. 12187/2022. 04. 006

荧光传感分析法在抗生素残留检测中的应用研究进展

岳晓月,李妍,周子君,白艳红

郑州轻工业大学 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001

摘要:在简述动物源性食品抗生素残留危害及抗生素残留检测方法研究现状的基础上,着重对基于碳量子点(CDs)、半导体量子点(QDs)、多孔金属有机骨架材料(MOFs)、上转换纳米材料(UCNPs)等的荧光传感分析法在抗生素残留检测中的应用研究进行了综述,认为:与传统检测方法相比,荧光传感分析法具有分析速度快、灵敏度高、可视化等优势。然而,由于食品的多样性和食品基质的复杂性,通常需要采用复杂的样品前处理步骤纯化和富集目标物,今后应重点开发与荧光传感分析法相适应的前处理技术或基质净化方法、新型荧光纳米材料及适用于现场检测的便携式荧光检测设备,并结合适配体、抗体及分子印迹等技术提高检测的专一性,以期荧光传感分析法在动物源性食品抗生素残留检测领域中的实际应用提供参考。

关键词:抗生素残留;荧光探针;快速检测;食品安全

中图分类号:TS207.3 **文献标识码:**A **文章编号:**2096-1553(2022)04-0041-08

0 引言

动物源性食品中的抗生素残留问题是目前全社会共同关注的公共卫生问题^[1]。抗生素作为常用的一类抗菌药物,既可用于预防和治疗畜禽疾病,又可作为饲料添加剂以促进动物生长,因此,抗生素在畜牧业生产中应用广泛^[2-3]。然而,由于不良商家对抗生素的滥用,如今抗生素残留问题日益突出,严重威胁人类健康^[4-5]。长期食用含抗生素药物残留的动物源性食品会对人体肝、肾功能造成一定损伤,且易引起体内耐药菌增加和肠道菌群失调^[4]。抗生素类兽药残留超标限制了我国畜产品的出口,给

我国农产品进出口贸易带来了巨大的经济损失,不利于养殖业的健康发展。此外,过量的抗生素残留也会给土壤、水体、空气等带来一定的危害,其引起的环境效应不容忽视。为了对抗生素残留的监管,我国对抗生素类药物的使用做了严格规定,并出台了多项针对不同类型动物源性食品中抗生素残留量检测标准的法律^[6]。建立准确、快速、灵敏的抗生素残留检测方法对于保障我国动物源性食品的安全、破除由抗生素残留问题产生的贸易壁垒具有重要意义。本文拟在抗生素残留检测方法的基础上,对基于碳量子点(CDs)、半导体量子点(QDs)、多孔金属有机骨架材料(MOFs)、上转换纳米材料

收稿日期:2021-06-06;修回日期:2021-12-09

基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目(2018YFD0401204);国家自然科学基金青年基金项目(31801630);河南省教育厅高等学校重点科研项目(19A550012)

作者简介:岳晓月(1989—),女,河南省安阳市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为食品安全快速检测。E-mail: yuexiaoyue1020@163.com

通信作者:白艳红(1975—),女,内蒙古自治区呼伦贝尔市人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为肉品加工质量与安全控制。E-mail: baiyanghong212@163.com

(UCNPs)等荧光纳米材料的荧光传感分析法在抗生素残留检测中的应用研究进展进行综述,以期荧光传感分析法在食品质量与安全控制领域的广泛应用提供参考。

1 抗生素残留检测方法

目前,抗生素残留检测方法主要包括仪器确证类方法和快速检测类方法,其中仪器确证类方法相对成熟,具有较好的准确性和重现性,为抗生素残留的检测提供了强有力的技术支撑。

1.1 仪器确证类方法

目前,用于测定抗生素残留的仪器确证类方法主要包括高效液相色谱(HPLC)^[7]、液相色谱-质谱联用(LC-MS)^[8]、毛细管电泳(CE)^[9]等方法。其中,HPLC是以液体为流动相,采用高压输液系统,将具有不同极性的单一溶剂或不同比例的混合溶剂、缓冲液等流动相泵入装有固定相的色谱柱进行成分分离,再进入检测器进行检测的一种仪器确证类方法。与其他仪器确证类方法相比,HPLC具有进样量少、分离效率高、检测灵敏度高、重复性好、应用范围广等特点,在食品抗生素残留检测中发挥了重要作用。葛云芝等^[10]利用HPLC同时测定鸡肉组织中的四环素(TC)、土霉素、金霉素,发现这3种四环素类抗生素在0.01~10.00 μg/mL质量浓度范围内均具有较好的线性关系(R^2 均大于0.99),样品在500 μg/kg水平的添加回收率为86.0%~89.3%,相对标准差为0.854%~1.213%($n=10$);该方法的定量检出限为10 μg/kg,灵敏度高、重复性好,适用于鸡肉组织中TC、土霉素、金霉素残留的检测。LC-MS是利用质谱作为液相色谱的检测器,可对被分析目标物质进行定性和定量分析的一种仪器确证类方法。与传统液相色谱方法相比,LC-MS

具有更高的灵敏度、更快的分析速度和更低的检出限^[11]。X. C. Guo等^[12]采用分子印迹固相萃取结合高效液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS)法,以2-甲基-5-硝基咪唑为模板分子、甲基丙烯酸为功能单体、乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂,采用本体聚合法制备NMZs分子印迹聚合物以检测蜂蜜中7种硝基咪唑类化合物的含量,发现所制备的分子印迹聚合物与模板分子具有较高的亲和力,可作为选择性吸附剂同时从蜂蜜基质中提取7种硝基咪唑类化合物,定量检出限为1.0 μg/kg。Z. L. Z. Lu等^[13]通过固相萃取净化方法对鸡肉和鸡蛋进行处理,利用UPLC-MS/MS对样品中11种喹诺酮类抗生素进行高灵敏度检测和确证,发现11种喹诺酮类抗生素在鸡肉中的回收率为70.4%~98.4%,在鸡蛋中则为66.9%~99.0%,检出限为0.10~0.16 μg/kg,且该方法已成功应用于当地市场60份鸡肉和110份鸡蛋样品中11种喹诺酮类抗生素残留的检测。

上述仪器确证类方法在灵敏度和选择性方面均具有较大优势,在一定程度上推动了抗生素残留检测方法的发展。然而,仪器确证类方法存在样品前处理步骤繁琐、仪器昂贵等问题,且在实际检测过程中通常需要借助第三方检测机构,消耗大量的人力物力,这限制了其在抗生素残留现场检测中的应用。因此,快速检测类方法应运而生。

1.2 快速检测类方法

目前,已开发的抗生素残留快速检测类方法主要包括电化学分析法^[14]、表面增强拉曼光谱(SERS)分析法^[15]、表面等离子体共振(SPR)分析法^[16]、荧光传感分析法^[17]、太赫兹光谱分析法^[3]等,它们在一定程度上推动了抗生素残留快速检测技术的发展。表1列出了几种常用快速检测类方法在抗生素残留检测中的应用。

表1 常用快速检测类方法在抗生素残留检测中的应用

Table 1 Application of rapid detection method for antibiotic residues detection

检测方法	目标物质	线性范围	检出限	参考文献
电化学分析法	邻氯青霉素	10~750 nmol/L	36 nmol/L	[18]
	氟硝安定	0.05~346.60 μmol/L	14.3 nmol/L	[19]
SERS分析法	氯霉素(CAP)	0.1~100.0 μg/mL	0.1 μg/mL	[20]
	氧四环素(OTC)	$4.60 \times 10^{-2} \sim 4.60 \times 10^2$ fg/mL	4.35×10^{-3} fg/mL	[15]
SPR分析法	TC	1~20 mmol/L	10 nmol/L	[16]

电化学分析法是通过测量发生在电极表面电化学反应过程中产生的电流、电位、电导等一系列物理参数及这些物理参数与其他化学量间的相互作用关系,以实现目标物质分析的一种快速检测类方法,具有设备简单、灵敏度高、分析速度快等优点,在食品、环境、卫生等领域具有较大的优越性和潜力^[14]。S. Jafari 等^[18]通过基于分子印迹聚合物和石墨烯氧化金纳米复合材料的电化学传感器,对牛奶样品中的邻氯青霉素进行无标签电化学检测,发现在最佳检测条件下,邻氯青霉素的检出限为 36 nmol/L。T. W. Chen 等^[19]利用功能化多壁碳纳米管(f-MWCNTs)修饰电极表面氧化铜纳米球(CuO NPs)作为氟硝安定超敏检测的电化学传感平台,将其应用于氟硝安定的检测,取得了良好的分析性能和令人满意的回收率,并显示出生物传感器应用的巨大潜力。SERS 分析法作为一种快速、无损的现代分析方法,具有灵敏度高、与水溶液相容、样品制备量最小、无标签监测复杂基质中的特定分析物等特点,广泛应用于食品安全、环境、生物诊断、医药、化学等领域^[16]。W. Ji 等^[20]采用 SERS 与金胶体纳米颗粒相结合的方法快速检测分析 CAP 残留,在最佳检测条件下将 CAP 检出限确定为 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$;该方法具有灵敏度高、稳定性好等优势,适用于多种食品中 CAP 残留的快速检测分析。F. W. Meng 等^[15]建立了基于金纳米颗粒(AuNPs)的超敏 SERS 适配体传感器检测水产品鱼粉中 OTC 的方法,在最佳检测条件下,SERS 信号与 OTC 质量浓度呈正相关,当 OTC 质量浓度范围为 $4.60 \times 10^{-2} \sim 4.60 \times 10^2 \text{ fg}/\text{mL}$ 时,OTC 的检出限低至 $4.35 \times 10^{-3} \text{ fg}/\text{mL}$,鱼粉中 OTC 回收率为 91.29%~110.98%,该传感器具有较好的选择性。SPR 是一种发生在金属与电介质界面的物理光学现象,对附着在金属表面的电介质折射率非常敏感,可以实时确定介质的折射率变化,从而检测出现不同折射率的相应目标物质^[21]。SPR 分析法具有高灵敏度、无标签、实时检测等特点,已广泛应用于环境监测、食品安全、毒品检测等领域^[22]。S. Kim 等^[16]利用金纳米星增强 SPR 技术,建立了一种新的 TC 夹心检测方法,使用金纳米星-TC 抗体可以检测浓度低至 10 nmol/L 的目标物质,其性能比

仅使用 TC 抗体时高 1000 倍。

上述快速检测类方法的发展在一定程度上提高了抗生素残留检测的灵敏度和选择性,并进一步拓展了快速检测类方法在食品领域的实际应用,然而,这些方法依然难以实现抗生素的现场检测。此外,食品的多样性和食品基质的复杂性也影响了这些快速检测类方法的稳定性和重现性。而同样属于快速检测类方法的荧光传感分析法因具有灵敏度高、输出荧光信号丰富、可成像、可视化等优点,极大激发了科研工作者的兴趣,成为前景广阔的抗生素残留快速检测方法。

2 荧光传感分析法

荧光传感分析法作为一种快速检测类方法,其分析性能很大程度上依赖于荧光探针。目前,根据不同的荧光探针类型,用于抗生素快速检测的荧光传感分析法主要分为基于荧光染料和基于荧光纳米材料的荧光传感分析法两大类^[23-25]。近年来,随着纳米技术的快速发展,基于荧光纳米材料的荧光传感分析法在抗生素残留快速检测中的应用日益受到研究者的广泛关注。以纳米材料为荧光探针检测抗生素残留的检测机理主要包括荧光共振能量转移效应(FRET)^[26]、荧光内滤效应(IFE)^[27]、光诱导电子转移(PET)^[28]、聚集诱导荧光猝灭(ACQ)^[29]、结合免疫学反应诱导荧光信号改变等^[25,30]。目前,应用于抗生素残留检测的荧光纳米材料主要包括 CDs、QDs、MOFs、UCNPs 等,基于以上纳米材料的荧光传感分析法在抗生素残留检测中的应用见表 2。

2.1 基于 CDs 的荧光传感分析法

CDs 是一类具有丰富表面功能和类石墨结构缺陷的新型零维荧光纳米材料,具有独特可调节的光致发光特性、优异的光稳定性、良好的生物相容性等优点,近年来备受业界关注^[31]。CDs 广泛应用于光学传感、生物成像、食品分析等领域^[32-33]。Y. Z. Fu 等^[31]开发了一种基于 CDs 的荧光探针,并利用 FRET 机制检测 OTC,发现基于 CDs 的荧光传感器对 OTC 具有高灵敏度和良好的选择性,最低检出限为 0.41 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。N. Sharma 等^[32]以黑麦种子为原料,采用水热法合成了具有亮蓝色的荧光 CDs,用于

表2 基于纳米材料的荧光传感分析法在抗生素残留检测中的应用

Table 2 Application of fluorescence sensing method for antibiotic residues detection

检测方法	目标物质	线性范围	检出限	参考文献
基于 CDs 的荧光传感分析法	OTC	0~40 $\mu\text{mol/L}$	0.41 $\mu\text{mol/L}$	[31]
	TC	0.01~40.00 $\mu\text{mol/L}$	14 nmol/L	[32]
	TC	0.5~6.0 $\mu\text{mol/L}$	0.33 $\mu\text{mol/L}$	[33]
基于 QDs 的荧光传感分析法	CAP	3.13~500.00 $\mu\text{g/L}$	0.89 $\mu\text{g/L}$	[34]
	阿莫西林	1.0~15.0 ng/mL	0.2 ng/mL	[35]
	TC	0~80 $\mu\text{mol/L}$	2.2 nmol/L	[36]
基于 MOFs 的荧光传感分析法	氯四环素 (CTC)	0~8 $\mu\text{mol/L}$	28 nmol/L	[2]
	TC	0~140 $\mu\text{mol/L}$	39.8 nmol/L	[37]
	呋喃西林	0~106 $\mu\text{g/mL}$	108 $\mu\text{g/L}$	[38]
	呋喃妥因	0~210 $\mu\text{g/mL}$	126 $\mu\text{g/L}$	
基于 UCNP _s 的荧光传感分析法	恩诺沙星	63 ng/L~60 $\mu\text{g/L}$	8 ng/L	[39]
	卡那霉素	0.01~3.00 nmol/L	9 pmol/L	[40]
基于其他纳米材料的荧光传感分析法	TC	10 nmol/L~60 $\mu\text{mol/L}$	4 nmol/L	[41]

TC 选择性定量检测,发现 TC 的加入导致 CDs 荧光强度猝灭,在 0.01~40.00 $\mu\text{mol/L}$ 检测范围内,荧光强度猝灭与 TC 浓度呈线性关系,检出限为 14 nmol/L;该方法对自来水、河水、尿液和奶粉中 TC 的检测回收率范围为 95.2%~102.5%。J. Xue 等^[33]以吡啶-3-丁酸和 L-色氨酸为原料,通过一步水热法合成了具有蓝色荧光的 CDs,并利用 CDs 作为荧光传感器对水中 TC 进行比率荧光检测,检出限为 0.33 $\mu\text{mol/L}$ 。基于 CDs 的荧光传感分析法具有分析速度快、灵敏度高、可视化等优点,在抗生素残留检测领域应用广泛。

2.2 基于 QDs 的荧光传感分析法

QDs 是由元素周期表中 II—VI 族或 III—V 族元素组装而成的半导体纳米晶体,其尺寸小于激子玻尔半径^[42]。由于 QDs 具备独特的光学特性和电子特性,在基础研究和技术应用方面得到了极大发展。与其他发光材料相比,QDs 具有亮度高、稳定性好、量子产率高、激发光谱宽、发射光谱窄、尺寸可调等特点,在传感器、催化、生物成像等方面应用广泛^[42-43]。QDs 的细微变化会导致其光学性质的急剧变化,这为检测各种特定的目标物质提供了机会。X. G. Xu 等^[34]将 $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ 量子点用于 CAP 的敏感无标签检测,发现该量子点具有良好的水溶性和优异的荧光性能,在 3.13~500.00 $\mu\text{g/L}$ 线性范围内,静态荧光猝灭可直接提取 QDs 作为 CAP 探针,检出限为 0.89 $\mu\text{g/L}$;该检测方法对 CAP 具有较高

的选择性,且对其他抗生素干扰小,可用于牛奶样品中 CAP 的检测。B. Rezaei 等^[35]使用谷胱甘肽 (GSH) 包裹的 CdTe 量子点 (GSH-CdTe) 检测微量的阿莫西林,检出限为 0.2 ng/mL,且该方法具有良好的选择性。S. Han 等^[36]将镧离子 (Eu^{3+}) 螯合到碲化镉量子点 (CdTe QDs) 上制备双响应比率荧光传感器用于 TC 的可视化比色检测,发现 Eu/CdTe 量子点传感器的荧光强度比 I_{616}/I_{512} 与 TC 浓度在 0~80 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈现良好的线性关系,检出限为 2.2 nmol/L;此外,该传感器可直观检测实际样品中的 TC (200 nmol/L),低于安全标准的最大残留限量 (MRL)。虽然基于 QDs 的荧光传感分析法在检测抗生素残留上具有检测速度快、操作简单等优点,但因在 QDs 合成中需要使用高毒性无机试剂,这就限制了其在复杂食品体系中的应用。

2.3 基于 MOFs 的荧光传感分析法

MOFs 作为一类二维或三维多孔材料,是由金属中心离子或团簇与有机配体通过配位型连接而自组装成的晶体结构^[43-44],具有比表面积高、孔隙大小可调、表面功能可控等优异特性,在选择性催化、药物传递、传感等领域得到了广泛应用^[43-46]。目前,研究者已合成多种 MOFs 荧光探针并将其应用于抗生素、化学爆炸物、有害重金属离子等的检测中。利用有机配体与金属离子的有效相互作用产生明显的荧光是合成基于 MOFs 荧光探针的有效策略。荧光信号可以通过结构坍塌、客体能量吸收、电

子转移等过程使 MOFs 荧光探针呈现荧光猝灭或增强,从而实现目标物质的识别与检测^[35,38]。L. Yu 等^[2]以 Zn^{2+} 为金属源制备了荧光有机金属框架 (Zn-MOF),并基于该框架为荧光探针设计了一种“关-开”型荧光传感器用于检测 CTC,检出限低至 28 nmol/L。Z. Y. Gan 等^[37]在室温下采用简便的合成路线,构建了一种新型红色荧光发射镧基金属有机框架 (Eu-MOF) 传感器用于 TC 的快速检测,并进一步研制了基于 Eu-MOF 的便携式测试条,其实验结果可通过肉眼即时识别,成为实时检测 TC 的理想选择。N. Xu 等^[38]以镁为金属源,4,4'-(4-氨基吡啶-3,5-二酰基)二苯甲酸 (H_2APDA) 为配体,合成了一种新型荧光镁金属有机骨架 (Mg-LMOF),并以此为荧光探针检测硝基呋喃类抗生素,发现加入抗生素后,光诱导电子转移与共振能量转移的共同作用导致荧光猝灭,其中,呋喃西林的检出限为 108 $\mu\text{g/L}$,呋喃妥因的检出限为 126 $\mu\text{g/L}$,显示了 Mg-LMOF 对痕量抗生素检测的高灵敏度。虽然基于 MOFs 的荧光传感分析法具有检测时间短、操作简单、灵敏度高优点而被广泛应用,但对于相对复杂的食物基质,MOFs 的稳定性可能会受到一定影响。

2.4 基于 UCNP 的荧光传感分析法

与传统的下转换有机发光材料相比,UCNPs 具有反斯托克斯位移大、量子产率高、寿命长、化学稳定性高、细胞毒性低等独特优点,且 UCNP 特殊的上转换发光特性使其能避免背景自荧光的干扰,提高检测灵敏度^[39]。Y. W. Tang 等^[39]采用分子印迹聚合物包覆的上转换纳米颗粒 $NaYF_4(Er, Yb)$ 作为荧光探针检测恩诺沙星,发现该荧光探针能很好地捕获恩诺沙星。将该方法应用于带刺鱼类样品中恩诺沙星的检测,具有良好的选择性、高准确度和高灵敏度。H. Li 等^[40]利用基于上转换 FRET 的超灵敏卡那霉素均质适配体开发了一种用于检测卡那霉素的传感器。该传感器使用 UCNP 作为能量供体,石墨烯作为能量受体,按照标准 EDC-NHS 偶联方案将胺修饰卡那霉素适配体 (5'-NH₂-AGATGGGGCT-TGAGGCTAAGCCGA-3') 共价偶联到己二酸-UCNP 上。FRET 过程会导致 UCNP 荧光猝灭,而将卡那霉素加入 UCNP 适配体石墨烯复合物后,适配体的

构象改变会导致能量转移受阻,荧光恢复。该传感器对卡那霉素的检测线性范围为 0.01~3.00 nmol/L,检出限为 9 pmol/L。在不受其他抗生素干扰的情况下,该传感器对卡那霉素表现出良好的特异性和极高的灵敏度。UCNPs 的上转换发光特性使基于 UCNP 的荧光探针免受背景自荧光的干扰,因而检测灵敏度得到提高。

2.5 基于其他纳米材料的荧光传感分析法

除上述基于纳米材料的荧光探针外,金属纳米团簇由于致发光性强、荧光发射可调、反斯托克斯位移大、光稳定性好等优点成为一类检测目标物质的理想荧光探针。金属纳米团簇(如铂、金、银、铜)的发现极大地拓展了纳米材料的科学领域^[47-48]。Y. Y. Li 等^[41]利用金属纳米团簇增强 Eu^{3+} 的荧光比率法检测 TC,TC 与 Eu^{3+} 结合形成一种稳定的 Eu-TC 复合物,在最佳检测条件下,TC 的检测线性范围为 10 nmol/L~60 $\mu\text{mol/L}$,检出限为 4 nmol/L (信噪比为 3)。该传感器平台具有制备简单、响应速度快、灵敏度高、选择性好等优点。X. M. Yang 等^[49]利用金属纳米团簇增强荧光检测 TC,通过引入金属纳米团簇,在 Eu^{3+} -TC 复合物的基础上构建了增强荧光体系,TC 的检测线性范围为 0.01~5.00 $\mu\text{mol/L}$,检出限为 4 nmol/L (信噪比为 3)。该方法验证了金属纳米团簇检测人体尿液和牛奶样品 TC 的实用性。

3 结语与展望

本文结合动物源性食品中抗生素残留检测方法的研究现状,综述了基于 CDs、QDs、MOFs、UCNPs 等荧光纳米材料的荧光传感分析法在抗生素残留检测中的应用研究进展。认为荧光传感分析法具有灵敏度高、输出荧光信号丰富、可成像、可视化等优点,可为今后抗生素检测方法的设计提供新思路,进而为未来市场抗生素的安全监管提供新的有效手段。然而,由于食物的多样性和食物基质的复杂性,通常需要采用复杂的样品前处理步骤纯化和富集目标物质;另外,荧光检测时的光谱信号易受外界环境干扰。因此,未来的研究可致力于开发与荧光检测相适应的样品前处理技术或基质净化方法、新型荧光纳米材料及适用于现场检测的便携式荧光检测设备,

并结合适配体、抗体及分子印迹等技术提高荧光检测的抗干扰性能,降低食品基质及非目标物的干扰。

参考文献:

- [1] QIAN S H, QIAO L N, XU W X, et al. An inner filter effect-based near-infrared probe for the ultrasensitive detection of tetracyclines and quinolones[J]. *Talanta*, 2019, 194:598-603.
- [2] YU L, CHEN H X, YUE J, et al. Metal-organic framework enhances aggregation-induced fluorescence of chlortetracycline and the application for detection[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(9):5913-5921.
- [3] 刘丁溪, 杨杰程, 周宏超, 等. 动物性食品中抗菌药物残留检测方法研究进展[J]. *中国畜牧兽医*, 2019, 46(7):2183-2192.
- [4] 王宏博, 高雅琴, 杜天庆, 等. 牛奶中抗生素残留的危害及检测方法的研究进展[J]. *畜牧与饲料科学*, 2010, 31(4):158-160.
- [5] 梁飞燕, 卢日刚. 动物源性食品中多兽药残留检测方法的研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2016, 44(26):50-51, 68.
- [6] 刘春龙, 王成, 郭禹. 动物源性食品中兽药残留检测研究[J]. *农业与技术*, 2019, 39(15):42-43.
- [7] 程岁寒, 潘存锋, 张彦. 高效液相色谱法在兽用抗生素残留分析中的应用[J]. *国外医药(抗生素分册)*, 2019, 40(1):37-41.
- [8] 张小军, 郑斌, 李铁军, 等. 超高效液相色谱-串联四极杆质谱法测定水产品中氯霉素残留量[J]. *分析试验室*, 2010, 29(6):115-118.
- [9] 李兴华, 苗俊杰, 康凯, 等. 固相萃取-高效毛细管电泳法同时分离测定水体和土壤中13种抗生素[J]. *理化检验(化学分册)*, 2019, 55(7):769-777.
- [10] 葛云芝, 于小波, 周光宏, 等. 高效液相色谱法同时测定鸡肉中3种四环素类抗生素残留[J]. *食品科学*, 2013, 34(10):180-183.
- [11] 刘红卫, 周围, 高黎红, 等. 超高效液相色谱-串联四极杆质谱法测定肠衣中氯霉素残留量[J]. *中国兽药杂志*, 2008, 42(2):24-26.
- [12] GUO X C, XIA Z Y, WANG H H, et al. Molecularly imprinted solid phase extraction method for simultaneous determination of seven nitroimidazoles from honey by HPLC-MS/MS[J]. *Talanta*, 2017, 166:101-108.
- [13] LU Z L Z, DENG F F, HE R, et al. A pass-through solid-phase extraction clean-up method for the determination of 11 quinolone antibiotics in chicken meat and egg samples using ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2019, 151:104213.
- [14] VASILESCU A, MARTY J L. Electrochemical aptasensors for the assessment of food quality and safety[J]. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 79:60-70.
- [15] MENG F W, MA X Y, DUAN N, et al. Ultrasensitive SERS aptasensor for the detection of oxytetracycline based on a gold-enhanced nano-assembly[J]. *Talanta*, 2017, 165:412-418.
- [16] KIM S, LEE H J. Gold nanostar enhanced surface plasmon resonance detection of an antibiotic at attomolar concentrations via an aptamer-antibody sandwich assay[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(12):6624-6630.
- [17] OUYANG Q, LIU Y, CHEN Q S, et al. Rapid and specific sensing of tetracycline in food using a novel upconversion aptasensor[J]. *Food Control*, 2017, 81:156-163.
- [18] JAFARI S, DEGHANI M, NASIRIZADEH N, et al. Label-free electrochemical detection of Cloxacillin antibiotic in milk samples based on molecularly imprinted polymer and graphene oxide-gold nanocomposite[J]. *Measurement*, 2019, 145:22-29.
- [19] CHEN T W, RAJAJI U, CHEN S M, et al. Facile synthesis of copper(II) oxide nanospheres covered on functionalized multiwalled carbon nano-

- tubes modified electrode as rapid electrochemical sensing platform for super-sensitive detection of antibiotic [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 58:104596.
- [20] JI W, YAO W R. Rapid surface enhanced Raman scattering detection method for chloramphenicol residues [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 144:125–130.
- [21] 刘小桃. 表面等离子体共振技术在环境污染监测中的应用研究 [J]. *低碳世界*, 2016 (9):25–26.
- [22] 张晨光, 陈靖容, 刘仁材, 等. 一种低成本的表面等离子体共振检测系统 [J]. *仪表技术与传感器*, 2019(5):50–54.
- [23] 李向丽, 谭贵良, 张娜, 等. 上转换发光纳米技术及其在食品安全检测中应用研究进展 [J]. *现代食品科技*, 2014, 30(8):280–287.
- [24] SONG E Q, YU M Q, WANG Y Y, et al. Multi-color quantum dot-based fluorescence immunoassay array for simultaneous visual detection of multiple antibiotic residues in milk [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, 72:320–325.
- [25] CHEN X K, ZHANG X D, XIA L Y, et al. One-step synthesis of ultrasmall and ultrabright organosilica nanodots with 100% photoluminescence quantum yield: Long-term lysosome imaging in living, fixed, and permeabilized cells [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(2):1159–1167.
- [26] 徐龙华, 方国臻, 王硕. 碳点荧光探针在食品检测中的应用 [J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(12):192–196.
- [27] WANG S, ZHANG Y J, PANG G S, et al. Tuning the aggregation/disaggregation behavior of graphene quantum dots by structure-switching aptamer for high-sensitivity fluorescent ochratoxin in a sensor [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(3):1704–1709.
- [28] DONG Y Q, CAI J H, XU Y, et al. Sensing applications of luminescent carbon based dots [J]. *The Analyst*, 2015, 140(22):7468–7486.
- [29] ZHANG Y, GAO Z Y, YANG X, et al. Highly fluorescent carbon dots as an efficient nanoprobe for detection of clomifene citrate [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(11):6084–6093.
- [30] GOGOI S, DEVI R, DUTTA H S, et al. Ratiometric fluorescence response of a dual light emitting reduced carbon dot/graphene quantum dot nanohybrid towards As(III) [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(33):10309–10317.
- [31] FU Y Z, HUANG L, ZHAO S J, et al. A carbon dot-based fluorometric probe for oxytetracycline detection utilizing a forster resonance energy transfer mechanism [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 246:118947.
- [32] SHARMA N, YUN K. Dual sensing of tetracycline and L-Lysine using green synthesized carbon dots from *Nigella sativa* seeds [J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 182:108640.
- [33] XUE J, LI N N, ZHANG D M, et al. One-step synthesis of a carbon dot-based fluorescent probe for colorimetric and ratiometric sensing of tetracycline [J]. *Analytical Methods*, 2020, 12(42):5097–5102.
- [34] XU X G, YANG Y, JIN H, et al. Fungal In situ assembly gives novel properties to CdS_xSe_{1-x} quantum dots for sensitive label-free detection of chloramphenicol [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(17):6806–6814.
- [35] REZAEI B, KHORASGANI F H, JAMEI H R, et al. Selective fluorescence determination of amoxicillin antibiotic based on inner filter effect of Glutathione-Capped@CdTe quantum dots with cobalt as a mediating agent [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2019, 19(14):5369–5375.
- [36] HAN S, YANG L, WEN Z G, et al. A dual-

- response ratiometric fluorescent sensor by europium-doped CdTe quantum dots for visual and colorimetric detection of tetracycline[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398: 122894.
- [37] GAN Z Y, HU X T, XU X C, et al. A portable test strip based on fluorescent europium-based metal-organic framework for rapid and visual detection of tetracycline in food samples [J]. *Food Chemistry*, 2021, 354: 129501.
- [38] XU N, ZHANG Q H, HOU B S, et al. A novel magnesium metal-organic framework as a multi-responsive luminescent sensor for Fe(Ⅲ) ions, pesticides, and antibiotics with high selectivity and sensitivity [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(21): 13330–13340.
- [39] TANG Y W, LI M, GAO X, et al. A NIR-responsive up-conversion nanoparticle probe of the NaYF₄:Er, Yb type and coated with a molecularly imprinted polymer for fluorometric determination of enrofloxacin [J]. *Microchimica Acta*, 2017, 184(9): 3469–3475.
- [40] LI H, SUN D E, LIU Y J, et al. An ultrasensitive homogeneous aptasensor for kanamycin based on upconversion fluorescence resonance energy transfer [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2014, 55: 149–156.
- [41] LI Y Y, DU Q Q, ZHANG X D, et al. Ratiometric detection of tetracycline based on gold nanocluster enhanced Eu³⁺ fluorescence [J]. *Talanta*, 2020, 206: 120202.
- [42] LIANG W J, LIU S P, LIU Z Q, et al. Electron transfer and fluorescence “turn-off” based CdTe quantum dots for vancomycin detection at nanogram level in aqueous serum media [J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(6): 4774–4782.
- [43] ZHANG N Z, ZHANG D W, ZHAO J, et al. Fabrication of a dual-emitting dye-encapsulated metal-organic framework as a stable fluorescent sensor for metal ion detection [J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(20): 6794–6799.
- [44] WANG P L, XIE L H, OSEPH E A, et al. Metal-organic frameworks for food safety [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(18): 10638–10690.
- [45] WU X J, KONG F, ZHAO C Q, et al. Ratiometric fluorescent nanosensors for ultra-sensitive detection of mercury ions based on AuNCs/MOFs [J]. *The Analyst*, 2019, 144(8): 2523–2530.
- [46] YANG Y, ZHAO L N, SUN M G, et al. Highly sensitive luminescent detection toward polytypic antibiotics by a water-stable and white-light-emitting MOF-76 derivative [J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 180: 108444.
- [47] YANG Y, LU L Q, TIAN X K, et al. Ratiometric fluorescence detection of mercuric ions by sole intrinsic dual-emitting gold nanoclusters [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 278: 82–87.
- [48] TAO Y, LI M Q, REN J S, et al. Metal nanoclusters: Novel probes for diagnostic and therapeutic applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(23): 8636–8663.
- [49] YANG X M, ZHU S S, DOU Y, et al. Novel and remarkable enhanced-fluorescence system based on gold nanoclusters for detection of tetracycline [J]. *Talanta*, 2014, 122: 36–42.

Research Progress on the fluorescent sensing detection methods for the detection of antibiotic residues

YUE Xiaoyue, LI Yan, ZHOU Zijun, BAI Yanhong

College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

Abstract: Based on the brief introduction of the dangers of antibiotic residues and the current status of antibiotic

(下转第 57 页)

mSRT score and maturational stage[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17(9): 3257.

[52] TAM R, BECK K L, MANORE M M, et al. effectiveness of education interventions designed to improve nutrition knowledge in athletes: A systematic review [J]. Sports Medicine, 2019, 49(11): 1769–1786.

[53] NIKOLAIDIS P T, THEODOROPOULOU E. Relationship between nutrition knowledge and

physical fitness in semiprofessional soccer players[J]. Scientifica, 2014, 2014: 180353.

[54] ARNAOUTIS G, KAVOURAS S A, KOTSIS Y P, et al. Ad libitum fluid intake does not prevent dehydration in suboptimally hydrated young soccer players during a training session of a summer camp[J]. International Journal of Sport Nutrition and Exercise Metabolism, 2013, 23(3): 245–251.

[55] 曾丹. 我国优秀青少年足球运动员营养教育效果研究[D]. 上海: 上海体育学院, 2018.

Research progress on nutritional imbalance of young football players

GOU Yuduo, HUA Kai

Football Department, Wuhan Sports University, Wuhan 430000, China

Abstract: The current situation, causes and solutions of the nutritional imbalance of young football players at home and abroad were summarized. It was pointed out that the imbalance of energy and material intake were mainly caused by insufficient total energy and carbohydrate intake and excessive protein and fat intake, with obvious regional characteristics; The main causes of nutritional imbalance were lack of nutrition knowledge, insufficient nutrition plan and energy intake supervision, failure to form healthy eating habits and necessity to improve suitable training and competition ability supplement, etc; The combination of regulation and induction would help to improve the nutritional status of young football players. In the future, in-depth research can be carried out on the regional differences of nutritional imbalance, the comparison of nutritional status between young football players and adult football players, and the improvement of teenagers' self-awareness from a psychological perspective, so as to further solve the problem of nutritional imbalance of young football players.

Key words: teenager; football player; nutritional imbalance

(责任编辑:杨晓娟)

(上接第 48 页)

detection technology, the fluorescence sensing methods based on carbon quantum dots, semiconductor quantum dots, metal-organic framework materials and upconversion nanomaterials for antibiotic detection application were reviewed. It pointed out that compared with traditional detection methods, fluorescence sensor detection method had the advantages of speediness, high sensitivity and visualization. However, due to the food matrix effect, complex sample pretreatment steps were often required to purify and enrich the target substance. Therefore, appropriate pretreatment technologies or matrix purification methods, new novel fluorescent nanomaterials, portable sensing detection equipment suitable for on-site detection, and the specificity of detection by combining aptamer, antibody and molecular imprinting techniques were the technological trend. It was expected that this review was able to provide a reference and theoretical basis for the practical applications of fluorescence sensing technology in antibiotic detection in the future.

Key words: antibiotic residue; fluorescence probe; rapid detection; food safety

(责任编辑:杨晓娟)