

食品四环素检测新策略:木香精油碳点的制备与应用^{*}

张 茂¹, 张志强², 周 悦¹, 张 磊¹

(1. 重庆师范大学 生命科学学院 动物生物学重庆市高校重点实验室 淡水鱼类资源保护与利用重庆市重点实验室, 重庆 401331;

2. 新疆轻工职业技术学院 食品工程学院, 乌鲁木齐 830021)

摘要:为实现食品中四环素类抗生素(tetracyclines, TCs)的快速检测,提出了一种基于木香精油碳点(wood essential oil carbon dots, WCDs)的荧光探针检测方法。以木香精油为原料,采用油浴法一步合成了具有蓝色荧光的 WCDs,研究了 WCDs 对 TCs 的检测性能及检测机理,并在 8 种食品样品中验证了 WCDs 荧光探针的可行性。结果显示:WCDs 的最佳激发波长和最佳发射波长分别为 370、440 nm;在磷酸盐缓冲溶液为溶剂、45 °C 孵育 30 min 条件下,WCDs 荧光探针对于质量浓度范围为 0.05~5.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 TCs 表现出良好的线性关系($R^2=0.999\ 5$),检出限为 0.036 41 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; TCs 诱导 WCDs 荧光猝灭源于荧光共振能量转移和聚集诱导猝灭的协同作用;对 8 种食品样品中 TCs 进行检测后计算得出 TCs 加标回收率为 94.0%~106.4%、相对标准偏差为 1.2%~2.7%。上述结果提示 WCDs 荧光探针在快速检测 TCs 方面具有很高的选择性、灵敏度和可行性,为食品中 TCs 的检测提供了新的思路与策略。

关键词:木香精油;荧光探针;四环素类抗生素;荧光共振能量转移;聚集诱导猝灭

中图分类号:O657.3;TS207.3

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2025)05-0119-10

四环素类抗生素(tetracyclines, TCs)高效、价廉且具有广谱抗菌活性,常被用于治疗人类或动物细菌感染,在畜牧业和水产养殖业中也常被用作饲料添加剂^[1]。目前常见的 TCs 包括四环素(tetracycline, TC)、金霉素(chlortetracycline, CTC)、土霉素(oxytetracycline, OTC)及强力霉素(doxycycline, DOX),它们的使用量约占全部 TCs 使用量的 90%^[1-2]。然而,TCs 的过量使用使得此类抗生素广泛残留于土壤、水环境以及动物的可食性组织中,人类长期食用相关动物制品可带来体内耐药性增强、肝肾功能损伤等一系列健康问题^[3]。因此,建立高效精准的 TCs 检测技术对食品安全保障工作至关重要。

目前用于检测 TCs 的分析方法如高效液相色谱^[4]、液相色谱-质谱联用^[5]、酶联免疫吸附^[6]、毛细管电泳^[7]等虽具有良好的检测灵敏度和重现性,但也存在操作过程复杂、检测时间长、实验条件苛刻等问题,因而在作为快速检测技术投入实际应用方面受到了极大的限制^[8]。与上述方法相比,荧光探针方法具有操作简单、响应速度快及可视化检测的优点,已逐渐成为 TCs 检测的研究热点^[9-10];然而传统荧光探针存在光稳定性差、选择性不足等缺陷,这也制约了此类分析方法的实际应用。

量子点(quantum dots, QDs)作为新型荧光纳米材料,具有高化学惰性、光稳定性、水溶性、良好的生物相容性、可调表面功能性等特性,现已成为构建生物传感、分析检测、生物医学工程等领域荧光传感平台最具潜力的候选材料^[11-12]。然而,大多数半导体 QDs 荧光探针因含有 Cd、Pb 等重金属,故而在食品安全检测场景的应用受到了限制。与之相比,由可再生资源合成的碳点(carbon dots, CDs)不仅具备 QDs 的尺寸依赖发光特性,而且生物相容性和化学稳定优异、抗光漂白性强、表面官能团丰富,同时还省去了加入外部杂原子和官能团的额外步骤,可应用于食品安全检测领域。目前,精油凭借来源天然、无毒性、提取工艺相对成熟等优势已成为 CDs 原料的优选者。其中木香(*Aucklandia lappa*)精油富含多种有机成分,如萜类化合物(木香烯、脱氢木香内酯)、醛类(小脂肪族醛、9-木香醛)等^[13];这些成分在热解或化学转化过程中能够提供丰富的碳源和活性官能团,有利于形

^{*} 收稿日期:2025-05-08 修回日期:2025-09-01 网络出版时间:2025-11-05T09:30

资助项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(No. 32301512);大学生创新训练计划项目(No. X202410637019, No. X202410637020);新疆轻工职业技术学院校级课题(No. XJQG2024008)

第一作者简介:张茂,女,研究方向为食品中有害物质的快速检测,E-mail:1478417458@qq.com;通信作者简介:张磊,女,副教授,博士,E-mail:20132133@cqnu.edu.cn

网络出版地址:https://link.cnki.net/urlid/50.1165.N.20251104.1753.004

成具有特定结构和性能的 CDs。因此,木香精油在食品安全检测等领域具有广阔的应用前景,值得深入研究。

为拓展绿色环保材料在食品安全检测领域的研究和应用,本研究以木香精油作为原料,通过油浴法制备了一种环境友好型的木香精油碳点(wood essential oil carbon dots, WCDs)。WCDs 通过荧光共振能量转移(fluorescence resonance energy transfer, FRET)和聚集诱导猝灭(aggregation-caused quenching, ACQ)机制协同作用,从而准确、高效地对 8 种食品样品中的 TCs 含量进行了成功的测定。

1 研究方法

1.1 试剂与仪器

实验用主要试剂 CTC、OTC、TC、DOX、磺胺二甲嘧啶(Sulfadimidine, SM2)、磺胺嘧啶(Sulfadiazine, SD)、磺胺吡啶(sulfapyridine, SPY)、磺胺-5-甲氧嘧啶(sulfa-5-methoxam, SMD)、磺胺母核(sulfa parent nucleus, SAs)、磺胺甲氧嘧啶(sulfamonomethoxine, SMM)、磺胺二甲氧嘧啶(sulfadimethoxine, SDM)、磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole, SMZ)、磺胺异恶唑(sulfafurazole, SIZ)、磺胺噻唑(sulfathiazole, STZ)、磺胺乙酰胺(sulfacetamide, SA)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,均为分析纯。

实验用主要仪器为日立高新技术集团出品的 UH5300 型紫外可见分光光度计和 F-7100 型荧光分光光度计、上海力辰仪器科技有限公司出品的 LC-10N-50B 型真空冷冻干燥机、布鲁克海文仪器公司出品的 NanoBrook Omni 型纳米粒度电位仪、FEI 公司出品的 Tecnai G2 F30 型透射电子显微镜和爱丁堡仪器公司出品的 FLs980 型稳态/瞬态荧光光谱仪。

1.2 WCDs 的制备

在油浴状态下对木香精油通过自上而下热解法合成 CDs^[14]。在 200 ℃ 以及 500 r·min⁻¹ 转速下加热油,当温度和转速达到设定条件时,继续热处理 8 h;待反应结束后,将所得样品在 20~40 kHz 频率下超声处理 10 min。用去离子水清洗离心管,将经上述处理得到的深棕色溶液放入离心管中,在 8 000 r·min⁻¹ 的条件下离心 20 min,保留上清液;再将上清液在 12 000 r·min⁻¹ 条件下离心 3 次、每次 20 min 以除去其中的大颗粒。最后将制备的 WCDs 溶液置于冰箱中在 4 ℃ 条件下保存。

1.3 WCDs 荧光探针针对 TCs 样品及食品中 TCs 的检测

称取相同质量的 TC、CTC、OTC 和 DOX 粉末并均匀混合,再将混合后的粉末溶于 DMF 中制成质量浓度为 1 mg·mL⁻¹ 的 TCs 标准混合溶液。在进行检测时,首先将制备好的 WCDs 溶液分别与不同体积的 TCs 标准混合溶液加入到石英比色皿中,再加入磷酸盐缓冲溶液(PBS),使待测液总体积为 1 mL,最后使用荧光分光光度计对待测溶液的荧光强度进行测量。

选择鸡蛋、蜂蜜、牛奶、鱼、猪肉、鸡肉、牛肉、猪肝共 8 种食品样品来评估本研究所建立方法的有效性。所有食品样本均采集自当地超市,并参照文献[15-18]对它们进行前期处理。

1.4 数据分析

用 Excel 2019 软件对实验数据进行初步整理并制表。利用 SPSS 26.0 软件对实验数据进行单因素方差分析,并通过 Origin 2019 软件对数据进行回归分析及作图。当 $p < 0.05$ 时上述统计分析结果具有统计学意义。

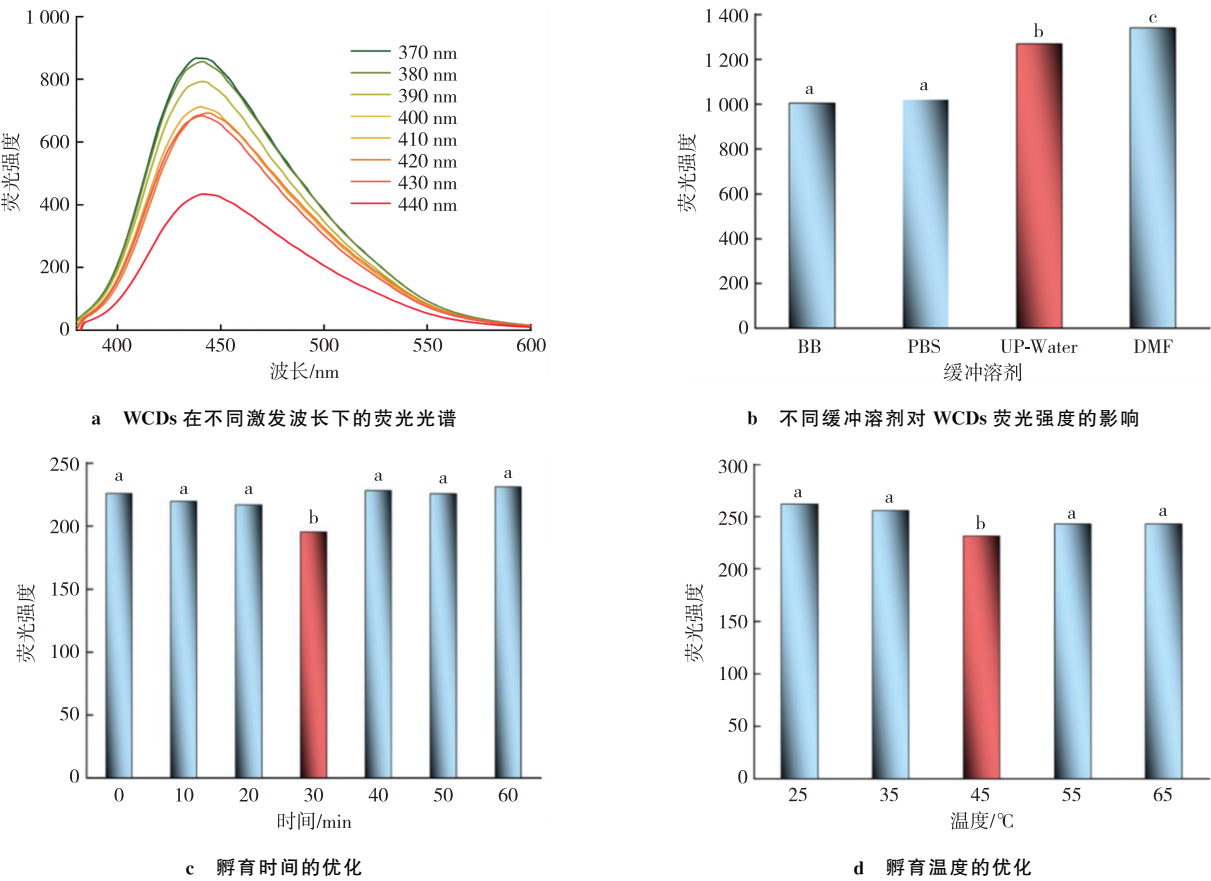
2 结果与分析

2.1 WCDs 荧光探针针对 TCs 检测条件的优化

为深入研究基于 WCDs 的荧光探针针对 TCs 的检测能力,对实验条件进行了优化。在室温下取 1 mL 浓度为 1 mg·mL⁻¹ 的 WCDs 溶液置于比色皿中,测定该荧光探针悬浮液在不同激发波长下的荧光强度。由图 1a 可知,WCDs 的最佳激发波长为 370 nm,对应的发射位置为 440 nm。然后,以不同缓冲溶液为溶剂、质量浓度均为 1 mg·mL⁻¹ 的 WCDs 溶液在温度为 25 ℃、激发波长为 370 nm 条件下的荧光强度作为选择依据。因为 WCDs 的合成使用超纯水(UP-water)作为反应溶剂,所以也将 UP-water 作为对照组。对比发现,DMF 使 WCDs 的荧光强度上升,硼酸盐缓冲液(BB)和 PBS 使 WCDs 的荧光强度下降;BB 与 PBS 相比,PBS 的制备体系更简单、成本更低。因此,最终确定将 PBS 作为 WCDs 的最佳溶剂(图 1b)。图 1c 显示了 WCDs 加入 TCs 后的混合溶液在恒温摇床中分别孵育 0、10、20、30、40、50 和 60 min 后的荧光强度,可以看出孵育了 30 min 的混合液中 TCs 对 WCDs 荧光猝灭的效果最好、灵敏性更高。因此,本研究选择的最佳孵育时间为 30 min。将混合液分别在

25、35、45、55 和 65 ℃ 的恒温振荡器中孵育 30 min,分别测量它们的荧光强度,如图 1d 所示。其中,孵育温度为 45 ℃ 时荧光猝灭效果最佳,因此选择最佳孵育温度 45 ℃ 为检测条件。

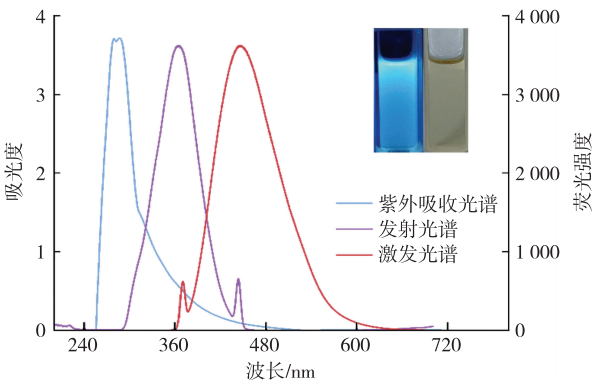
在上述最佳实验条件下,用紫外-可见光谱和荧光光谱研究了 WCDs 的光学性质。如图 2 所示,WCDs 在 274 nm 处有强吸收峰,该吸收峰可能归因于羰基/羟基部分的 $n-\pi^*$ 跃迁;WCDs 的最佳激发波长和最佳发射波长分别为 370、440 nm。此外由图 2 中右上角处小图可见,比色皿中的 WCDs 在紫外光下呈蓝色荧光(左)在日光下呈淡黄色透明状(右)。



注:不同小写字母表示不同处理组间数据差异具有统计学意义($p<0.05$)。

图 1 实验条件的优化

Fig. 1 Optimization of experimental conditions



注:右上角小图显示的是 WCDs 在波长为 365 nm 紫外光下(左)和可见光下(右)的颜色。

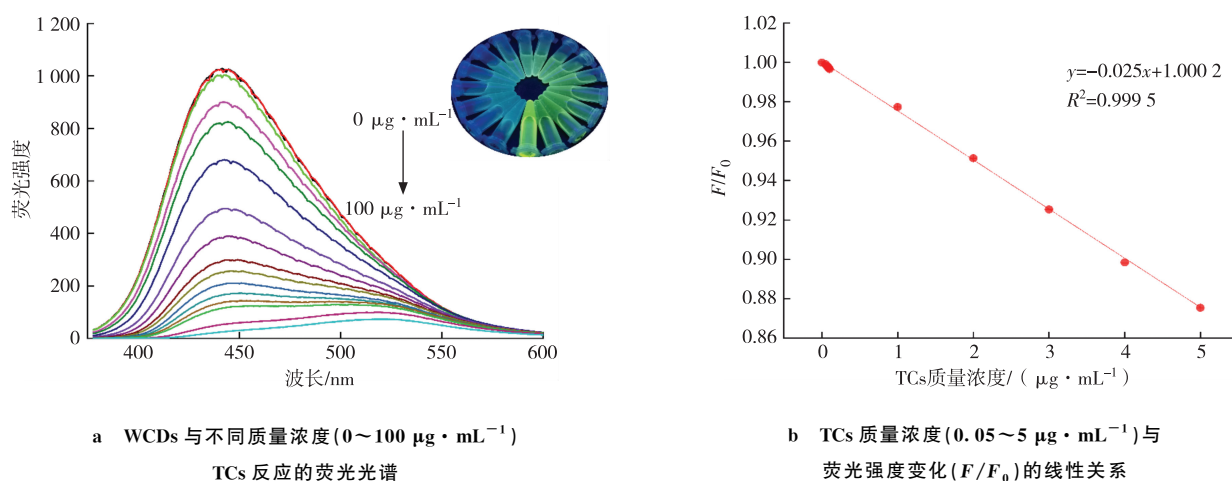
图 2 WCDs 荧光激发、发射光谱和紫外吸收光谱

Fig. 2 Fluorescence excitation and emission spectra, and UV absorption spectra of WCDs

2.2 WCDs 荧光探针对于 TCs 样品的检测

不同质量浓度 TCs 作用下的 WCDs 荧光强度变化如图 3a 所示。随着 TCs 质量浓度的逐步增加, WCDs 在 440 nm 处的荧光强度逐渐被猝灭。当检测溶液中 TCs 的质量浓度为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, WCDs 的荧光强度下降了 96.4%, 表明 WCDs 荧光探针在检测 TCs 时具有极高的灵敏度。值得注意的是, TCs 的引入还引起 WCDs 荧光光谱的红移, 发射峰位置由 440 nm 逐渐红移至 520 nm。这种现象的出现与能带隙变窄有关^[19]。此外在 365 nm 紫外灯下观察到 WCDs 荧光颜色随着 TCs 质量浓度的增加从蓝色逐渐变成绿色(图 3a 右上角小图), 这也是对发射峰红移的一个直观验证。

基于 WCDs 在 440 nm 处的荧光强度变化, 将 F/F_0 值(F_0 为 WCDs 的荧光强度初始值, F 为加入 TCs 后 WCDs 的荧光强度值)确定为评估 TCs 质量浓度变化的有效响应信号。图 3b 显示: 在 $0.05 \sim 5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内, WCDs 的 F/F_0 值与 TCs 质量浓度呈良好的线性关系($R^2=0.9995$), 按 $3\sigma/k$ (σ 为 11 次空白样品的标准偏差, k 为对 WCDs 的 F/F_0 值与 TCs 质量浓度进行回归分析后所得线性关系的斜率)计算检出限为 $0.03641 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。相比之前的报道, 采用 WCDs 荧光探针检测 TCs 时拥有更低的检出限(表 1), 表明本研究建立的检测体系具有快速定量检测食品中的 TCs 的能力。



注: 图 a 右上角小图显示的是 365 nm 紫外光下 WCDs 随 TCs 质量浓度的增加荧光颜色发生的变化, 其中: 正下方离心管中 TCs 质量浓度为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 在它左侧的第 1 支离心管中 TCs 质量浓度为 $0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 其余离心管中的 TCs 质量浓度依次逐渐增加。

图 3 WCDs 荧光探针对于 TCs 样品的检测

Fig. 3 WCDs fluorescent probe detection of TCs samples

表 1 不同检测 TCs 的方法的比较

Tab. 1 Comparison of different methods for detecting TCs

分析方法	检出范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	数据来源
ZBI	0~70	0.038 2	文献[20]
MPUIO-66(Ce)	$8.89 \times 10^3 \sim 1.11 \times 10^5$	3.6	文献[21]
Ag-dcp	2.22~8.89	0.062 2	文献[22]
Eu-MOF@PVDF	0.2~20	0.06	文献[23]
WCDs	0.05~5	0.036 41	本研究

2.3 WCDs 荧光探针检测机理

本研究进一步探究了 TCs 对 WCDs 荧光探针的荧光猝灭机制。在 WCDs 与 TCs 混合液的紫外吸收光谱中可以明显看出: 与 WCDs 相比, WCDs 与 TCs 混合液在 356 nm 处的吸收峰为 TCs 的强特征吸收, 在 274 nm 处的吸收峰是 WCDs 的特征吸收峰和 TCs 的特征吸收峰的物理叠加结果(图 4a)。在 WCDs 溶液中加入 TCs 后, 光谱中没有新峰出现, 表明两者的混合溶液中没有新物质产生, 因而排除了 WCDs 荧光猝灭是由 WCDs 与 TCs

相互作用形成的非荧光基态络合物所致。然后对 WCDs 的激发/发射光谱和 TCs 的紫外吸收光谱进行分析,发现 WCDs 的荧光光谱与 TCs 的紫外吸收光谱发生了重叠(图 4b)。猜测 WCDs 荧光猝灭可能来自 FRET 或内滤效应(internal filtration effect,IFE)。为验证这一假设,对加入 TCs 前后 WCDs 的荧光寿命进行测试。结果表明,加入 TCs 后 WCDs 的荧光寿命发生了明显变化,从 2.02 减少到 0.99 ns(图 4c)。这一变化表明 WCDs 的光子能量被吸收,在基态的 WCDs 和 TCs 之间形成 FRET 诱导 WCDs 荧光猝灭。

除此之外,本研究还探究了 WCDs 和 TCs 分子是否还存在空间结构或氢键导致的 ACQ。透射电子显微镜测试结果表明:WCDs 在没有 TCs 的情况下呈现均匀的分散状态,尺寸较小(图 4d);在加入 TCs 后 WCDs 处于聚集状态,粒径增加(图 4e)。因此,TCs 的加入引起 WCDs 聚集也是 WCDs 荧光猝灭的一个原因。综合上述,TCs 诱导 WCDs 荧光猝灭源于 FRET 和 ACQ 的协同作用。

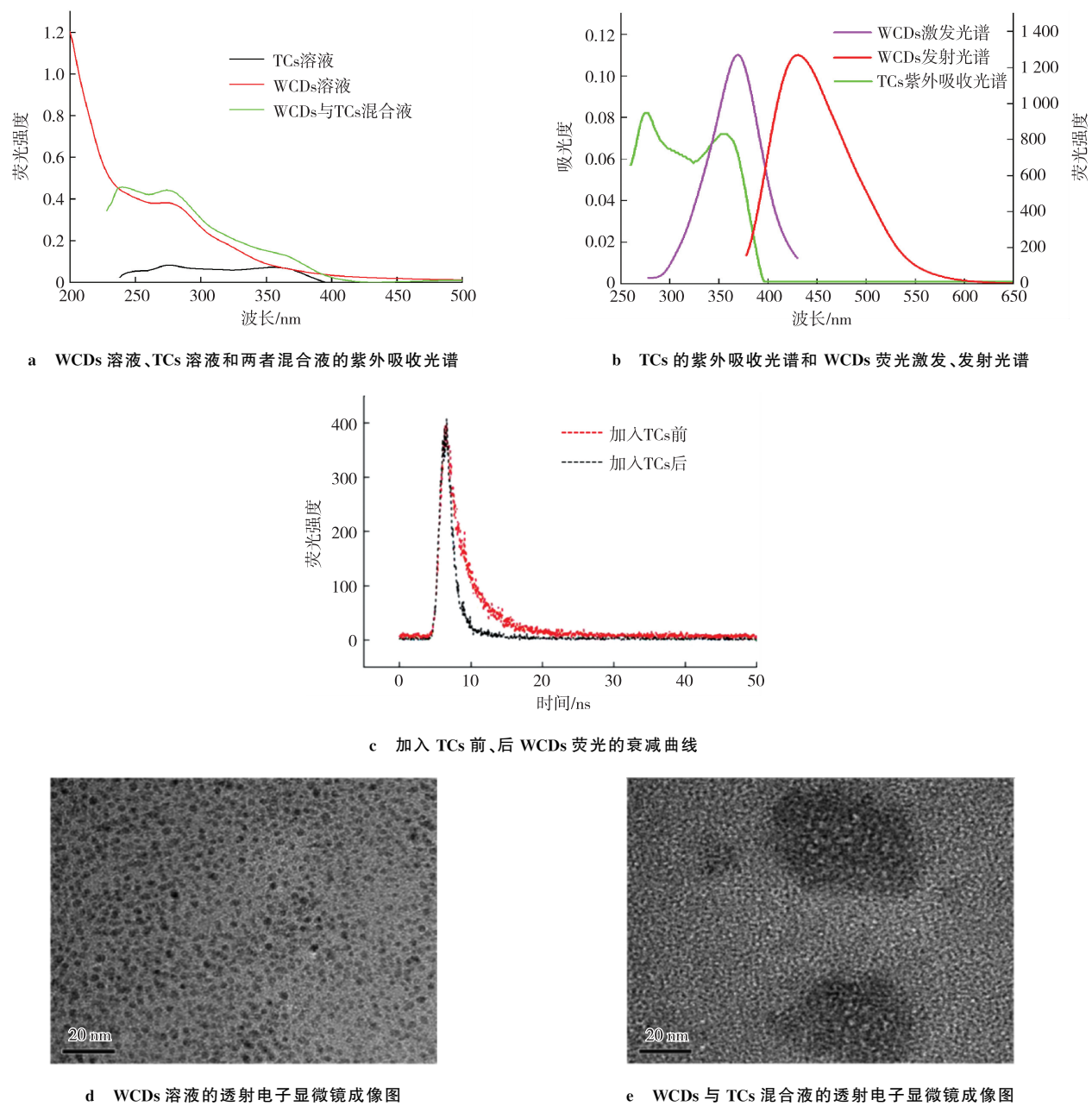


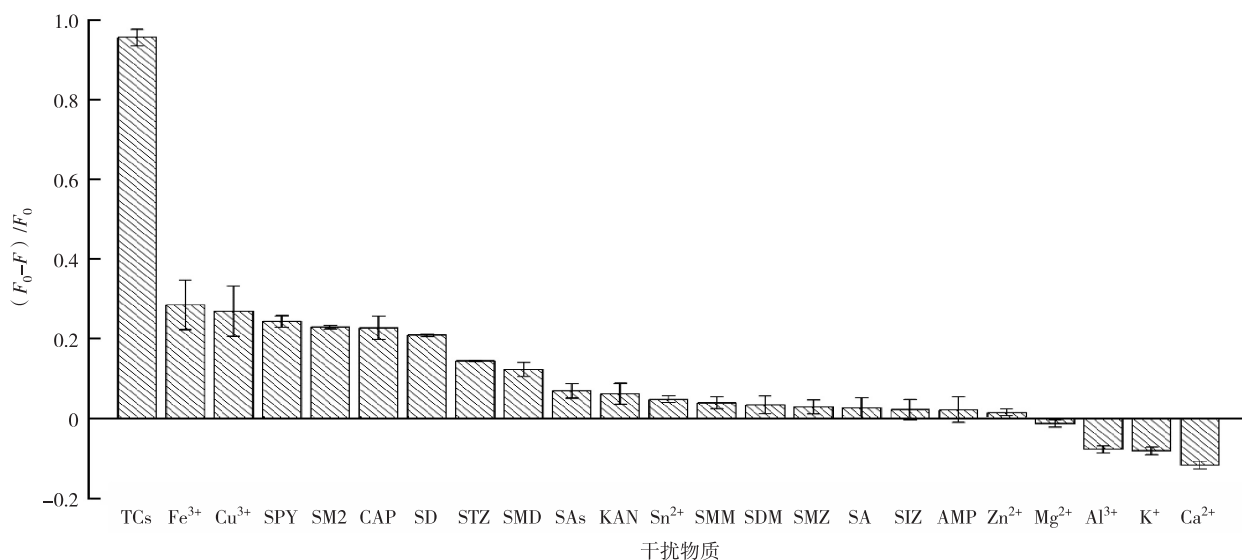
图 4 WCDs 荧光探针检测机理

Fig. 4 The detection mechanism of WCDs fluorescent probes

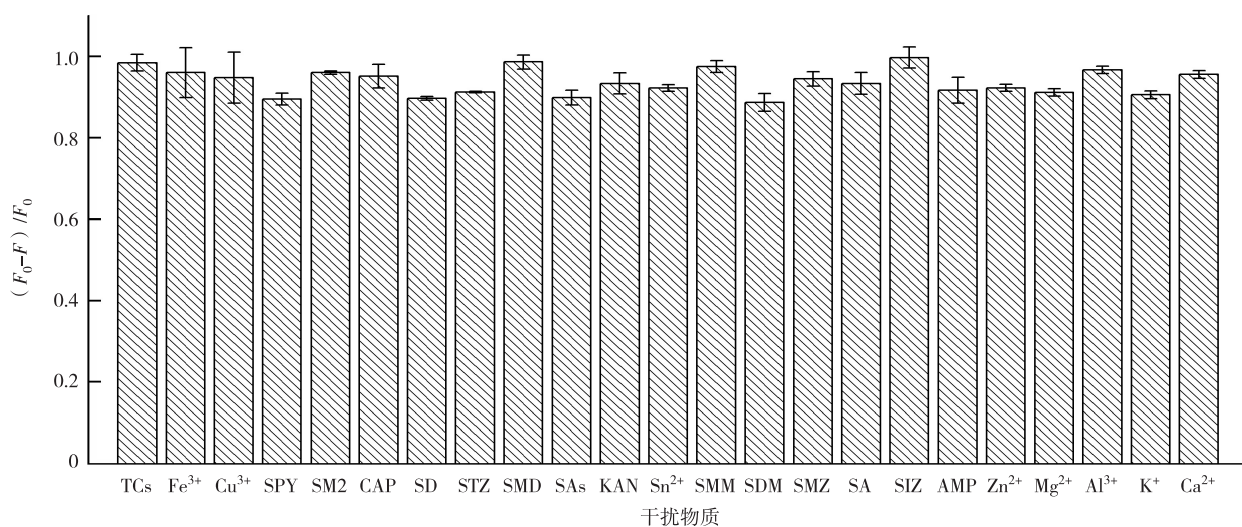
2.4 WCDs 荧光探针对 TCs 的选择性及抗干扰性

为研究 WCDs 荧光探针对 TCs 在其他常见抗生素和离子存在时的选择性及抗干扰性,在相同实验条件下

研究卡那霉素(KAN)、氨苄西林(AMP)、氯霉素(CAP)、STZ、SM2、SD、SPY、SMD、SAs、SMM、SDM、SMZ、SIZ、SA 等其他抗生素和 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 等常见金属离子存在时 WCDs 的荧光响应。结果显示:TCs 对 WCDs 荧光探针具有明显的猝灭效果,而其他干扰物质对该探针的作用效果不明显(图 5a);在其他干扰物质存在的情况下,TCs 对 WCDs 的猝灭效果保持稳定(图 5b)。结果表明 WCDs 荧光探针对于 TCs 具有较高的选择性和抗干扰性。



a 其他常见抗生素和金属离子对 WCDs 荧光的影响



b 其他常见抗生素和金属离子存在条件下 WCDs 与 TCs 混合液的相对荧光强度

图 5 WCDs 对 TCs 的选择性及抗干扰性

Fig. 5 The selectivity and anti-interference capability of WCDs towards TCs

2.5 WCDs 荧光探针对于食品中 TCs 的检测

为了验证 WCDs 荧光探针对于复杂生物样品中检测 TCs 的有效性,对添加了 TCs 的鸡蛋、蜂蜜、牛奶、鱼、猪肉、鸡肉、牛肉、猪肝等 8 种食品样品进行加标回收实验。由表 2 可知,通过本研究方法得到的测定值计算出的 TCs 加标回收率为 94.0%~106.4%、相对标准偏差范围处于较低区间(1.2%~2.7%),并且与高效液相色谱法所得结果具有良好的一致性。该结果表明 WCDs 荧光探针对于复杂生物样品中 TCs 的测定具有较高的可行性和重现性。另外,《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量 GB 31650—2019》^[24]规定食品中 TCs 的检出限为每 1 kg 食品中的 TCs 检出量不超过 100 μg ,而本研究在上述检测中也选择了 50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 这一 TCs 添加值,因此本研究建立的 WCDs 荧光探针检测体系对食品样品中 TCs 的检测符合上述国家标准规定。

表 2 8 种食品样品中 TCs 含量的测定结果
Tab. 2 Determination results of TC s content of 8 food samples

样品	样本量/ 个	添加值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	本研究方法			高效液相色谱法		
			测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标回收率	相对标准偏差	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标回收率	相对标准偏差
鸡蛋	3	0	0	0	0	0	0	0
		50	48.9	97.8%	1.2%	48.8	97.6%	1.6%
		100	99.4	99.4%	2.4%	102.4	102.4%	1.2%
		200	195.4	97.7%	1.4%	196	98.0%	1.9%
蜂蜜	3	0	0	0	0	0	0	0
		50	48.2	96.4%	2.2%	51.6	103.2%	1.6%
		100	97.7	99.7%	1.4%	97.2	97.2%	1.3%
		200	200.3	100.2%	2.7%	196.8	98.4%	2.1%
牛奶	3	0	0	0	0	0	0	0
		50	50.2	100.4%	1.3%	48.9	97.8%	1.4%
		100	95.5	95.5%	1.4%	97.5	97.5%	2.1%
		200	196.2	98.1%	1.2%	197.2	98.6%	1.4%
鱼	3	0	0	0	0	0	0	0
		50	47.5	95.0%	1.3%	49.75	99.5%	1.1%
		100	94.5	94.5%	1.4%	102.4	102.4%	2.5%
		200	199.3	99.7%	2.2%	0		1.3%
猪肉	3	0	0	0	0	0	0	0
		50	48.2	96.4%	2.1%	50.25	100.5%	1.2%
		100	106.4	106.4%	1.9%	97.8	97.8%	2.1%
		200	194.6	97.3%	2.0%	196.8	98.4%	1.4%
鸡肉	3	0	0	0	0	0	0	0
		50	47.0	94.0%	1.7%	48.7	97.4%	1.7%
		100	100.5	100.5%	1.7%	98.4	98.4%	2.3%
		200	199.5	99.8%	1.3%	204.4	102.2%	2.1%
牛肉	3	0	0	0	0	0	0	0
		50	49.2	98.4%	1.5%	49.6	99.2%	1.6%
		100	96.6	96.6%	2.1%	100.6	100.6%	2.5%
		200	206.2	103.1%	2.4%	194.8	97.4%	1.8%
猪肝	3	0	0	0	0	0	0	0
		50	47.3	94.6%	1.8%	48.8	97.6%	1.3%
		100	94.6	94.6%	2.6%	99.1	99.1%	1.7%
		200	196.5	98.3%	1.7%	203.6	101.8%	2.6%

3 讨论

目前中草药来源 CDs 已获得研究者的广泛认可与关注。已有研究表明,中草药所富含的活性成分与特征化学物质能够赋予它们的衍生 CDs 特定的药理活性及生物功能^[25-26]。相较于有关中草药 CDs 的研究,当前以植

物精油为前驱体制备 CDs 的相关研究较少。但植物精油与中草药相比也有自身明显的优势:精油主要由挥发性萜类、酚类等含碳化合物构成,碳含量高且杂质较少,作为前驱体制备 CDs 时可大幅简化前期分离纯化流程。此外,精油中丰富的羟基、羰基等活性基团可在 CDs 形成过程中实现“自掺杂”,进而赋予精油 CDs 优异的荧光性能、良好的生物相容性或高效的催化活性,使之在生物成像、环境检测、光催化等高附加值领域具备广阔应用潜力。已有研究证实,丁香(*Syzygium aromaticum*)、罗勒(*Ocimum basilicum*)、姜黄(*Curcuma longa*)和小豆蔻(*Elettaria cardamomum*)精油 CDs 不仅对人(*Homo sapiens*)乳腺癌细胞有着明显的抗增殖作用,还能有效抑制多种真菌的生长^[27];而百里香(*Thymus mongolicus*)精油 CDs 则对水中 Fe^{3+} 具有特异性的荧光响应^[28]。

本研究选择绿色环保的可再生物质木香精油作为原料,通过油浴法制备出具有蓝色荧光性质的 WCDs。基于 FRET 和 ACQ 的协同作用,WCDs 荧光被 TCs 猝灭,由此通过 WCDs 建立了一种新的荧光比色法来快速、灵敏且具有选择性地检测 TCs。研究结果显示,WCDs 荧光探针对质量浓度范围为 $0.05 \sim 5.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 TCs 样品表现出良好的线性响应关系($R^2 = 0.9995$),因而具有较高的定量分析能力。此外,WCDs 荧光探针的检出限为 $0.03641 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,显示它对 TCs 的检测灵敏度较高,能够有效检测低含量目标物质。最后对 8 种食品样品中 TCs 的检测结果验证了 WCDs 荧光探针的可行性,TCs 加标回收率在 $94.0\% \sim 106.4\%$ 范围内,相对标准偏差为 $1.2\% \sim 2.7\%$ 。

值得一提的是,与低成本生物残渣(如植物提取副产物)或工业级碳源(如柠檬酸、葡萄糖等)相比,作为天然植物提取物的木香精油,它的原料成本仍然偏高;但木香精油具备来源丰富且稳定、具有长期多领域的应用历史等优势,这又为探索天然植物精油 CDs 的高值化转化路径提供了重要驱动力。

参考文献:

- [1] 刘波,华彦涛,赵炫,等.快速检测食品中四环素类抗生素残留的胶体金免疫层析方法[EB/OL].(2025-04-23)[2025-05-08]. <https://link.cnki.net/doi/10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.2.1635>.
- LIU B, HUA Y T, ZHAO X, et al. Colloidal gold immunochromatography assay for rapid detection of tetracycline antibiotic residues in food[EB/OL].(2025-04-23)[2025-05-08]. <https://link.cnki.net/doi/10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.2.1635>.
- [2] 刘长勇,卢春霞,唐宗贵,等.基于无标记适配体-纳米金比色快速检测四环素类抗生素[J].现代食品科技,2023,39(7):327-335.
- LIU C Y, LU C X, TANG Z G, et al. Rapid colorimetric assay of tetracycline antibiotics based on label-free aptamer-gold nanoparticle (AuNPs) probes[J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(7): 327-335.
- [3] DUONG L T K, NGUYEN T T T, VAN TRAN T. Combined pollution of tetracyclines and microplastics in the aquatic environment: insights into the occurrence, interaction mechanisms and effects[J]. Environmental Research, 2024, 263: 120223.
- [4] ANTOS J, GARCÍA-CANSINO L, GARCÍA M Á, et al. Improved methodology to survey veterinary antibiotics in environmental samples using μSPEd microextraction followed by ultraperformance liquid chromatography[J]. Communications Chemistry, 2025, 8: 68.
- [5] GAJDA A, POSYNIK A. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of ten tetracycline residues in muscle samples[J]. Bulletin of the Veterinary Institute in Pulawy, 2015, 59(3): 345-352.
- [6] WU S M, YAN C X, FAN X H, et al. Development of enzyme-linked immunosorbent assay and colloidal gold-based immunochromatographic assay for the rapid detection of gentamicin in chicken muscle and milk[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2022, 50(10): 100142.
- [7] LIU J Y, YU Y, FENG W, et al. Evaluation of the multiplex PCR combined with capillary electrophoresis technique for detecting pathogenic bacteria and antibiotic resistance genes in bone infections[J]. BMC Infectious Diseases, 2025, 25(1): 454.
- [8] 翟屈奥,王聪聪,李宏达,等.功能化共价有机框架在环境污染物检测中的研究进展[J].分析试验室,2025,44(8):1279-1290.
- ZHAI Q A, WANG C C, LI H D, et al. Advances in functionalized covalent organic frameworks for environmental pollutant detection[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2025, 44(8): 1279-1290.
- [9] GUO J Q, XIN J H, WANG J E, et al. A high-efficiency and selective fluorescent assay for the detection of tetracyclines[J]. Scientific Reports, 2024, 14: 22918.
- [10] 张长胜,李自强,梁爽,等.碳量子点的制备及其在铜离子荧光检测中的应用研究进展[J].分析测试学报,2025,44(4):749-758.

- ZHANG C S, LI Z Q, LIANG S, et al. Research progress on the synthesis of carbon quantum dots and their utilization in the fluorescence-based detection of copper ions[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2025, 44(4): 749-758.
- [11] QUESADA-GONZÁLEZ D, MERKOÇI A. Quantum dots for biosensing: classification and applications[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2025, 273: 117180.
- [12] 苏丹, 吴天琪, 杨雨, 等. 量子点标记免疫分析技术在食品安全检测中的应用现状[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(10): 210-216.
- SU D, WU T Q, YANG Y, et al. Application of quantum dots-based immunoassay in food safety detection[J]. Food Research and Development, 2022, 43(10): 210-216.
- [13] 魏华, 彭勇, 马国需, 等. 木香有效成分及药理作用研究进展[J]. 中草药, 2012, 43(3): 613-620.
- WEI H, PENG Y, MA G X, et al. Advances in studies on active components of *Saussurea lappa* and their pharmacological actions[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2012, 43(3): 613-620.
- [14] 李佳佳, 张瑞龙, 张忠平. 亚铁离子荧光探针研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(2): 226-233.
- LI J J, ZHANG R L, ZHANG Z P. Research progress of ferrous ion fluorescent probe[J]. Materials Reports, 2023, 37(2): 226-233.
- [15] WANG Z X, HU S, BAO H H, et al. Immunochromatographic assay based on time-resolved fluorescent nanobeads for the rapid detection of sulfamethazine in egg, honey, and pork[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2021, 101(2): 684-692.
- [16] MAO X D, SUN H Y, HE X W, et al. Well-defined sulfamethazine-imprinted magnetic nanoparticles via surface-initiated atom transfer radical polymerization for highly selective enrichment of sulfonamides in food samples[J]. Analytical Methods, 2015, 7(11): 4708-4716.
- [17] CHEN Y N, GUO L L, LIU L Q, et al. Ultrasensitive immunochromatographic strip for fast screening of 27 sulfonamides in honey and pork liver samples based on a monoclonal antibody[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(37): 8248-8255.
- [18] LIU X Y, TONG Y, ZHANG L. Tailorable yolk-shell Fe(3)O(4)@graphitic carbon submicroboxes as efficient extraction materials for highly sensitive determination of trace sulfonamides in food samples[J]. Food Chemistry, 2020, 303: 125369.
- [19] MIAO H, WANG Y Y, YANG X M. Carbon dots derived from tobacco for visually distinguishing and detecting three kinds of tetracyclines[J]. Nanoscale, 2018, 10(17): 8139-8145.
- [20] TIAN Z H, ZHANG X Y, ZHANG Y T, et al. A MOF-on-MOF heterostructure ratiometric/colorimetric dual-mode fluorescence sensor based on support vector machine for detecting tetracyclines in animal-derived foods[J]. Food Chemistry, 2024, 460: 140690.
- [21] XU X, LIU M M, YAO C. Mesoporous Ce-Uio-66 with enhanced laccase-like activity for fast detection of epinephrine and specific identification of tetracycline antibiotics[J]. Analytica Chimica Acta, 2025, 1362: 344174.
- [22] YIN Y Y, ZHANG J, JI C S, et al. Flexible silver-metal-organic framework probe for highly sensitive and visual detection of tetracycline hydrochloride in freshwater fish[J]. Talanta, 2025, 294: 128200.
- [23] VARGAS-MUÑOZ M A, TURNES PALOMINO G, FERRER L, et al. Fluorescent sensor based on europium metal-organic framework on a 3D-printed device for smartphone-assisted *in situ* detection of tetracyclines in food samples[J]. Food Chemistry, 2025, 482: 143904.
- [24] 中华人民共和国农业农村部, 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量; GB 31650—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, National Health Commission of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. National Food Safety Standards. National food safety standard—maximum residue limits for veterinary drugs in foods; GB 31650—2019[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019.
- [25] 张涛, 施冲煜, 王青平, 等. 中药衍生碳点的制备、表征方法及其药理作用研究进展[J]. 中草药, 2025, 56(6): 2224-2237.
- ZHANG T, SHI C Y, WANG Q P, et al. Research progress in preparation, characterization methods, and pharmacological activities of carbon dots derived from traditional Chinese medicine[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2025, 56(6): 2224-2237.
- [26] LU S L, CHEN Z Z, TU H Y, et al. Multifunctional carbon quantum dots decorated self-healing hydrogel for highly effective treatment of superbug infected wounds[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 480: 148218.
- [27] RIMAL V, SHISHODIA S, SRIVASTAVA P K, et al. Synthesis and characterization of Indian essential oil carbon dots for interdisciplinary applications[J]. Applied Nanoscience, 2021, 11(4): 1225-1239.

- [28] BAYAT A, MASOUM S, HOSSEINI E S. Natural plant precursor for the facile and eco-friendly synthesis of carbon nanodots with multifunctional aspects[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 281: 134-140.

A New Strategy for the Detection of Tetracycline in Food: Preparation and Application of Carbon Point of Essential Oil of Woody

ZHANG Mao¹, ZHANG Zhiqiang², ZHOU Yue¹, ZHANG Lei¹

(1. Chongqing Key Laboratory of Conservation and Utilization of Freshwater Fishes, Animal Biology Key Laboratory of Chongqing Education Commission of China, College of Life Sciences, Chongqing Normal University, Chongqing 401331;

2. College of Food Engineering, Xinjiang Industry Technical College, Urumqi 830021, China)

Abstract: To achieve rapid detection of tetracycline antibiotics (TCs) in food, a fluorescence probe method based on wood essential oil carbon dots (WCDs) was developed. Blue-fluorescent WCDs were synthesized via a one-step oil bath method using wood essential oil as the raw material. The detection performance and mechanism of WCDs toward TCs were investigated, and the feasibility of the WCDs-based fluorescence probe was validated in eight food samples. Results indicated that the optimal excitation and emission wavelengths of WCDs were 370 nm and 440 nm, respectively. Under optimized conditions using phosphate buffer as solvent, with incubation at 45 °C for 30 min, the WCDs probe exhibited a strong linear response to TCs within the concentration range of 0.05 ~ 5.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($R^2 = 0.9995$), and a detection limit of 0.036 41 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. The fluorescence quenching of WCDs induced by TCs was attributed to the synergistic effects of fluorescence resonance energy transfer and aggregation-caused quenching. Spike recovery tests in eight food samples yielded recoveries of 94.0% ~ 106.4% with relative standard deviations of 1.2% ~ 2.7%. These findings demonstrate that the WCDs fluorescence probe possesses high selectivity, sensitivity, and practical applicability for rapid TCs detection, offering a novel strategy for monitoring TCs in food.

Keywords: wood oil; fluorescence probe; tetracyclines; fluorescence resonance energy transfer; aggregation-caused quenching

(责任编辑 方 兴)