

荧光MOFs在抗生素检测中的应用与研究综述

邹志明, 高恩军

辽宁科技大学化学工程学院辽宁省中俄菱镁材料精细分离技术中俄“一带一路”联合实验室, 辽宁 鞍山

收稿日期: 2025年12月14日; 录用日期: 2026年1月8日; 发布日期: 2026年1月15日

摘要

随着我国医药行业的飞速发展, 抗生素滥用的情况愈演愈烈。因此寻找一种快速检测污染物的方法迫在眉睫。荧光传感法因具有精度高、成本低、易操作等优点, 在食品安全, 环境污染分析等领域显示出巨大的应用前景。本文将详细介绍目前抗生素的污染状况, 以及污染物的种类; 分析不同检测方法的劣势, 优势以及适用范围; 详细介绍荧光MOFs的优势及其发光原理, 以及不同类型的MOFs在荧光检测的淬灭机理, 最后探讨其应用前景与展望。

关键词

抗生素, 荧光传感器, 荧光MOFs, 淬灭机理

Application and Research Review of Fluorescent MOFs in Antibiotic Detection

Zhiming Zou, Enjun Gao

Liaoning Province China-Russian Magnesium Material Fine Separation “Belt and Road” Joint Laboratory, School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan Liaoning

Received: December 14, 2025; accepted: January 8, 2026; published: January 15, 2026

Abstract

With the rapid development of the pharmaceutical industry in China, the abuse of antibiotics has become increasingly severe. Therefore, it is extremely urgent to find a method for rapid detection of pollutants. The fluorescence sensing method has shown great application prospects in fields such as food safety and environmental pollution analysis due to its advantages of high precision, low cost, and easy operation. This paper will elaborate on the current pollution status of antibiotics and the types of pollutants; analyze the disadvantages, advantages, and applicable scopes of different detection methods; introduce in detail the advantages and luminescence principles of fluorescent

metal-organic frameworks (MOFs), as well as the quenching mechanisms of different types of MOFs in fluorescence detection. Finally, the application prospects and outlooks of fluorescent MOFs will be discussed.

Keywords

Antibiotics, Fluorescence Sensor, Fluorescent MOFs, Quenching Mechanism

Copyright © 2026 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

随着目前工业的飞速发展, 国民经济也达到了质的飞跃, 国民生活随之也越来越幸福, 但是这也就导致人们的生活逐渐趋于多元化。但是也给人类带来巨大安全隐患, 环境污染越来越严重, 其中最典型的的就是生活中未知的细菌给人类带来的危害最大[1] [2]。抗生素由于优秀的抗菌作用, 被广泛用于医疗行业中, 抗生素滥用造成的后果构成了跨越生态环境、公共卫生和医疗系统的连锁反应, 随着滥用的持续, 伤害程度会随着时间推移而加剧[3]。并且长期积累在自然环境中, 也导致了水体中污染物的组成越来越复杂, 检测难度越来越大[4] [5]。据统计, 世界上 80% 的疾病与饮用水质量差有关, 而水安全对儿童的健康和成长影响较大。因此, 有必要实现水中污染物的痕量检测。

尽管对于抗生素的检测, 已经开发出诸多检测方法。例如, 原子吸收光谱法[6], 电感耦合等离子体质谱法[7], 气相色谱法[8], 液相色谱法[9], 以及气相色谱 - 质谱法[10]等传统方法, 但是这些方法都具有造价高, 难操作, 前处理繁琐以及灵敏度有限等诸多缺点。荧光检测技术完美的克服了以上缺点, 已经成为目前最具潜力的检测方法之一[11]。目前的荧光检测材料主要包括量子点[12], 碳点[13]和染料[14]等, 但是这些材料合成复杂、稳定性及选择性欠缺、材料可调功能性差等因素其合成复杂、稳定性及选择性欠缺、材料可调功能性差等因素。MOFs 由于高比表面积、可调控的孔隙结构及丰富的活性位点。这些特性与荧光检测技术的高灵敏度、快速响应、实时监测等优势高度契合, 使基于 MOFs 的荧光传感器在食品微量有害物质检测中具备独特竞争力[15]。

本文主要从抗生素的分类, 抗生素的检测方法, 荧光光谱法在抗生素检测中的应用, 以及 MOFs 在荧光方面的具体应用进行总结论述, 以及对于 MOFs 材料未来的展望。

2. 抗生素污染物的概述

2.1. 抗生素污染物的危害

抗生素是现代医学中管理和预防细菌感染的重要组成部分, 因此抗生素在人类生活中得到了广泛的应用。然而, 大量使用也会给人体带来一系列相关危害, 例如线粒体毒性; 免疫细胞毒性; 不良药物反应; 在特定患者体内选择耐药菌; 以及微生物组的破坏[16]。不仅如此, 抗生素还会对我们居住的环境带来极为严重的破坏。高浓度的抗生素会抑制或杀死环境中敏感菌株, 导致抗药性菌株数量增加, 从而改变环境微生物群落, 进而影响沉积物中有机物的降解和营养物质循环[17]。

2.2. 水中抗生素的污染现状

抗生素主要存在于水环境中, 这不仅仅直接危害动植物, 还会对人体健康带来巨大的安全隐患[18]。

近十年的中国抗生素污染调查报告中显示[19], 我国的 58 个流域中, 北部海河和南部珠江流域抗生素预测的环境浓度值较高, 平均每年排放量超过 79.3 kg/km²。Ma 等[20]在全国范围内调查了位于湿润、半湿润和半干旱地区的 15 个不同地下水补给点并检验了 20 种最常用抗生素的存在情况, 研究表明在再生水中能检测到多种抗生素, 并且所有类型抗生素的质量浓度为 212~4035 ng/L, 地下水中抗生素的质量浓度为 19~1270 ng/L。Jiang 等[21]研究发现, 在上海黄浦江上游的水环境中检出多种抗生素药物, 且抗生素浓度范围在数十到数百 ng/L。根据研究表明抗生素的滥用预计还会呈现一种愈演愈烈的情况, 2013 年至 2030 年间, 全球畜牧业中的抗生素使用预计将增长 53% [22]。

2.3. 抗生素污染物的分类

抗生素由细菌、霉菌或其他微生物通过自身代谢产生或经由人工手段合成, 是一类广谱、高效的抗菌药物, 能选择性抑制或杀灭细菌, 通过干扰细胞壁、蛋白质、DNA 等关键靶点发挥作用。广泛用于医疗和畜牧业, 但滥用导致耐药菌和环境残留, 已成为全球健康威胁。根据抗生素分子结构和作用机理的不同, 可将其分为四环素类、喹诺酮类等 8 类(表 1)。

Table 1. Classification of antibiotics

表 1. 抗生素分类

分类	英文缩写	作用机理	常见抗生素
氯霉素类	CAPs	影响细菌蛋白质的合成	氯霉素、甲砒霉素等
喹诺酮类	QNs	阻止细菌 DNA 复制和细胞分裂	环丙沙星、氧氟沙星等
磺胺类	SAs	阻止叶酸合成, 抑制细菌增殖	磺胺甲恶唑、磺胺二甲醚啉等
大环内酯类	MLs	抑制酶活性, 阻止细菌蛋白质合成	罗红霉素、阿奇霉素等
四环素类	TCs	影响细菌蛋白质的合成	金霉素、土霉素等
氨基糖苷类	AAs	诱导合成错误蛋白, 阻抑已合成蛋白释放	庆大霉素、阿米卡星等
β -内酰胺类	BLs	影响细菌蛋白质的合成	青霉素、头孢氨苄等
其他类			林可霉素、甲氧苄啉等

2.4. 抗生素的检测方法

2.4.1. 色谱 - 质谱法

色谱 - 质谱法具有诸多优点, 包括降低基质效应和色谱复杂度, 并提高目标分析物浓度[23]。但是此方法运行成本过大, 且不易用于现场检测, 需要复杂的前处理。因此此方法适用于环境检测、食品安全以及化工能源的方面。Lu 等[24]通过超高效液相色谱 - 串联质谱法测定鸡肉和鸡蛋中 11 种喹诺酮类抗生素。采用优化的乙腈 - 水溶液提取, 通过固相萃取净化, 建立了食品中 11 种喹诺酮类抗生素的 UPLC-MS/MS 测定方法, 并对 11 种喹诺酮类抗生素进行了高灵敏度的测定和确证, 如图 1 所示。Yang 等[25]建立了液相色谱 - 串联质谱检测雄蜂蛹粉中 50 种抗生素残留(大环内酯类、喹诺酮类、磺胺类、四环素类、硝基咪唑类、林可霉素和氯霉素)的方法。采用多反应监测正离子或负离子模式检测, 可以一次完成对雄蜂蛹粉中 50 种目标化合物的定性和定量测定。50 种抗生素的加标回收率为 70.2%~118.3%, 相对标准偏差(RSD)为 1.8%~13.6%。

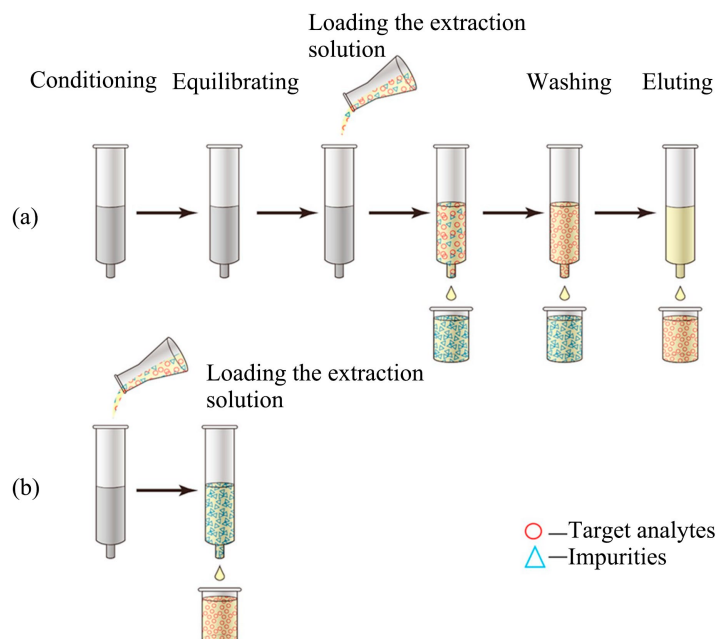


Figure 1. UPLC-MS/MS for detecting antibiotics [24]

图 1. UPLC-MS/MS 检测抗生素[24]

2.4.2. 免疫分析法

免疫化学方法,该方法优点在于使用最少的样品制备,能够在测试样品的组分存在下快速相互作用,并使用简单的便携式检测器记录其结果[26]。但是该法存在例如准确性不足,对于设备的依赖程度过大以及特异性不足等缺点。也就导致该法不能用于精确度要求过高的检测,主要适用于生物原料药或制剂的鉴别试验、纯度与杂质分析、含量或生物活性/效价测定及稳定性等质量属性的监测。Eremin 等[27]建立了一种测定蜂蜜中抗生素泰乐菌素的荧光偏振免疫分析方法,其最低检测限为泰乐菌素的检测值为 $34.7 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,分析范围为 $65.2\sim 564.0 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。Zhou 等[28]建立了一种同时检测牛奶中 β -内酰胺类、四环素类、链霉素类和氯霉素类 4 种抗生素的四重胶体金免疫层析法(GICA),其检测限分别为 $2\sim 100 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $16\sim 32 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $50 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $2.4 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,牛奶中青霉素 G、四环素、链霉素、氯霉素的检测范围分别为 $0.13\sim 1 \text{ ng/mL}$ 、 $0.13\sim 8 \text{ ng/mL}$ 、 $0.78\sim 25 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.019\sim 1.2 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,线性相关系数大于 0.97。加标回收率为 $84.5\%\sim 107.6\%$,变异系数小于 16.2%。

2.4.3. 传感法

传感器检测抗生素是目前研究最多,应用最广泛的方法之一。该法主要具备实时、低成本及只需少量样品等优势,但是检测过程中干扰严重、精确度有限以及对于环境差异性过于敏感等缺点。也就导致了该法适用于气体、重金属,生物分子等实时检测。Atta 等[29]通过用一层薄层石墨烯(Gr)修饰玻璃状碳表面(GC),然后铸造两层连续的薄碳纳米管——氢醌混合物和 Fe-Ni 合金纳米颗粒设计出一种电化学传感器。在人血清中液中利奈唑胺和美罗培南的伏安法测定成功,检测限分别为 0.97 nM 和 1.3 nM ,浓度范围为 $0.007\sim 12 \text{ }\mu\text{M}$ ($0.01\sim 12 \text{ }\mu\text{M}$)。Meireles 等[30]基于碳黑和绿色合成银纳米颗粒(AgNPs)的低成本薄膜合成一种新型的电化学传感器,使用伏安法测定环丙沙星。在 3.1 至 $24.8 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 36.9 至 $130.3 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 区间内,检测极限为 $0.48 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。并且该电化学传感器在重复性测试中表现出良好精度,并成功应用于合成尿液样本中环丙沙星的定量,在两种线性浓度范围内的回收率接近 100%,电化学传感器的制备如图 2 所示。

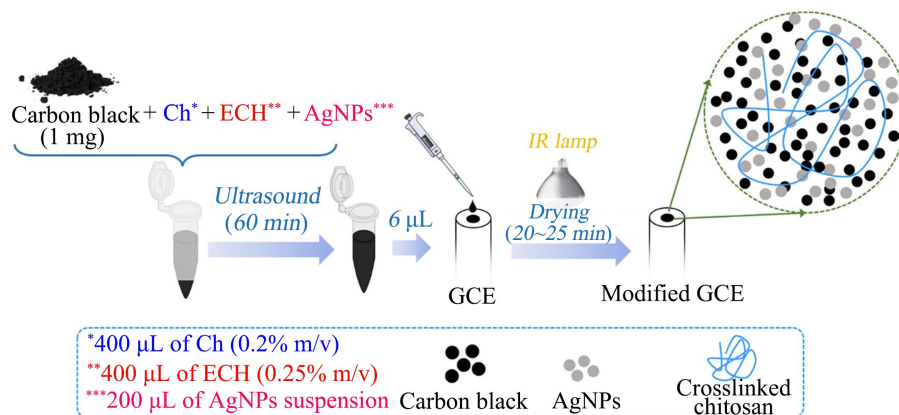


Figure 2. Preparation of electrochemical sensors [29]

图 2. 电化学传感器的制备[29]

2.4.4. 荧光光谱法

对比于传统的检测方法, 荧光光谱法具有灵敏度高、选择性好、操作简单、响应时间短、可实时监测等特点。但是该法背景干扰较大, 对于温度和酸碱度异常敏感。因此此方法适用于化学分析、生物医学以及材料科学等领域。Shi 等[31]基于还有多孔结构的 MoOx QDs@Co/Zn-MOFs, 以此设计一种花型荧光探针, 用于测定左氧氟沙星抗生素以及 H_2O_2 。当左氧氟沙星引入体系中时, MoOx 量子点的荧光强度沿着其自身的聚集而增强, 而 OxoPD 的荧光强度保持不变。该探针对于生物样品中的左氧氟沙星有着良好的检测限, 达到 $0.85 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Zheng 等[32]依据荧光光谱法结合选择性好、灵敏度高的特点, 建立了 Al^{3+} 敏化同步荧光光谱法测定废水中氟脲嘧啶、环丙沙星和强力霉素残留量的新方法。并且在实际废水样品中经过简单过滤即可直接测定。氟脲嘧啶、环丙沙星和强力霉素的浓度在 $0.5000\sim 800.0 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.5000\sim 640.0 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $10.00\sim 3500 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 范围内与荧光强度呈良好的线性关系, 3 种抗生素的检出限均为 $0.02054 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, $0.03956 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $0.8524 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。3 种抗生素的回收率分别为 90.72%~98.23%, 88.68%~95.08%, 85.94%~96.70%, 成功的实现了氟脲嘧啶、环丙沙星和强力霉素在废水中的残留检测。

3. 荧光 MOFs 的概述

3.1. MOFs 在荧光传感方面的优势

由于 MOFs 的多样结构和可设计性, 以及其孔道结构所含的大量发光客体分子, MOFs 材料的发光特性十分丰富, MOFs 材料也就成为荧光传感发展迅猛主要的材料之一。它可以限制客体分子的运动, 在主体与客体之间加强相互作用, 从而提高传感检测的灵敏度。与此同时, MOFs 的开放金属位点还能促进分析物在配位聚合物材料的孔道中聚集, 进而改变其荧光性质[33]。基于以上性质, MOFs 材料可以被用作发光检测平台来检测各种分析物, 如小分子、金属阳离子、阴离子、抗生素、pH 值和温度等。并且 MOFs 在荧光传感中具有众多优势。例如: 高比表面积可把目标物“浓缩”到孔内, 使局部浓度提升 1~2 个数量级, 信号放大显著。高可调孔径可以按需设计窗口尺寸, 实现分子筛级选择性。高活性位点密度可提供 mmol 级结合位点, 检测限轻松降到 ppb 级。高荧光量子产率把发色团空间隔离, 猝灭抑制, 量子效率从 10%提升到 40%。高能量传递效率如铜系 MOF 利用“天线效应”将配体能量转移给 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 。高选择性可以同时实现尺寸筛分以及特异性配位。荧光信号 1 秒内达稳态的高响应速度。高可重复使用性, 成本远低于一次性免疫试剂。双发射比率信号伴随颜色变化的高可视化/智能化。以及可以免除复杂前处理, 水相、有机相、生物样品均可直接加样。这些优势使 MOFs 成为荧光检测中极具发展潜力的新型材料。

3.2. 荧光 MOFs 的发光来源

3.2.1. 基于金属中心发光

基于金属中心发光 MOFs 可分为两类, 一类基于单个金属中心发光, 利用单金属中心进行发光的设计主要是选用具有固有荧光性质的金属离子(尤其是稀土离子和过渡金属离子)作为发光节点来实现, 此类分子的结构特点是发光位点清晰, 谱学特征明显[34]。另一类则是基于多个金属中心发光, Ln^{3+} 是多金属发光 MOFs 中最常见的发射金属类型, 其发光特性主要依赖于有机连接体或者配体的天线效应[35] [36]。可以通过精确组装具有互补发光特性的金属离子(如 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 组合或过渡金属/镧系混合体系), 构建多发射中心材料。通过调控两种稀土离子的掺杂比例, 可实现可见光区发射光谱的精确调谐, 有效扩展材料的发光范围。

3.2.2. 基于配体的发光

在配体中心发射中, 光子吸收和发射过程都发生在同一个有机配体上。作为配体的有机分子的荧光发射类似于溶液中的自由分子, 它们都是从最低激发态到单线态基态的转变($\pi-\pi^*$ 或 $n-\pi^*$)。通过合理设计配体结构和骨架拓扑, 可以获得具有高量子产率、可调谐发射波长和刺激响应特性的发光 MOFs 材料[37]。

3.2.3. 基于客体发光

基于其高比表面积、大孔隙率和可调节的结构, 配位聚合物是容纳不同客体分子的良好平台, 通过掺杂或封装其他客体分子, 如量子点(QDs)、金属纳米团簇、染料、钙钛矿和发光聚合物等, 可以获得不同的发射特性。对于不发光的 MOFs 主要通过减少客体的聚集诱导猝灭效应和对客体施加笼蔽效应, 从而减少客体的非辐射衰变并增加其荧光寿命及量子产率。常用的配位聚合物, 具有良好的热稳定性和水稳定性, 可以使客体分子更加稳定, 扩展其应用范围。此外, 通过利用不发光的配位聚合物和客体之间的电荷转移, 可以实现与客体不同的可调发射。镧系配位化合物可用作能量转移平台, 以牺牲其自身发光为代价来增强封装的客体的发光。另一方面, 配位化合物可以与不同的发光客体结合起来, 通过协同效应实现多重发射, 在这种镧系配位化合物中, 通过简单地改变客体的含量就可以方便地调节相对发射强度[38]。

4. 不同类型 MOFs 作为荧光传感器

4.1. 过渡金属 MOFs 荧光传感器

过渡金属包括 Zn、Cd 和 Cu 等金属离子。过渡金属 MOFs 在荧光检测中的主要优势包括多发光源可调谐、框架刚性增效率、孔隙结构富集增敏等。但是其量子产率低, 难以加工成适用器件。并且通常情况下过渡金属本身并不发光。因此, 此类 MOFs 如 UIO-66 和 MOF-5 主要是依靠配体内部 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生荧光。或者根据其可设计的结构作为载体, 通过负载设计成为一种具备荧光性能的复合材料。Ju 等[39]使用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和有机配体 3'-dihydroxy-4,4'-biphenyl dicarboxylic acid 和 2,4,5-tetra(4-pyridyl)benzene 通过溶剂热法合成一种 Zn 基 MOF 用于检测磺胺唑啉, 检测极限为 31 nM。在检测过程中存在着荧光共振能量转移, 内滤光效应以及光诱导电子专业多种机理并存导致荧光猝灭。Song 等[40]合成了一种 Cd-MOF, 并将其作为荧光传感器检测了水溶液中的甲硝唑、奥硝唑和二甲基咪唑抗生素, 检出限分别为 0.0166 μM 、0.0136 μM 和 0.0131 μM 。在 411 nm 处的荧光峰主来源于配体发光, 硝基咪唑类抗生素对 Cd-MOF 的荧光猝灭归因于能量竞争吸收。Wang 等[41]通过双配体合成一种 Cd-MOF, 其主要依靠荧光共振能量转移以及光诱导电子转移双重猝灭机制使其荧光猝灭, 检测牛奶和蜂蜜中的四环素, 检测限为 0.092 μM 。如表 2 所示, 列举了 3 种过渡金属 MOFs 的检测限和猝灭机理。

Table 2. Detection limits and reaction mechanisms of different types of transition metal MOFs for antibiotics**表 2.** 不同种类过渡金属 MOFs 对于抗生素的检测限及反应机理

MOFs	分析物	反应机理	检测限
Al-MOF [42]	氯霉素	内滤效应	0.0455 μM
Ni-MOF [43]	全氟辛酸	能量转移	1.2 ppm
Cd-MOF [44]	奥硝唑	竞争吸收、光诱导电子转移	0.0369 μM
	呋喃西林		0.0687 μM

4.2. 镧系 MOFs 荧光传感器

镧系金属主要包括 Ln、Eu 和 Tb 等金属离子。此类 MOFs 易受环境干扰, 水稳定性差, 合成困难。但是镧系 MOFs 由于其独特的高色纯度与尖锐发射峰、长荧光寿命以及灵敏多样的传感机制等优点。使其成为荧光检测中一种极具潜力的新型材料。Li [45]等溶剂热法合成一种在紫外灯照射下显示出明显的红色发光性能的 Eu-MOF 用于检测水溶液中的呋喃西林和呋喃妥因抗生素, 在检测过程中主要存在光诱导电子转移和共振能量转移双重机制导致了 Eu-MOF 对 NFT 和 NFZ 的特异性检测。对两种抗生素的检测限分别为 3.88 μM 和 5.44 μM 。Zhao 等[46]以 Tb^{3+} 为金属节点, 以 2,5-二羟基对苯二甲酸(H4-DHBDC)为配体, 合成了具有优异热稳定性的荧光“开启”型探针(Tb-MOF), 发射配体的弱荧光。当存在 2,6-吡啶二羧酸时, 2,6-吡啶二羧酸通过配位作用作为“天线”分子, 将能量转移到 Tb^{3+} , 使 Tb 特征荧光增强, Tb-MOF 对 2,6-吡啶二羧酸的检测限为 2.4 μM 。Yang 等[47]合成一种水稳定性良好且具备比率荧光性能的 Dy-MOF 用于检测牛奶中的环丙沙星。其中 425 nm 处的发射峰是由于配体的 $\pi-\pi^*$, 而 480 nm 和 573 nm 处的发射峰属于 Dy 金属离子的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁。环丙沙星充当天线分子, 促进吸收的能量转移到 Dy^{3+} 离子, 导致“开启”荧光传感器的开发, 对环丙沙星的检测限为 0.27 μM 。如表 3 所示, 列举了 3 种不用镧系金属 MOFs 的检测限和猝灭机理。

Table 3. Detection limits and reaction mechanisms of different types of Lanthanide metal MOFs for antibiotics**表 3.** 不同种类镧系金属 MOFs 对于抗生素的检测限及反应机理

MOFs	分析物	反应机理	检测限
Eu-MOF [48]	四环素	内滤效应	0.081 μM
Tb-MOF [49]	四环素	内滤效应光诱导电子转移	0.153 μM
Ce-MOF [50]	四环素	竞争吸收、光诱导电子转移	0.0052 μM

4.3. 负载 MOFs 荧光传感器

此类 MOFs 显著优化了 MOFs 材料水稳定性问题, 并且拓宽了 MOFs 的检测模式。但是其也存在一些难题, 例如: 工艺复杂, 灵敏度可能下降以及响应可能变慢等。并且此类 MOFs 光来源主要依靠于客体, 例如天线效应是将高吸收系数的配体/基质(天线)把吸收的能量非辐射地转移给低吸收的发光中心(如 Eu^{3+} 、 Tb^{3+}), 使后者发光强度放大数倍至数十倍。Wang 等[51]通过溶剂热法合成两种 Co-MOF, 然后依靠后合成工艺对 Co-MOF 进行修饰, 得到 Eu^{3+} 功能化的复合材料, 并对氧氟沙星以及阿莫西林进行荧光检测。荧光光谱主要显现出 Eu^{3+} 离子的特征荧光发射峰, 归因于 Eu^{3+} 离子 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$)的电子跃迁。在检测过程中主要是竞争吸收机制导致 Eu^{3+} 离子的特征荧光发射峰淬灭, 从而对两种抗生素完成检测, 其检测限分别为 0.17 μM 和 0.29 μM 。Li 等[52]通过将 AgCl/Ag 纳米团簇稳定在片状 MOF (Ag)表

面。制 AgCl/Ag@MOF (Ag)纳米复合材料表现出高荧光强度和优异的荧光稳定性, 通过内滤光效应和静态淬灭机制检测四环素, 绿四环素, 土四环素三类四环素类抗生素。其检测限分别为 2.59 nM、1.36 nM 和 1.43 nM。Sharma 等[53]通过将碳量子点封装到 Tb-MOF 设计一种 GQDs@Tb-MOFs 复合材料用于灵敏检测四环素。该复合材料主要是通过内滤效应导致荧光猝灭从而对四环素进行低浓度检测, 其检测限为 0.22 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。如表 4 所示, 列举了 3 种不同负载物的 MOFs 的检测限和猝灭机理。

Table 4. Detection limits and reaction mechanisms of different types of Loaded MOFs for antibiotics
表 4. 不同种类负载 MOFs 对于抗生素的检测限及反应机理

名字	分析物	分析环境	检测限
CQDx@Co/Mn-MOF [54]	诺氟沙星	内滤效应、共振能量转移	0.7 μM
Rotaxane@MOF [55]	呋喃妥因	竞争吸收、共振能量转移、光诱导电子转移	0.56 μM
CDs@NH2-MIL-88B@rMIP [56]	土霉素	共振能量转移	0.00184 nM

5. 总结与展望

综上所述, 荧光传感器, 因其高灵敏度、良好的选择性和稳定性而得到广泛的应用。对于人类生活环境的现状, 面对不同类型的污染物从而设计针对性荧光传感器, 进而进一步提高检测效率和选择性, 这将有助于检测技术的发展及应用。但是对于 MOFs 依旧存在一系列开发问题: 1) 稳定性差, 在水环境中易发生结构坍塌, 因此急需开发化学性质稳定的新型 MOFs 材料; 2) 成本大, 有机配体合成困难且成本高昂, 因此急需开发出绿色且高效的合成策略; 3) 实用性不足, 当前研究多集中于液相检测阶段, 将荧光 MOFs 材料转化为试纸、光纤传感器、微流控芯片等便携式器件, 是实现现场实时检测的关键。未来 MOFs 材料应更多的应用于实际检测, 减少其合成成本, 做到工业化, 量产化。

参考文献

[1] 顾琦玮, 梁柳玲, 宋云, 等. 中国畜禽养殖业抗生素污染的环境影响及减缓政策[J]. 环境科学研究, 2025, 12(18): 1-13.

[2] 王英明, 徐德强, 肖义平, 等. 生物学综合实验考核模式的改革与探索——“盲样中未知细菌分离和初步特征”实验方案分析[J]. 高校生物学教学研究(电子版), 2020, 10(1): 57-60.

[3] 朱浩如, 马新晶, 白成洁, 孙赞. 镉配合物荧光传感检测抗生索的研究进展[J]. 化学试剂, 2025, 47(12): 55-64.

[4] 王海潮, 黄怡, 史丽, 等. 地下水环境中抗生素及抗性基因污染研究进展[J]. 生态毒理学报, 2025, 20(5): 267-280.

[5] 潘雄, 林莉, 杨玉义. 我国流域水环境污染对共存抗生素抗性基因赋存与传播的影响[J]. 湖泊科学, 2025, 12(18): 1-23.

[6] 候杨雯. 原子吸收光谱法在水质检验中的应用研究[J]. 机械工程与自化, 2025, 54(S1): 17-19.

[7] 王杨, 伊魁宇, 赵奇峰, 等. 金属有机框架荧光检测有毒有害物质的研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2025, 12(17): 1-15.

[8] 汤霞. 气相色谱法测定地表水中有机氯农药的方法分析[J]. 皮革制作与环保科技, 2025, 6(19): 30-31.

[9] 郑秋萍, 蔡小明, 何孟杭, 等. 高效液相色谱法测定运动营养食品中谷氨酰胺的含量[J]. 化学试剂, 2025, 47(12): 105-110.

[10] 钟茂生, 张悦琳, 宋东晓, 等. 液相色谱-质谱法测定食用菌中矮壮素残留[J]. 广州化工, 2025, 53(22): 78-80.

[11] 张武, 陈华, 王正, 等. 荧光检测法在环境有机污染物中的检测研究综述[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2020, 40(12): 55-56.

[12] 李敏, 黄红琴, 杨欢, 等. 新型荧光碳量子点水热法合成及光学性能研究[J]. 广州化工, 2025, 53(13): 19-22.

[13] 张利娜, 张丽珍, 杨冬业, 等. 黄花倒水莲碳点的制备及对水中 Ag^+ 的光学检测[J]. 化工新型材料, 2025, 12(17): 1-6.

- [14] 侯奕琛. 有机荧光染料在生物医学成像中的应用研究[C]//重庆市健康促进与健康教育学会. 临床医学创新与实践学术研讨会论文集(二). 重庆: 广东华侨中学, 2025: 480-482.
- [15] 刘晔, 周化岚, 王炎鑫, 等. 基于金属-有机框架的荧光传感器及其在食品分析检测中的应用[J]. 理化检验-化学分册, 2025, 12(17): 1-11.
- [16] Arulkumaran, N., Routledge, M., Schlebusch, S., Lipman, J. and Conway Morris, A. (2020) Antimicrobial-Associated Harm in Critical Care: A Narrative Review. *Intensive Care Medicine*, **46**, 225-235. <https://doi.org/10.1007/s00134-020-05929-3>
- [17] 张译文, 段明杰, 赵萍萍, 等. 我国水底沉积物抗生素污染研究综述与展望[J]. 海峡科学, 2024(7): 48-52.
- [18] He, Y., Yuan, Q.B., Mathieu, J., *et al.* (2020) Antibiotic Resistance Genes from Livestock Waste: Occurrence, Dissemination, and Treatment. *npj Clean Water*, **3**, Article No. 4. <https://doi.org/10.1038/s41545-020-0051-0>
- [19] 梁月静. 流域环境抗生素浓度哪里最高? [J]. 环境经济, 2015(15): 32.
- [20] Ma, Y.P., Li, M., Wu, M.M., *et al.* (2015) Occurrences and Regional Distributions of 20 Antibiotics in Water Bodies during Groundwater Recharge. *Science of the Total Environment*, **518**, 498-506. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.100>
- [21] Jiang, L., Hu, X.L., Yin, D.Q., *et al.* (2011) Occurrence, Distribution and Seasonal Variation of Antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China. *Chemosphere*, **82**, 822-828. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.028>
- [22] Tasci, F., Canbay, H.S. and Doganturk, M. (2021) Determination of Antibiotics and Their Metabolites in Milk by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method. *Food Control*, **127**, Article 108147. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108147>
- [23] Pérez-Rodríguez, M., Pellerano, R.G., Pezza, L. and Pezza, H.R. (2018) An Overview of the Main Foodstuff Sample Preparation Technologies for Tetracycline Residue Determination. *Talanta*, **182**, 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.058>
- [24] Lu, Z.L.Z., Deng, F.F., He, R., *et al.* (2019) 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. *Microchemical Journal*, **151**, Article 104213.
- [25] 胡亚文, 唐茂芝, 王茂华, 等. 液相色谱-串联质谱法检测雄蜂蛹粉中 50 种抗生素残留[J]. 色谱, 2019, 37(1): 46-53.
- [26] Lei, H.T., Wang, Z.H., Eremin, S.A. and Liu, Z. (2022) Application of Antibody and Immunoassay for Food Safety. *Foods*, **11**, Article 826. <https://doi.org/10.3390/foods11060826>
- [27] Eremin, S.A., Mukhametova, L.I., Arutyunyan, D.A., Tereshchenkov, A.G., Sumbatyan, N.V., Priima, A.D., *et al.* (2024) Development of a Fluorescence Polarization Immunoassay for the Quantification of Tylosin in Honey. *Journal of Analytical Chemistry*, **79**, 154-161. <https://doi.org/10.1134/s1061934824020096>
- [28] Zhou, J.Y., Nie, W., Chen, Y.Q., *et al.* (2018) Quadruplex Gold Immunochromatographic Assay for Four Families of Antibiotic Residues in Milk. *Food Chemistry*, **256**, 304-310. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.002>
- [29] Atta, N.F., Galal, A. and El-Gohary, A.R.M. (2021) Novel Designed Electrochemical Sensor for Simultaneous Determination of Linezolid and Meropenem Pneumonia Drugs. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **902**, Article 115814. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115814>
- [30] Meireles, L.M., Silva, R.M., da Silva, R.C., Okumura, L.L., Moreira, R.P.L. and Silva, T.A. (2024) Low-Cost Electrochemical Sensor for Ciprofloxacin Antibiotic Based on Green-Synthesized Silver Nanoparticles and Carbon Black. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **29**, 3111-3122. <https://doi.org/10.1007/s10008-024-06033-y>
- [31] Shi, Y.Q., Wu, Q.C., Li, W.T., *et al.* (2022) Ultra-Sensitive Detection of Hydrogen Peroxide and Levofloxacin Using a Dual-Functional Fluorescent Probe. *Journal of Hazardous Materials*, **432**, Article 128605. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128605>
- [32] Zheng, X.D., Wang, M.L., Zhang, S.Q., *et al.* (2024) Development of a New Synchronous Fluorescence Spectrometry Combined with Al³⁺ Sensitized for Simultaneous and Rapid Determination of Trace Flumequine, Ciprofloxacin and Doxycycline Hydrochloride Residues in Wastewater. *Water Research*, **260**, Article 121941. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121941>
- [33] Jonckheere, D., Coutino-Gonzalez, E., Backelant, W., Bueken, B., Reinsch, H., Stassen, I., *et al.* (2016) Silver-Induced Reconstruction of an Adeninate-Based Metal-Organic Framework for Encapsulation of Luminescent Adenine-Stabilized Silver Clusters. *Journal of Materials Chemistry C*, **4**, 4259-4268. <https://doi.org/10.1039/c6tc00260a>
- [34] 代明珠. 金属-有机框架材料的制备及其荧光传感研究[D]: [硕士学位论文]. 淮南: 安徽理工大学, 2025
- [35] Wang, Y., Xing, S.H., Zhang, X., *et al.* (2019) A Family of Functional Ln-Organic Framework Constructed by Iodine-substituted Aromatic Polycarboxylic Acid for Turn-off Sensing of UO₂²⁺. *Applied Organometallic Chemistry*, **33**, e4898.

- <https://doi.org/10.1002/aoc.4898>
- [36] Li, Y.F., Wang, D., Liao, Z., *et al.* (2016) Luminescence Tuning of the Dy-Zn Metal-Organic Framework and Its Application in the Detection of Fe (III) Ions. *Journal of Materials Chemistry C*, **4**, 4211-4217. <https://doi.org/10.1039/c6tc00832a>
- [37] Wang, Q., Liu, Q., Du, X.M., *et al.* (2020) A White-Light-Emitting Single MOF Sensor-Based Array for Berberine Homologue Discrimination. *Journal of Materials Chemistry C*, **8**, 1433-1439. <https://doi.org/10.1039/c9tc05180e>
- [38] Xu, X., Ma, M., Sun, T., Zhao, X. and Zhang, L. (2023) Luminescent Guests Encapsulated in Metal-Organic Frameworks for Portable Fluorescence Sensor and Visual Detection Applications: A Review. *Biosensors*, **13**, Article 435. <https://doi.org/10.3390/bios13040435>
- [39] Ju, P., Zhang, G., Lu, W., Wang, S., Li, A., Zhang, Q., *et al.* (2024) A New Hydroxyl Group Functionalized Zn-MOF as an Efficient Fluorescent Probe for Sulfasalazine Residue Detection in Water, Milk and Soil. *Journal of Molecular Structure*, **1311**, Article 138437. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138437>
- [40] 宋冬雪, 陈诗雨, 纪晓茜, 等. 一种基于 Cd-MOF 的水稳荧光传感器用于抗生素检测[J]. 沈阳化工大学学报, 2024, 38(4): 300-307.
- [41] Wang, K.M., Gu, X., Deng, N., *et al.* (2025) A Stable 2D Cd (II) Coordination Polymer Based on Mixed Ligands as a Fluorescence Sensor for Detection of Tetracycline Antibiotic in Milk and Honey. *Journal of Molecular Structure*, **1321**, Article 139975.
- [42] Du, W.H., Lu, Y.F., Yin, J.Z., Liu, T.H., *et al.* (2025) Sensitive On-Site Detection of Antibiotic Chlortetracycline Residues in Food Based on Fluorescent Aluminum Metal Organic Frameworks. *Journal of Food Composition and Analysis*, **148**, Article 108490. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2025.108490>
- [43] Zhang, K., Qiu, Z., Wang, F., Guo, X., Zhao, Y., Cui, P., *et al.* (2025) Water-stable Ni(II)-MOFs as Ratiometric Fluorescent Probes for the Detection of Perfluorocarboxylic Acids. *Dalton Transactions*, **54**, 13308-13316. <https://doi.org/10.1039/d5dt01493j>
- [44] Cao, Y., Yuan, K. and Wang, Y. (2025) “Turn-Off” Cd-MOF Fluorescence Sensor for Identification and Detection of Fe³⁺, Cr⁶⁺ and Antibiotics in Aqueous Solutions. *Dyes and Pigments*, **242**, Article 112999. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2025.112999>
- [45] 李泳志, 张涵, 王刚丁, 等. 一种二维金属有机骨架用于水溶液中呋喃妥因和呋喃西林的检测[J]. 无机化学学报, 2025, 41(2): 245-253.
- [46] Zhao, X.Y., Yang, H., Zhao, W.Y., *et al.* (2021) A Weakly Luminescent Tb-MOF-Based “Turn-On” Sensor for the Highly Selective and Sensitive Sensing of an Anthrax Biomarker. *Dalton Transactions*, **50**, 1300-1306. <https://doi.org/10.1039/d0dt03906c>
- [47] Yang, S.L., Li, K.S., Sun, N., *et al.* (2023) A Lanthanide Metal-Organic Framework for Highly Selective and Sensitive Fluorescence Detection of Ciprofloxacin. *Inorganic Chemistry Communications*, **158**, Article 111641. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111641>
- [48] Cao, Q., Li, S.R., Ma, J.T. and Jia, Q. (2025) A Novel Dual-Ligand Luminescent Eu-Based Metal-Organic Framework for Ratiometric Fluorescence Sensing and Visual Detection of Tetracycline. *Microchimica Acta*, **192**, Article No. 634. <https://doi.org/10.1007/s00604-025-07401-9>
- [49] Liu, L.Y., Zhang, Y.F., Liu, S.Q., *et al.* (2026) Synthesis and Application of a Tb-MOF for the Selective Fluorescent Detection of Tetracycline in Foods. *Inorganic Chemistry Communications*, **184**, Article 115998. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.115998>
- [50] Yu, H., Zhou, F., Xie, H., *et al.* (2024) One-Pot Synthesis of Two Novel Ce-MOFs for the Detection of Tetracyclic Antibiotics and Fe³⁺. *Journal of Molecular Structure*, **1307**, Article 138023. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138023>
- [51] Wang, J.M., Xue, W.G., Liu, Y.F., *et al.* (2026) Post-Synthesis Modified Eu@Co-MOFs as Ratiometric Fluorescent Sensing Materials for the Detection of Antibiotics. *Journal of Molecular Structure*, **1351**, Article 144194. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.144194>
- [52] Li, X., Wang, G., Wang, H., Wang, A. and Guo, H. (2025) Highly Stable Fluorescent Probe Based on AgCl/Ag@MOFs(Ag) for the Selective Detection of Trace Tetracycline Antibiotics in Milk. *Microchimica Acta*, **192**, Article No. 447. <https://doi.org/10.1007/s00604-025-07304-9>
- [53] Sharma, C., Sikri, N., Deep, A., Kumar, S. and Mehta, J. (2026) Graphene Quantum Dots Modified Lanthanide Metal-Organic Framework for Ultrasensitive Fluorescence Detection of Tetracycline. *Inorganic Chemistry Communications*, **184**, Article 115938. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.115938>
- [54] Sun, Y., Bai, X., Luo, A., Sun, Y., Deng, Z., Sun, W., *et al.* (2025) Ratiometric Fluorescent Sensor CQDx@Co/Mn-MOF for Rapid and Sensitive Detection of Quinolone Antibiotics. *Talanta*, **293**, Article 128034.

-
- <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2025.128034>
- [55] He, L.X., Xiao, X., Fu, Y.M., *et al.* (2024) A Novel Rotaxane@MOF as Multi-Responsive Fluorescence Sensor for Detecting Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, and Antibiotics. *Crystal Growth & Design*, **24**, 7742-7748. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00913>
- [56] Lu, Y.H., Dong, X.X., Ji, G.Y., *et al.* (2025) Anchor Carbon Dots Inside NH_2 -MIL-88B via Ship-in-a-Bottle Strategy for Dual Signal Enhancement in Colorimetric-Fluorescent Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **424**, Article 136877. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136877>