

# 聚集诱导发光材料在食品安全领域中的应用进展

贾园<sup>1,2</sup>, 孟繁哲<sup>1</sup>, 杨菊香<sup>1</sup>, 李蓓蓓<sup>1</sup>

1. 西安文理学院化学工程学院, 西安 710065

2. 西安市食品安全检测与风险评估重点实验室, 西安 710065

**摘要** 聚集诱导发光(AIE)材料以其良好的光学稳定性和高的灵敏度,在食品安全领域具有作用。在介绍AIE材料性能的基础上,综述了其在食品安全领域中的应用,包括在食源性致病菌检测、农药与兽药残留检测、重金属检测、食品添加剂检测、食品品质评估以及在食品包装材料等方面的应用,可以预见,对AIE发光材料结构的精准设计和发光性能的有效调控,可进一步拓展新型AIE荧光材料在食品安全领域中的应用范围。

**关键词** 聚集诱导发光;食品检测;农药残留;食源性致病菌;食品安全

食品是人类生存和日常生活的首要必需品,其安全问题直接关系着人类的身体健康及生命安全<sup>[1]</sup>。随着人们生活水平的提高,食品的种类日益增多,人们对食品安全性也有了更高的要求。而食品生产过程中所使用的农药、食品添加剂、食品包装材料以及食源性致病菌等均会影响食品的安全食用<sup>[2-3]</sup>。近年来,由食品供应链不洁、添加剂过量及致病菌感染等引发的食品安全问题时有发生,严重危害人民群众的生命安全,食品安全问题已经发

展为世界范围内的关键公共卫生问题<sup>[4]</sup>。为了实现食品的安全性管控,国内外针对食品安全性检测提出了一系列严格的标准,并在政策上予以支持和高度重视。目前在食品安全检测方面已经出现了多种有效可行的方法,其中荧光分析法以其操作简便、灵敏度高等优点得到大量推广和使用<sup>[5-6]</sup>。因此,寻求适宜的荧光发光材料是实现荧光分析法在食品安全性检测领域中应用的重要组成部分。

收稿日期:2023-04-27;修回日期:2023-06-21

基金项目:西安市科协青年人才托举项目(095920211335);西安市科技计划项目(22GXFW0120-4);西安文理学院教学研究与改革专项(JY2022KGE02);国家级大学生创新创业项目(202211080006);陕西省表面工程与再制造重点实验室开放基金项目(2022SS-ER08)

作者简介:贾园,副教授,研究方向为功能性高分子复合材料的制备与改性,电子信箱:jiayu\_an\_happy@126.com

引用格式:贾园,孟繁哲,杨菊香,等.聚集诱导发光材料在食品安全领域中的应用进展[J].科技导报,2024,42(24):96-105;

doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2023.04.00648

## 1 AIE材料在食品安全领域中的应用

荧光材料因其灵敏度高、响应快、成本低、检测过程简单等优点在食品安全领域引起了越来越广泛的关注<sup>[7]</sup>。然而,实际应用中,荧光发光材料普遍存在着聚集诱导猝灭(ACQ)现象,成为其在检验检测应用中的一个较大障碍,严重影响其进一步应用<sup>[8]</sup>。因此,很多研究人员致力于开发在固体或聚集状态下具有高量子产率的荧光发光材料。自唐本忠院士于2001年首次提出聚集诱导发光(AIE)的概念以来<sup>[9]</sup>,各种新型的AIE材料不断被开发出来。这类材料在聚集态或固态条件下具有明亮发光的特性,对能源存储和转换、光电子、生命科学、公共安全和环境等领域产生了深刻的影响<sup>[10]</sup>。目前,随着AIE材料的不断完善,多种新型的AIE材料已经表现出了良好的光学稳定性和高的灵敏度。由于多数AIE型材料的荧光团具有“螺旋桨状”结构,使其分子内运动受限,因此在固态或高度聚集态下会发出明亮的荧光,可在生物检测中提供更低的背景和更可靠的荧光信号<sup>[11]</sup>;而一些不含有刚性苯环或杂环的AIE型材料不但表现出高的荧光强度,而且具有更为良好的生物友好性<sup>[12]</sup>;此外,AIE型荧光材料在应用过程中无需洗涤,能够有效减少测试操作时间及检测样品损失<sup>[13]</sup>。因此,AIE型材料在食品安全领域中得到很大关注,并开始发挥着较为重要的作用<sup>[14]</sup>。

### 1.1 在食源性致病菌检测中的应用

食源性致病菌是食品安全的主要威胁之一,所有的食源性致病菌都是公共健康的严重安全隐患<sup>[15]</sup>。在食品储存和运输的过程中,霉菌、李斯特菌、大肠杆菌等常见的食源性病原体直接或间接地接触食品,从而影响食品质量安全,甚至会释放毒素,严重威胁人类身体健康<sup>[16]</sup>。因此,对食源性致病菌进行快速、准确地检测是防止其危害食品安全直接有效的方法。传统的平板法具有安全性良好和准确性高的优点,然而该方法耗时较长,通常需要3~5 d才能够对病原微生物进行准确测定,无法满足对食源性致病菌快速鉴定和准确检测的要求<sup>[17]</sup>。而荧光法在实际应用中对仪器设备的要求

不高且更加直接方便,因此在食源性致病菌的检测中独具优势<sup>[18]</sup>。其中,AIE型荧光材料具有检测快速和在使用过程中无需洗涤等优点,成为食源性致病菌检测的一种新兴材料<sup>[19]</sup>。

黄曲霉毒素B1(AFB1)广泛存在于动植物中,具有很强的致癌性、致畸性和免疫抑制特性,因此需要对食品中的AFB1进行检测,防止其对人体造成伤害<sup>[20]</sup>。Lv等<sup>[21]</sup>通过简单的再沉淀法合成了具有AIE特性的9,10-二苯蒽立方纳米颗粒(DPA CNPs),之后在三丙胺(TPA)存在下将其修饰在玻碳电极(GCE),并观察到明亮而稳定的电化学发光(ECL)信号,从而得到了一种基于DPA CNPs的AIE电致化学发光免疫传感器。该传感器可应用于AFB1的超敏检测,且AFB1的ECL信号在 $1 \times 10^{-11} \sim 1 \times 10^{-7}$  g/L范围内线性猝灭,检出限为 $3 \times 10^{-9}$  g/L。该传感器具有灵敏度高、精密度良好、抗干扰能力强、稳定性好等优点,对核桃样品中的AFB1检测效果较好。

Pebdeni等<sup>[22]</sup>通过铜离子还原制备出了具有AIE荧光特性的铜纳米簇(aPt-CuNCs)双受体传感器,并探索其在金黄色葡萄球菌的识别和定量中的应用。结果显示,当加入金黄色葡萄球菌细胞时,aPt-CuNCs的荧光强度增加,且荧光信号与金黄色葡萄球菌浓度在102~108 CFU/mL呈线性增强,最佳培养时间为45 min时,金黄色葡萄球菌的检出限为80 CFU/mL。该方法可用于开发高效、特异性检测金黄色葡萄球菌的通用检测平台,在监测食品中的致病菌方面具有巨大的应用潜力。

食品中的革兰氏阳性菌( $G^+$ )引起的感染会对人类健康构成严重威胁,因此快速、准确地从革兰氏阴性菌( $G^-$ )和真菌中区分 $G^+$ 菌是非常必要的<sup>[23]</sup>。Sayed等<sup>[24]</sup>合成了2种具有AIE特性的萘酰亚胺类生物探针——四苯乙烯-萘酰亚胺(TPE-NIM)和三苯胺-萘酰亚胺(TPA-NIM),并评价了这2种荧光探针对于6种细菌和2种真菌的染色能力。结果显示,TPE-NIM和TPA-NIM均可选择性地对 $G^+$ 细菌进行染色,即使是在 $G^-$ 细菌和真菌的混合物中,也可以通过免洗进行快速染色,且静电和疏水相互作用都有助于该染色过程(图1)。由于萘酰亚胺类

AIE 荧光探针对 G<sup>+</sup> 菌具有高的成像特异性, 在检测食品中革兰氏菌的应用会更有成效。

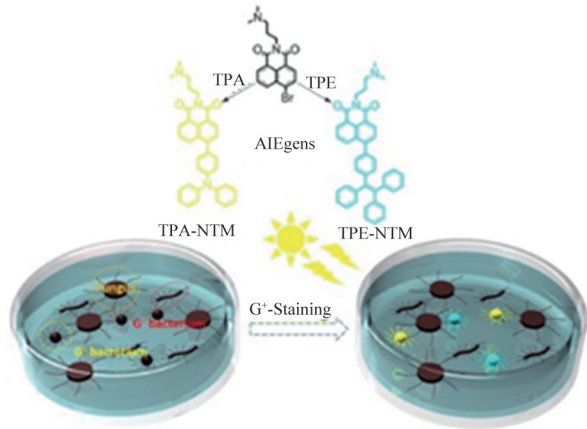


图1 羰基亚胺生物探针对于G<sup>+</sup>的染色过程

## 1.2 在农药、兽药残留检测中的应用

农业和畜牧业产品是目前食品的主要来源, 极大保障了人类的大部分食物需求。但是, 农作物在种植时往往会使用农药来消灭虫害, 防止植物疾病<sup>[25]</sup>; 而牲畜养殖的过程中也会选用兽药来抵抗动物疾病、消灭寄生虫以及促进牲畜生长<sup>[26]</sup>。这些农药、兽药在动植物生长过程中能够起到积极作用, 但是在动植物转化为人类食物之后会通过食物链在人体内积累, 并对人类生命健康造成威胁<sup>[27]</sup>。例如, 有机磷农药的过量摄入会造成人类帕金森和阿尔茨海默病等精神类疾病, 而过量兽药的累积则会造成人群的过敏反应和中毒反应等<sup>[28]</sup>。因此, 对食品中农药、兽药的快速灵敏检测对人类安全及环境保护均具有重要意义。较常规的高光谱成像法和荧光法, AIE 型的荧光分子探针具有灵敏简便、检测快速等优点, 在农药、兽药残留检测方面也得到大量的研究与应用。

四环素(TC)作为一种广谱有效抗生素, 不但可以作为治疗细菌的消炎药使用, 而且还被用作兽药来预防、治疗感染, 也可用作生长剂促进水产养殖业的增长<sup>[29]</sup>。Zhang 等<sup>[30]</sup>以 AgNO<sub>3</sub> 为原料, 以 N-酰基-L-半胱氨酸(NAC)为还原剂和封端配体, 通过回流法成功合成了具有 AIE 特性的银纳米簇(Ag NCs)。所得的 Ag NCs 具有特殊的 Ag(0)@Ag

(I)-SR 核壳结构, 且表现出较强的 AIE 绿色发光。由于内部过滤效应(IFE)的猝灭机制和 TC 与 Ag NCs 之间的静态猝灭作用, 获得的 Ag NCs 对 TC 的检测线性范围为 1.12~230×10<sup>-6</sup> mol/L, 检出限为 0.47×10<sup>-6</sup> mol/L。该方法对 TC 具有良好的灵敏度和选择性, 线性范围宽, 检出限低, 抗干扰能力强。目前, 该材料已用于牛奶中 TC 浓度的检测。

Lin 等<sup>[31]</sup>将对乙酰氨基脒适配体与 ZnS:Mn 量子点结合, 得到了一种对乙酰氨基脒适配体修饰的 ZnS:Mn 探针(ZnS:Mn-适配体), 该探针可作为对乙酰氨基脒定量和成像的新型开关传感器。在使用过程中, ZnS:Mn-适配体与多壁碳纳米管(MW-CNTs)之间的荧光共振能量转移(FRET), 探针的荧光被关闭; 而引入对乙酰氨基脒后, 由于 ZnS:Mn-适配体与对乙酰氨基脒结合, 荧光被打开, 从而实现了对乙酰氨基脒在实际样品中的定量检测和成像。该方法灵敏度高, 选择性好, 操作简单, 且具有在复杂系统中对农药残留进行现场可视化检测的潜力, 因此可应用于食品中农药残留的检测。

将电化学发光(ECL)技术与纳米酶扩增相结合, 能够为农、兽药抗生素的残留检测提供一种新的思路。Li 等<sup>[32]</sup>首先合成了聚集诱导-电化学发光(AI-ECL)基团的共价有机骨架材料(COF-AI-ECL), 并以其作为信号元件, 以纳米酶 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 作为扩增元件, 以印迹氯霉素(CAP)为模板分子, 在经 COF-AI-ECL 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 修饰的电极表面制备出了一种分子印迹聚合物(MIP)。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化作用有效扩增了 COF-AI-ECL 的 ECL 信号, 而 CAP 的存在则会猝灭该信号。由于 ECL 信号受 MIP 对 CAP 的洗脱和吸附控制, 因此该材料能够建立一种新的 CAP 检测方法。与传统的 ECL 试剂不同, COF-AI-ECL 表现出稳定、强的 ECL 信号, 其线性范围为 5×10<sup>-13</sup>~4×10<sup>-10</sup> mol/L, 检出限为 1.18×10<sup>-13</sup> mol/L, 且在蜂蜜、牛奶和鸡肉样品中 CAP 的检测回收率范围为 85.0%~106.2%。综上所述, 该荧光传感器在食品安全应用中具有检测微量抗生素残留的潜力。

## 1.3 在重金属检测中的应用

在食品生产中, 由于含重金属水质的影响、非法食品添加剂的使用以及不洁包装品中的铅含量

超标等原因,会将常见的铅、汞、镉等重金属引入食品中,并使其通过放大作用在人体内进行沉积,造成酶、蛋白质失活,最终造成人体器官损伤或慢性中毒,甚至会造成死亡的严重后果<sup>[33]</sup>。因此,通过对食品、食品生产中所用的水以及食品生产环境中的重金属含量进行监测,是食品安全检测领域中的又一关键任务。随着AIE材料的不断更新和发展,已有大量的AIE型荧光探针被成功合成,并应用于重金属含量的检测中,对食品安全领域起到了积极的作用。

洁饮用水是食品、饮品生产中的常用成分,因此饮用水中重金属元素的检测是保证食品安全的重要方面。Shabnam等<sup>[34]</sup>制备出了一种高灵敏度和选择性的磁性石墨烯量子点传感器(Fe @ GQDs, 其制备过程如图2所示),并将其应用于As<sup>3+</sup>离子的检测。结果显示,Fe-GQDs在较宽的pH范围内对As<sup>3+</sup>离子表现出良好的选择性,这是由于在加入As<sup>3+</sup>离子后形成了Fe-GQDs聚集体,限制了分子内的振动运动,从而使整个体系表现出良好的AIE特性。制备的Fe-GQDs的检出限为 $5.1 \times 10^{-6}$  g/L,远低于饮用水中砷的允许限量。因此,低LOD值、Fe-GQDs在较宽pH范围内的选择性使其在食品中As<sup>3+</sup>离子检测表现出了较大的潜力。

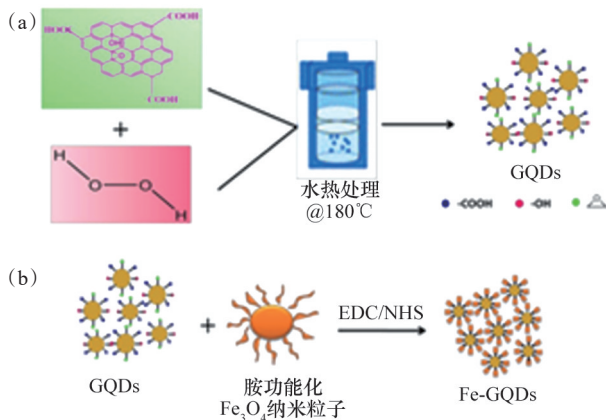


图2 Fe @ GQDs传感器的制备过程

Shyamal等<sup>[35]</sup>通过简单的一锅法合成出了蒽基荧光探针-1-(蒽-2-氰胺甲基)萘-2-醇(AIN),并发现其在高含水量的水-四氢呋喃混合物中表现出

良好的AIE特性。研究结果显示,AIN荧光聚集体表现出非常明显的Hg<sup>2+</sup>选择性“开-关”型荧光特性,其荧光猝灭在Hg<sup>2+</sup>浓度 $0.3 \sim 3.6 \times 10^{-6}$  mol/L范围内呈线性相关,检出限约为 $3 \times 10^{-6}$  g/L。这是由于在Hg<sup>2+</sup>的存在下,AIN与Hg<sup>2+</sup>离子的基态络合和外部重原子引起的Hg<sup>2+</sup>离子对AIN激发态的扰动,彼此之间会形成复杂的相互作用,从而导致AIN聚集体的AIE发射强度急剧下降。该传感器具有良好的选择性、快速响应性和快速灵敏度,在监测真实水样中痕量Hg<sup>2+</sup>离子方面已有应用,且在食品中Hg<sup>2+</sup>离子的检测具有极大的应用潜力。

此外,铝元素在人体内的过量积累也会引起绞痛、佝偻病、阿尔茨海默病、帕金森病等疾病,因此对食品中铝元素的检测也是保障人民群众身体健康的重要环节。Li等<sup>[36]</sup>以3,5-二乙基-(1,2,2-三苯乙基)苯甲酸为原料合成出了3,5-(1,2,2-三苯乙基)异邻二甲酸,在四苯乙烯结构中引入羧基,所得的3,5-(1,2,2-三苯乙基)异邻二甲酸能够作为检测Al(III)的新型荧光化学传感器使用。由于该荧光传感器能与Al(III)结合形成具有AIE特性的螯合聚合物(其螯合过程如图3所示),且当二者的结合化学计量为1:1时,对Al(III)表现出较高的灵敏度和选择性。其检出限为 $1.96 \mu\text{mol/L}$ ,线性范围为 $0.0 \sim 5.0 \times 10^{-5}$  mol/L。此外,将该荧光传感器应用于真实水样中Al(III)的检测时亦可获得较高的回收率和准确性。

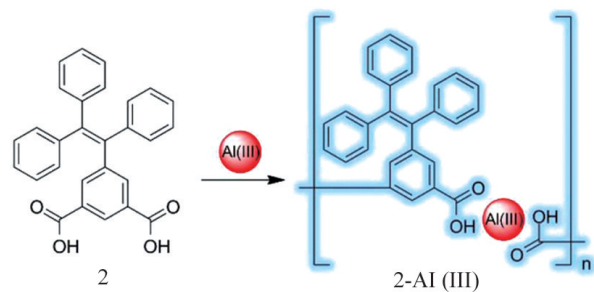


图3 荧光传感器与Al(III)形成具有AIE螯合聚合物的过程

#### 1.4 在食品添加剂检测中的应用

为了达到改良食品的外观、味道,延长食品的

储存期限等目的,往往会在食品中添加少量非营养物质的添加剂。但是部分食品生产商为了某些目的会过量添加食品添加剂造成食品添加剂滥用,对人们身体健康带来风险<sup>[37]</sup>。因此,食品添加剂的种类及用量的检测是食品安全监测中必不可少的重要环节。

Li等<sup>[38]</sup>首先以2,3-二(4-溴苯基)-5,6-二苯基吡嗪和4-乙炔基苯基硼酸为原料,制备出了具有AIE特性的2,3-双(4-乙炔基苯基)-5,6-二苯基吡嗪,之后将产物引入到分子印迹聚合物(MIPs)中,得到了一种新的荧光传感器(AIE-MIPs-1,其制备过程如图4所示),并将其用于木瓜干和饮料等食

品样品中的罗丹明6G(Rh6G)的检测。由于AIE特性,该传感器本身在420 nm处表现出强烈的蓝色荧光,随着Rh6G在AIE-MIPs-1中的不断吸附,在420 nm处的荧光强度逐渐降低,而在562 nm处的新发射量逐渐增加,表现出典型的比率荧光变化。AIE-MIPs-1在吸收Rh6G前后,肉眼清楚地观察到荧光颜色由蓝色变为橙色。AIE-MIPs-1对Rh6G的检测限为 $0.26 \times 10^{-6}$  mol/L,在 $0.0 \sim 10.0 \times 10^{-6}$  mol/L表现出良好的线性关系。此外,AIE-MIPs-1对Rh6G的敏感性优于其他着色剂。该研究对于推广MIP型荧光传感器的种类和应用范围有重要意义,在食品添加剂检测中有较大应用潜力。

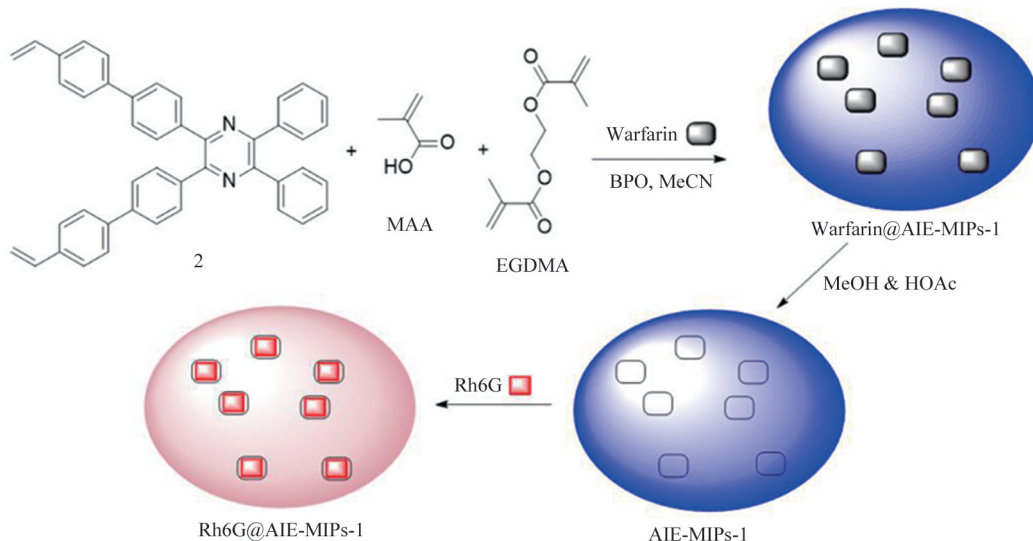


图4 AIE-MIPs-1的制备过程

Wang等<sup>[39]</sup>以3-巯基丙酸10(MPA)为还原剂,通过简单调整MPA和 $\text{Cu}^{2+}$ 混合物的pH值,在室温下用一锅法制备出了具有高强度粉色发射的3-巯基丙酸功能化铜纳米团簇( $\text{Cu}^{2+}$ @MPA-Cu NCs)。所制备的 $\text{Cu}^{2+}$ @MPA-Cu NCs呈聚集簇状,在波长为365 nm的紫外光下具有强烈的粉红色荧光,在610 nm处具有优异的荧光发射性能,且 $\text{Cu}^{2+}$ 加入前后的量子产率从0.56%提高到4.8%。由于 $\text{S}^{2-}$ 会与 $\text{Cu}^{2+}$ 强烈结合,导致聚集的 $\text{Cu}^{2+}$ @MPA-Cu NCs结构被破坏,从而造成荧光猝灭现象,因此,该AIE荧光纳米材料可应用于食品添加剂中 $\text{S}^{2-}$ 的检测。结果

显示,该材料对 $\text{S}^{2-}$ 在 $0 \sim 0.6 \times 10^{-3}$  mol/L具有良好的线性关系,检出限为 $26.3 \times 10^{-9}$  mol/L。该方法具有选择性好、灵敏度高、操作简单、耗时短、仪器投资小等优点,所得荧光探针能够检测味精、食用盐、白糖和冰糖等食品添加剂中的 $\text{S}^{2-}$ ,为食品添加剂中硫化物的检测提供较好的策略。

三聚氰胺的含氮量极高,曾被违法添加进乳制品中,严重影响人体肾脏功能,对人体健康造成极大伤害。Yue等<sup>[40]</sup>分别以6-Aza-2-硫代胸腺嘧啶(ATT)及其4种结构类似物为配体,比较了所制备的金纳米团簇(AuNCs)与三聚氰胺的相互作用,发

现 ATT-AuNCs 对三聚氰胺表现出最优的 AIE 特性。之后,将 ATT-AuNCs 直接固定在横向流动检测(LFA)条带的测试线得到了检测平台,建立了一种检测三聚氰胺的横向流动检测方法。该 LFA 检测平台对三聚氰胺的线性响应范围为  $1\sim 100\times 10^{-6}$  mol/L,检出限为  $217\times 10^{-9}$  mol/L。在检测过程中,3 min 内即可用肉眼清晰分辨出  $1.0\times 10^{-6}$  mol/L 三聚氰胺,且其在牛奶和婴幼儿配方奶粉样品中的回收率为 91.6%~101.5%。该测试方法不但具有 AIE 的识别性和 LFA 技术低背景干扰的优势特点,且不会使用到抗体、适体等生物元素。

### 1.5 在食品品质评估中的应用

食品中水分含量、食品的新鲜度等均会影响到食品的观感和口感,是食品品质评估的重要内容<sup>[41]</sup>。而 AIE 材料对于食品的品质评估而言具有检测方便、过程简单、结果准确快速等优点,在近年来得到快速发展。

食物变质会导致食物的新鲜度和感官指标(如外形、色泽、气味等)发生变化,会产生组胺、色胺、腐胺、尸胺、酪胺、苯乙胺、精胺、亚精胺等多种有毒生物胺,而变质食物的摄入会导致食物中毒、疾病甚至造成死亡,因此对食品新鲜度的检测是食品品质评估中的一项重要环节<sup>[42]</sup>。Zhang 等<sup>[43]</sup>将多个 pH 敏感位点加入琥珀酰亚胺取代的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑衍生物(BTSA)单分子中,使其同时表现出 AIE 特性和激发态分子内质子转移(ESIPT)活性,且具有多级高安全性的防伪能力。在氨气气氛下,BTSA 表现出绿色和蓝色荧光的可逆切换,通过对酸碱 2 种刺激调控,BTSA 标签则可以显示 4 种不同的发光颜色。由于该分子具有对 pH 敏感的多色光致发光特性,使用其制备的检测试纸可以用肉眼实时监测猪肉和虾的食物新鲜度(其检测方式如图 5 所示),对食品工业具有重要的实际应用价值。

水在常见生食品中被用作掺假物,过量水的加入会改变其食品品质,因此,需要对食品中水的含量进行监测。碳点(Cdots)具有优异的光物理和光化学性能,目前已在多方面得到广泛应用。Arshad 等<sup>[44]</sup>以苯醌和 L-半胱氨酸为原料,在微波照射下反应 10 min 后,得到了一种具有红移发射的 AIE 性质

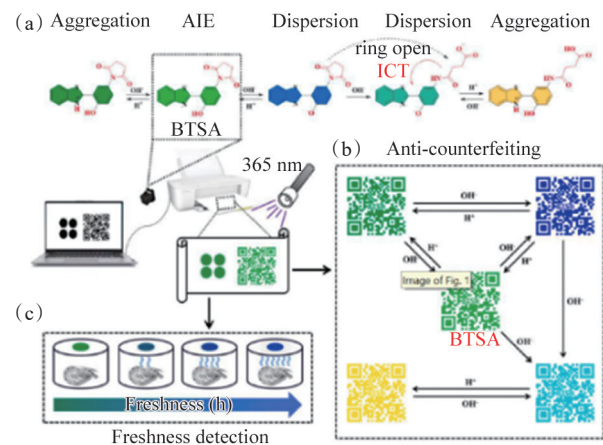


图5 BTSA 分子结构设计与应用

的手性 Cdots。之后,利用 Cdots 的光物理特性对各种溶剂中的微量水进行了传感。结果显示,Cdots 显著的 AIE 效应能够在各种溶剂(如丙酮、乙腈、乙醇、四氢呋喃、DMSO、甲醇、甲酰胺等)中检测水分,且 Cdots 对丙酮溶剂中的水表现出高度敏感,其检测限可低至  $8.47\times 10^{-6}$  g/L。该研究所制备的 Cdots 可成功用于日用商品和药品中水分含量的检测和定量测定,且 Cdot 测量的检出限很低,与卡尔-费舍尔滴定法的检出限相似。该研究所制备的 Cdots 具有成本较低、制备步骤简便等优点,极大扩展了 AIE 型碳点材料在生食品和其他商业产品中水传感的应用。

此外,由于流体饮料变质后黏度也会发生变化,因此黏度是食品变质程度的一个重要指标。Xu 等<sup>[45]</sup>设计了一种基于四硝基蒽(TPAEQ)的近红外荧光化合物,并使用其 AIE 特征测定液体黏度。结果显示,随着黏度的增加,TPAEQ 在水中的 Stokes 位移可高达 195 nm,且在 759 nm 紫外波长处的荧光发射显著增强。该课题组已选用 TPAEQ 作为探针,成功监测了液体饮料在变质过程中的黏度变化。目前,该 TPAEQ 探针已有效地用于测定真正果汁饮料中添加的食品增稠剂的质量浓度。由于所得材料操作方便简单,因此可应用于食品安全检验中的现场直接检测。

### 1.6 在食品包装材料中的应用

随着食品检测方法的不断进步,肉眼观察以及

小型化设备的比色法和荧光法逐渐成熟,越来越多的AIE材料被制备为智能食品包装,消费者通过可见识别的输出信号实时监测食品质量,有效保障食品安全<sup>[46]</sup>。

Zhu等<sup>[47]</sup>以6,7-二甲基-2-丁基-2,3-二甲苯基-1,2-二氢喹啉(H<sup>+</sup>DQ2)作为AIE指示剂,将其标记在由聚乳酸和聚己二酸丁二酯-对苯二甲酸丁二酯膜组成的新型生物降解包装上。其中H<sup>+</sup>DQ2指示剂对低浓度的氨蒸气具有较高的敏感性,可重复使用5次以上。结果表明,该材料用于鱼虾包装时,在4℃下储存5 d后挥发性的碱性氮含量为10.52~31.03 mg/100 g,与其颜色由红到黄的变化具有良好的—致性。所研制的智能包装可提供实时、高灵敏度的海鲜变质检测,且具有良好的生物降解性,能够作为鱼虾的预包装使用。

Gao等<sup>[48]</sup>以具有AIE特性的2-(2-羟基苯基)喹啉-4(3H)-酮(HPQ)为原料,得到一种荧光传感器HPQ-Ac。所得的便携式HPQ-Ac传感器可以很容易地直接沉积在滤纸上,因此它只能通过暴露在各种挥发性有机化合物中的胺蒸气中发光。由于HPQ-Ac传感器具有便携性和对胺类蒸汽的高灵敏度等优点,可作为食品包装材料用于食品腐败检测和荧光隐形油墨的检测。

## 2 结论

具有AIE特性的荧光材料在检测方面具有方法简单、快速和高灵敏度的突出优势,在确保食品质量和食品安全检测方面发挥着重要的作用。通过对AIE化合物分子结构的设计,能够有效调控其聚集状态、溶解度、光物理性质以及发光过程中的条件干扰等,可以实现AIE材料发光光色、强度等的快速改变。这些AIE荧光材料在食源性致病菌、农药与兽药残留、重金属、食品添加剂的检测、食品品质评估以及在食品包装材料中已展现出较大的应用前景。然而,AIE型荧光材料在单独使用时仍存在生物相容性差、检测种类有限、可能受自发荧光的干扰等问题。因此,今后对AIE型荧光材料在

食品安全领域中的探索将集中于其性能的优化和应用范围的拓展,如:对AIE型荧光材料进行化学修饰以提高其生物相容性和荧光量子效率;将AIE型荧光材料与噬菌体、肽、适配体、酶等靶向识别单元结合以进一步提高其检测灵敏度和准确性;这些靶向识别单元能够特异性地识别目标物质,从而增强AIEgens与目标物质之间的相互作用;与其他检测技术进行联用以拓展AIE型荧光材料的应用范围等。

## 参考文献 (References)

- [1] Wang C F, Wang X, Gai P P, et al. Target-responsive AIE-Au nanoconjugate for acetylcholinesterase activity and inhibitor assay with ultralow background noise[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 284: 118-124.
- [2] Yang C P, Li Y Y, Wang J M, et al. Fast and highly selective detection of acetaldehyde in liquor and spirits by forming aggregation-induced emission luminogen[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 285: 617-624.
- [3] Yousefi H, Su H M, Imani S M, et al. Intelligent food packaging: A review of smart sensing technologies for monitoring food quality[J]. *ACS Sensors*, 2019, 4(4): 808-821.
- [4] Gao M, Tang B Z. Fluorescent sensors based on aggregation-induced emission: Recent advances and perspectives [J]. *ACS Sensors*, 2017, 2(10): 1382-1399.
- [5] Esteki M, Simal-Gandara J, Shahsavari Z, et al. A review on the application of chromatographic methods, coupled to chemometrics, for food authentication[J]. *Food Control*, 2018, 93: 165-182.
- [6] Hatzakis E. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy in food science: A comprehensive review[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2019, 18(1): 189-220.
- [7] Mei J, Hong Y N, Lam J W Y, et al. Aggregation-induced emission: The whole is more brilliant than the parts [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(31): 5429-5479.
- [8] Xie H F, Jiang X H, Zeng F, et al. A novel ratiometric fluorescent probe through aggregation-induced emission and analyte-induced excimer dissociation[J]. *Sensors and*

- Actuators B: Chemical, 2014, 203: 504–510.
- [9] Mei J, Leung N L C, Kwok R T K, et al. Aggregation-induced emission: Together we shine, united we soar! [J]. Chemical Reviews, 2015, 115(21): 11718–11940.
- [10] Liu B, Zhang R Y. Aggregation induced emission: Concluding Remarks[J]. Faraday Discussions, 2017, 196: 461–472.
- [11] Dong Y Q, Lam J W, Tang B Z. Mechanochromic luminescence of aggregation-induced emission luminogens [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(17): 3429–3436.
- [12] Niu S, Yan H X, Li S, et al. Bright blue photoluminescence emitted from the novel hyperbranched polysiloxane-containing unconventional chromogens[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2016, 217(10): 1185–1190.
- [13] Gao M, Tang B Z. Fluorescent sensors based on aggregation-induced emission: Recent advances and perspectives[J]. ACS Sensors, 2017, 2(10): 1382–1399.
- [14] Wang C, Li Q L, Wang B L, et al. Fluorescent sensors based on AIEgen-functionalised mesoporous silica nanoparticles for the detection of explosives and antibiotics[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018, 5(9): 2183–2188.
- [15] Wolfe N D, Dunavan C P, Diamond J. Origins of major human infectious diseases[J]. Nature, 2007, 447(7142): 279–283.
- [16] Zhao X H, Lin C W, Wang J, et al. Advances in rapid detection methods for foodborne pathogens[J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2014, 24(3): 297–312.
- [17] Dou L N, Luo L P, Zhang X, et al. Biomimetic cell model for fluorometric and smartphone colorimetric dual-signal readout detection of bacterial toxin[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 312: 127956.
- [18] Wang D, Lee M M S, Xu W H, et al. Theranostics based on AIEgens[J]. Theranostics, 2018, 8(18): 4925–4956.
- [19] Delibato E, Volpe G, Romanazzo D, et al. Development and application of an electrochemical plate coupled with immunomagnetic beads (ELIME) array for *Salmonella enterica* detection in meat samples[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(16): 7200–7204.
- [20] Masoomi L, Sadeghi O, Banitaba M H, et al. A non-enzymatic nanomagnetic electro-immunosensor for determination of Aflatoxin B1 as a model antigen[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 177: 1122–1127.
- [21] Lv X Y, Xu X Y, Miao T, et al. Aggregation-induced electrochemiluminescence immunosensor based on 9, 10-diphenylanthracene cubic nanoparticles for ultrasensitive detection of aflatoxin B(1) [J]. ACS Applied Bio Materials, 2020, 3(12): 8933–8942.
- [22] Bagheri P A, Mousavizadegan M, Hosseini M. Sensitive detection of *S. Aureus* using aptamer- and vancomycin-copper nanoclusters as dual recognition strategy[J]. Food Chemistry, 2021, 361: 130137.
- [23] Gregersen T. Rapid method for distinction of gram-negative from gram-positive bacteria[J]. European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology, 1978, 5(2): 123–127.
- [24] Sayed S M, Xu K F, Jia H R, et al. Naphthalimide-based multifunctional AIEgens: Selective, fast, and wash-free fluorescence tracking and identification of Gram-positive bacteria[J]. Analytica Chimica Acta, 2021, 1146: 41–52.
- [25] Fahimi-Kashani N, Hormozi-Nezhad M R. Gold-nanoparticle-based colorimetric sensor array for discrimination of organophosphate pesticides[J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(16): 8099–8106.
- [26] Zhang S, Ma L, Ma K, et al. Label-free aptamer-based biosensor for specific detection of chloramphenicol using AIE probe and graphene oxide[J]. ACS Omega, 2018, 3(10): 12886–12892.
- [27] Baynes R E, Dedonder K, Kissell L, et al. Health concerns and management of select veterinary drug residues [J]. Food and Chemical Toxicology, 2016, 88: 112–122.
- [28] Fahimi-Kashani N, Hormozi-Nezhad M R. Gold-nanoparticle-based colorimetric sensor array for discrimination of organophosphate pesticides[J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(16): 8099–8106.
- [29] 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.
- [30] Zhang Y, Lv M, Gao P F, et al. The synthesis of high bright silver nanoclusters with aggregation-induced

- emission for detection of tetracycline[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 326: 129009.
- [31] Lin B X, Yu Y, Li R Y, et al. Turn-on sensor for quantification and imaging of acetamiprid residues based on quantum dots functionalized with aptamer[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 229: 100–109.
- [32] Li S H, Ma X H, Pang C H, et al. Novel chloramphenicol sensor based on aggregation-induced electrochemiluminescence and nanozyme amplification[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2021, 176: 112944.
- [33] Ma J, Xiao Y, Zhang C H, et al. Preparation a novel pyrene-based AIE-active ratiometric turn-on fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of  $Hg^{2+}$  [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2020, 259: 114582.
- [34] Pathan S, Jalal M, Prasad S, et al. Aggregation-induced enhanced photoluminescence in magnetic graphene oxide quantum dots as a fluorescence probe for As(iii) sensing[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7 (14): 8510–8520.
- [35] Shyamal M, Maity S, Maity A, et al. Aggregation induced emission based "turn-off" fluorescent chemosensor for selective and swift sensing of mercury (II) ions in water[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 263: 347–359.
- [36] Li Y Y, Xu K, Si Y, et al. An aggregation-induced emission (AIE) fluorescent chemosensor for the detection of Al(III) in aqueous solution[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 171: 107682.
- [37] Thaler S, Haritoglou C, Choragiewicz T J, et al. *In vivo* toxicity study of rhodamine 6G in the rat retina[J]. *Investigative Ophthalmology & Visual Science*, 2008, 49(5): 2120–2126.
- [38] Li Y Y, He W Y, Peng Q C, et al. Aggregation-induced emission luminogen based molecularly imprinted ratiometric fluorescence sensor for the detection of Rhodamine 6G in food samples[J]. *Food Chemistry*, 2019, 287: 55–60.
- [39] Wang D W, Wang Z Q, Wang X B, et al. Functionalized copper nanoclusters-based fluorescent probe with aggregation-induced emission property for selective detection of sulfide ions in food additives[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(40): 11301–11308.
- [40] Yue X, Pan Q L, Zhou J, et al. A simplified fluorescent lateral flow assay for melamine based on aggregation induced emission of gold nanoclusters[J]. *Food Chemistry*, 2022, 385: 132670.
- [41] Fletcher B, Mullane K, Platts P, et al. Advances in meat spoilage detection: A short focus on rapid methods and technologies[J]. *CyTA – Journal of Food*, 2018, 16(1): 1037–1044.
- [42] Odeyemi O A, Alegbeleye O O, Strateva M, et al. Understanding spoilage microbial community and spoilage mechanisms in foods of animal origin[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2020, 19(2): 311–331.
- [43] Zhang Q, Yang L, Han Y, et al. A pH-sensitive ESIPT molecule with aggregation-induced emission and tunable solid-state fluorescence multicolor for anti-counterfeiting and food freshness detection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 130986.
- [44] Arshad F, Sk M P. Aggregation-induced red shift in N, S-doped chiral carbon dot emissions for moisture sensing[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(33): 13240–13248.
- [45] Xu L F, Ni L, Zeng F, et al. Tetranitrile-anthracene as a probe for fluorescence detection of viscosity in fluid drinks via aggregation-induced emission[J]. *The Analyst*, 2020, 145(3): 844–850.
- [46] Duan Y A, Liu Y, Han H L, et al. A dual-channel indicator of fish spoilage based on a D- $\pi$ -a luminogen serving as a smart label for intelligent food packaging[J]. *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 266: 120433.
- [47] Zhu J, Liu Z Q, Chen H, et al. Designing and developing biodegradable intelligent package used for monitoring spoilage seafood using aggregation-induced emission indicator[J]. *LWT—Food Science and Technology*, 2021, 151: 112135.
- [48] Gao M, Li S W, Lin Y H, et al. Fluorescent light-up detection of amine vapors based on aggregation-induced emission[J]. *ACS Sensors*, 2016, 1(2): 179–184.

## Research progress in the application of aggregation-induced emission materials in food safety field

JIA Yuan<sup>1,2</sup>, MENG Fanzhe<sup>1</sup>, YANG Juxiang<sup>1</sup>, LI Beibei<sup>1</sup>

1. School of Chemical Engineering, Xi'an University, Xi'an 710065, China

2. Xi'an Key Laboratory of Food Safety Testing and Risk Assessment, Xi'an University, Xi'an 710065, China

**Abstract** Food safety is directly related to human health and safety, thus the development of food safety testing and related safety materials has become a research hotspot in the field of food safety. Aggregation-induced emission (AIE) material, due to their good optical stability and high sensitivity, plays an important role in the field of food safety. based on the introduction of the properties of AIE material, the relationship between its structure and AIE performance was discussed, the application of AIE in the field of food safety was also reviewed, including its application in the detection of foodborne pathogens, pesticide and veterinary drug residues, heavy metals, food additives, as well as its application in food quality assessment and food packaging materials. It can be predicted that the accurate design of AIE material structure and the effective regulation of luminous properties can further expand the application range of new AIE fluorescent materials in the field of food safety.

**Keywords** aggregation induced emission; food detection; pesticide residues; foodborne pathogens; food safety ●



(责任编辑 王丽娜)