

一种具有聚集诱导发光性质的二氧化硫荧光 探针的构建及应用研究

王 敏^{1*}, 刘 娜¹, 张静怡¹, 张 迪²

(1. 郑州师范学院化学化工学院, 郑州 450044; 2. 河南省农业科学院, 农业质量标准与
检测技术研究所, 郑州 450002)

摘 要: **目的** 构建一种具有聚集诱导发光(aggregation induced emission, AIE)性质的二氧化硫(sulfur dioxide, SO₂)的检测方法。**方法** 基于荧光探针的设计方法, 在常见具有 AIE 性质荧光团四苯乙烯中引入苯甲醛用于特异性识别二氧化硫, 通过有机合成的方法得到该探针(SO2P1), 采用核磁氢谱(¹hydrogen-nuclear magnetic resonance, ¹H NMR)、核磁碳谱(¹³carbon-nuclear magnetic resonance, ¹³C NMR)和高分辨质谱法(high resolution mass spectrometry, HRMS)确证其化学结构, 运用荧光光谱仪考察构建的具有 AIE 性质的荧光探针 SO2P1 对二氧化硫的检测效果。**结果** 探针 SO2P1 是一例具有 AIE 特性的荧光探针, 对二氧化硫具有专一的荧光选择性并能够克服常见分析物的干扰。探针 SO2P1 对二氧化硫的识别具有较强的灵敏性, 能够在 10 min 内完成, 最低检出限为 6 μmol/L。**结论** 探针 SO2P1 对二氧化硫具有高效专一的识别特性, 并成功地将探针应用于白葡萄酒和啤酒中二氧化硫的直接检测和加标回收, 取得了较为满意的结果, 表明该探针对于二氧化硫的识别具有较强的实用价值。

关键词: 荧光探针; 聚集诱导发光; 四苯乙烯; 二氧化硫

Construction and application of a sulfur dioxide fluorescent probe with aggregation induced emission properties

WANG Min^{1*}, LIU Na¹, ZHANG Jing-Yi¹, ZHANG Di²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, China;
2. Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Henan Academy of Agricultural
Sciences, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT: Objective To develop a method for the detection of sulfur dioxide (SO₂) with aggregation induced emission (AIE). **Methods** Based on the design method of the fluorescent probe, benzaldehyde was introduced into tetrastylene, a common fluorescent group with AIE properties, for specific recognition of sulfur dioxide. The probe (SO2P1) was obtained by organic synthesis. Its chemical structure was confirmed by hydrogen-nuclear magnetic resonance (¹H NMR), ¹³carbon-nuclear magnetic resonance (¹³C NMR) and high resolution mass spectrometry (HRMS). The detection effect of sulfur dioxide with AIE fluorescent probe SO2P1 was investigated by fluorescence

基金项目: 郑州师范学院科研启动专项(702446)、河南省科技攻关项目(222102310384)、河南省高等学校重点科研项目(23A150046)

Fund: Supported by the Scientific Research Initiative Project of Zhengzhou Normal University (702446), the Scientific and Technological Project of Henan Province (222102310384), and the Key Scientific Research Project of Colleges and Universities of Henan Province of China (23A150046)

***通信作者:** 王敏, 博士, 讲师, 主要研究方向为荧光探针的构建及应用研究。E-mail: wangmin@zznu.edu.cn

***Corresponding author:** WANG Min, Ph.D, Lecturer, College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, No.6, Yingcai Road, Huiji District, Zhengzhou 450044, China. E-mail: wangmin@zznu.edu.cn

spectrometer. **Results** Probe SO2P1 was a fluorescent probe with AIE characteristics and it had specific fluorescence selectivity for sulfur dioxide and could overcome the interference of common analytes. Probe SO2P1 had strong sensitivity to identify sulfur dioxide and could be completed within 10 minutes with a minimum the limit of detection was 6 $\mu\text{mol/L}$. **Conclusion** The probe SO2P1 has high-efficiency and specific identification characteristics for sulfur dioxide, and has been successfully applied to the direct detection and recovery of sulfur dioxide in white wine and beer, indicating that the probe has strong practical value for the detection of sulfur dioxide.

KEY WORDS: fluorescent probe; aggregation induced emission; tetrastylene; sulfur dioxide

0 引 言

作为一种小分子环境污染物质, 二氧化硫(sulfur dioxide, SO_2)浓度的急剧增加与现代工业化活动和化石燃料的燃烧密切相关, 在水环境中主要以亚硫酸根和亚硫酸氢根(SO_3^{2-} 和 HSO_3^-)的形式存在^[1]。二氧化硫也是一种内源性气体信号物质, 许多研究证据表明, 二氧化硫与许多生理和病理过程有关, 包括调节机体抗氧化活性和心血管功能^[2-3]。生物体内源性二氧化硫主要由硫化氢氧化或含硫氨基酸分解产生, 并伴有天冬氨酸氨基转移酶-2 的催化作用^[4-5]。二氧化硫在调节心血管系统和维持身体氧化还原平衡方面起着关键作用。此外, 异常的二氧化硫暴露会影响生物体内溶酶体酶的数量和活性, 从而导致类风湿性关节炎、神经退化性疾病和癌症等疾病^[6-8]。此外, 由于具有酶抑制剂和抗氧化特性, 二氧化硫及其衍生物($\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$)作为广泛用作食品和饮料的防腐剂, 以防止食物氧化和细菌生长, 抑制酶和非酶褐变在生产 and 储存过程中的发生^[9]。但是过量的二氧化硫及其衍生物($\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$)可能引起不良反应和急性症状, 因此世界卫生组织规定了可接受的每日二氧化硫及其衍生物($\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$)的最大摄入量, 范围为 0~0.7 mg/kg[相当于体重 70 kg 的成人每日二氧化硫及其衍生物($\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$)摄入量为 0 至 49 mg]^[10]。综上所述, 开发高效的二氧化硫及其衍生物($\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$)浓度的检测方法具有重要的意义。

传统的二氧化硫检测方法主要有比色法、滴定法、电化学法, 且均已广泛应用。但它们有许多局限性, 例如仪器昂贵、灵敏度低和预处理复杂^[11-12]。相比于传统的检测方法, 荧光探针法具有操作简单、灵敏度高、选择性好、时空分辨率高、可应用于活体实时生物成像等优点, 从而受到了广泛关注。目前, 由于 $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$ 具有较强的亲核性, 已有一些基于不同反应机制的荧光探针用于识别 $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$, 主要有醛基或不饱和键的迈克尔型加成反应、乙酰丙酮酯保护和脱保护反应等^[13-16]。然而, 大多数已报道的二氧化硫荧光探针都是基于传统的聚集诱导淬灭(aggregation caused quenching, ACQ)效应制备的, 这可能会导致大浓度和聚集状态下荧光发射猝灭, 进而限制了该类探针的实际应用^[17-18]。为了解决上述问题, 具有聚集诱

导发光(aggregation induced emission, AIE)效应的四苯基乙烯衍生物引起了关注。基于 AIE 效应的荧光探针可以实现高浓度或者聚集状态下正常发光, AIE 试剂从根本上避免了有机荧光探针的水溶性问题, 尤其是含水量大的体系中识别目标分子具有巨大潜力^[19-22]。目前有部分基于 AIE 效应的荧光探针用于二氧化硫的识别并取得了较好的研究结果, 主要应用于生物样品中的二氧化硫的检测研究^[23-24]。二氧化硫作为一种食品添加剂被广泛应用于葡萄酒和啤酒等酒类的生产中, 但是具有 AIE 效应的二氧化硫探针应用于酒类样品中二氧化硫的检测较为少见。

本研究通过在具有 AIE 性质荧光团四苯基乙烯中引入苯甲醛用于特异性识别二氧化硫构建了一例荧光探针(SO2P1), 采用荧光光谱仪研究了该探针的 AIE 性能, 对二氧化硫的选择性、抗干扰性、最低检出限、最佳酸碱度(pH)适用范围和反应动力学等识别参数, 并成功地将该探针应用于白葡萄酒和啤酒中检测二氧化硫, 为高效识别二氧化硫提供了一种可行的分析方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

Q-Exactive 型质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司); DTX-400M 核磁共振谱仪(德国布鲁克公司); F-7000 荧光光谱仪(日本日立公司); Delta 320 型 pH 计、AL204-IC 电子天平[精度 0.0001 g, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]。

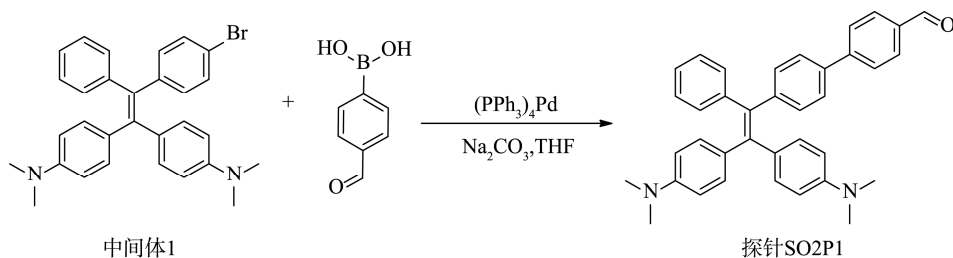
1.2 材料与试剂

白葡萄酒和啤酒购自河南本地超市。

四氯化钛、金属锌、4,4-二(N,N-二甲氨基)二苯甲酮、4-溴苯甲酰苯、4-甲酰基苯硼酸、四(三苯基膦)钼、三羟甲基氨基甲烷盐酸盐、碳酸钠(分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司); 乙酸乙酯、石油醚、四氢呋喃、二甲基亚砜、吡啶(分析纯, 天津富宇化工有限公司); 甲醇(色谱级, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

1.3 探针 SO2P1 的合成路线

探针 SO2P1 的具体合成路线如图 1 所示, 1-(4-溴苯基)-2,2-二(4-甲氨基苯基)-1-苯乙烯(中间体 1)参考已知文



注：中间体 1 为 1-(4-溴苯基)-2,2-二(4-甲胺基苯基)-1-苯乙烯；THF 为四氢呋喃。

图 1 探针 SO2P1 的合成路线

Fig.1 Synthesis route of probe SO2P1

献方法合成^[25-26]。具体合成步骤：50 mL 单口圆底烧瓶中，将中间体 1 (497.5 mg, 1 mmol)、4-甲酰基苯硼酸(203 mg, 1.1 mmol)和四(三苯基膦)钯(3.5 mg, 0.003 mmol)溶解于四氢呋喃(20 mL)中，氮气保护条件下滴加入饱和碳酸钠(7.2 mL)溶液。滴加完成后，加入回流搅拌反应 12 h。反应完全后，加入稀盐酸溶液中和并用乙酸乙酯萃取(15 mL) 3 次，合并有机相，有机相用饱和食盐水洗涤(15 mL) 3 次后用无水硫酸钠干燥，过滤，旋干有机溶剂，粗产品用柱层析(展开剂为乙酸乙酯和石油醚，体积比为 1:10)分离提纯，最终得到 313 mg 的黄色固体即为目标产物探针 SO2P1。

1.4 测试条件

探针 SO2P1 溶液的配制：准确称量一定量的探针溶解于二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)溶液中配制成浓度 1 mmol/L 的母液备用。采用亚硫酸氢钠(NaHSO_3)为二氧化硫的供体，溶解于去离子水中，分别配制成浓度为 1~30 mmol/L 的溶液备用。各种常见分析物(溴化钠、氯化钾、碘化钠、氟化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、磷酸二氢钠、醋酸钠、磷酸一氢钠、磷酸钠、硫酸钠、硝酸镁、亚硝酸钠、氯化铜、氯化铁、氯化镁、硫代硫酸钠、水合肼、谷胱甘肽、半胱氨酸、同型半胱氨酸、氧化型谷胱甘肽等)溶解于去离子水中配制成浓度为 10 mmol/L 的溶液，其他活性小分子(超氧化钾、次氯酸钠、过氧化氢、单线态氧、羟基自由基、一氧化氮、过氧化氢叔丁醇)参考文献标准方法配制成浓度为 10 mmol/L 的溶液^[27]。采用现配现用的三羟甲基氨基甲烷盐酸盐(Tris-HCl)水溶液为缓冲溶液。为保证分析数据的可靠性，以上溶液均现配现用。参阅已知方法筛选出探针 SO2P1 对 NaHSO_3 的最佳识别溶剂体系为 DMSO/Tris-HCl (4:6, V/V, pH 7.40)溶液。荧光光谱仪狭缝宽度设定为 5 nm，激发波长为 400 nm。

1.5 数据处理

本研究所合成的荧光探针 SO2P1 的化学结构采用德国布鲁克 DTX-400M 核磁共振谱仪进行扫描收集氢谱和碳谱数据，数据采用仪器自带软件 Topspin 处理后导出图谱。采用日本日立 F-7000 荧光光谱仪记录相关测试样品在

400~700 nm 间的荧光发射光谱，将得到的数据使用 Origin 8.5 版进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 探针的结构表征

探针的产率采用实际得到的探针质量(313 mg)除去理论质量(522 mg)，产率为 59.9%。运用核磁共振氢谱、碳谱和高分辨质谱对探针的化学结构进行了确证，具体数值表征如下： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 1.32 (s, 12H, CH_3), 6.51 (t, $J=8.4$ Hz, 4H, CH), 6.94~7.00 (m, 4H, CH), 7.14~7.20 (m, 7H, CH), 7.40~7.45 (m, 2H, CH), 7.75 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, CH), 7.93 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, CH), 10.05 (s, 1H, CH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ 40.4, 111.3, 111.4, 125.7, 126.4, 127.2, 127.7, 128.4, 130.2, 131.6, 132.1, 132.3, 132.6, 132.7, 134.9, 136.0, 142.2, 145.1, 146.0, 147.0, 148.9, 149.0, 191.9。理论计算分子量为 $[\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}]^+$: 523.2749(正离子模式)，测试值为 523.2727(正离子模式，溶剂为甲醇)。上述核磁共振数据和高分辨质谱数据确证了探针 SO2P1 的化学结构，为进一步测试探针性质奠定了基础。

2.2 探针的 AIE 性质测试

与传统荧光团相比较，具有 AIE 性质的荧光具有信噪比高、灵敏度好、抗光漂白能力强等优势，被广泛地应用于生态环境和生理条件下检测重金属生物活性小分子。本研究运用荧光光谱仪首先考察了探针 SO2P1 在各种溶液中的荧光发射光谱。如图 2A 所示，400 nm 激发条件下，探针 SO2P1 在纯水体系中的荧光最大发射峰出现在 570 nm 处。然而，在有机溶液中，最大发射峰分别出现在 430 nm 处，导致纯水相和有机相中光学性质差异的主要原因是 SO2P1 在纯水系统中的聚集，说明探针 SO2P1 应该是一种具有 AIE 性质的新型荧光染料。如图 2B 所示，为了证明探针 SO2P1 是一种具有 AIE 性质的荧光材料，研究了 SO2P1 在不同极性环境下的荧光发射光谱。本研究探究了探针 SO2P1 在水/二甲基亚砜(含水量, f_w)混合溶液中的荧光发射光谱。首先制备了 11 种不同水含量的探针 SO2P1 混合溶液(f_w)；探针在纯的 DMSO 溶液中在 570 nm 处几乎没有荧光发射，随着 f_w 值的增加，570 nm 处探针 SO2P1 的

荧光强度逐渐变强(图 2B), 并在水含量为 60%时达到最大值。在高比例水存在的条件下, 由于分子的聚集状态和分散程度等因素发生了变化导致荧光强度达到最大值后出现了逐步下降, 此现象也是一种典型的 AIE 曲线类型^[28-29]。上述结果表明, 探针 SO2P1 是一种具有 AIE 性质的新型荧光探针。

2.3 探针的荧光选择性和抗干扰性测试

为了考察探针 SO2P1 对二氧化硫的识别是否具有专一性, 运用荧光光谱仪研究了探针 SO2P1 对二氧化硫的选择性。容积为 5 mL 的样品瓶中, 配制探针浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 和被测物浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 的总体积为 3 mL 的 DMSO/Tris-HCl (4:6, *V:V*, pH 7.40) 溶液。在 400 nm 激发条件下, 测试结果如图 3A 所示, 单独的探针 SO2P1 在发射波长 570 nm 处具有较强的荧光发射强度, 当加入其他分析物后, 溶液体系的荧光发射光谱基本不变, 只有加入 NaHSO_3 后, 溶液体系荧光发射强度明显降低, 表明探针对于 HSO_3^- 具有专一的荧光选择性。在实际样品中, 二氧化硫一般是与多种分析物共存, 因此考察探针 SO2P1 在复杂体系中能否实现对二氧化硫的专一性识别至关重要。运用荧光光谱仪考察了在其他分析物存在的条件下, 探针 SO2P1 对二氧化硫的识别能力。如图 3B 所示, 在其他常见分析物存在的条件下, 探针对于二氧化硫识别的最大发射波长(570 nm)的强度与探针单独识别二氧化硫的最大荧光发射波长(570 nm)的强度基本一致, 表明探针 SO2P1 对二氧化硫的识别具有较强的抗干扰能力。上述结果表明, 探针 SO2P1 能够应用于复杂体系中专一识别二氧化硫。

2.4 探针的荧光滴定和最低检出限测试

采用荧光滴定法进一步考察探针 SO2P1 识别二氧化硫的光谱性能和最低检出限。容积为 5 mL 的样品瓶中, 配制探针浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的总体积为 3 mL 的 DMSO/Tris-HCl (4:6, *V:V*, pH 7.40) 溶液, 不断增加 NaHSO_3 的浓度 (0~100 $\mu\text{mol/L}$), 400 nm 激发条件下记录荧光发射光谱。如图 4A 所示, 随着 NaHSO_3 浓度的不断增加, 溶液体系荧光发射强度逐渐下降, 表明溶液体系的荧光发射强度与 NaHSO_3 的浓度是正相关的。值得注意的是, 溶液体系的最大发射波长(570 nm)处的强度与 NaHSO_3 的浓度 (20~70 $\mu\text{mol/L}$) 具有较好的线性关系 ($r^2=0.993$), 结合化学计量学相关规则, 经过计算 (3sd/k) 得出探针对于 NaHSO_3 的最低检出限为 6 $\mu\text{mol/L}$, 表明探针对于二氧化硫的识别具有较好的灵敏性^[30]。

2.5 探针的动力学实验测试

为了进一步考察探针的光学稳定性和识别二氧化硫的响应时间, 运用荧光光谱仪进行了动力学实验。分别配制单独探针 SO2P1 (10 $\mu\text{mol/L}$) 和探针 (10 $\mu\text{mol/L}$) 与 NaHSO_3 (100 $\mu\text{mol/L}$) 的溶液, 400 nm 激发条件下记录最大

发射波长(570 nm)处的强度与时间的动态曲线。如图 5 所示, 随着时间的变化, 单独探针的荧光发射强度保持不变, 表明该探针具有较好的光学稳定性。当探针 (10 $\mu\text{mol/L}$) 加入 NaHSO_3 (100 $\mu\text{mol/L}$) 后, 溶液体系荧光发射强度立刻降低, 并在约 600 s (10 min) 后达到响应平台保持不变, 表明该探针对于二氧化硫的识别具有快速的响应能力。

2.6 探针的最佳酸碱度适用范围测试

良好的酸碱度适用范围能够扩大探针的实际应用范围。配制不同 pH (3~10) 的 DMSO/Tris-HCl (4:6, *V:V*) 溶液, 加入单独探针 SO2P1 (10 $\mu\text{mol/L}$) 和探针 (10 $\mu\text{mol/L}$) 与 NaHSO_3 (100 $\mu\text{mol/L}$) 的溶液, 测试溶液体系最大荧光发射波长(570 nm)处的强度与不同 pH 溶液的相关变化。如图 6 所示, 单独探针在 pH 为 3~10 的范围内荧光发射强度基本保持不变, 表明该探针具有较好的酸碱度适用性。当加入 NaHSO_3 (100 $\mu\text{mol/L}$) 后, 溶液体系的荧光发射强度在 pH 为 3~9 的范围内发生明显降低, 表明该探针可以在较为宽泛的 pH 范围内对二氧化硫进行识别, 进一步增强了探针的实际应用价值。

2.7 探针识别二氧化硫的机制

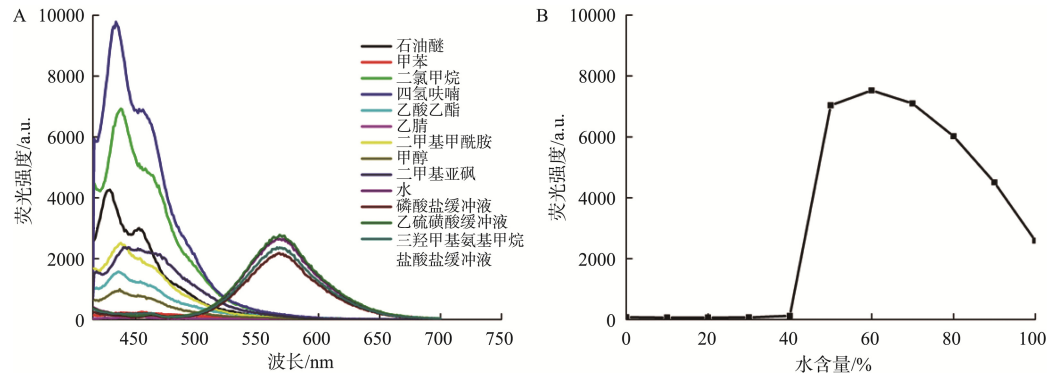
以上荧光光谱实验表明探针 SO2P1 可用于高效识别二氧化硫, 结合相关文献, 推测了 SO2P1 识别二氧化硫可能的识别机制^[31-33]。如图 7 所示, 单独的探针结构中具有醛基作为吸电子基团和甲氨基为供电子基团, 容易发生分子内电荷转移 (intramolecular charge transfer, ICT) 形成大的共轭体系, 当探针受到激发光照射时, 电子由电子供体转移到电子受体 (ICT ON), 释放出强烈的荧光。由于 $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$ 具有较强的亲核性, 可以与探针结构中的醛基发生特异性亲核加成反应导致探针分子本身的共轭结构遭到破坏, 使得分子内无法发生电荷转移 (ICT OFF) 导致荧光淬灭, 从而实现对二氧化硫的专一性识别。通过高分辨质谱法对上述识别机制进行了验证, 测试了探针识别二氧化硫后产物 SO2P1- SO_2 的高分辨质谱, 结果表明探针识别二氧化硫后形成的新产物 SO2P1- SO_2 的分子离子峰为 603.2343 ($[\text{M}-\text{H}]^-$, 负离子模式), 根据化学画图软件 chemdraw 模拟计算新产物 SO2P1- SO_2 的负离子理论值为 603.2323, 以上结果确证了图 7 中显示的识别机制。

2.8 探针的应用

为了考察探针识别二氧化硫的实际应用价值, 本研究将探针应用于实际样品白葡萄酒和啤酒中检测二氧化硫, 并进行了加标回收实验^[34-35]。所有实现平行测试 3 次取平均值, 取得了较为满意的结果。首先将探针 SO2P1 直接应用于白葡萄酒和啤酒中测试二氧化硫的含量, 白葡萄酒中二氧化硫的含量为 (4.64 $\pm$ 0.04) mg/L, 啤酒中为 (3.07 $\pm$ 0.06) mg/L; 第二步分别加入质量浓度为 3.84 mg/L 的 NaHSO_3 后, 测试结果分别为 (8.77 $\pm$ 0.57) mg/L 和 (7.55 $\pm$ 0.15) mg/L, 对应的回收率分

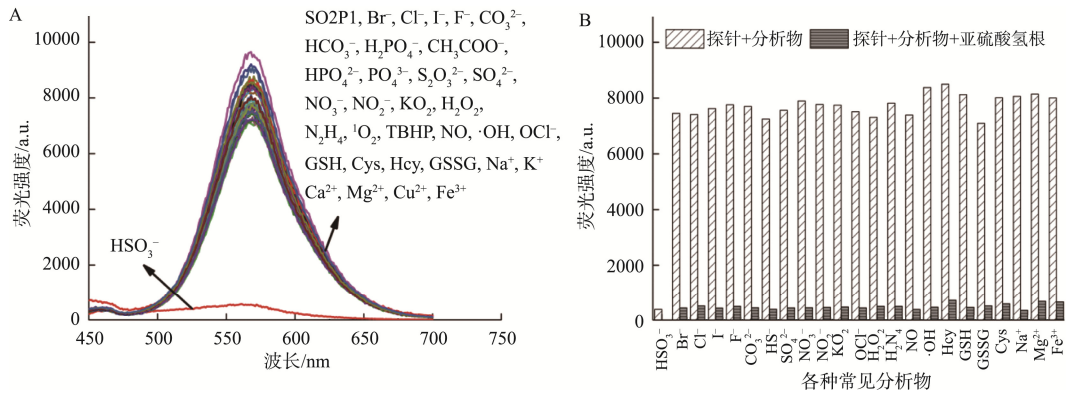
别为 107.55%和 116.67%, 以上加标回收率结果符合《实验室质量控制规范 食品理化检测》的要求。该实验结果表

明探针 SO2P1 可以应用于白葡萄酒和啤酒中识别二氧化硫, 具有较强的实用价值。



注: A: 探针 SO2P1 (10 μmol/L)在不同有机溶剂和水溶液中的荧光发射光谱; B: 探针 SO2P1 (10 μmol/L)在不同比例的水/二甲基亚砜(f_w)混合溶液中的荧光最大荧光发射强度; 荧光最大激发波长 λ_{ex} =400 nm, 最大发射波长 λ_{em} =570 nm。

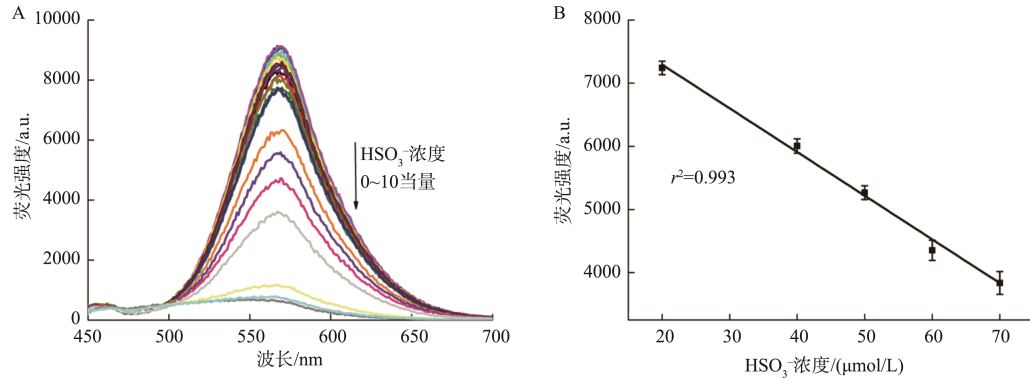
图 2 探针 SO2P1 的 AIE 性能图
Fig.2 AIE performance of probe SO2P1



注: A: 探针 SO2P1 (10 μmol/L)对各种分析物(100 μmol/L)的荧光选择性光谱图; B: 探针 SO2P1 (10 μmol/L)在其他分析物(100 μmol/L)存在的条件下识别 NaHSO₃ (100 μmol/L)的最大发射波长(570 nm)处的荧光强度。荧光最大激发波长 λ_{ex} =400 nm, 最大发射波长 λ_{em} =570 nm。

图 3 探针 SO2P1 识别常见分析物的荧光光谱图和在其他分析物存在的条件下对二氧化硫的识别荧光强度图

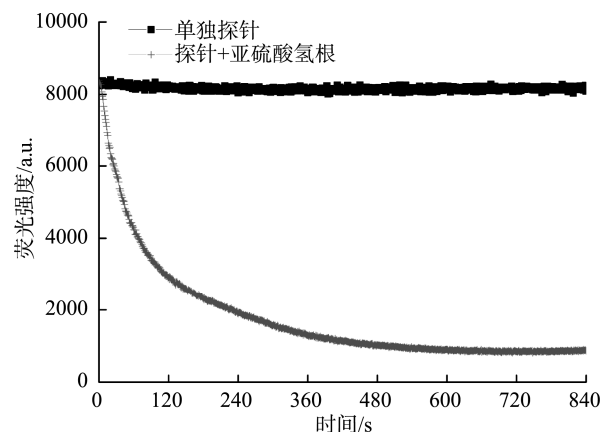
Fig.3 Fluorescence spectrogram of probe SO2P1 recognition of common analytes and recognition fluorescence intensity of SO₂ in the presence of other analytes



注: A: 探针 SO2P1 (10 μmol/L)识别不同浓度的 HSO₃⁻ (0~100 μmol/L)的荧光光谱图; B: 探针 SO2P1 (10 μmol/L)识别 HSO₃⁻ 荧光发射强度与 HSO₃⁻ 浓度的线性关系图。荧光最大激发波长 λ_{ex} =400 nm, 最大发射波长 λ_{em} =570 nm。

图 4 探针 SO2P1 识别不同浓度的二氧化硫的荧光光谱图和线性关系图

Fig.4 Fluorescence spectrogram and linear relationship for probe SO2P1 to identify SO₂ of different concentrations



注: 荧光最大激发波长 $\lambda_{ex}=400$ nm, 最大发射波长 $\lambda_{em}=570$ nm, 图 6 同。

图 5 探针 SO2P1 (10 μ mol/L) 的光学稳定性图和识别 NaHSO₃ (100 μ mol/L) 的动力学实验图

Fig.5 Optical stability diagram of probe SO2P1 (10 μ mol/L) and kinetic experiment diagram of NaHSO₃ (100 μ mol/L)

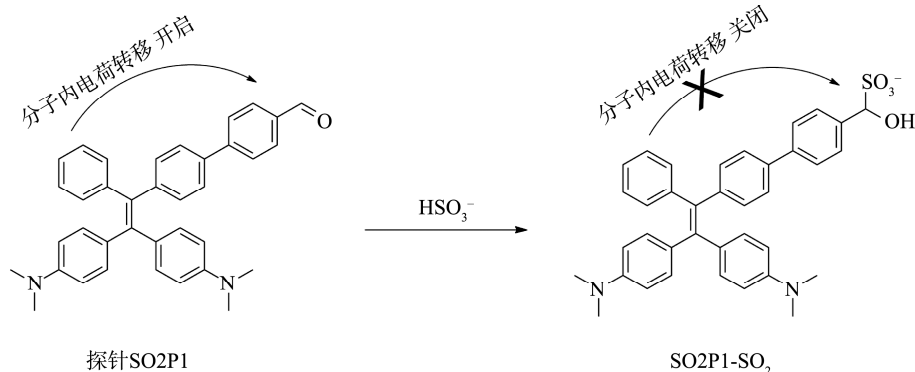


图 7 探针 SO2P1 识别 NaHSO₃ 的推测机制图

Fig.7 Proposed response mechanism of probe SO2P1 toward NaHSO₃

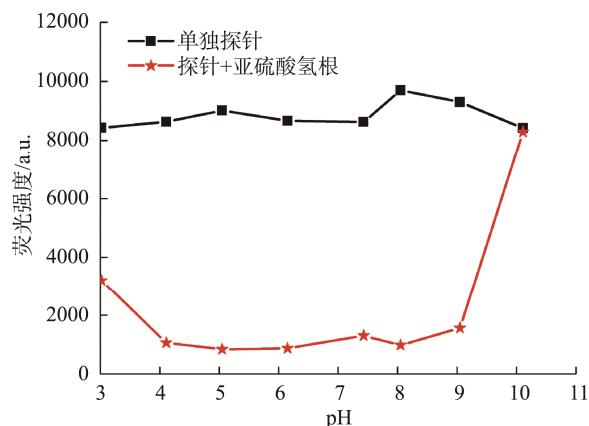


图 6 探针 SO2P1 (10 μ mol/L) 和探针 SO2P1 (10 μ mol/L) 识别 NaHSO₃ (100 μ mol/L) 的酸碱度适用范围图

Fig.6 Fluorescence response of probe SO2P1 (10 μ mol/L) with and without NaHSO₃ (100 μ mol/L) in different pH buffer solutions

3 结 论

本研究依据二氧化硫的亲核性设计并合成了一例具有 AIE 性质的荧光探针 SO2P1 用于二氧化硫的高效识别。探针 SO2P1 结构经过核磁氢谱、碳谱和高分辨质谱的确证, 合成路线较短, 提纯方法简单。该探针具有较强的 AIE 性能, 能够实现对二氧化硫的专一性识别, 并能够克服常见分析物的干扰, 实现对二氧化硫的快速检测, 最低检出限为 6 μ mol/L。探针本身具有较好的光学稳定性, 其对二氧化硫的识别能够应用于较为宽泛的 pH 范围(3~9), 并成功地应用于白葡萄酒和啤酒中二氧化硫的直接检测和加标回收实验, 表明该探针在食品安全领域具有较强的实际应用价值。

参考文献

[1] MAPOMA HWT, TENTHANI C, TSAKAMA M, *et al.* Air quality assessment of carbon monoxide, nitrogen dioxide and sulfur dioxide levels in Blantyre, Malawi: A statistical approach to a stationary environmental

monitoring station [J]. Afr J Environ Sci Technol, 2014, 8: 330–343.

- [2] VALLY H, MISSO NL, MADAN V. Clinical effects of sulphite additives [J]. Clin Exp Allergy, 2009, 39: 1643–1651.
- [3] SANG N, YUN Y, LI H, *et al.* SO₂ inhalation contributes to the development and progression of ischemic stroke in the brain [J]. Toxicol Sci, 2010, 114: 226–236.
- [4] YANG B, XU J, ZHU HL. Recent progress in the small-molecule fluorescent probes for the detection of sulfur dioxide derivatives (HSO₃⁻/SO₃²⁻) [J]. Free Radical Biol Med, 2019, 145: 42–60.
- [5] TAIT SW, GREEN DR. Mitochondria and cell death: Outer membrane permeabilization and beyond [J]. Nat Rev Mol Cell Biol, 2010, 11: 621–632.
- [6] SHEN WL, HU GX, XU HH, *et al.* Construction and evaluation of ratiometric fluorescent probes based on a 7-aminocoumarin scaffold for the detection of SO₂ derivatives [J]. Dyes Pigments, 2022, 198: 109971.
- [7] WEI Q, WU J, ZHANG Y, *et al.* Short-term exposure to sulfur dioxide and the risk of childhood hand, foot, and mouth disease during different seasons in Hefei [J]. China Sci Total Environ, 2019, 658: 116–121.
- [8] YANG L, LI HD, YAO QC, *et al.* Lysozyme-targeted ratiometric

- fluorescent probe for SO₂ in living cells [J]. *Dyes Pigments*, 2020, 180: 108440.
- [9] QIAN B, ZHAO J, HE Y, *et al.* Miniaturized dielectric barrier discharge-molecular emission spectrometer for determination of total sulfur dioxide in food [J]. *Food Chem*, 2020, 317: 126437–126443.
- [10] LIEN KW, HSIEH DPH, HUANG HY, *et al.* Food safety risk assessment for estimating dietary intake of sulfites in the Taiwanese population [J]. *Toxicol Rep*, 2016, 3: 544–551.
- [11] LIU WY, ZHANG D, NI BW, *et al.* Mitochondria-targeted and FRET based ratiometric fluorescent probe for SO₂ and its cell imaging [J]. *Sens Actuators B-Chem*, 2019, 284: 330–336.
- [12] SUN Y, FAN S, ZHANG S, *et al.* A fluorescent turn-on probe based on benzo[e]indolium for bisulfate through 1,4-addition reaction [J]. *Sens Actuators B-Chem*, 2014, 193: 173–177.
- [13] CHEN F, LIU A, JI R, *et al.* A FRET-based probe for detection of the endogenous SO₂ in cells [J]. *Dyes Pigments*, 2019, 165: 212–216.
- [14] CHEN G, ZHOU W, ZHAO C, *et al.* Rationally optimized fluorescent probe for imaging mitochondrial SO₂ in HeLa cells and zebrafish [J]. *Anal Chem*, 2018, 90: 12442–12448.
- [15] LI M, FENG W, ZHANG H, *et al.* An aza-coumarin-hemicyanine based near-infrared fluorescent probe for rapid, colorimetric and ratiometric detection of bisulfite in food and living cells [J]. *Dyes Pigments*, 2017, 243: 51–58.
- [16] LI K, LI LL, ZHOU Q, *et al.* Reaction-based fluorescent probes for SO₂ derivatives and their biological applications [J]. *Coord Chem Rev*, 2019, 388: 310–333.
- [17] FENG G, LIU YC, JI YM, *et al.* Water-soluble AIE-active fluorescent organic nanoparticles for ratiometric detection of SO₂ in the mitochondria of living cells [J]. *Chem Commun*, 2022, 58: 6618–6621.
- [18] LIU Y, NIE J, NIU J, *et al.* An AIE + ESIPT ratiometric fluorescent probe for monitoring sulfur dioxide with distinct ratiometric fluorescence signals in mammalian cells, mouse embryonic fibroblast and zebrafish [J]. *J Mater Chem B*, 2018, 6: 1973–1983.
- [19] HONG Y, LAM JWY, TANG BZ. Aggregation-induced emission [J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 5361–5388.
- [20] WU D, SEDGWICK AC, GUNNLAUGSSON T, *et al.* Fluorescent chemosensors: The past, present and future [J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 7105–7123.
- [21] XU Y, YANG W, YAO D, *et al.* An aggregation-induced emission dye-powered afterglow luminogen for tumor imaging [J]. *Chem Sci*, 2020, 11: 419–428.
- [22] TIAN X, MURFIN LC, WU L, *et al.* Fluorescent small organic probes for biosensing [J]. *Chem Sci*, 2021, 12: 3406–3426.
- [23] YANG XP, TANG J, ZHANG D, *et al.* An AIE probe for imaging mitochondrial SO₂-induced stress and SO₂ levels during heat stroke [J]. *Chem Commun*, 2020, 56: 13217–13220.
- [24] HAN JH, GAO WY, FENG LH, *et al.* An AIE-active probe for selective fluorometric-colorimetric detection of HSO₃⁻ in aqueous solution and real samples [J]. *J Photoch Photobio A*, 2021, 421: 113515.
- [25] MA K, ZHANG F, SAYYADI N, *et al.* “Turn-on” fluorescent aptasensor based on AIEgen labeling for the cocatalysis of IFN- γ in live cells [J]. *ACS Sens*, 2018, 3: 320–326.
- [26] JUNG MJ, KIM SJ, LEE MH. π -Extended tetraphenylethylene containing a dicyanovinyl group as an ideal fluorescence turn-on and naked-eye color change probe for hydrazine detection [J]. *ACS Omega*, 2020, 5: 28369–28374.
- [27] LONG L, ZHANG D, LI X, *et al.* A fluorescence ratiometric sensor for hypochlorite based on a novel dual-fluorophore response approach [J]. *Anal Chim Acta*, 2013, 775: 100–105.
- [28] HOU J, DU J, HOU Y, *et al.* Effect of substituent position on aggregation-induced emission, customized self-assembly, and amine detection of donor-acceptor isomers: Implication for meat spoilage monitoring [J]. *Spectrochim Acta A*, 2018, 205: 1–11.
- [29] WANG MY, HAN XJ, YANG XP, *et al.* A long-wavelength activable AIEgen fluorescent probe for HClO and cell apoptosis imaging [J]. *Analyst*, 2021, 146: 6490–6495.
- [30] LI DP, HAN XJ, YAN ZQ, *et al.* A far-red ratiometric fluorescent probe for SO₂ derivatives based on the ESIPT enhanced FRET platform with improved performance [J]. *Dyes Pigments*, 2018, 151: 95–101.
- [31] ZHANG D, LIU WY, CHEN KK, *et al.* A novel rosamine-based fluorescent probe for bisulfite in aqueous solution [J]. *RSC Adv*, 2016, 6: 103905–103909.
- [32] CAI FY, HOU B, ZHANG SP, *et al.* A chromenoquinoline-based two-photon fluorescent probe for the highly specific and fast visualization of sulfur dioxide derivatives in living cells and zebrafish [J]. *J Mater Chem B*, 2019, 7: 2493–2498.
- [33] YIN CX, LI XQ, YUE YK, *et al.* A new fluorescent material and its application in sulfite and bisulfite bioimaging [J]. *Sens Actuators B-Chem*, 2017, 246: 615–622.
- [34] ZENG RF, LAN JS, WU T, *et al.* A novel mitochondria-targeted near-infrared fluorescent probe for selective and colorimetric detection of sulfite and its application *in vitro* and *in vivo* [J]. *Food Chem*, 2020, 318: 126358.
- [35] LAN JS, ZENG RF, WANG Y, *et al.* All-in-one: Accurate quantification, on-site detection, and bioimaging of sulfite using a colorimetric and ratiometric fluorescent probe *in vitro* and *in vivo* [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127229.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



王 敏, 博士, 讲师, 主要研究方向为
荧光探针的构建及应用研究。
E-mail: wangmin@zznu.edu.cn