

光子晶体材料在食品安全检测中的应用

闫静坤^{1,2}, 耿璐^{1,2}, 张思怡¹, 王海璁^{1,2}, 彭媛², 曹维强³, 高志贤^{2*}, 苗颖^{1*}

[1. 天津农学院食品科学与生物工程学院, 天津 300384; 2. 军事科学院军事医学研究院环境医学与作业医学研究所, 天津市环境与食品安全风险监控技术重点实验室, 天津 300050;
3. 中鼎检测技术(天津)有限公司, 天津 300000]

摘要: 瘦肉精、“毒”奶粉、染色馒头等食品安全事件屡屡发生, 严重危害人体健康与生命安全。同时, 农兽药残留、重金属超标、非法添加物等食品安全问题已成为社会热点话题, 对这些食品有害物的监测和检测必不可少。因此, 建立健全食品安全检测技术体系, 对保障食品质量安全和人们身体健康至关重要。光子晶体由于其自身的光学特性及光子带隙的可调控性, 在食品有毒有害物质的检测研究中引起广泛关注, 可作为可视化、无标记的快速检测材料。本文综述了光子晶体材料的优势及其在食品中有害物检测中的研究进展, 简要介绍了光子晶体材料在富集纯化、防伪标签方面的应用, 并展望了光子晶体传感材料的未来发展方向, 为光子晶体材料在食品安全领域的研究提供参考与启示。

关键词: 光子晶体; 食品安全; 样品前处理; 检测技术; 包装防伪

Application of photonic crystal materials in food safety detection

YAN Jing-Kun^{1,2}, GENG Lu^{1,2}, ZHANG Si-Yi¹, WANG Hai-Cong^{1,2}, PENG Yuan²,
CAO Wei-Qiang³, GAO Zhi-Xian^{2*}, MIAO Ying^{1*}

(1. School of Food Science and Bioengineering, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Environmental and Food Safety Risk Monitoring Technology of Food Science and Nutritional Engineering, Institute of Environmental and Operational Medicine, Academy of Military Medicine, Academy of Military Sciences, Tianjin 300050, China; 3. Consumer Testing Technology Co., Ltd., Tianjin 300000, China)

ABSTRACT: Food safety incidents have been occurred frequently, such as “clenbuterol”, poisonous milk powder, tainted steamed buns, which endangers human health and life safety seriously. Meanwhile, residues of pesticides and veterinary drugs, excessive heavy metals, illegal additives and other food safety issues have become a hot topic in society. It is essential for the monitoring and detection of the harmful substances in food. Therefore, the establishment of a sound food safety detection technology system is essential to ensure food quality and safety and people’s health. Photonic crystals have attracted wide attention in the research of detection of toxic and harmful substances in food due to their own optical properties and adjustable photonic band gap, which can be used as visualized and label-free rapid detection materials. This paper reviewed the advantages of photonic crystal materials and the research progress for the detection of harmful substances in food, introduced the applications of photonic crystal materials in enrichment purification and

基金项目: 天津市农业动物繁育与健康养殖重点实验室项目(2020zdkf04)

Fund: Supported by the Tianjin Key Laboratory of Agricultural Animal Breeding and Healthy Farming Project (2020zdkf04)

*通信作者: 高志贤, 研究员, 主要研究方向为食品安全快速检测。E-mail: gaozhx@163.com

苗颖, 副教授, 主要研究方向为食品质量安全与控制。E-mail: miaoying007@163.com

***Corresponding author:** GAO Zhi-Xian, Professor, Tianjin Key Laboratory of Environmental and Food Safety Risk Monitoring Technology of Food Science and Nutritional Engineering, Institute of Environmental and Operational Medicine, Academy of Military Medicine, Academy of Military Sciences, No.1 Dali Road, Heping District, Tianjin 300050, China. E-mail: gaozhx@163.com

MIAO Ying, Associate Professor, Tianjin Agricultural University, No.22, Jinjing Road, Xiqing District, Tianjin 300384, China. E-mail: miaoying007@163.com

anti-counterfeit labeling, and foreseen the future development direction of photonic crystal sensing materials, so as to provide reference and inspiration for the research of photonic crystal materials in the field of food safety.

KEY WORDS: photonic crystal; food safety; sample pretreatment; detection technology; packaging anti-fake

0 引言

近年来, 食品安全事件频发成为重要的全球性问题。据世界卫生组织统计, 每年约有6亿人因食用受污染的食品而患有食源性疾病, 其中约42万人因此死亡^[1]。食品安全事件层出不穷, 时刻威胁着消费者的身体健康, 所以需要建立快速检测方法, 对食品中的危害物进行监测和检测。光子晶体(photonic crystal, PC)是由不同介电常数材料周期有序排列所形成的。由于材料自身的结构特性, 光子晶体可选择性通过某些波长的光或阻隔光, 实现对光的操纵和控制。在实际应用中, 可通过自组装等方法制备出光子晶体的基础材料, 优化控制材料的孔径大小实现目标物的富集; 利用材料的周期结构增强检测信号; 与目标物结合时, 衍射峰发生改变, 同时材料表面出现可视的颜色变化。光子晶体材料因无需标记、结果直观、响应快速等优势, 在食品安全检测领域具有广阔的应用前景。

目前已有科研人员针对光子晶体的制备及应用进行了综述, 有综述侧重于介绍光子晶体材料的制备方法, 也有侧重介绍光子晶体用于检测不同种类的目标物及其响应机制。本文主要关注光子晶体材料在食品安全检测领域的应用进展, 基于光子晶体的原理和特性, 概述了光子晶体作为前处理材料时, 对有毒有害物质可进行富集纯化; 作为增强基底材料、编码材料及传感材料, 实现食品中有害物的检测等; 光子晶体薄膜与食品外包装结合形成光学防伪标签^[2-5], 为包装防伪提供新方案, 以期为光子晶体材料在食品安全领域的进一步发展提供参考。

1 光子晶体概述

光子晶体这一概念在1987年由JOHN^[6]与YABLONOVITCH^[7]两位学者提出, 并引入到物理光学和材料科学中。这种材料的发现可以延伸到深海的动物和天空中飞翔的蝴蝶等。这些颜色和光泽不是色素产生的, 而是反射或折射太阳光而产生的, 被称为结构色。基于这些天然光子晶体的启示, 人们开始关注光子晶体的人工制备, 用以实现各项需求^[8-9]。

光子晶体是由不同介电常数材料周期性排列而成的有序结构, 而空间上的周期结构会引发共振布拉格(Bragg)衍射, 在一定频率范围内产生形成“光子带隙(photonic band gap, PBG)”。光子带隙能够阻止特定频率的光波传播, 从而产生明显的光学现象。根据布拉格衍射定律, 衍射波长(λ)、晶格间距(d)、折射系数(n)、布拉格衍射级数(m)及衍射角(θ)中的任一参数的变化都会引起布拉格衍射波长的变化^[10-11], 如当受到外界环境(湿度、温度、力、电磁场和光照射等)刺

激的时候, 光子晶体材料的衍射峰就会发生变化, 从而导致结构色的改变, 实现肉眼可辨的变化。此外, 光子晶体材料由于周期性的光子禁带作用, 可产生信号增强效果, 有利于建立高灵敏度的检测方法^[12]; 检测时可自表达响应信号, 无需额外添加试剂或进行标记, 成为一种理想的传感材料, 在快速定性和定量检测方面具有良好的应用潜力, 如表1所示, 总结了不同光子晶体材料在食品安全检测中的应用。

2 光子晶体在食品安全检测中的应用

2.1 光子晶体前处理材料

在待测样品复杂或待检测样品中目标物含量极低时, 直接检测的难度很大。样品前处理是检测过程中的重要步骤, 可以保护仪器, 满足不同分析方法的要求, 对于检测结果的可靠性和准确性具有重要影响。光子晶体由于具有高度有序、孔径可调等特点, 在食品样品前处理应用中具有一定的优势。

LIU等^[13]制备了孔径可控的磁性三维光子晶体微球(three-dimension photonic crystal microspheres, 3D PCMs), 建立了谷物样品中AFB₁、OTA和ZEN的富集纯化方法。这种材料由于磁性有序多孔的结构可容纳更多分子, 能够实现目标物的快速特异性富集, 简化实验过程提高效率。ZHUO等^[14]则通过优化四氧化三铁(Fe₃O₄)、二氧化硅(SiO₂)和聚苯乙烯(polystyrene, PS)颗粒的含量和粒径调节微球结构, 通过对去除PS颗粒产生高度有序的大孔结构, 改变PS颗粒的粒径可以调节孔径的尺寸。此方法可制备磁性强、粒径分布窄、孔径均匀的大孔磁性3D PCMs, 在富集分离应用中具有良好的前景。

较固相萃取、免疫亲和柱等富集纯化真菌毒素的前处理技术而言, 磁性光子晶体微球更加环保、简单快速, 同时可调控的孔隙、可改性的表面显示出良好优势。然而, 生产制备稳定性更强、使用寿命更长的磁性微球仍需进一步探索。

2.2 光子晶体传感材料

2.2.1 增强基底材料

由于光子晶体的周期结构对光的传播具有调控机制, 这种调控作用可用来增强发光材料的光学信号^[25]。此外, 光子晶体材料还可作为增强基底材料, 应用于表面增强拉曼光谱技术(surface-enhanced Raman scattering, SERS)。SERS目前已成为广泛使用的较灵敏检测技术^[26-27]。基于光子晶体材料的SERS基底表现出SERS“热点”可控、可预测的优势。此外, 由于光子晶体自身具有的光子禁带特性、光子局域特性、偏振特性, 提高了材料与光学信号的相互作用, 有助于在生物分析、疾病检测、医学诊断、食品安全等领域实现高灵敏、精准快速的检测分析。

表 1 光子晶体材料在食品检测中的应用
Table 1 Photonic crystal materials applied in food test

应用领域	检测目标物	分析方法	分析性能	参考文献
前处理材料	OTA、AFB ₁ 、ZEN	高效液相色谱法	回收率: 70.01%~100.12%	[13]
	DON	液相色谱法	回收率: 60.63%~69.20%	[14]
	OTA、FB ₁ 、DON	SERS 免疫分析法	OTA: 2.46 pg/mL、0.001~10 ng/mL FB ₁ : 0.20 pg/mL、0.001~10 ng/mL DON: 68.98 pg/mL、0.1~1000 ng/mL	[15]
增强基底材料	AFB ₁ 、OTA、ZEN	SERS 免疫分析法	AFB ₁ : 0.82 pg/mL、0.001~0.1 ng/mL OTA: 1.43 pg/mL、0.01~10 ng/mL ZEN: 1.00 pg/mL、0.001~0.1 ng/mL	[16]
	AFB ₁ 、OTA	SERS 免疫分析法	AFB ₁ : 0.36 pg/mL、0.01~100 ng/mL OTA: 0.034 pg/mL、0.001~10 ng/mL	[17]
	Hg ²⁺ 、Ag ⁺	荧光检测法	Hg ²⁺ 回收率: 93.0%~110% Ag ⁺ 回收率: 97.0%~105%	[18]
编码材料	AFB ₁ 、FB ₁ 、OTA	荧光检测法	检出限: 0.70 pg/mL 回收率: 80.4%~120.1%	[19]
	SEB	反射光谱法	0.103×10 ⁻⁶ ng/mL 1×10 ⁻⁶ ~1 ng/mL	[20]
	SEB	反射光谱法	2.820 fg/mL 10 ⁻² ~10 ³ pg/mL	[21]
无标记 检测材料	KANA	反射光谱法	1.10 pg/mL 5 pg/mL~5 μg/mL	[22]
	Hg ²⁺	衍射光谱法	5×10 ⁻¹⁶ g/L	[23]
	α-鹅膏蕈碱	衍射光谱法	5.0×10 ⁻¹⁰ mg/L 10 ⁻⁹ ~10 ⁻³ mg/L	[24]

注: 黄曲霉毒素(aflatoxins B₁, AFB₁); 赭曲霉毒素(ochratoxin A, OTA); 玉米赤霉烯酮毒素(zearalenone, ZEN); 脱氧雪腐镰刀菌烯醇毒素(deoxynivalenol, DON); 伏马毒素(fumonisin B₁, FB₁); 葡萄球菌肠毒素(staphylococcal enterotoxin B, SEB)。

JIAO 等^[15]利用光子晶体微球(silica photonic crystal microsphere, SPCM)的周期性结构, 增强了 SERS 活性底物的拉曼信号, 进而构建了基于竞争免疫的高通量、可重复的多重真菌毒素检测平台。体系中的真菌毒素和反蛋白石光子晶体微球竞争结合抗体功能化的 SERS 纳米标签, 收集微球上结合的 SERS 标签信号, 基于特征拉曼峰的强度, 可实现样品中真菌毒素的定量分析。此方法在分析目标毒素时表现出高灵敏、高稳定的性能。通过改变相应的抗原和抗体可扩展检测其他目标分子, 建立针对不同霉菌毒素的 SERS 检测技术。SUN 等^[16]同样在人工抗原修饰的二氧化硅光子晶体微球上建立多重真菌毒素 SERS 免疫分析法。SPCM 独特的光学结构有助于容纳大量探针分子, 提高拉曼信号强度。同时由于 SPCM 均匀有序的周期性介电结构, 提高了 SERS 底物的重复利用性, 克服了背景信号的干扰。SONG 等^[17]则将适配体连接在金纳米颗粒(Au nanoparticles, AuNPs)修饰的 3D SPCM 阵列的 SERS 底物上, 以特异性结合靶标霉菌毒素。其采用的适体探针在成

本、稳定性和可重复性方面优于抗体探针, 表现出高精度和高灵敏度的巨大优势, 在快速筛查食物中的真菌毒素方面具有很大的应用价值。

光子晶体在增强基底材料方面备受关注, 不仅因为其对光学信号的调控可增强响应强度, 而且较大的比表面积为识别元件的搭载提供了更多的活性位点, 从而提高了检测灵敏度。但材料制备过程复杂耗时, 需优化实验的材料、条件, 进一步开发高效快捷简便的制备方法。如结合二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)栅栏^[28]建立快速的自组装方法, 可大大缩短材料堆垒时间。

2.2.2 编码材料

光子晶体编码阵列技术是一种光学编码技术^[29]。编码材料可实现多种有毒有害物质的同时检测。与化学、物理编码材料相比, 光学编码材料具有编码灵活简便、编码容量大等突出优势。目前常见的光学编码材料有量子点、荧光染料、上转换纳米颗粒、光子晶体等。而与前三者相比, 光子晶体具有稳定的化学性质, 不易

淬灭等优势, 而且荧光背景低不易产生干扰, 可作为理想的编码材料^[30]。

YAN 等^[18]提出了一种新型的悬浮阵列用于同时检测多种有毒有害金属离子。将光子晶体水凝胶微球作为编码载体, 以单链 DNA (single stranded DNA, ssDNA) 探针修饰的水凝胶作为感测单元。检测分析多重金属离子时, ssDNA 修饰的水凝胶可以选择性识别目标金属离子并结合, 二氧化硅胶体晶体珠(silica colloidal crystal bead, SCCB) 提供稳定的衍射峰作为编码信息, 而目标金属离子的量可通过光子晶体水凝胶微球的荧光强度进行定量分析。此悬浮阵列可以同时检测溶液中的 Hg^{2+} 和 Ag^+ 。由于水凝胶的可渗透三维网状结构以及所含有的功能分子, 可特异性识别目标离子^[31], 编码微球载体可为多重检测提供有利平台。LIU 等^[32]以 PC 和 SERS 作为两种不同模式的编码元件, 用于双重编码的多重检测。将捕获抗体固定在 PC 珠上作为载体, SERS 纳米标签与抗体结合用于标记, 开发出夹心式双重检测方法, 对多种分析物进行定量分析, 实现高稳定、低背景和高灵敏度的检测。ZHANG 等^[19]提出了一种新型分子信标(molecular beacons, MB)集成的光子晶体条形码定量检测方法。MB 由真菌毒素适配体与 G-四链体(G-quadruplex)组成, 用于识别目标物、结合光信号分子。当将荧光染料 ThT 加入 MB 修饰的 PC 颗粒上时, 如果存在靶标毒素, 则会产生强烈的荧光信号。除此之外, 多重定量检测可通过调整 PC 条形码的结构颜色来实现。此方法为食品安全中真菌毒素的多重检测提供了一种新途径。LUAN^[33]构建了反蛋白石的光子晶体编码微球, 这种材料的微观结构和孔径收缩性能可大大提高荧光免疫的分析效率, 应用于悬浮阵列检测技术时具有更高的性能、更好的重复性和更高的灵敏度。

光子晶体编码材料表现出的多种待测物同时检测的突出优势, 不仅节省了人力成本, 而且大大地提高检测效率。随着科技的发展和进步, 编码材料可与智能设备结合, 实现简便智能、高通量即时快速检测。此外, 由于可调的结构颜色、角度依赖性等特点, 光子晶体编码材料结合信息加密策略, 可以研制加密防伪标签, 进一步拓展了光子晶体的应用领域。

2.2.3 无标记检测材料

基于无标记检测材料构建的生物传感器受到的关注度越来越高。此类传感器在检测时不需要额外添加标签分子, 省去了标记步骤。在检测实际样品时表现出操作简便、响应快速等突出优势^[34-38]。光子晶体具有响应信号自表达的特性, 成为无标记检测的新材料。

QIN 等^[20]制备了蛋白石光子晶体传感材料。该材料引入 AuNPs 作为搭载识别元件的媒介以增强光学信号, 以葡萄球菌肠毒素 B 适配体(staphylococcal enterotoxin B aptamer, SEB Apt)作为传感检测系统的识别元件。当加入

SEB 检测时, Apt 与 SEB 结合导致 PC 的反射峰峰值降低。与传统方法相比, 该方法制备简单易于操作, 而且具有良好的特异性与准确性, 更低的检出限和更宽的检测范围。与 QIN 等^[20]研究不同的是, SHEN 等^[21]基于 HATTON 等^[39]的共组装法制备了反蛋白石(inverse opal photonic crystal, IOPC)薄膜。反蛋白石呈现高度有序、周期排列的孔隙结构, 其孔径可达到微米级。反蛋白石的多孔结构有着更大的比表面积, 更高的可控性, 更丰富的光子带隙的调控机制^[40]。该方法获得的检出限较低, 可达到 2.820 fg/mL; 制备过程简单环保, 不需要过多有机溶剂。LI 等^[22]成功制备了一种新型适配体(SiO₂-Au-ssDNA)二维光子晶体(2D PC)传感材料, 可实现对牛奶中卡那霉素(kanamycin, KANA)的无标记特异性检测。2D PC 的制备更快速简单, 不需要额外的试剂进行显色。该传感器在 KANA 定量分析中具有优异的性能, 检测范围为 5 μg/mL 至 5 pg/mL, 检出限为 1.10 pg/mL。

无标记检测材料在实际应用中, 无需标记、无需加入显色试剂, 操作简单, 并且避免了标记可能造成的假阴性结果。但目前仍存在一些问题。如, 需要仪器来测量衍射光谱的位移或强度变化, 对仪器灵敏度要求较高, 限制了其在实际检测中的进一步应用。

2.2.4 可视化检测材料

光子晶体材料的周期结构可过滤特定波长的光, 形成 PBG。通过调节 PBG, 可实现具有颜色变化的视觉检测^[41]。

Hg^{2+} 作为毒性最大的重金属污染物之一, 广泛存在于工业废水、燃烧的化工燃料中, 并可以通过食物链积累对人体造成伤害, 导致身体组织和器官的多种毒性危害^[42-46]。LI 等^[23]基于脲酶催化和 pH 敏感的反蛋白石聚合物光子晶体(inverse opal polymeric photonic crystals, IOPPCs)材料, 开发了一种超灵敏、可视化测定痕量 Hg^{2+} 的方法。根据光子晶体布拉格衍射波长的变化, IOPPCs 的颜色也会发生显著变化, 通过肉眼观测即可实现对汞离子的半定量检测。

意外摄入有毒蘑菇会引起食物中毒和死亡, α -鹅膏蕈碱作为蘑菇中毒性最大的鹅膏蕈, 对人体的致死剂量约为 0.1 mg/kg^[47-48]。QIU 等^[24]将分子印迹与光子晶体材料相结合, 制备分子印迹光子晶体(molecularly imprinted photonic crystal, MIPC)传感材料, 建立了检测 α -鹅膏蕈碱的方法。此研究中, 反射峰波长的位移随 α -鹅膏蕈碱浓度动态变化, 并伴随着 MIPC 薄膜的颜色变化, 有望用于食物中毒的快速鉴定和临床分析。

随着即时检验(point-of-care testing, POCT)需求的不断增长, 光子晶体可视化检测材料逐渐受到关注, 有望成为最具潜力的 POCT 传感材料。此外, 光子晶体材料为可穿戴式检测技术提供了新思路。光子晶体的响应信号可以通过肉眼直观获得, 无需仪器, 响应迅速, 有望成为可穿戴式检测新材料。

2.3 其他

光子晶体的结构色源于周期性的有序排列而不是染料或颜料，具有优异的稳定性，不会发生光漂白^[49]。因此在光学防伪^[50-51]、防伪标签^[52-53]等方面也有初步应用。

LI 等^[54]制造了一种新型光致变色的光子晶体薄膜，由于光响应薄膜的高度灵活性，可设计具有多角度变色效果的不同图案，可用于防伪标记等领域。卢裕能等^[55]根据 NaYF₄ 是声子能量最低、荧光效率最高的上转换发光材料，用其设计制备了核壳上转换纳米颗粒(core-shell upconversion nanoparticles, CSNPs)，并在颗粒上包裹一层修饰了硅烷偶联剂(methacryloxy propyl trimethoxyl silane, MPS)的 SiO₂ 材料(CSNPs@SiO₂-MPS)。并将 CSNPs@SiO₂-MPS 与苯乙烯单体通过乳液聚合得到复合微球，通过垂直沉降自组装，获得上转换发光光子晶体薄膜(up-conversion photonic crystal, UCPC)。该薄膜在不同明暗场、不同角度下，会观察到不同颜色的荧光，可作为光学标签表达不同信息，为食品防伪包装提供新思路。

食品真伪是当今人们密切关注的话题，将光子晶体防伪薄膜应用到食品包装中，研制防伪标签，可一定程度提升食品质量安全。此外，还可以开发组合防伪技术，进一步提高食品包装的防伪能力，提升食品包装的难仿制性和易识别性。这些方面有进一步探索和发展的潜力。

3 结束语

食品安全问题一直是全人类关注的焦点。为保障食品安全，需要把关食品的每一关每一卡，从种植、养殖到加工、生产再到包装、销售；需要开发更灵敏更精准的传感检测技术，建立从样品前处理到检测的整体体系。而“光子晶体”基于自身特性，可实现有毒有害物质的富集纯化、高灵敏、多重以及可视化的检测和监测。本文从 3 个方面重点介绍了光子晶体材料在食品安全领域的研究进展。光子晶体具有的多孔结构，可以容纳更多目标分子，作为前处理材料能够实现目标物的快速富集；光子晶体响应信号自表达的特性和独特的结构色，使其可以用作无标记、可视化检测的传感材料及编码材料，具有操作简单、高通量的优势；而且其具有的光子禁带还可以增强荧光、拉曼等光学响应信号，提高检测灵敏度。但是，想要实现大批量的检测应用仍具有一些挑战：(1)需进一步提高光子晶体材料的可重复利用性和鲁棒性；(2)需研究便携、可穿戴的光子晶体传感材料，进一步拓展其应用领域。在克服这些挑战同时，尝试开发更多新型材料，为食品质量、食品安全奠定检测与监测基础，从而保障消费者的身心健康与合法权益。

参考文献

- [1] PETERSEN M, YU Z, LU X. Application of Raman spectroscopic methods in food safety: A review [J]. Biosensors, 2021, 11(6): 187.
- [2] KIM T, LEE J W, PARK C, et al. Self-powered finger motion-sensing structural color display enabled by block copolymer photonic crystal [J]. Nano Energy, 2022, 92: 106688.
- [3] LI H, ZHAO G, ZHU M, et al. Robust large-sized photochromic photonic crystal film for smart decoration and anti-counterfeiting [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(12): 14618–14629.
- [4] PALLARES RM, SU X, LIM SH, et al. Fine-tuning of gold nanorod dimensions and plasmonic properties using the Hofmeister effects [J]. J Mater Chem C, 2016, 4(1): 53–61.
- [5] PAN G, YAN J, TANG Z, et al. A hybrid hydrogel system composed of CdTe quantum dots and photonic crystals for optical anti-counterfeiting and information encoding-decoding [J]. J Mater Chem C, 2022, 10(10): 3959–3970.
- [6] JOHN S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices [J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(23): 2486–2489.
- [7] YABLONOVITCH E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics [J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(20): 2059–2062.
- [8] ZHOKHOV AA, MASALOV VM, SUKHININA NS, et al. Photonic crystal microspheres [J]. Opt Mater, 2015, 49: 208–212.
- [9] LIAO J, YE C, GUO J, et al. 3D-printable colloidal photonic crystals [J]. Mater Today, 2022, 56: 29–41.
- [10] NAIR RV, VIJAYA R. Photonic crystal sensors: An overview [J]. Prog Quant Electron, 2010, 34: 89–134.
- [11] WU S, XIA H, XU J, et al. Manipulating luminescence of light emitters by photonic crystals [J]. Adv Mater, 2018, 30(47): 1803362.
- [12] KONG X, YU Q, LI E, et al. Diatomite photonic crystals for facile on-chip chromatography and sensing of harmful ingredients from food [J]. Materials, 2018, 11(4): 539.
- [13] LIU Y, LI W, DING Z, et al. Three-dimensional ordered macroporous magnetic photonic crystal microspheres for enrichment and detection of mycotoxins (II): The application in liquid chromatography with fluorescence detector for mycotoxins [J]. J Chromatogr A, 2019, 1604: 460475.
- [14] ZHUO S, LIU Y, LI W, et al. Three-dimensional ordered macroporous magnetic photonic crystal microspheres for enrichment and detection of mycotoxins (I): Droplet-based microfluidic self-assembly synthesis [J]. J Chromatogr A, 2020, 1626: 461379.
- [15] JIAO S, LIU J, SUN J, et al. A highly sensitive and reproducible multiplex mycotoxin SERS array based on AuNPs-loaded inverse opal silica photonic crystal microsphere [J]. Sens Actuators B-Chem, 2022, 355: 131245.
- [16] SUN J, LI W, ZHU X, et al. A novel multiplex mycotoxin surface-enhanced Raman spectroscopy immunoassay using functional

- gold nanotags on a silica photonic crystal microsphere biochip [J]. *J Agric Food Chem*, 2021, 69(38): 11494–11501.
- [17] SONG L, LI J, LI H, et al. Highly sensitive SERS detection for aflatoxin B₁ and ochratoxin A based on aptamer-functionalized photonic crystal microsphere array [J]. *Sens Actuators B-Chem*, 2022, 364: 131778.
- [18] YAN Z, TIAN C, QU X, et al. DNA-functionalized photonic crystal microspheres for multiplex detection of toxic metal ions [J]. *Colloid Surface B*, 2017, 154: 142–149.
- [19] ZHANG D, CAI L, BIAN F, et al. Label-Free quantifications of multiplexed mycotoxins by G-quadruplex based on photonic barcodes [J]. *Anal Chem*, 2020, 92(4): 2891–2895.
- [20] QIN T, HONG Y, HAN D, et al. Aptamer-based photonic crystals enable ultra-trace detection of staphylococcal enterotoxin B without labels [J]. *Food Chem*, 2022, 391: 133271.
- [21] SHEN H, BAI J, ZHAO X, et al. Highly ordered, plasmonic enhanced inverse opal photonic crystal for ultrasensitive detection of staphylococcal enterotoxin B [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(3): 4637–4646.
- [22] LI X, JIA M, YU L, et al. An ultrasensitive label-free biosensor based on aptamer functionalized two-dimensional photonic crystal for kanamycin detection in milk [J]. *Food Chem*, 2023, 402: 134239.
- [23] LI L, DONG X, LIU Z, et al. Visual and ultrasensitive detection of mercury ions based on urease catalysis and responsive photonic crystals [J]. *Dyes Pigments*, 2021, 195: 109676.
- [24] QIU X, CHEN W, LUO Y, et al. Highly sensitive α-amanitin sensor based on molecularly imprinted photonic crystals [J]. *Anal Chim Acta*, 2020, 1093: 142–149.
- [25] DAS A, BAE K, PARK W. Enhancement of upconversion luminescence using photonic nanostructures [J]. *Nanophotonics*, 2020, 9(6): 1359–1371.
- [26] TAHIR MA, DINA NE, CHENG H, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy for bioanalysis and diagnosis [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(27): 11593–11634.
- [27] CHEN Z, FENG K, CHEN Z, et al. The impact of LSP–SPP coupling on the electric field enhancement of a composite SERS substrate consisting of an Au 2D sinusoidal grating and Ag colloidal nanoparticles [J]. *Opt Commun*, 2022, 508: 127797.
- [28] LIU H, WANG Y, SHI Z, et al. Fast self-assembly of photonic crystal hydrogel for wearable strain and temperature sensor [J]. *Small Methods*, 2022, 6: 2200461.
- [29] XU K, SUN Y, LI W, et al. Multiplex chemiluminescent immunoassay for screening of mycotoxins using photonic crystal microsphere suspension array [J]. *Analyst*, 2014, 139: 771–777.
- [30] 杨曼晔. 光学编码材料制备及其真菌毒素检测应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.
- YANG MY. Preparation of optical coding materials and application research in mycotoxins [D]. Tianjin: Tianjin University, 2019.
- [31] SHEN P, ZHANG Y, CAI Z, et al. Three-dimensional/two-dimensional photonic crystal hydrogels for biosensing [J]. *J Mater Chem*, 2021, 9(18): 5840–5857.
- [32] LIU B, ZHAO X, JIANG W, et al. Multiplex bioassays encoded by photonic crystal beads and SERS nanotags [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(40): 17465–17471.
- [33] LUAN C. Responsive photonic encoded breathing microbeads based microfluidic chip for multiplex fluorescent immunoassay [J]. *Sens Actuators B-Chem*, 2016, 242: 1259–1264.
- [34] RHOUATI A, CATANANTE G, NUNES G, et al. Label-free aptasensors for the detection of mycotoxins [J]. *Sensors*, 2016, 16(12): 2178.
- [35] LAI M, SLAUGHTER G. Label-free microRNA optical biosensors [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(11): 1573.
- [36] BARRIAS S, FERNANDES JR, EIRAS-DIAS JE, et al. Label free DNA-based optical biosensor as a potential system for wine authenticity [J]. *Food Chem*, 2019, 270: 299–304.
- [37] WANG J, PINKSE PWH, SEGERINK LI, et al. Bottom-up assembled photonic crystals for structure-enabled label-free sensing [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(6): 9299–9327.
- [38] NAVA G, ZANCHETTA G, GIAVAZZI F, et al. Label-free optical biosensors in the pandemic era [J]. *Nanophotonics*, 2022, 11(18): 4159–4181.
- [39] HATTON B, MISHCHENKO L, DAVIS S, et al. Assembly of large-area, highly ordered, crack-free inverse opal films [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107(23): 10354–10359.
- [40] FATHI F, RASHIDI MR, PAKCHIN PS, et al. Photonic crystal based biosensors: Emerging inverse opals for biomarker detection [J]. *Talanta*, 2021, 221: 121615.
- [41] THOMAS MM, CHANDRAN PR, VIPIN VV, et al. Core-shell based responsive colloidal photonic crystals for facile, rapid, visual detection of acetone [J]. *React Funct Polym*, 2021, 158: 104779.
- [42] RASMUSSEN RS, NETTLETON J, MORRISSEY MT. A review of mercury in seafood: Special focus on Tuna [J]. *J Aquat Food Prod Technol*, 2005, 14(4): 71–100.
- [43] KHAN EA, ABBAS Z. A scoping review of sources of mercury and its health effects among Pakistan's most vulnerable population [J]. *Rev Environ Health*, 2021, 36(1): 39–45.
- [44] KAZANTZIS G. Food contaminants [J]. *Postgrad Med J*, 1974, 50(588): 625–628.
- [45] XING Y, ZHU H, CHANG G, et al. Recent progresses on detection of mercury ions for protecting vegetable products safety [J]. *IOP Conf Series: Earth Environ Sci*, 2020, 440(4): 042037.
- [46] BALALI-MOOD M, NASERI K, TAHERGORABI Z, et al. Toxic mechanisms of five heavy metals: Mercury, lead, chromium, cadmium, and arsenic [J]. *Front Pharmacol*, 2021, 12: 643972.
- [47] LIN LY, TONG YL, LU YQ. The characteristics of liver injury induced by *Amanita* and clinical value of α-amanitin detection [J]. *Hepatob Pancreat*

- Dis, 2022, 21(3): 257–266.
- [48] LIANG Y, ZHOU A, BEVER CS, et al. Smartphone-based paper microfluidic competitive immunoassay for the detection of α -amanitin from mushrooms [J]. Microchim Acta, 2022, 189(9): 322.
- [49] ZHANG J, MENG ZJ, LIU J, et al. Spherical colloidal photonic crystals with selected lattice plane exposure and enhanced color saturation for dynamic optical displays [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(45): 42629–42634.
- [50] WANG Z, SHEN C, HUANG R, et al. Freestanding helical nanostructured chiro-photonic crystal film and anticounterfeiting label enabled by a cholesterol-grafted light-driven molecular motor [J]. Small Methods, 2022, 6(5): 7.
- [51] HE J, SHEN X, LI H, et al. Scalable and sensitive humidity-responsive polymer photonic crystal films for anticounterfeiting application [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(23): 27251–27261.
- [52] MENG Z, WU Y, REN J, et al. Upconversion nanoparticle-integrated bilayer inverse opal photonic crystal film for the triple anticounterfeiting [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(10): 12562–12570.
- [53] WU S, NAN J, WU Y, et al. Low-angle-dependent anticounterfeiting label decoded by alcohol tissue wiping based on a multilayer photonic crystal structure [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(23): 27048–27055.
- [54] LI A, YANG D, CAO C, et al. Mechano-chromic photonic crystals with substrate-independent brilliant colors for visual sensing and anti-counterfeiting applications [J]. Adv Mater Interfaces, 2022, 9(14): 8.
- [55] 卢裕能, 黎哲祺, 谭海湖, 等. 上转换荧光光子晶体薄膜的制备及包装防伪应用[J]. 包装学报, 2021, 13(2): 54–61.
- LU YN, LI ZQ, TAN HH, et al. Preparation of up-conversion fluorescent photonic crystal film and its application in anti-counterfeiting packaging [J]. Packag J, 2021, 13(2): 54–61.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



闫静坤, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工与安全。

E-mail: yyk_0201@163.com



高志贤, 研究员, 主要研究方向为食品安全快速检测。

E-mail: gaozhx@163.com



苗颖, 副教授, 主要研究方向为食品安全与控制。

E-mail: miaoying007@163.com