

表面增强拉曼光谱法快速测定凉茶中的甲硝唑

林长虹, 黄惠, 李小苑, 彭贵, 邓琳娜, 申红桃,
江宛桐, 古丽君, 伍聪, 江培淳*

(深圳市计量质量检测研究院, 食品快检与核查事业部, 深圳 518131)

摘要: **目的** 建立一种表面增强拉曼光谱法(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)快速检测凉茶中甲硝唑的方法。**方法** 以乙腈为提取剂, 以十八烷基键合硅胶固定相和 N-丙基乙二胺为净化剂对凉茶样品进行提取净化, 获得凉茶样品待测液。利用光还原原理, 在太阳光照下通过甲醇还原四氯金酸合成了金纳米颗粒。将合成的金纳米颗粒作为基底材料, 对凉茶样品待测液进行表面增强拉曼光谱分析。**结果** 在 0.05~3.00 g/L 范围内, 甲硝唑的特征峰强度和浓度具有良好的线性关系, 相关系数为 0.9991, 方法检出限为 0.05 g/L, 方法成功应用于凉茶样品中甲硝唑的检测, 回收率为 92.1%~102.0%, 相对标准偏差为 3.8%~8.5%。**结论** 本方法准确度高、操作简单快速, 满足凉茶中甲硝唑的快速检测要求, 在凉茶中非法添加物现场快速检测方面具有良好的应用潜力。

关键词: 表面增强拉曼光谱法; 甲硝唑; 凉茶

Rapid detection of metronidazole in herbal tea by surface-enhanced Raman spectroscopy

LIN Chang-Hong, HUANG Hui, LI Xiao-Yuan, PENG Gui, DENG Lin-Na, SHEN Hong-Tao,
JIANG Wan-Tong, GU Li-Jun, WU Cong, JIANG Pei-Chun*

(Shenzhen Academy of Metrology & Quality Inspection, Rapid Food Testing and Examination Division, Shenzhen 518131, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for rapid detection of metronidazole in herbal tea by surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). **Methods** Using acetonitrile as the extraction agent, octadecyl bonded silica gel fixed phase and primary secondary amines as the purification agents, the herbal tea sample was extracted and purified to obtain the test solution. Additionally, gold nanoparticles were synthesized based on photoreduction synthesis strategy, achieved by reducing tetrachloroauric acid with methanol under sunlight. These synthesized gold nanoparticles served as the base material for SERS analysis in herbal tea samples. **Results** In the range of 0.05–3.00 g/L, the characteristic peak intensity and concentration of metronidazole had a good linear relationship, the correlation coefficient was 0.9991, and the limit of detection was 0.05 g/L. The method had been successfully applied to the determination of metronidazole in herbal tea samples, with the recoveries of 92.1%–102.0% and the relative standard deviations of 3.8%–8.5%. **Conclusion** This method has high accuracy,

基金项目: 广东省市场监督管理局科技项目(2022CZ12)

Fund: Supported by the Science Foundation of Guangdong Provincial Market Supervision Administration (2022CZ12)

*通信作者: 江培淳, 硕士, 工程师, 主要研究方向为拉曼光谱的研究与应用。E-mail: chemjpc@foxmail.com

*Corresponding author: JIANG Pei-Chun, Master, Engineer, Shenzhen Academy of Metrology & Quality Inspection, No.114, Minkang Road, Longhua District, Shenzhen 518131, China. E-mail: chemjpc@foxmail.com

simple and rapid operation, meets the requirements of rapid detection of metronidazole in herbal tea, and has good application potential in the field rapid detection of illegal additives in herbal tea.

KEY WORDS: surface-enhanced Raman spectroscopy; metronidazole; herbal tea

0 引言

凉茶是一种含中草药成分的饮料,在中国广受欢迎。近年来,有不法分子为提高凉茶功效,吸引回头客,增加营业利润,非法向凉茶中添加甲硝唑、对乙酰氨基酚等药物^[1-2]。由于非法添加药物的种类、质量和用量难以预测,一旦使用药物剂量过大或时间过长,将对服用者的器官造成严重危害。甲硝唑为硝基咪唑类抗生素,对多种厌氧菌药物均具有抑制作用^[3]。临床治疗多应用于口腔炎症,牙周炎^[4-5]等。不法商贩多非法添加在“牙痛茶”中,与其宣称的止痛效果相匹配。国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)将甲硝唑分类为 2B 类。过量食用甲硝唑,可能会出现恶心呕吐、头晕、腹泻等危害^[3]。凉茶是日常养生保健饮品,属于食品类。《食品安全法》第三十八条规定,生产经营的食品中不得添加药品。生产经营添加药品的食品属于违法行为。因此,开发凉茶中甲硝唑的检测方法,对确保食品安全至关重要。

目前,对凉茶中甲硝唑的检测主要依赖于实验室仪器分析方法,如超高效液相色谱-高分辨质谱法^[6-7]、超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱法^[8]等。实验室仪器分析方法是目前凉茶非法添加药物检测的主流手段。但存在仪器购买和维护成本高、操作技术要求高、分析时间长等缺点。表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)结合了拉曼光谱和纳米材料的优势,可以实现对微量分子的高灵敏度、高选择性的快速检测。在食品安全领域,SERS 技术已经被广泛应用于农兽药残留^[9-12]、生物毒素^[13-15]、食品添加剂^[16-18]等快速检测中。应用拉曼光谱技术对于甲硝唑的检测也有报道,但检测对象多为饮用水^[19]、湖水^[20]、养殖水^[21]和化妆品类^[22]等基体简单的样品,暂未见凉茶中甲硝唑的 SERS 检测方法。凉茶样品成分复杂,对 SERS 定性定量分析的准确性影响较大。通过适当的样品前处理方法与 SERS 分析相结合,可以克服凉茶样品基体复杂所带来的影响,提高 SERS 分析的准确性和可靠性。

金纳米颗粒(gold nanoparticles, AuNPs)是被广泛应用于 SERS 技术的纳米材料。相邻 AuNPs 耦合产生了等离子体热点,有效增加 SERS 热点数目实现了拉曼信号的大幅增强^[23]。传统的 AuNPs 合成方法存在合成时间长、设备复杂、需要高温加热等缺点^[24]。为了提高 SERS 分析的灵敏度,还需要去除残留的表面活性剂或未反应的还原剂,步骤复杂^[25]。因此,本研究采用新的方法合成 AuNPs,并

以 AuNPs 为 SERS 增强材料,结合液液萃取、固相萃取等前处理方法,建立一种适用于凉茶中甲硝唑快速检测的 SERS 方法,以期凉茶食品安全监管提供方法支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

凉茶冲剂(深圳市某药店)。

甲硝唑标准品(纯度 99.3%,坛墨质检标准物质中心);四氯金酸三水合物(纯度 $\geq 99.9\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);99.5%氯化钠(分析纯,广州化学试剂厂);N-丙基乙二胺(primary secondary amines, PSA) (50 μm ,天津博纳艾杰尔科技有限公司);十八烷基键合硅胶固定相(octadecyl bonded silica gel fixed phase, C₁₈)(上海博势生物科技有限公司);乙腈、丙酮、甲醇、乙酸乙酯、三氯甲烷、二氯甲烷(色谱纯,德国默克公司);实验用水均为超纯水。

1.2 仪器与设备

RamTracer-200-cm 激光拉曼光谱仪(苏州欧普图斯光学纳米科技有限公司);Sartorius CPA225D 电子分析天平(精度 0.01 mg,德国赛多利斯公司);VORTEX3 漩涡混合器(德国 IKA 公司);H1850 离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);PS-40A 超声波清洗器(东莞市洁康超声波设备有限公司);Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 金纳米颗粒的制备和表征

在锥形瓶中,将 10 mL 0.04%四氯金酸溶液与 10 mL 50%甲醇溶液混合。随后在自然光照情况下照射 30 min。得到的 AuNPs 溶液储存于 4°C 冰箱。

1.3.2 标准溶液的配制

精密称取 70 mg 甲硝唑标准品,用甲醇溶解并转移至 10 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,制成质量浓度为 7 mg/mL 的甲硝唑标准储备液。置于 4°C 冰箱中避光保存,有效期 1 个月。

1.3.3 密度泛函理论计算

使用 Gaussview 5.0 软件绘制甲硝唑分子结构式,生成 Gaussian Input Files,按以下步骤进行理论光谱计算:(1)使用 Optimization 功能优化甲硝唑分子结构式,获得最佳分子空间结构;(2)以优化后的分子结构式作为 Gaussian Input Files,利用 Frequency 功能中的 B3LYP/6-311+G(d, p) FREQ=RAMAN geom=connectivity 基组对甲硝唑进行计算,

校正因子为 0.9640。计算结束后生成 Gaussian Output Files, 获得优化后的甲硝唑分子结构图与理论计算拉曼光谱数据。将理论计算拉曼光谱与标准溶液 SERS 光谱进行比较, 并结合参考文献对分子特征峰进行指认。

1.3.4 样品检测方法

量取 4 mL 凉茶样品, 加入 4 mL 乙腈和 1.5 g 氯化钠后超声提取 5 min, 涡旋 30 s 混合均匀, 4000 r/min 离心 5 min。吸取 4 mL 上清液至 15 mL 离心管中, 加入 100 mg C_{18} 和 200 mg PSA, 涡旋 30 s, 4000 r/min 离心 2 min。上清液为待测液。

1.3.5 拉曼光谱的测定

拉曼光谱仪参数为: 激光光源波长为 785 nm, 激光功率为 300 mW, 扫描时间为 10 s。

测定步骤: 在仪器样品池中依次加入 400 μ L AuNPs 溶液, 200 μ L 待测液, 快速摇匀并上机检测。

1.4 数据处理

采用 Origin 2022 软件对数据进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 特征峰归属

甲硝唑化学名为 2-甲基-5-硝基咪唑-1-乙醇, 在 Gaussian 计算中的结构优化图如图 1a 所示。由图 1b 可看出校正后标准溶液拉曼光谱图与理论计算拉曼光谱图基本一致, 波数差在可接受范围内。甲硝唑在 731、826、1179、1260、1350 cm^{-1} 处的拉曼响应明显。731 cm^{-1} 、826 cm^{-1} 处的拉曼特征峰归属于 C-C 变形振动和 C-N 伸缩振动, 1179 cm^{-1} 处的拉曼特征峰可归属于 C=N 伸缩振动, 1260 cm^{-1} 处的拉曼特征峰可归属于 C-C 伸缩振动, 1350 cm^{-1} 处的拉曼特征峰可归属于 C-N 伸缩振动和亚甲基变形振动。在标准溶液拉曼光谱图与理论计算拉曼光谱图中, 1179 cm^{-1} 处的特征峰峰型较窄, 附近无杂峰, 拉曼相应较好, 可作为甲硝唑的定量特征峰。

2.2 金纳米颗粒合成条件优化及其表征

本研究参考 KWOLEK 等^[26]在紫外光照下以甲醇为还原剂合成 AuNPs 的方法, 在太阳光照下使用甲醇还原四氯金酸合成了 AuNPs。图 2a 透射电镜下大部分产物呈现球形。图 2b 紫外吸收光谱显示, 在 552 nm 左右出现了 AuNPs 的局域表面等离子体共振峰。紫外吸收光谱和透射电镜图均证实了 AuNPs 的成功合成。还原剂甲醇的浓度是影响 AuNPs 合成的关键。由图 2b 可知, 随着甲醇浓度的增加, AuNPs 溶液的颜色从土红色变到紫红色。在甲醇浓度为 50% 时, AuNPs 的局域表面等离子体共振峰强度达到最高, 且峰形较窄, 表明此条件下合成的 AuNPs 粒径较为均一。由图 3 可知, 采用 50% 甲醇水溶液合成的 AuNPs 在检测甲硝唑时, SERS 谱图在 1179 cm^{-1} 处的特征峰强度最高, 且在 50 d 内特征峰强度波动不超过 10%, 表明此条件下合成的 AuNPs 可在 50 d 内保持稳定。因此, 选择 50% 甲醇水溶液来合成本研究所需的 AuNPs。

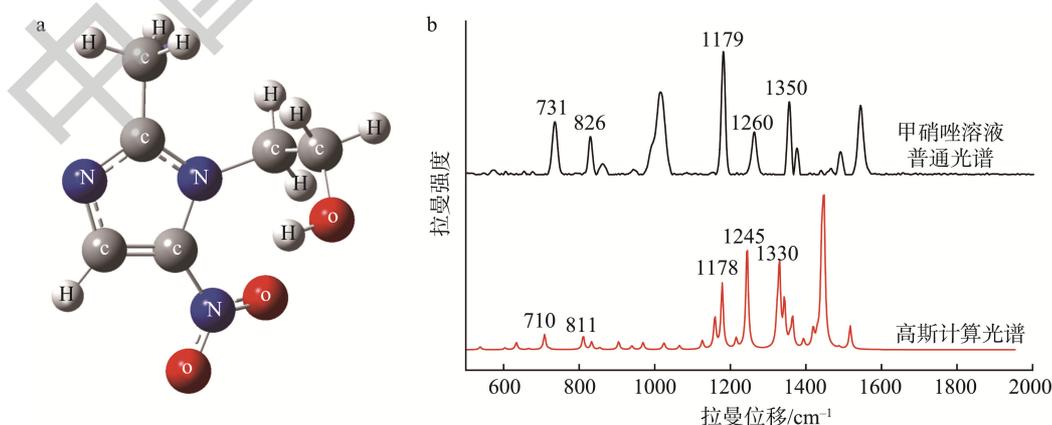
2.3 前处理条件优化

2.3.1 提取剂优化

三氯甲烷、乙酸乙酯、乙腈等有机试剂常被用作甲硝唑的提取剂^[27-28]。本研究考察了二氯甲烷、三氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯、乙腈 5 种提取剂对凉茶中甲硝唑的提取效果。由图 4 可知, 乙腈作为提取剂时拉曼响应最高, 干扰峰较少。与其他溶剂相比, 乙腈作为提取溶剂还具有毒性低的优点, 适合应用于现场快速检测方法。因此, 选择乙腈作为凉茶中甲硝唑的提取剂。

2.3.2 萃取材料的优化

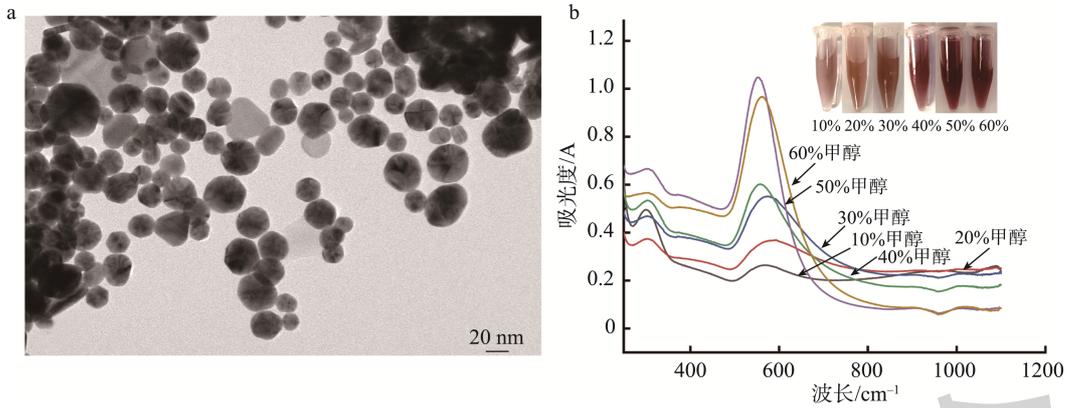
凉茶一般为多种中草药的水溶液提取物, 成分复杂, 可能含有酚类、糖类、鞣质、有机酸等化学成分^[29]。凉茶中目标物的提取与分离存在一定难度。PSA 和 C_{18} 是常见的固相萃取材料。PSA 主要用于去除样品中的极性有机



注: a: 优化后甲硝唑分子结构式; b: 理论计算拉曼光谱与溶液拉曼光谱比较。

图 1 甲硝唑理论计算结果

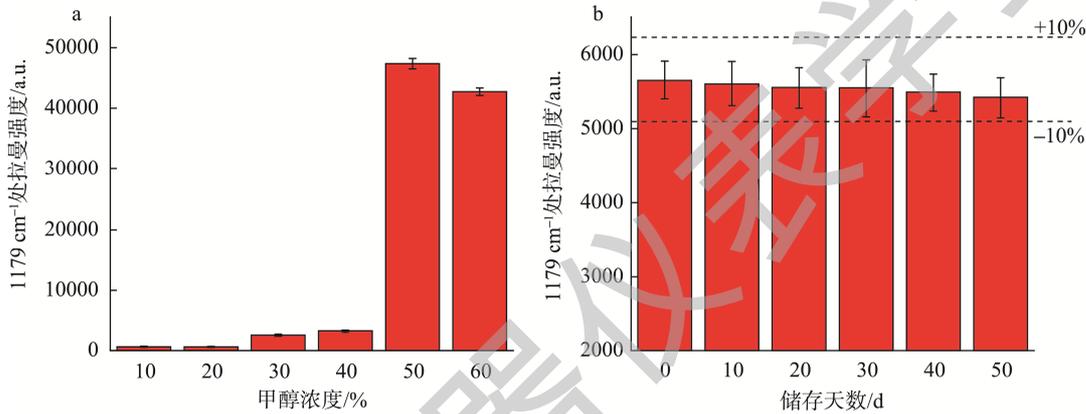
Fig.1 Theoretical calculation results of metronidazole



注: a: AuNPs 的透射电镜图; b: 不同甲醇浓度合成的 AuNPs 紫外光谱图及颜色变化(小图)。

图 2 金纳米颗粒合成条件优化结果

Fig.2 Results of optimization of synthesis conditions for AuNPs



注: a: 不同甲醇浓度合成的 AuNPs 获得的拉曼信号; b: 50%甲醇合成的 AuNPs 在 50 d 内的拉曼信号变化。

图 3 不同 AuNPs 对 SERS 测定甲硝唑的影响及稳定性试验

Fig.3 Effects of different AuNPs on SERS determination of metronidazole and stability test

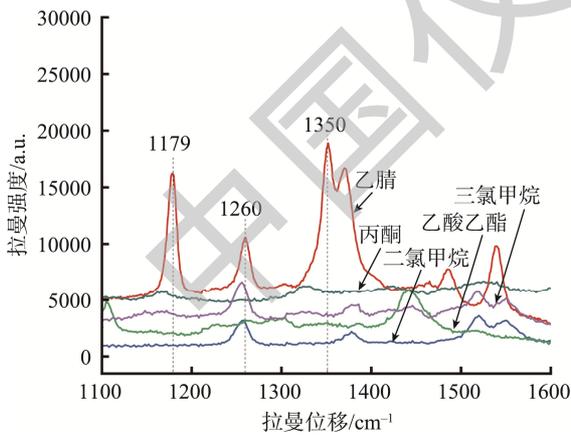


图 4 不同提取剂检测 SERS 图

Fig.4 SERS diagrams of different extraction solutions

酸、色素、糖、脂肪酸等物质, 以及形成氢键的基质共提取物^[30-31]。在选择净化材料时, PSA 通常与其他材料联合使用, 以提高净化效果和选择性^[32]。C₁₈ 主要用于吸附非极性化合物, 如脂肪等含长碳链的物质, 在含有脂肪基质的样品中, C₁₈ 表现出较好的净化效果^[33]。由于凉茶成分复杂, 本

研究使用 PSA 和 C₁₈ 的组合进行净化。由图 5 可知, 与未经过前处理的凉茶 SERS 谱图相比, 经过 C₁₈ 和 PSA 两种萃取材料处理后的凉茶谱图基质干扰较小, 甲硝唑拉曼响应信号较高。因此, 选择 C₁₈ 和 PSA 作为凉茶中甲硝唑的固相萃取材料。

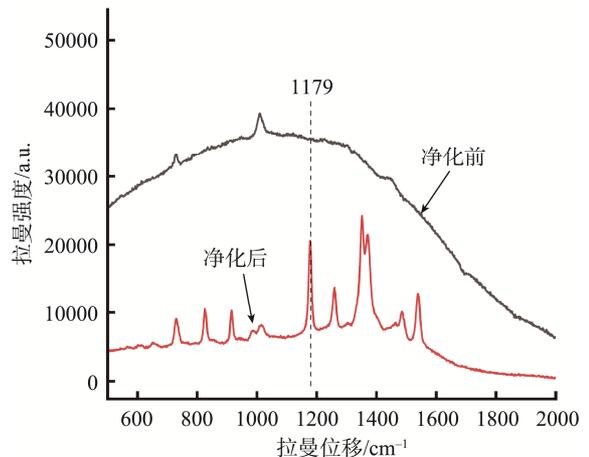


图 5 前处理前后甲硝唑的 SERS 对比图

Fig.5 Comparison of SERS for detection of metronidazole before and after pre-treatment

2.4 方法学验证

2.4.1 标准曲线和检出限

图 6 是不同质量浓度甲硝唑的表面增强拉曼光谱图。随着甲硝唑质量浓度的降低, 1179、1260、1350 cm^{-1} 处的特征峰强度也随之减弱。当甲硝唑质量浓度低至 0.05 g/L 时, 在 1260 cm^{-1} 处无明显特征峰, 在 1179 cm^{-1} 和 1350 cm^{-1} 特征峰处仍能检测到较明显的拉曼信号, 因此本方法对甲硝唑的检出浓度可达 0.05 g/L。根据甲硝唑的药品说明书, 甲硝唑成人用量为 0.4~0.6 g/每次。市售凉茶体积一般为 250 mL, 如果有不法商家为了提高凉茶药效而故意添加甲硝唑, 那么所售卖的凉茶中甲硝唑含量需要超过 1.6 g/L 才能达到提高药效的目的。因此, 本研究将甲硝唑检测方法的检出限定为 0.05 g/L, 可满足对凉茶中甲硝唑检测的灵敏度要求。选择 1179 cm^{-1} 处的特征峰强度为纵坐标(Y), 以甲硝唑浓度为横坐标(X)绘制标准工作曲线。在甲硝唑质量浓度范围为 0.05~3.00 g/L 之间, 线性方程为 $Y=1444+8646X$, 相关系数(r^2)为 0.9991, 说明线性关系良好。

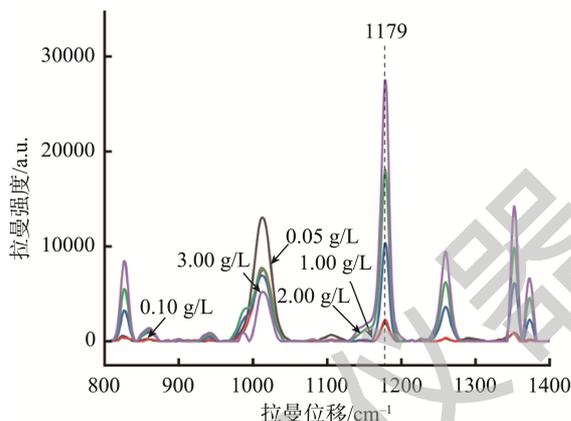


图 6 不同质量浓度甲硝唑标准溶液的增强拉曼光谱
Fig.6 Surface-enhanced Raman spectra of metronidazole standard solutions at different mass concentrations

2.4.2 加标回收率

在空白凉茶样品中加入不同质量浓度的甲硝唑标准工作液, 加标质量浓度为 0.05、0.10、2.40 g/L, 测定其回收率。结果表明(表 1), 甲硝唑的回收率为 92.1%~102.0%, 相对标准偏差为 3.8%~8.5% ($n=3$), 准确度及精密度较好。加标回收实验结果表明, 方法准确可靠, 可满足凉茶中甲硝唑的快速分析要求。

表 1 加标回收实验结果($n=3$)
Table 1 Experimental results of standard addition recoveries ($n=3$)

加标质量浓度/(g/L)	实际测量浓度/(g/L)	加标回收率/%	相对标准偏差/%
0.05	5.10×10^{-2}	102.0	8.5
0.10	9.62×10^{-2}	96.2	5.1
2.40	2.22	92.1	3.8

2.5 实际样品分析

采用建立的方法对市售的 3 个凉茶以及深圳市某检测机构提供的阳性凉茶进行测定。结果显示, 市售的 3 个凉茶样品均未检出甲硝唑, 阳性凉茶中甲硝唑的含量为 2.11 g/L。采用已报道的超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)^[6]对以上 4 个凉茶进行测定, 未在市售的凉茶样品中检出甲硝唑, 阳性凉茶中甲硝唑的含量为 1.91 g/L, 与本方法测定结果的相对偏差为 7.0%, 两种方法测定结果基本一致。

2.6 方法比较

如表 2 所示, 本研究开发的方法比已报道的方法简单、快速。

表 2 与已报道方法的比较
Table 2 Comparison with developed methods

检测方法	检测时间/min	检出限	回收率/%	文献
UPLC-MS/MS	>10	0.25 $\mu\text{g/L}$	71.0~112.5	[6]
微量 QuEChERS-UPLC-MS/MS	40	5 $\mu\text{g/L}$	87.8~101.1	[7]
超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱	>40	1 mg/L	103.5~112.1	[8]
本方法	14	0.05 g/L	92.1~102.0	

3 结论

本研究使用简单绿色方法合成的金纳米颗粒作为 SERS 增强基底, 结合液液萃取、固相萃取等前处理方法, 实现对凉茶中甲硝唑的检测。在太阳光照下利用甲醇还原

四氯金酸成功合成了金纳米颗粒。以金纳米颗粒为基底材料, 开发了凉茶中甲硝唑的 SERS 分析方法。由于凉茶基质复杂, 本研究对液液萃取条件和固相萃取条件进行优化, 在最优条件下确定其线性检测范围与最低检测浓度。结果表明, 甲硝唑的特征峰 SERS 强度与浓度之间具有良好的

线性关系, 线性方程 r^2 值在 0.99 以上, 方法的线性范围为 0.05~3.00 g/L, 检出限为 0.05 g/L, 相对标准偏差为 3.8%~8.5%。将本方法用于实际样品分析, 回收率为 92.1%~102.0%。与实验室使用的 UPLC-MS/MS 方法相比, 所得结果高度一致, 检测偏差为 7.0%。该方法操作简单、准确、可靠, 为凉茶中非法添加甲硝唑药物的快速检测提供了一种新方法, 可作为一种快筛技术与实验室检测方法互补, 从而有效提升食品安全监管部门的应急食品安全检测技术水平和现场执法能力。然而, 要将 SERS 技术广泛应用于凉茶安全快速检测行业, 仍需要进行大量的研究工作, 不断改善存在的问题: (1)开发增强效果和稳定性更好的 SERS 增强基底。(2)凉茶配方多样, 在实际应用中凉茶样品的基质可能非常复杂。而 SERS 技术受样品基质的影响较大, 目前关于凉茶样品的前处理研究较少, 缺乏可供借鉴的内容。因此, 应继续深入研究凉茶中非法添加药物的前处理方法。(3)国家市场监督管理总局发布了两项食品补充检验方法, 分别是 BJS 201710《保健食品中 75 种非法添加化学药物的检测》和 BJS 201713《饮料、茶叶及相关制品中对乙酰氨基酚等 59 种化合物的测定》。这两项检验方法列举了凉茶中可能非法添加的 131 种化学药物。然而, 目前对凉茶样品中非法添加药物的 SERS 技术研究还很少, 因此, 应积极开展大量的 SERS 检测实验, 建立可供参考的凉茶中非法添加物质的拉曼光谱数据库。

参考文献

- [1] 夏华锁, 夏志远. 凉茶非法添加西药 广州: 坚持零容忍铁腕整治[J]. 食品安全导刊, 2020, 20: 24-27.
XIA HS, XIA ZY. Illegal addition of Western medicine to herbal tea Guangzhou: Adhere to zero tolerance and iron fist rectification [J]. Chin Food Saf Magaz, 2020, 20: 24-27.
- [2] 胡立彪. 警惕食品中非法添加药物行为[N]. 中国质量报, 2022-12-26.
HU LB. Need to be vigilant about illegal drug addition in food [N]. China Quality Daily, 2022-12-26.
- [3] 王心如. 中华医学百科全书-毒理学[M]. 北京: 中国协和医科大学出版社, 2019.
WANG XR. Encyclopedia of Chinese medicine-toxicology [M]. Beijing: Peking Union Medical College Press, 2019.
- [4] 陶彩云. 甲硝唑联合盐酸米诺环素对慢性牙周炎的疗效[J]. 实用中西医结合临床, 2023, 23(12): 72-75.
TAO CY. The therapeutic effect of metronidazole combined with minocycline hydrochloride on chronic periodontitis [J]. Pract Clin J Integr Tradit Chin West Med, 2023, 23(12): 72-75.
- [5] 郑青青, 杨新. 甲硝唑联合头孢克洛在单纯性牙周炎中的临床应用效果[J]. 中国卫生标准管理, 2023, 14(16): 77-80.
ZHENG QQ, YANG X. Clinical effect of metronidazole combined with cefaclor in simple periodontitis [J]. China Health Stand Manag, 2023, 14(16): 77-80.
- [6] 胡佳哲, 何嘉雯, 黄淑霞, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定凉茶中 6 种非法添加化合物[J]. 分析试验室, 2020, 39(12): 1461-1466.
HU JZ, HE JW, HUANG SX, *et al.* Determination of 6 compounds illegally added in herbal tea by ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2020, 39(12): 1461-1466.
- [7] 戴尽波, 沈洁, 董文静, 等. 微量 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法检测凉茶中 59 种非法添加化学药物[J/OL]. 食品工业科技: 1-16. [2023-11-08]. <https://er.szlib.org.cn:443/rwt/331/https/MSYXTLUQPJUB/10.13386/j.issn1002-0306.2023040213>.
- [8] DAI JB, SHEN J, DONG WJ, *et al.* Determining the 59 chemical drugs illegally added in herbal tea by a micro-QuEChERS-based UPLC-MS/MS [J/OL]. Sci Technol Food Ind: 1-16. [2023-11-08]. <https://er.szlib.org.cn:443/rwt/331/https/MSYXTLUQPJUB/10.13386/j.issn1002-0306.2023040213>
- [9] 何嘉雯, 温家欣, 刘亚雄, 等. 超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查和确证凉茶中 167 种非法添加药物[J]. 色谱, 2022, 40(3): 253-265.
HE JW, WEN JX, LIU YX, *et al.* Rapid screening and identification of 167 illegally added medicines in herbal tea by ultra high performance liquid chromatography-electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2022, 40(3): 253-265.
- [10] 杜文瑜, 马迪, 李备, 等. 表面增强拉曼光谱快速检测香蕉中的苯醚甲环唑和毒死蜱残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(8): 238-244.
DU WY, MA D, LI B, *et al.* Rapid detection of difenoconazole and chlorpyrifos residues in banana by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(8): 238-244.
- [11] SHEN ZD, FAN QZ, YU Q, *et al.* Facile detection of carbendazim in food using TLC-SERS on diatomite thin layer chromatography [J]. Spectrochim Acta A, 2021, 247: 119037.
- [12] 史苞蒂, 李森, 陆旸, 等. 用于痕量己烯雌酚检测的 DNA 折纸表面增强拉曼散射信号探针的制备[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(11): 3445-3451.
SHI BD, LI S, LU Y, *et al.* Preparation of DNA origami surface-enhanced Raman scattering signal probe for trace diethylstilbestrol detection [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(11): 3445-3451.
- [13] HU WY, CHEN YL, XIA L, *et al.* Flexible membrane composite based on sepiolite/chitosan/silver nanoparticles for enrichment and surface-enhanced Raman scattering determination of sulfamethoxazole in animal-derived food [J]. Microchim Acta, 2022, 189(5): 199.
- [14] 芦然, 陈瑞鹏, 任舒悦, 等. 基于表面增强拉曼光谱适配体传感器检测植物蛋白肉中的黄曲霉毒素 B₁[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(14): 1-9.
LU R, CHEN RP, REN SY, *et al.* Detection of aflatoxin B₁ in vegetable protein meat based on surface enhanced Raman spectral aptamer sensor [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(14): 1-9.
- [15] 康牧旭, 武晓莉, 张宗绵, 等. 表面增强拉曼光谱法快速测定小麦表面的脱氧雪腐镰刀菌烯醇[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(4): 17-23.
KANG MX, WU XL, ZHANG ZM, *et al.* Rapid detection of deoxynivalenol in wheat surface based surface enhanced Raman spectroscopy [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(4): 17-23.
- [16] ZHAO XD, SHEN HJ, HUO BY, *et al.* A novel bionic magnetic SERS aptasensor for the ultrasensitive detection of deoxynivalenol based on "dual antennae" nano-silver [J]. Biosens Bioelectron, 2022, 211: 114383.
- [17] WANG QZ, ZHAO YJ, BU T, *et al.* Semi-sacrificial template growth-assisted self-supporting MOF chip: A versatile and high-performance

- SERS sensor for food contaminants monitoring [J]. *Sens Actuators B-Chem*, 2022, 352: 131025.
- [17] SUN Y, LI W, ZHAO L, *et al.* Simultaneous SERS detection of illegal food additives rhodamine B and basic orange II based on Au nanorod-incorporated melamine foam [J]. *Food Chem*, 2021, 357: 129741.
- [18] FU JT, LAI HS, ZHANG ZM, *et al.* UiO-66 metal-organic frameworks/gold nanoparticles based substrates for SERS analysis of food samples [J]. *Anal Chim Acta*, 2021, 1161: 338464.
- [19] LIU CD, LEI FC, GONG MG, *et al.* In situ Raman monitoring of trace antibiotics in different harsh water environments [J]. *Energy Environ Mater*, 2022. <https://doi.org/10.1002/eem2.12517>
- [20] 先丽. 柔性 SERS 基底的构建及其对食品风险物质的检测[D]. 福州: 福建师范大学, 2021.
- XIAN L. Construction of flexible SERS substrate for determination of food risk substances [D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2021.
- [21] 李静, 余婉松, 夏苏捷, 等. 基于表面增强拉曼光谱的养殖水中硝基喹啉类抗生素残留检测[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(24): 225–230, 236.
- LI J, YU WS, XIA SJ, *et al.* Detection of nitrofurantoin antibiotics residues in fishery water by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, 40(24): 225–230, 236.
- [22] 易路遥, 蒋诗扬, 仲雪, 等. 纳米金表面增强拉曼光谱法快速定性定量检测 3 种非法添加抗感染药物[J]. *理化检验-化学分册*, 2023, 59(8): 917–922.
- YI LY, JIANG SY, ZHONG X, *et al.* Rapid qualitative and quantitative detection of 3 illegally added anti infective drugs by nanogold surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2023, 59(8): 917–922.
- [23] HINDS DT, BELHOUT SA, COLAVITA PE, *et al.* Microsphere-supported gold nanoparticles for SERS detection of malachite green [J]. *Mater Adv*, 2023, 4(6): 1481–1489.
- [24] ZHAO PX, LI N, ASTRUC D. State of the art in gold nanoparticle synthesis [J]. *Coord Chem Rev*, 2013, 257(3): 638–665.
- [25] CHEN ZY, LU SY, ZHANG Z, *et al.* Green photoreduction synthesis of dispersible gold nanoparticles and their direct in situ assembling in multidimensional substrates for SERS detection [J]. *Microchim Acta*, 2022, 189(8): 275.
- [26] KWOLEK P, WOJNICKI M. The kinetic study of photoreduction of tetrachloroaurate acid by methanol in acidic media [J]. *J Photoch Photobio A*, 2014, 286: 47–54.
- [27] 黄子敬, 王晓玲, 杨钦沾, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定畜禽肉中磺胺类、喹诺酮类、硝基咪唑类兽药残留[J]. *分析实验室*, 2014, 33(10): 1184–1188.
- HUANG ZJ, WANG XL, YANG QZ, *et al.* Determination of sulfonamides, quinolones and nitroimidazoles in meat by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2014, 33(10): 1184–1188.
- [28] 黎翠玉, 吴敏, 严丽娟, 等. 高效液相色谱-串联质谱测定动物源性食品中硝基咪唑类药物及其代谢物残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2012, 3(1): 17–22.
- LI CY, WU M, YAN LJ, *et al.* Determination of nitroimidazoles and their metabolites in animal-borne food by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2012, 3(1): 17–22.
- [29] 王志芳. 广东凉茶颗粒物基础及指纹图谱研究[D]. 广州: 广州中医药大学, 2019.
- WANG ZF. Study on the chemical constituents and fingerprint of Guangdong herbal [D]. Guangzhou: Guangzhou University of Chinese Medicine, 2019.
- [30] SŁOWIK-BOROWIEC M, SZPYRKA E. Multiresidue analysis of pesticides in wine and grape using gas chromatography with microelectron capture and nitrogen-phosphorus detection [J]. *Food Anal Method*, 2018, 11(12): 3516–3530.
- [31] LI S, YU PP, ZHOU C, *et al.* Analysis of pesticide residues in commercially available chenpi using a modified QuEChERS method and GC-MS/MS determination [J]. *J Pharm Anal*, 2020, 10(1): 60–69.
- [32] 陈玲, 刘霜霜, 王锡兰, 等. QuEChERS 技术净化材料在果蔬农药残留检测中的应用进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(3): 1–9.
- CHEN L, LIU SS, WANG XL, *et al.* Application progress of QuEChERS technique purify agent in pesticide residue detection of fruit and vegetables [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(3): 1–9.
- [33] PARMAR KD, KALASARIYA RL, LITORIYA NS, *et al.* Development, validation and evaluation of matrix effect of a QuEChERS-based multiresidue method with low temperature dispersive clean-up for analysis of 104 pesticides in cumin (*Cuminum cyminum*) by LC-MS/MS [J]. *J Sci Food Agric*, 2022, 102(5): 1782–1811.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介



林长虹, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全控制与标准化。
E-mail: 249562473@qq.com



江培淳, 硕士, 工程师, 主要研究方向为拉曼光谱的研究与应用。
E-mail: chemjpc@foxmail.com