

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240322011

表面增强拉曼光谱法在食品安全检测中的应用研究进展

金靖雯¹, 郑峰², 郭志勇¹, 尤龙杰³, 陈曦^{4,5*}

[1. 厦门华夏学院检测技术和智能仪器研究所, 厦门 361024; 2. 闽南师范大学化学化工与环境学院, 福建省现代分离分析科学与技术重点实验室, 漳州 363000; 3. 国家燃香类产品质量监督检验中心(福建), 泉州 362000; 4. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005; 5. 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361102]

摘要: 近年来国内外频发的食品安全事件使得公众对食品安全问题的关注度不断提高, 快速、灵敏、可靠地评估食品质量与安全的能力在食品行业中十分重要, 因此开发满足食品安全需求的高性能检测技术势在必行。表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)具有高特异性、高灵敏度、无损检测、可实现多重检测等优异性能, 在食品安全检测领域得到广泛应用, 并取得了令人瞩目的进展。本文介绍了 SERS 技术的理论基础, 总结了增强 SERS 信号强度的活性基底, 综述了基于 SERS 方法的食品安全检测应用研究进展, 讨论了其未来发展趋势与前景, 旨在为研究人员根据具体食品安全检测应用需求选择合适的 SERS 方法提供建议。

关键词: 表面增强拉曼光谱法; 食品安全; 检测

Research progress in the application of surface-enhanced Raman spectroscopy method in food safety detection

JIN Jing-Wen¹, ZHENG Feng², GUO Zhi-Yong¹, YOU Long-Jie³, CHEN Xi^{4,5*}

[1. Institute of Analytical Technology and Smart Instruments, Xiamen Huaxia University, Xiamen 361024, China;

2. College of Chemistry & Chemical Engineering and Environment, Minnan Normal University, Fujian Provincial Key Laboratory of Modern Analytical Science and Separation Technology, Zhangzhou 363000, China; 3. National Incense Products Quality Supervision and Inspection Center (Fujian), Quanzhou 362000, China; 4. Department of Chemistry and the MOE Key Laboratory of Spectrochemical Analysis & Instrumentation, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 5. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361102, China]

ABSTRACT: In recent years, frequent food safety incidents at home and abroad have increased the public's attention to food safety issues. Therefore, the ability to quickly, sensitively and reliably assess food quality and safety is particularly important in the food industry. Therefore, it is imperative to develop high-performance detection technology to meet the needs of food safety. Owing to the remarkable performances of high specificity, excellent

基金项目: 福建省中青年教育科研项目(JAT231165)、国家燃香类产品质量监督检验中心(福建)专家工作站项目

Fund: Supported by the Fujian Province Young and Middle-aged Teacher Education Research Project (JAT231165), and the National Incense Products Quality Supervision and Inspection Center (Fujian) Expert Workstation Project

*通信作者: 陈曦, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全检测、荧光分析、化学与生物传感器、科普教育等。E-mail: xichen@xmu.edu.com

*Corresponding author: CHEN Xi, Ph.D, Professor, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, No.422, Siming South Road, Siming District, Xiamen 361005, China. E-mail: xichen@xmu.edu.com

sensitivity, nondestructive, and multiplexing capability, surface-enhanced Raman scattering (SERS) have performed prosperous applications and gained impressive progress in food safety. This paper introduced the theoretical basis of SERS technology, summarized the active substrates for the enhancement of SERS signals, reviewed the application research progress of food safety detection based on SERS method, and discussed its future trends and perspectives. These efforts are intended to provide recommendations for researchers to select appropriate SERS methods according to the requirements of specific food safety detection applications.

KEY WORDS: surface enhanced Raman spectroscopy method; food safety; detection

0 引言

近年来,随着社会经济的不断发展,食品行业亦发展飞速,然而部分食品生产加工企业为了降低成本以及迎合消费者对食品外观、口感、保存时间等方面的需求^[1-2],使用劣质食材、非法添加剂等^[3],导致了严重的食品安全问题,引发社会广泛关注与讨论。例如,2008年中国三聚氰胺毒奶粉事件^[4],2011年中国河南瘦肉精事件^[5],2013年欧洲马肉风波^[6],2017年欧洲毒鸡蛋事件^[7],2023年日本核污水排海引起的系列食品安全问题^[8]等,全球频出的食品安全事故使得各国政府更加重视食品安全检测技术的研究。

表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)分析技术是在常规拉曼光谱分析技术的基础上,将待测样品结合于金属胶粒或粗糙金属表面(如金、银、铜),使得待测样品能够产生更强的拉曼信号(强度可增强 5~7 个数量级),是一种高灵敏光谱分析技术,既能够反映物质的结构信息,也可以进行定量检测^[9]。由于 SERS 具有灵敏度高、响应快速、无损检测、痕量分析、具有独特的“指纹信息”等特点^[10-13],因此 SERS 技术被广泛应用于生物医学^[14-15]、环境监测^[16-18]、爆炸物检测^[19]、食品安全检测^[20-22]等领域。而近年来便携式拉曼设备的发展,使得 SERS 技术有望在食品安全检测领域(例如重金属、病原体、非法添加物、生物毒素、农药残留、兽药残留等)得到广泛应用。

本文概述地介绍 SERS 技术的理论基础,并从活性基底入手,综述了近年来国内外 SERS 技术在食品安全检测中的应用研究进展,讨论目前 SERS 技术在食品安全检测领域面临的挑战以及未来发展趋势,以全面了解 SERS 技术在食品安全检测方面的最新动态,促进和扩展 SERS 在食品安全检测领域应用。

1 SERS 的理论基础

1.1 拉曼光谱与表面增强拉曼光谱

拉曼效应是一种光子的非弹性散射现象,入射光受物质分子特有的振动能量影响而使得频率发生变化,1928年物理学家 RAMAN 等^[23]首次发现。拉曼光谱是基于拉曼效应的一种光谱分析方法,通过对与入射光频率不同的

散射光谱进行分析,从而得到分子振动、转动方面的信息,并用于分子结构的研究。随着拉曼光谱分析技术的发展,各种类型的拉曼光谱仪器以及拉曼光谱配套的各类光源(激光器)、探针等不断发展,促进拉曼光谱技术的应用。

表面增强拉曼现象是 1974 年 FLEISCHMANN 等^[24]发现的,电化学池中经过多次氧化还原反应的银电极表面吸附的吡啶分子的拉曼信号呈现出 5~6 个数量级的增强。经过电化学反应的银电极比表面积显著增大,因此表面吸附的吡啶分子数量显著增加,从而导致拉曼信号的显著增强。1977 年,JEANMAIRE 等^[25]与 ALBRECHT 等^[26]在重复 FLEISCHMANN 等^[24]的工作时发现,吸附在粗糙银电极表面上的吡啶分子的拉曼信号比溶液中的吡啶分子的拉曼信号增强约 10^6 倍。拉曼信号的增强不单是由于粗糙的银电极能够增加其表面吸附的吡啶分子的数量,同时能够增大分子的拉曼横截面积。直接吸附于粗糙金属(金、银、铜)表面的分子的拉曼信号发生显著增强的效应被称为 SERS 效应,以此为基础建立起来的光谱称作 SERS 光谱。由于 SERS 效应下的分子的非弹性光散射强度被极大增强(如图 1),当分子恰好位于金属纳米粒子(nanoparticles, NP)尖端或相邻金属 NP 的间隙时,能够实现单分子水平上的 SERS 增强^[27-28],使得 SERS 光谱能克服常规拉曼光谱灵敏度低的问题,从而实现定量检测。

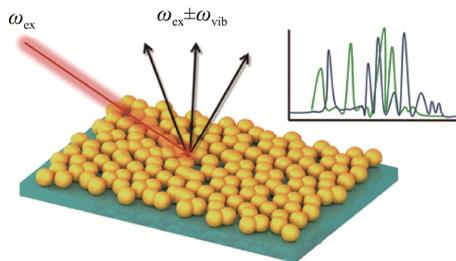


图1 表面增强拉曼效应机制示意图^[27]

Fig.1 Schematic diagram of surface-enhanced Raman effect^[27]

1.2 SERS 效应的机制

关于 SERS 效应机制的研究不断发展,目前主流的两种机制是电磁场增强机制(electromagnetic enhancement mechanism, EM)^[29]和化学增强机制(chemical enhancement mechanism, CE)^[30]。

电磁场增强机制将其归因为物理增强。入射光引起金属内部电子转移产生极化电场, 继而金属内部电子震荡产生等离子激元, 在近表面区域的表面等离子激元能够显著增强金属 NP 表面吸附分子所在的局部场。当入射光的频率和金属 NP 中价电子集体振荡形成共振时, 就产生了局域表面等离子体共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)。在电磁场增强机制中, LSPR 起到关键作用^[31], 金属表面等离子激元被入射光激发, 其导带电子发生振荡, 在 LSPR 频率上的导带电子易于移动从而在局部电场强度产生大的增强。这种效应的作用范围距离金属表面仅有几纳米, 且随距离增大呈指数型衰减, 与分子的本征性质并不密切相关^[32], 电磁场增强机制的拉曼增强因子理论上能达到 $10^{10} \sim 10^{11}$ ^[33-34]。

化学增强机制是通过金属表面与其吸附的待测分子发生相互作用, 金属与分子之间发生电子转移, 从而实现拉曼信号的增强。这种化学过程的作用范围较短, 且与分子的本征性质密切相关^[35-36], 化学增强机制的拉曼增强因子约 10^3 ^[37]。

由于 SERS 现象与入射光波长、基底性质、待测分子吸附状态等因素相关, 因此多数 SERS 现象都无法独立使用 EM 或 CE 进行解释, 需要两种机制协同^[38]解释。

2 SERS 活性基底

分子吸附在一些贵金属颗粒表面时, 在激光照射下贵金属颗粒因光电场的作用产生极化而产生局域电场, 通常在一些颗粒间隙局域电场比外部电场大的多, 称之为“热点”。当分子处于热点中, 会产生很强的拉曼散射。高密度 SERS 热点的 SERS 活性基底可以显著增强 SERS 信号, 提升其检测能力。SERS 活性的衡量标准使用单分子增强因子(single molecule enhancement factor, SMEF), SMEF 值通常为 $10^4 \sim 10^7$, 如图 2 所示一些 SMEF 高达 $10^8 \sim 10^{12}$ 能够实现单分子水平上的检测^[39-40]。

基底的材料、尺寸、形貌等因素均会影响 SERS 效应, 不同种类的 SERS 活性基底可以满足不同的分析需求。早期研究中银基的 SERS 效应是最有效的, 包括粗糙银电极、胶体银、银岛薄膜(Ag/CaF₂)、沉积在石英上的银膜等。随

着研究的不断深入, SERS 活性基底也逐渐开始从传统的贵金属(金、银、铜)跨越到过渡金属(钌、铁、镍等)^[41-43]、半导体(ZnO、TiO₂、GaP 等)^[44-45]和金属氧化物(Fe₂O₃ 等)材料上^[46]。SERS 活性基底可分为两大类, 分别为胶体基底和固体基底。

2.1 胶体基底

使用胶体基底是得到拉曼增强信号最直接的方式^[47-48], 其增强效果为银>金>铜。通常利用化学还原的湿法技术制备金属(金、银)纳米粒子以获得胶体基底, 但由于还原反应速率较大, 因此成核过程难以控制, 导致获得的纳米粒子形态不规则、粒径不均匀, 最终造成制备出的胶体基底稳定性较差且难以重现。基于此, 研究人员通过调控纳米粒子的成核速率, 优化纳米粒子的形态、尺寸与粒径分布, 以提高金属胶体基底的 SERS 活性^[49]。NEUS 等^[50]通过还原 HAuCl₄ 合成了单分散柠檬酸盐稳定的 Au NPs, 采用动力学控制的晶种生长策略, 通过调节反应条件来抑制颗粒生长期内的二次成核。合成的 Au NPs 约 200 nm, 具有均匀的准球形形状和较窄的尺寸分布, 相比于传统的湿法合成方法具有更高的分散性、更窄的尺寸分布、更高的浓度, 且可以用多种分子进一步功能化修饰。WANG 等^[51]以聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, PVP)为封端剂、乙二醇为还原剂、甘油为黏度调节剂, 使用溶剂热法制备尺寸可控(50~120 nm 之间)的银纳米立方, 并对银纳米立方的生长进行研究。制备的银纳米立方具有高 SERS 活性, 将其作为活性基底应用于福美双的检测, 检出限(limit of detection, LOD)可低至 10^{-9} mol/L。

虽然 Ag NPs 比 Au NPs 具有更高的 SERS 活性, 但 Au NPs 比 Ag NPs 具有更好的稳定性和更强的可控性, 因此许多研究人员将两者结合以获得性能更好的 SERS 活性的基底。PU 等^[52]基于界面自组装策略, 合成稳定的二维金核-壳纳米棒(Au-Ag core-shell nanorod, Au@Ag NRs)纳米阵列基底, 具有高 SERS 活性并成功应用于检测苹果表面的福美双。该方法的结果与高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)获得的结果相当, 且线性范围宽(0.01~10 mg/L)、LOD 低(0.018 mg/L)、底物稳定(常温下可保持 4 周且回收率高达 93%~116%), 极具应用潜力。

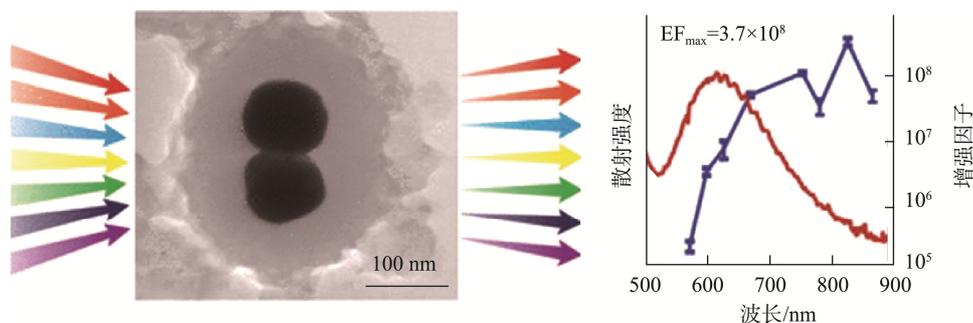


图2 基于SERS的单金纳米线结构增强因子关系研究^[39]

Fig.2 Structure enhancement factor relationship diagram of single gold nanowires based on SERS^[39]

然而液相中胶体粒子位置具有不确定性,难以实现 SERS 热点的精确控制及特定位置目标物的分析,其重现性和稳定性也有待进一步提高。

2.2 固体基底

固体基底的合成策略是将金属 NP 吸附到固体基质上,能够精确控制 SERS 热点的产生和目标物的位置,从而呈现出超高的灵敏度和良好的重现性。最常用的合成技术是纳米球光刻、电子束光刻以及自组装技术。

纳米球光刻技术利用高度单分散的纳米球作为沉积或刻蚀掩模,生成纳米级孔洞结构。HAYNES 等^[53]将金或银通过热蒸发或电子束沉积的方法沉积在粒径均匀的纳米球膜表面,借助超声在溶剂中移除纳米球膜从而得到金属纳米三角结构,这一策略适用于合成 20~1000 nm 尺寸可调的贵金属 NP。WANG 等^[54]将十六烷基三甲基溴化铵(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)修饰的 Au NPs 胶体分散在水中,滴下悬浮液以形成单层粒子,粒子之间纳米级别的间隙能够产生极大的近场增强效应,具有较强的 SERS 活性。

电子束光刻技术可用于制备具有一定形状的金属纳米颗粒,能够实现自由传播的光辐射与热点之间的相互转化,热点区域内电磁场的增强使分子的振动信号显著增加,从而实现单分子水平上的检测^[55]。FROMM 等^[56]合成了一种具有蝴蝶结纳米结构的 Au SERS 活性基底,每个蝴蝶结由两个经电子束光刻处理的 100 nm 三角形 Au NPs 组成,该基底尺寸稳定、重现性好。WARD 等^[57]利用电子束光刻技术合成了一系列蝴蝶结纳米结构,由锥形超薄桥梁结构连接两个 Au 平板构成,在连接处施加电流使结构发生断裂,产生的纳米间隙尺度小于 1 nm, SERS 信号增强可达 10^8 倍,可以实现单分子水平上的检测。

自组装技术利用表面官能团和纳米结构的形态控制来形成有序结构,可制备高密度且有序、可控的纳米阵列。

ZHANG^[58]利用自组装技术制备出有序银纳米单层膜,得到的 SERS 基底具有良好的拉曼增强能力和再现性,将其应用于甲基对硫磷的检测显示出优异的 SERS 增强能力,LOD 可达 10^{-7} mol/L。TODERAS 等^[59]将不同颗粒密度的 Au NPs 通过自组装技术固定在功能化玻璃基板上,制备 SERS 活性底物用于对氨基苯硫酚的检测,其信号平均增强 $10^5\sim 10^7$ 。为了进一步提升基底的 SERS 活性,研究人员利用石墨烯、生物材料等对贵金属表面进行修饰。SIVASHANMUGAN 等^[60]通过化学气相沉积以及聚焦离子束技术将金纳米点排列在薄的石墨烯层上,并使用罗丹明 6G (rhodamine 6G, R6G)作为分子探针。石墨烯-金纳米点基底显著增强了 SERS 信号,R6G 检出限低至 10^{-12} mol/L,拉曼增强因子高达 10^8 。REN 等^[61]将 Ag NPs 自组装到硅藻壳上制得 SERS 活性基底,由于局域表面等离子体与硅藻的光子结构发生耦合, SERS 信号得到增强,通过对 R6G 进行检测,证实了硅藻上银纳米粒子的纳米光子结构的潜力。

部分 SERS 活性基底性能比较见表 1。

3 SERS 检测方法

SERS 技术具有操作简单、灵敏度高、高效无损等特点,已在分析化学领域显示出巨大的应用前景,并应用于食品安全检测、环境分析等。目前 SERS 检测技术包括无标记检测(直接检测)和标记检测(间接检测)。

3.1 无标记 SERS 检测

无标记 SERS 检测是依靠目标分析物与 SERS 活性基底之间的相互作用,而无需二次拉曼染料和报告分子(信标分子)即可直接获得目标分析物的特征信息(指纹信息)的检测方法,可以反映分子的瞬时情况,具有快速便捷、高特异性和实时跟踪等优势。FAN 等^[62]使用砂纸作为模板,真空沉积银作为 SERS 基底,并在不同表面上进行农药擦拭测试,是首次实现用拭子检测现实生活表面农药的

表 1 分 SERS 活性基底性能比较
Table 1 Comparison of properties of different SERS active substrates

类型	基底	合成策略	特点	检测对象	LOD	参考文献
胶体基底	Au NPs	动力学控制 晶种生长	类球形形貌,尺寸在 10~200 nm 之间可控	-	-	[50]
	银纳米立方	溶剂热法	尺寸在 50~120 nm 之间可控, SERS 活性高	福美双	10^{-9} mol/L	[51]
	Au@Ag NRs	界面自组装	底物稳定,线性范围宽	福美双	0.018 mg/L	[52]
固体基底	Au NPs	纳米球光刻	金属纳米三角结构,尺寸在 20~1000 nm 之间可控	-	-	[53]
	蝴蝶结纳米 结构 Au	电子束光刻	SERS 信号增强可达 10^8 倍,可以实现单分子水平上的检测	-	-	[57]
	有序银纳米 单层膜	自组装技术	良好的拉曼增强能力和再现性	甲基对硫磷	10^{-7} mol/L	[58]
	金纳米点	自组装技术	拉曼增强因子高达 10^8 ,可用于痕量定量检测	R6G	10^{-12} mol/L	[60]

注: -表示无此项,表 2 同。

SERS 基底。DHAKAL 等^[63]建立了一种简单的直接采用 Ag NPs 的 SERS 方法, 用于牛奶和水中四环素残留的现场筛选, LOD 低至 0.01 mg/L。VITOL 等^[64]开发了一种利用 SERS 纳米吸管进行细胞内化学传感的新分析方法, 探针由一个 100~500 nm 尖端涂有 Au NPs 的玻璃毛细管组成, 并用于实时活细胞功能的原位分析, 所开发的探针还可以应用于各种食品安全应用中 nL 级样本的高灵敏分析。GONG 等^[65]通过自下而上的策略在棉签上自组装 Ag NPs 构建 SERS 活性基底, 直接擦拭即可检测出玻璃表面的 2,4-二硝基甲苯(2,4-dinitrotoluene, 2,4-DNT)炸药, LOD 低至 1.2 ng/cm², 该体系在食品安全检测领域也极具潜力。

由于大多数分子都具有拉曼散射, 因此对无标记 SERS 检测干扰较大, 难以获得高灵敏度及实现定量检测, 将其应用于食品安全检测仍具挑战。

3.2 标记 SERS 检测

标记 SERS 检测是基于次级分子的 SERS 响应。由于 SERS 信号分子具有非常大的 SERS 横截面, 将其作为标签可以实现直接测定无法达成的检测目的, 基于 SERS 标签的检测方法已被证实检测应用中颇具前景。SERS 标签种类繁多, 常用的标签包括电化学活性分子、有机染料、纳米颗粒等。ZHAO 等^[66]开发了一种基于三明治结构等离子体耦合放大的纸张 SERS 放大方法(如图 3), 利用三维银枝晶(silver dendrite, SD)/电聚合分子标识(electropolymerized molecular identifier, EMI)/Ag NPs 夹层杂化体在纳米间隙中具有多个热点和强电磁场, 构建了独特的等离子体 SERS 多层膜。具有极高可达表面积和避雷针效应的树突状三维银材料构成了纸基传感器的一级增强, 分子标识包被在 SD 层上作为中间层用于靶捕获和富集, 表面粗糙、局部等离子体共振装饰为顶层的 Ag NPs 形成了二次增强。该策略可用于新烟碱类农药吡虫啉的定量检测, 具有很强的特异性和超高的灵敏度, LOD 为 0.02811 ng/mL。ZHANG 等^[67]使用 5,5-二硫比-2-硝基苯甲酸和 4-巯基苯甲酸作为 SERS 信号分子, 对合成的 Au@Ag 核壳纳米粒子进行标记来制备 SERS 纳米探针, 并用于玉米中 6 种主要真菌毒素的检测。其中, 黄曲霉毒素 B-1 的 LOD 为 0.96 pg/mL、玉米赤霉烯酮的 LOD 为 6.2 pg/mL、伏马菌素 B-1 的 LOD 为 0.26 ng/mL, 该方法准确度高, 回收率为 78.9%~106.2%,

测定精密密度满意, 变异系数小于 16%。该方法可在 20 min 内完成, 检测结果与液相色谱-质谱法一致。

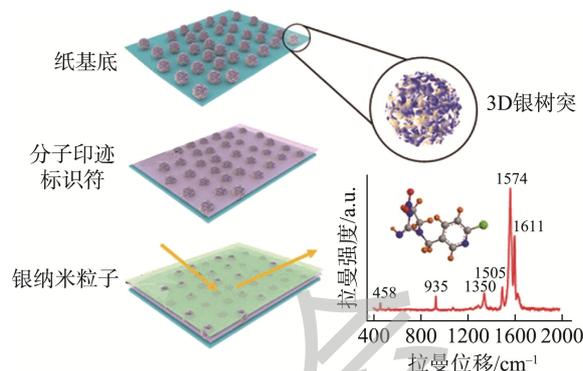


图3 基于3D Ag NPs的三明治结构SERS纸基定量检测吡虫啉农药示意图^[66]

Fig.3 Schematic diagram of sandwich structure SERS paper-based quantitative detection of imidacloprid pesticide based on 3D Ag NPs^[66]

引入 SERS 标签, 开发标记 SERS 检测策略, 扩大了 SERS 技术用于食品安全检测中的目标物范围, 且能够实现诸多食品风险因子的定量检测, 具有较低的 LOD, 在食品安全快速检测领域具有较大的应用潜力。

部分 SERS 检测方法的性能比较见表 2。

4 SERS 在食品安全检测中的应用

食品在生产、加工、贮存、运输、销售等食用前的各环节都可能受到环境或人为因素的影响, 使食品受到有毒有害物质的侵袭而造成污染, 造成食品的营养价值和安全性大大降低。SERS 具有丰富的振动光谱信息、分子特异性和灵敏度高, 在物质结构分析和痕量物质快速检测等领域显示出巨大潜力, 能够实现待测物质的定性和定量分析。SERS 技术目前被广泛应用于重金属、病原体、非法添加物、生物毒素、农药残留、兽药残留等检测中。

4.1 重金属检测

重金属一般是指原子量大于 63.5, 密度大于 5.0 g/cm³ 的金属, 食品中的重金属存在主要包括铅(Pb)、汞(Hg)、铬(Cr)、砷(As)等^[68]。重金属极难被生物降解, 甚至能在食物链的

表 2 部分 SERS 检测方法的性能比较

Table 2 Performance comparison of some SERS detection methods

类型	基底	基底类型	检测对象	基质	LOD	参考文献
无标记检测	Ag NPs	设计形状	四环素	水、牛奶	0.01 mg/L	[63]
	Au NPs	设计形状	-	细胞	nL 级	[64]
	Ag NPs	柔性基底	2,4-DNT	玻璃	1.2 ng/cm ²	[65]
标记检测	SDs/EMIs/Ag NPs	柔性基底	吡虫啉	果蔬	0.02811 ng/mL	[66]
	Au@Ag	修饰颗粒	黄曲霉毒素 B-1	玉米	0.96 pg/mL	[67]

传递下,通过生物富集导致其浓度成百上千倍的放大,最后进入到人体内。重金属在人体内与蛋白质等发生强烈的相互作用使之失活,干扰人体正常的生理功能,引起急性或慢性中毒,严重危害人体健康。SUN 等^[69]采用 Au NPs 修饰的硅纳米线阵列作为活性 SERS 基底,构建 DNA 技术辅助的高性能传感器,实现对痕量 Hg^{2+} 的超灵敏检测,检测周期 64 min,样品消耗量低(约 30 μL),在 1 pmol/L~100 nmol/L 范围内呈良好的线性关系。此外,该 SERS 传感器具有优异的选择性,抗干扰能力强,且具有可回收性,对开发高灵敏、高选择性的 SERS 重金属检测体系具有较强的指导意义。ZHOU 等^[70]制备了一种具有高 SERS 活性的银纳米粒子修饰的复合纳米球 $\text{Ag}@Zr\text{O}_2$,使用 4-巯基苯甲酸添加剂(4-mercaptobenzoic add, 4-MBA)作为拉曼探针分子对 $\text{Ag}@Zr\text{O}_2@Ag$ 的 SERS 性能进行评价,该种纳米微粒具有显著的 SERS 活性、高的信号重现性($\text{RSD}=6.39\%$)和优异的存储稳定性。将其作为 SERS 基底对水中的 Cr(VI) 进行检测, SERS 强度与 Cr(VI) 浓度呈现良好的线性关系($r^2=0.97$), LOD 为 0.5 $\mu\text{mol/L}$,远低于饮用水中 Cr(VI) 安全水平(1 $\mu\text{mol/L}$),该方法可广泛应用于液态样品中 Cr(VI) 浓度的定量检测。BARIMAH 等^[71]合成了一种新型银纳米传感器,使用 3-氨基苯硼酸作为检测的信号分子并结合化学计量学来检测和预测红茶中总砷,该方法相关系数(r^2)为 0.9750, LOD 为 0.0272 $\mu\text{g/g}$,在对实际样品的检测中 83.84%~109.53% 的回收率与使用电感耦合等离子体质谱的结果保持一致,证实了该方法对于固态样品中总砷含量检测的应用潜力。

尽管基于 SERS 的技术在重金属检测方面取得了诸多进展,但现阶段对于复杂的实际食品样品检测仍存在挑战。由于大多数重金属离子可以与 N、O、S 原子配位,因此在复杂食品样品分析中需要注意方法的选择性和共存离子的干扰。食品样品中往往存在不止一种重金属离子,在无干扰的情况下,如果能够同时检测多种重金属,不仅省时省力,而且在实际应用中具有更大的发展潜力。因此,开发稳定、可重复的 SERS 传感器用于实际样品检测中同时测定多种重金属是未来该领域的一个发展方向。

4.2 病原体检测

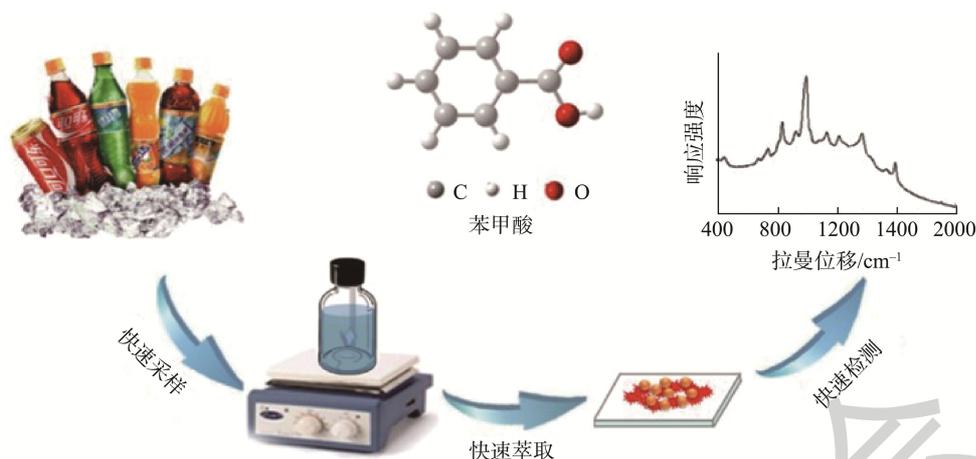
病原体是指可造成人或动植物感染疾病的微生物、寄生虫或其他媒介,食品中病原体的检测是食品安全检测中的重要组成部分。ZHOU 等^[72]采用一锅法策略,使用适配体介导的金纳米棒作为 SERS 活性基底,罗丹明 B (rhodamine B, RhB)为信号分子,用于大肠杆菌 O157:H7 的 SERS 检测。Apt-1 和 RhB 嵌入金纳米粒子中,表现出良好的识别性、优异的稳定性和显著的拉曼信号强度增强。RhB 在 1350 cm^{-1} 处的 SERS 信号与大肠杆菌 O157:H7 浓度具有很强的线性关系($r^2=0.9982$),检测范围为 10~10000 cfu/mL, LOD 为 3 cfu/mL,证实该传感器可灵敏地检测大肠杆菌

O157:H7,在病原体检测中具有广阔的应用前景。TADESSE 等^[73]合成了 5 种尺寸的金纳米棒,其纵向等离子体共振范围为 670~860 nm,并用于检测饮用水中多种致病细菌的 SERS 特征信号,该方法检测范围广且可以对不同食源性致病菌进行检测,简化了对不同菌种的检测时间。XU 等^[74]设计了一种基于杂交链式反应辅助 SERS 信号增强的金黄色葡萄球菌检测策略。使用自组装技术形成长 DNA 聚合物,使用 4-氨基苯硫酚(4-aminothiophenol, 4-ATP)作为信号分子修饰 $\text{Au}@Ag$ NPs,通过特定的 Ag-S 键与 DNA 聚合物结合达到 SERS 信号的输出与增强,并通过加入聚二甲基二甲基硅氧烷支持阵列进一步放大信号,最后对金黄色葡萄球菌进行精确检测,检测范围为 $(28\sim 2.8)\times 10^6$ cfu/mL, LOD 为 0.25 cfu/mL。将该方法进一步应用于牛奶实际样品的检测,其回收率和相对标准偏差分别为 91%~102%和 4.35%~8.41%。

上述基于 SERS 检测食品中的病原体的研究工作均展现出高灵敏度、较宽的检测范围、较低的 LOD,但使用的识别分子仅能识别一种或几种特定的致病菌,并不具备广谱性,这也极大地限制了 SERS 在此领域的广泛应用。因此,迫切需要开发具有高亲和性和普适性的病原体(主要指致病菌)SERS 标记方法新识别模式。

4.3 食品中风味物质和非法添加剂检测

食品添加剂是指为改善食品品质、风味和加工工艺需要在食品中添加的天然或化学合成物质,主要包括着色剂、增味剂、调味剂、防腐剂、质地调节剂等。在食品添加剂的使用中,除保证其发挥应有的功能和作用外,最重要的是应保证食品的安全, SERS 技术可在食品添加剂的检测中大展身手^[75-76]。DENG 等^[77]利用顶空薄膜微萃取-SERS 联用技术,制备出海胆状 ZnO 薄膜与葡萄酒中风味物质 SO_2 通过酸碱作用实现富集,并结合 Au 纳米溶胶对葡萄酒中的 SO_2 含量进行检测,该方法的检测结果与通过国标法测定的结果高度一致。CAI 等^[78]采用 SERS-硅胶薄膜微萃取(thin film microextraction, TFME)联用技术,通过自制装置将胶体金均匀滴在硅胶衬底上,并对碳酸饮料中的苯甲酸(benzoic acid, BA)进行快速检测(如图 4 所示)。获得的 BA 的 SERS 信号强,重现性高, LOD 为 3.6 $\mu\text{g/mL}$,加标回收率为 85.0%~103.0%,结果与 HPLC 法一致。AMIN 等^[79]通过 CTAB 反应体系和配体交换过程合成了聚苯乙烯磺酸盐功能化金纳米双锥体(PSS-Au BPs),并用 NaCl、NaBr、 MgCl_2 、 MgSO_4 4 种不同的盐进行 PSS-Au BPs 诱导聚集,研究卤化盐对 SERS 活性的影响,结果表明溶液的离子强度对胶体的稳定性和 SERS 活性均有重要影响。将其用于结晶紫的检测, LOD 为 3.28×10^{-11} mol/L,显示出极高的 SERS 灵敏度。此外对于常见的食品添加剂如孔雀石绿、亚甲基蓝、R6G、福美双和双酚-S,使用该 SERS 基底也可以成功检测。

图4 TFME-SERS联用技术用于检测碳酸饮料中的苯甲酸^[78]Fig.4 Detection of benzoic acid in carbonated beverages by TFME-SERS combined technique^[78]

食品中风味物质和非法添加剂检测的高效检测离不开快捷、回收率高的样品前处理过程, 开发结合传统分离技术、化学分离技术、生物捕获技术等前处理技术的 SERS 联用检测策略是该领域的研究方向之一。且目前已报道的技术仅能一次性处理一种或几种添加剂的分析检测, 但面对真实的食品安全管理的需求, 少量几种目标物的一次性检测不能满足执法需求, 因此开发基于 SERS 技术的快速高通量检测食品中添加剂也是未来一大研究方向。

4.4 生物毒素检测

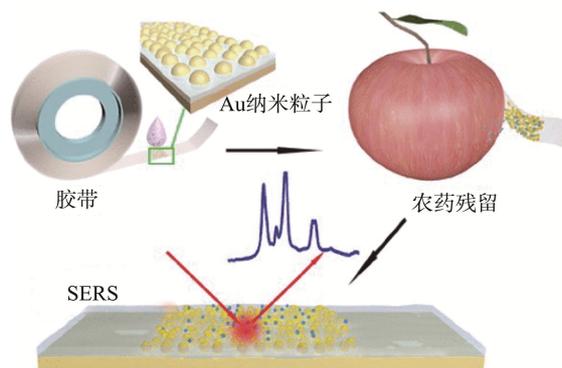
天然毒素是一大类生物活性物质的总称, 包括动物毒素、植物毒素、微生物毒素等, 天然毒素可能导致急性、慢性食物中毒, 甚至致癌, 对人类健康造成危害, 严重影响食品安全性。TIAN 等^[80]制备了银纳米棒阵列 SERS 基底来检测地沟油标记物——辣椒素, 通过便捷的预处理操作高灵敏的检出地沟油。通过液相萃取-SERS 联用技术可以从标记的玉米油样品中检测出辣椒素, LOD 为 30 mg/L。LUO 等^[81]以 4-巯基苯甲腈(4-mercaptobenzonitrile, 4-MBN) 和 4-硝基苯硫醇(4-nitrothiophenol, 4-NTP)作为拉曼信号分子合成 Au@4-MBN/4-NTP@Ag@Au NP, 并通过微囊藻毒素(MC-LR/MC-RR)在其表面发生反应, 该材料通过适配的 DNA 固定在以硅基为底物的金纳米花(Au NFs)上, 并捕获 Au NFs 功能化 DNA 序列从而在底物上形成核-壳纳米结构。在 MC-LR 和 MC-RR 存在的环境下, 因为适配体与 MCs 的亲合能力更强从而降低了 SERS 信号, 达到间接检测 MCs 的目的, 该 SERS 基底对 MC-LR/MC-RR 的 LOD 达到了 0.8 pmol/L 和 1.3 pmol/L, 多重检测时 MC-RR 的 LOD 可达 1.5 pmol/L, 在对实际样品的检测中, 该基底具有良好的回收率(96%~105%)。

上述研究工作均表明 SERS 用于食品中生物毒素检测具有高灵敏度, 但仍容易受到样品背景信号、仪器和检测环境等内部或外部因素的干扰, 导致在实际应用中重现性

较差。因此, 未来开发基于多模态 SERS 联用的传感体系以提高抗干扰能力是重要的研究方向之一。

4.5 农药残留检测

农药是现代农业发展不可或缺的一类物质, 但全球每年被使用的约 3×10^9 kg 农药中只有 1% 被有效用于防治目标植物的病虫害^[82], 农药的过度使用会对人体和环境造成严重损害^[83]。CHEN 等^[84]将 Au NP 修饰于胶带表面制得 SERS 活性胶带, 用其便捷地将农药残留从果蔬表面剥离并进行 SERS 检测(如图 5 所示), 该方法的甲基对硫磷、福美双、毒死蜱 LOD 分别为 2.60、0.24 和 3.51 ng/cm²。CAI 等^[85]利用原位生长及自组装方法在无纺布表面修饰 Ag NP 制备柔性 SERS 活性基底, 可通过直接擦拭实现苹果表面水胺硫磷、速灭磷、氰戊菊酯、滴滴涕 4 种农残的检测。

图5 基于柔性SERS活性胶带的水果、蔬菜中农药残留快速检测^[84]Fig.5 Detection of pesticides in fruits and vegetables by flexible SERS active tape^[84]

在农药残留检测方面 SERS 技术展现出较高的灵敏度及较低的 LOD, 但与传统色谱技术和质谱技术相比, SERS 技术具有重现性较差的问题, 目前仍处于实验室模型阶段,

实际应用能力仍需提高。上述列举的基于固相基底的 SERS 检测策略相较于热点少且随机的胶体基底具有更高的稳定性,因此信号均匀性及重现性相对较好,未来开发制备方便的、稳定性高的固相基底对于提升 SERS 在农药残留检测中的应用具有重要意义。

4.6 兽药残留检测

兽药残留是食品中最常见的污染物之一,各国对于食品中抗生素等药物残留量均有明确规定。ZHONG 等^[86]将 Au NPs 自组装在甲基丙烯酸甲酯模板上制得 SERS 活性基底,对鱼皮表面孔雀石绿残留量进行快速检测,该方法的 LOD 低至 0.1 nmol/L。ZHANG 等^[87]基于界面工程策略开发了 TiO₂/ZnO 异质结作为 SERS 活性基底,由于异质结构中会发生强的界面耦合和有效的载流子分离,因此基底中光生电子的利用率大大提高,从而产生了显著的 SERS 增强。使用该 SERS 基底检测鸡蛋中的恩诺沙星,LOD 为 13.1 μg/kg,远低于欧盟标准。得益于异质结的高灵敏度和选择性以及 SERS 指纹特征,该方法可以同时鉴定鸡蛋中的多种抗生素残留。

目前基于 SERS 的兽药残留检测已实现实际食品样品中的检测,但仍停留于常见的几种目标物,未来应着力于建立涵盖更多潜在残留药物的 SERS 指纹图谱库,从而扩大 SERS 在该领域的应用范围。

5 结束语

食品安全检测离不开准确定量分析手段,SERS 方法由于其高灵敏度、快速便携、特异性强、无损检测等特性,且可以同时实现定性检测和定量检测,被认为是食品安全检测领域的理想技术之一。SERS 技术已经在重金属、病原体、非法添加物、生物毒素、农药残留、兽药残留等检测领域得到一定的应用。

目前 SERS 技术在食品安全检测领域的实际应用还处于发展阶段,在机制解释、基底设计、定量分析等方面也面临着一定挑战。例如,SERS 效应的作用机制还未彻底明确,电磁场增强机制和化学增强机制是目前两个主要的理论,但一些 SERS 现象尚未得到完美解释,因此 SERS 的理论研究仍需深入进行。SERS 技术的关键在于 SERS 基底的设计和制备,具有高热点密度、重现性好、稳定性高的 SERS 基底有利于提高检测的灵敏度和准确性,但现有的 SERS 基底仍面临制备复杂、重现性差、结构不均、不稳定差等问题,限制其实际应用价值。SERS 技术的检测对象有一定的限制,分子结构中含有硝基氨基、羧酸基、芳香环、杂环、或磷原子和硫原子之一的物质才适用于 SERS 的直接检测,其他样品需引入 SERS 标签辅助检测。对于实际样品的检测,由于 SERS 要求分析物与基底直接接触,失去了拉曼光谱非接触非侵入性检测的优势,样品可能与

SERS 活性基底发生化学或光化学反应;且由于食品样品组分复杂,目标物质的 SERS 信号强度会受到检测环境的影响,不同测试条件会导致信号强度的差异;SERS 活性基底对不同材料的吸附性能不同,因此将 SERS 技术应用于定量分析仍然是一个不小的挑战。

未来,基于 SERS 技术的食品安全检测研究,一方面将 SERS 技术与其他技术(化学分离技术、生物捕获技术等)相结合,另一方面不断设计灵敏度高、稳定性强、重现性好的 SERS 活性基底,以提高检测的灵敏度。由于 SERS 灵敏度高,非常容易受到背景中杂质分子的干扰,因此选择合适的样品前处理手段(化学)降低背景信号干扰、纯化待分析物用于 SERS 测定是至关重要的一步。基底可与一定的样品前处理方法相结合实现对目标物的分离富集和 SERS 检测,或者基底自身同时具有萃取富集目标物和提供 SERS 检测所需的热点的功能,从而建立起操作简单、耗时间短且灵敏度高的快速检测方法。同时进一步开发便捷的、高度集成化的小型化拉曼光谱仪,为现场快速检测提供更广阔的应用场景。构建涵盖更多食品风险因子的 SERS 指纹图谱数据库,并促进 SERS 技术用于食品安全检测研究方向的国家标准的建立。SERS 技术在食品安全检测领域将展现巨大的应用潜力。

参考文献

- [1] ONYEAKA H, UKWURU M, ANUMUDU C, *et al.* Food fraud in insecure times: Challenges and opportunities for reducing food fraud in Africa [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2022, 125: 26–32.
- [2] SOLOVYEV PA, FAUHL HC, RIEDL J, *et al.* NMR spectroscopy in wine authentication: An official control perspective [J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2021, 20: 2040–2062.
- [3] DANEZIS GP, TSAGKARIS AS, CAMIN F, *et al.* Food authentication: Techniques, trends & emerging approaches [J]. *Trends Anal Chem*, 2016, 85: 123–132.
- [4] TAO HJ, LUCKSTEAD J, ZHAO L, *et al.* Estimating restrictiveness of SPS measures for China's dairy imports [J]. *Int Food Agribus Man*, 2016, 19: 101–124.
- [5] HU DW, LIU CX, ZHAO HB, *et al.* Systematic study of the quality and safety of chilled pork from wet markets, supermarkets, and online markets in China [J]. *J Zhejiang Univ Sci B (Biomed Biotechnol)*, 2019, 20: 95–104.
- [6] MADICHIE NO. The European “horsemeat scandal”: A welcome opportunity for the halal supply chain? [J]. *J Consum Behav*, 2015, 14: 63–82.
- [7] YANG SL, LU JN, ZHANG SJ, *et al.* 2D europium coordination polymer as a regenerable fluorescence probe for efficiently detecting fipronil [J]. *Analyst*, 2018, 143: 4904–4906.
- [8] LIANG X, YANG SL, LOU ZC, *et al.* The impact of Japan's discharge of nuclear-contaminated water on aquaculture production, trade, and food security in China and Japan [J]. *Sustainability*, 2024, 16(3): 1285.

- [9] LI D, YAO D, LI C, *et al.* Nanosol SERS quantitative analytical method: A review [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2020, 127: 115885.
- [10] BARVEEN NR, WANG TJ, CHANG YH, *et al.* Ultrasensitive and reusable SERS probe for the detection of synthetic dyes in food industry through hybrid flower-shaped ZnO@Ag nanostructures [J]. *J Alloy Compd*, 2021, 861: 157952.
- [11] CHEN C, WANG X, WANG X, *et al.* SERS aptasensor utilizing aptamer-conformation-mediated regulation of Au dumbbell dimers for the ultrasensitive detection of β -phenethylamine in foods [J]. *Sens Actuats B-Chem*, 2024, 404: 135293.
- [12] ADADE SY, LIN H, HARUNA SA, *et al.* SERS-based sensor coupled with multivariate models for rapid detection of palm oil adulteration with Sudan II and IV dyes [J]. *J Food Comp Anal*, 2022, 114: 104834.
- [13] ALAWADHI H, ALNAQBI MA, RAMACHANDRAN K, *et al.* Trace-level sensing of food toxins by flexible and cost-effective SERS sensors fabricated by pulsed-laser-deposition of gold nanoparticles on polycarbonate matrix [J]. *Surf Interfaces*, 2023, 40: 103016.
- [14] MPPRE TJ, SHARMA B. Direct surface enhanced Raman spectroscopic detection of cortisol at physiological concentrations [J]. *Anal Chem*, 2020, 92(2): 2052–2057.
- [15] ZHANG WS, WANG YN, XU ZR. High sensitivity and non-background SERS detection of endogenous hydrogen sulfide in living cells using core-shell nanoparticles [J]. *Anal Chim Acta*, 2020, 1094: 106–112.
- [16] CHENG F, XU H, WANG C, *et al.* Surface enhanced Raman scattering fiber optic sensor as an ion selective optrode: The example of Cd^{2+} detection [J]. *Rsc Adv*, 2014, 110(4): 64683–64687.
- [17] DOCHERTY J, MABBOTT S, SMITH E, *et al.* Detection of potentially toxic metals by SERS using salen complexes [J]. *Analyst*, 2016, 20(141): 5857–5863.
- [18] SHI Y, CHEN N, SU Y, *et al.* Silicon nanohybrid-based SERS chips armed with an internal standard for broad-range, sensitive and reproducible simultaneous quantification of lead(II) and mercury(II) in real systems [J]. *Nanoscale*, 2018, 8(10): 4010–4018.
- [19] CHEN N, DING P, SHI Y, *et al.* Portable and reliable surface-enhanced Raman scattering silicon chip for signal-on detection of trace trinitrotoluene explosive in real systems [J]. *Anal Chem*, 2017, 9(89): 5072–5078.
- [20] CHUESIANGP, RYU V, SIRIPATRAWAN U, *et al.* Aptamer-based surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) for the rapid detection of *Salmonella enteritidis* contaminated in ground beef [J]. *LWT Food Sci Technol*, 2021, 150: 111937.
- [21] CHEN Q, HOU H, ZHENG D, *et al.* HPTLC screening of saccharin in beverages by densitometry quantification and SERS confirmation [J]. *RSC Adv*, 2022, 12(14): 8317–8322.
- [22] CHEN Y, YANG S, SHI X, *et al.* Au@4-MBA@Ag NPs labeled SERS lateral flow immunoassay for ultrasensitive and quantitative detection of *Salmonella enteritidis* [J]. *Microchem J*, 2023, 193: 109134.
- [23] RAMAN CV, KRISHMAN KS. A new type of secondary radiation [J]. *Nature*, 1928, 121: 501–502.
- [24] FLEISCHMANN M, HANDRA P, MCQUILLAN A. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. *Chem Physics Lett*, 1974, 26: 163–166.
- [25] JEANMAIRE DL, VAN RP. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode [J]. *J Electroanal Chem*, 1977, 84: 1–20.
- [26] ALBRECHT MG, CREIGHTON JA. Anomalous intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode [J]. *J Am Chem Soc*, 1977, 99: 5215–5217.
- [27] LANGER J, JIMENEZDE AD, AIZPURUA J, *et al.* Present and future of surface-enhanced Raman scattering [J]. *ACS Nano*, 2020, 1(14): 28–117.
- [28] CHEN HY, LIN MH, WANG CY, *et al.* Large-scale hot spot engineering for quantitative SERS at the single-molecule scale [J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 42(137): 13698–13705.
- [29] DING SY, YI J, LI JF, *et al.* Nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopy for surface analysis of materials [J]. *Nat Rev Mater*, 2016, 6(1): 16021.
- [30] KNEIPP K, KNEIPP H, ITZKAN I, *et al.* Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy [J]. *Chem Rev*, 1999, 99: 2957–2976.
- [31] HUTTER E, FENDLER JH. Exploitation of localized surface plasmon resonance [J]. *Adv Mater*, 2004, 19(16): 1685–1706.
- [32] GARG V, SENGAR BS, AWASTHI V, *et al.* Localized surface plasmon resonance on Au nanoparticles: Tuning and exploitation for performance enhancement in ultrathin photovoltaics [J]. *RSC Adv*, 2016, 6(31): 26216–26226.
- [33] MOSKOVITS M, DILELLA DP, MAYNARD KL. Surface Raman spectroscopy of a number of cyclic aromatic molecules adsorbed on silver: Selection rules and molecular reorientation [J]. *Langmuir*, 1988, 4: 67–76.
- [34] FRANZEN S, FOLMER JCW, GLONMM WR, *et al.* Optical properties of dye molecules adsorbed on single gold and silver nanoparticles [J]. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 6533–3540.
- [35] UEBA H. Theory of charge transfer excitation in surface-enhanced Raman scattering [J]. *Surf Sci*, 1983, 131: 347–366.
- [36] ARENAS JF, WOOLLEY MS, TERO JC, *et al.* Charge-transfer processes in surface-enhanced Raman scattering Franck-condon active vibrations of pyrazine [J]. *J Phys Chem*, 1996, 100: 3199–3206.
- [37] MORTON SM, JENSEN L. Understanding the molecule–surface chemical coupling in SERS [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4090–4098.
- [38] LONG YT, WANG WB, XIONG WH, *et al.* Hybrid structure design, preparation of Ag-GO SERS optical fiber probe and its chemical, electromagnetic enhancement mechanism [J]. *J Alloy Comp*, 2022, 901: 163660.
- [39] KLEINMAN SL, SHARMA B, BLABER MG, *et al.* Structure enhancement factor relationships in single gold nanoantennas by surface-enhanced Raman excitation spectroscopy [J]. *Jam Chem Soc*, 2013, 305: 301–308.
- [40] GREENELTCH NG, BLABER MG, HENRY A, *et al.* Immobilized nanorod assemblies: Fabrication and understanding of large area surface-enhanced Raman spectroscopy substrates [J]. *Anal Chem*, 2013, 85: 2297–2303.
- [41] FLEISCHMANN M, TIAN Z. The induction of SERS on smooth Ag by

- the deposition of Ni and Co [J]. *J Electroanal Chem*, 1987, 217: 411–416.
- [42] LEUNG LWH, WEAVER MJ. Extending surface-enhanced Raman spectroscopy to transition-metal surfaces: Carbon monoxide adsorption and electrooxidation on platinum-and palladium-coated gold electrodes [J]. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 5113–5119.
- [43] TIAN ZQ, REN B, WU DY. Surface-enhanced Raman scattering: From noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures [J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 9463–9483.
- [44] LOO B. Observation of the surface-enhanced Raman scattering effect from the semiconductor-electrolyte interface [J]. *J Electroanal Chem*, 1982, 136: 209–213.
- [45] WANG Y, RUAN W, ZAHNG J, *et al.* Direct observation of surface-enhanced Raman scattering in ZnO nanocrystals [J]. *J Raman Spectrosc*, 2009, 40: 1072–1077.
- [46] ZAHNG P, WANG Y, HE T, *et al.* SERS of pyridine, 1,4-dioxane and 1-ethyl-3'-methyl-2-thiacyanine iodide adsorbed on α -Fe₂O₃ colloids [J]. *Chem Phys Lett*, 1988, 153: 215–222.
- [47] FREEMAN RG, GRABAR KC, ALLISON KJ, *et al.* Self-assembled metal colloid monolayers-an approach to SERS substrates [J]. *Science*, 1995, 267(5204): 1629–1632.
- [48] GRABAR KC, FREEMAN RG, HOMMER MB, *et al.* Preparation and characterization of Au colloid monolayers [J]. *Anal Chem*, 1995, 67(4): 735–743.
- [49] MUNRO CH, SMITH WE, GARNERM, *et al.* Characterization of the surface of a citrate-reduced colloid optimized for use as a substrate for surface-enhanced resonance Raman-scattering [J]. *Langmuir*, 1995, 11(10): 3712–3720.
- [50] NEUS GB, JOAN C, VICTOR P. Kinetically controlled seeded growth synthesis of citrate-stabilized gold nanoparticles of up to 200 nm: Size focusing versus ostwald ripening [J]. *Langmuir*, 2011, 27(17): 11098–11105.
- [51] WANG H, LI KB, XU C, *et al.* Large-scale solvothermal synthesis of Ag nanocubes with high SERS activity [J]. *J Alloy Compd*, 2019, 772: 150–156.
- [52] PU HB, HUANG ZB, XU F. Two-dimensional self-assembled Au -Ag core-shell nanorods nanoarray for sensitive detection of thiram in apple using surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Food Chem*, 2021, 343: 128548.
- [53] HAYNES CL, DUYNE RPV. Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 5599–5611.
- [54] WANG H, LEVIN CS, HALAS NJ. Nanosphere arrays with controlled sub-10-nm gaps as surface-enhanced Raman spectroscopy substrates [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 14992–14993.
- [55] MUHLSCHLEGEL P, EISLER HJ, MARTIN OJ, *et al.* Resonant optical antennas [J]. *Science*, 2005, 308: 1607–1609.
- [56] FROMM DPS, KINKHABWALA A, SCHUCK PJ, *et al.* Exploring the chemical enhancement for surface-enhanced Raman scattering with Au bowtie nanoantennas [J]. *J Chem Phys*, 2006, 124: 061101.
- [57] WARD DR, GRADY NK, LEVIN CS, *et al.* Electromigrated nanoscale gaps for surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Nano Lett*, 2012, 7: 1396–1400.
- [58] ZHANG L. Self-assembly Ag nanoparticle monolayer film as SERS Substrate for pesticide detection [J]. *Appl Surf Sci*, 2013, 270: 292–294.
- [59] TODERAS F, BAIA M, BAIA L, *et al.* Controlling gold nanoparticle assemblies for efficient surface-enhanced Raman scattering and localized surface plasmon resonance sensors [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(25): 255702.
- [60] SIVASHANMUGAN K, NGUYEN VH, NGUYEN BS. Tailoring a novel Au nanodot arrays on graphene substrate for a highly active surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Mater Lett*, 2020, 271: 127807.
- [61] REN F, CAMPBELL J, WANG X, *et al.* Enhancing surface plasmon resonances of metallic nanoparticles by diatom biosilica [J]. *Opt Express*, 2013, 21: 15308–15313.
- [62] FAN M, ZHANG Z, HU J, *et al.* Ag decorated sandpaper as flexible SERS substrate for direct swabbing sampling [J]. *Mater Lett*, 2014, 133: 57–59.
- [63] DHAKAL S, CHAO K, HUANG Q, *et al.* A simple surface-enhanced Raman spectroscopic method for on-site screening of tetracycline residue in whole milk [J]. *Sensors*, 2018, 18(2): 424.
- [64] VITOL EA, ORYNBAYEVA Z, BOUCHARD MJ, *et al.* In situ intracellular spectroscopy with surface enhanced Raman spectroscopy (SERS)-enabled nanopipettes [J]. *ACS Nano*, 2009, 11(3): 3529–3536.
- [65] GONG Z, DU H, CHENG F, *et al.* Fabrication of SERS swab for direct detection of trace explosives in fingerprints [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 24(6): 21931–21937.
- [66] ZHAO PN, LIU HY, ZHANG LN, *et al.* Paper-based SERS sensing platform based on 3D silver dendrites and molecularly imprinted identifier sandwich hybrid for neonicotinoid quantification [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2020, 12(7): 8845–8854.
- [67] ZHANG W, TANG S, JIN Y, *et al.* Multiplex SERS-based lateral flow immunosensor for the detection of major mycotoxins in maize utilizing dual Raman labels and triple test lines [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 393: 122348.
- [68] XU GD, SONG P, XIA LX. Examples in the detection of heavy metal ions based on surface-enhanced Raman scattering spectroscopy [J]. *Nanophotonics*, 2021, 10(18): 4419–4445.
- [69] SUN B, JIANG XX, WANG HY, *et al.* Surface-enhancement Raman scattering sensing strategy for discriminating trace mercuric ion (II) from real water samples in sensitive, specific, recyclable, and reproducible manners [J]. *Anal Chem*, 2015, 87(2):1250–1256.
- [70] ZHOU L, YANG J, WANG XY, *et al.* Ag nanoparticles decorated Ag@ZrO₂ composite nanospheres as highly active SERS substrates for quantitative detection of hexavalent chromium in waste water [J]. *J Mol Liq*, 2020, 319: 114158.
- [71] BARIMAH AO, CHEN P, YIN LM, *et al.* SERS nanosensor of 3-aminobenzenboronic acid labeled Ag for detecting total arsenic in black tea combined with chemometric algorithms [J]. *J Food Compos Anal*, 2022, 110: 104588.
- [72] ZHOU SS, LU C, LI YZ, *et al.* Gold nanobones enhanced ultrasensitive

- surface-enhanced Raman scattering aptasensor for detecting *Escherichia coli* O157: H7 [J]. *ACS Sens*, 2020, 5(2): 588–596.
- [73] TADESSE LF, HO CS, CHEN DH, *et al.* Plasmonic and electrostatic interactions enable uniformly enhanced liquid bacterial surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Nano Lett*, 2020, 20(10): 7655–7661.
- [74] XU Y, HE PH, AHMAD W, *et al.* Catalytic hairpin activated gold-magnetic/gold-core-silver-shell rapid self-assembly for ultrasensitive *Staphylococcus aureus* sensing via PDMS-based SERS platform [J]. *Biosens Bioelectron*, 2022, 209: 114240.
- [75] 刘安琪, 李攻科, 胡玉玲. 表面增强拉曼光谱快速检测食品添加剂的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(6): 2214–2223.
LIU ANQ, LI GK, HU YL. Research progress on surface enhanced Raman spectroscopy for rapid detection of food additives [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(6): 2214–2223.
- [76] 王亮亮, 李凯龙, 向俊, 等. 表面增强拉曼光谱在食品添加剂和违法添加物检测中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(14): 5586–5592.
WANG LL, LI KL, XIANG J, *et al.* The application of surface enhanced Raman spectroscopy in the detection of food additives and illegal additives [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(14): 5586–5592.
- [77] DENG Z, WANG YR, FANG EH, *et al.* Headspace thin-film microextraction coupled with surface-enhanced Raman scattering as a facile method for reproducible and specific detection of sulfur dioxide in wine [J]. *Anal Chem*, 2015, 87: 633–640.
- [78] CAI LM, DONG J, WANG YR, *et al.* Thin-film microextraction coupled to surface enhanced Raman scattering for the rapid detection of benzoic acid in carbonated beverages [J]. *Talanta*, 2018, 178: 268–273.
- [79] AMIN MU, LI LW, ZAHNG RY, *et al.* Rapid and ultrasensitive solution-based SERS detection of drug additives in aquaculture by using polystyrene sulfonate modified gold nanobipyramids [J]. *Talanta*, 2023, 251: 123800.
- [80] TIAN K, WANG W, YAO Y, *et al.* Rapid identification of gutter oil by detecting the capsaicin using surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *J Raman Spectrosc*, 2018, 3(49): 472–481.
- [81] LUO XJ, ZHAO XJ, WALLACE GQ, *et al.* Multiplexed SERS detection of microcystins with aptamer-driven core-satellite assemblies [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2021, 13(5): 6545–6556.
- [82] 王良壮, 李东建, 司承运, 等. 表面增强拉曼光谱技术在农药残留检测中的应用研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(5): 269–280.
WANG LZ, LI DJ, SI CY, *et al.* Research progress on the application of surface enhanced Raman spectroscopy technology in pesticide residue detection [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15 (5): 269–280.
- [83] 马迪, 曹宁, 宋焯 等. 表面增强拉曼光谱法在果蔬农药残留检测中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(3): 10–17.
MA D, CAO N, SONG Y, *et al.* Application of surface enhanced Raman spectroscopy in the detection of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14 (3): 10–17.
- [84] CHEN J, LIN Z, GUO L, *et al.* Flexible and adhesive surface enhance Raman scattering active tape for rapid detection of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *Anal Chem*, 2016, 88: 2149–2155.
- [85] CAI LM, DENG Z, DONG J, *et al.* Fabrication of non-woven fabric-based SERS substrate for direct detection of pesticide residues in fruits [J]. *J Anal Test*, 2018, 1: 322–329.
- [86] ZHONG LB, YIN J, ZHENG YM, *et al.* Self-assembly of Au nanoparticles on PMMA template as flexible, transparent, and highly active SERS substrates [J]. *Anal Chem*, 2014, 86: 6262–6267.
- [87] ZHANG HZ, TANG YM, WANG WE, *et al.* A new semiconductor heterojunction SERS substrate for ultra-sensitive detection of antibiotic residues in egg [J]. *Food Chem*, 2023, 431: 137163.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介



金靖雯, 硕士, 主要研究方向为量子点传感、介孔材料调控、SERS 检测技术应用、科普教育等。

E-mail: jinjw@hxxy.edu.cn



陈曦, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全检测、荧光分析、化学与生物传感器、科普教育等。

E-mail: xichen@xmu.edu.com