

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

王亮亮, 李凯龙, 向俊*, 邱宇, 王凯, 陈同强, 荆辉华

(湖南省食品质量监督检验研究院, 食品安全监测与预警湖南省重点实验室, 长沙 410000)

摘要: 食品安全问题一直是广大人民群众关注的热点, 现有的检测技术多限于实验室内部, 具有专业性强、成本高、耗时长等缺点。表面增强拉曼光谱技术作为一种新兴的分析检测技术, 具有操作简便、耗时短、消耗少、无损害、灵敏度高优势, 在食品快速检测行业具有广阔的应用前景。本文简述了表面增强拉曼光谱技术在食品添加剂及违法添加物快速检测中的最新研究状况, 并对面临的问题展开讨论分析, 以期表面增强拉曼光谱技术在食品质量与安全检测领域提供参考。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 食品添加剂; 违法添加物; 快速检测

Application of surface-enhanced Raman spectroscopy in the determination of food additives and illegal additives

WANG Liang-Liang, LI Kai-Long, XIANG Jun*, QIU Yu, WANG Kai,
CHEN Tong-Qiang, JING Hui-Hua

(Hunan Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Hunan Provincial Key Laboratory of Food Safety Monitoring and Early Warning, Changsha 410000, China)

ABSTRACT: Food safety has always been the focus of attention of the masses, and the existing detection technology is often limited to the laboratory, with strong professionalism, high cost, time-consuming and other shortcomings. As a new analytical and testing technology, surface-enhanced Raman spectroscopy has the advantages of simple operation, short time consumption, less consumption, no damage and high sensitivity, which has broad application prospects in rapid detection industry of food. This paper reviewed the latest research status of surface enhanced Raman spectroscopy in the rapid detection of food additives and illegal additives, and discussed and analyzed the problems faced, in order to provide reference for the application of surface enhanced Raman spectroscopy in the field of food quality and safety detection.

KEY WORDS: surface-enhanced Raman spectroscopy; food additives; illegal additives; rapid detection

基金项目: 湖南省科技厅社会发展领域重点研发计划项目(2020SK2128)、湖南省科技创新平台与人才计划项目(2019TP1058)

Fund: Supported by the Key R & D Projects in the Field of Social Development of Hunan Science Technology Department (2020SK2128), and the Technology Innovation Platform and Talent Plan Project of Hunan Science (2019TP1058)

*通信作者: 向俊, 高级工程师, 主要研究方向为食品检测。E-mail: 827289007@qq.com

*Corresponding author: XIANG Jun, Senior Engineer, No.238, Times Sunshine Avenue, Changsha 410017, China. E-mail: 827289007@qq.com

0 引言

食品添加剂是为了改善食品色、香、味等品质以及食品防腐保鲜而加入的天然或合成物质, 摄入过多对人体身体健康造成伤害。目前, 我国允许使用的食品添加剂有 2300 多种, 分为 23 个类别, 此外还有 200 多种营养强化剂^[1-2]。一些生产经营者为了盈利, 在食品生产过程中超范围、超量使用食品添加剂或非法添加有毒有害物质。为保障食品安全, 我国大力监督生产经营者规范使用食品添加剂, 打击违法添加非食用物质和滥用食品添加剂, 并陆续发布了《食品中可能违法添加的非食用物质名单》及《食品中可能滥用的食品添加剂品种名单》, 包括吊白块、罗丹明 B、三聚氰胺等^[3-4]。但近年来依然陆续出现了“固体饮料”冒称特医奶粉、“镉大米”“大肠杆菌门”“黑龙江省酸汤子”等食品安全公共卫生事件^[5], 食品质量安全问题引起了社会的广泛关注。食品监督抽检、风险监测等在保障食品安全中发挥越来越大的作用, 目前检测食品添加剂及非法添加物的主要方法有高效液相色谱法、气相色谱法、气相色谱-质谱联用法、液相色谱-质谱联用法、离子色谱法及分光光度法^[6]等, 检验方法相对传统, 数据准确, 但存在耗时长、专业性强、人力物力成本高等缺点, 局限于实验室内部进行, 难以及时快速的反应食品安全现状。因此, 寻求一种高效、准确、简易操作的检测技术来满足监管的需求非常必要。

表面增强拉曼光谱 (surface enhanced Raman scattering, SERS) 技术是通过结合表面增强机制, 基于拉曼散射效应发展成的一种具有高灵敏度、快速简便的分析技术, 它不仅可以实现对痕量物质的无损原位检测, 还能提供待测物的分子结构信息^[6-7], 在食品检测领域极具发展潜力。本文总结了近年来表面增强拉曼光谱技术在食品添加剂和非法添加物检测中有代表性的应用及研究现状, 并对其在食品质量与安全检测领域的应用前景和面临的挑战进行讨论, 以期对表面增强拉曼光谱技术在食品质量与安全检测领域提供参考。

1 表面增强拉曼光谱技术

表面增强拉曼光谱起源于 20 世纪 20 年代, 学者们最开始认识到拉曼散射、瑞利散射及反斯托克斯散射, 并对其原理不断深入研究, 至 1974 年, FLEISCHMANN 等^[8]发现拉曼信号强度因为吡啶分子吸附在有粗糙表面的银电极上而大大增加, 并将这一新的拉曼信号增强现象称为表面增强拉曼散射效应。关于拉曼散射增强机制, 从提出粗糙电极表面积的增加, 到粗糙表面电磁增强效应以及电荷转移效应, 最终形成了以电磁增强和化学增强为主的两大理论体系^[9], 只有被检测目标物分子距离 SERS

基底表面足够近时, 才能获取有效的拉曼信号。因此活性增强基底成为研究热点, 使得拉曼散射的表面增强效应从 $10^3 \sim 10^5$ 提升到 $10^{14} \sim 10^{15}$, 检出限可达到单分子、单细胞水平; 利用纳米尺度的金属粗糙表面或颗粒, 包括金、银、铜、铂、钯、铑等, 使吸附在材料表面的分子拉曼信号增强的 SERS 技术诞生了^[10-11], SERS 成为单分子光谱分析科学领域最具研究意义的技术之一, 并在过去的 40 年里, 已经广泛应用于材料、化学、物理、生物、医学等科学领域, 现开始发展于食品添加剂及微生物检测行业, 成为一种新兴的食品检测技术。

2 SERS 技术在食品添加剂检测中的应用

2.1 SERS 技术在防腐剂检测中的应用

防腐剂是为防止食品因微生物生长或化学变化引起腐烂变质, 延长食品保存期而添加的天然或化学物质。当前 SERS 技术在食品防腐剂检测领域已开启一定的基础研究, 并在保障食品安全中发挥越来越大的作用。实验室基本可以通过自建的拉曼光谱系统, 以饮料、水、酒等简单的食品基质为对象, 结合偏最小二乘回归、一元或多元线性回归分析方法建立防腐剂的预测模型^[12-13], 可确定橙味饮料中山梨酸钾在 1648.4 、 1389.3 、 1161.8 cm^{-1} 处及碳酸饮料中苯甲酸钠在 1007 、 843.5 、 1605 cm^{-1} 处的表面增强特征拉曼位移, 以均方根误差 (root mean square error, RMSEC)、校正集相关系数 (R^2) 为参考指标比较分析, 多元线性回归分析方法更具优势, 误差小, 精密度高, 并具有较好的重复性; 在 843.5 、 1605 cm^{-1} 2 个特征峰处建立的模型验证集相关系数 (R^2) 达 0.9603 ^[14]。同时, 通过研究不同的活性增强基底, 摸索不同活性增强基底与拉曼光谱之间的增强机制, 分别以 HfO_2 超薄膜涂层的 AgNR 阵列、纳米银胶体作为活性增强基底^[15], 检测食品中微量山梨酸钾和苯甲酸钠, 用偏最小二乘回归方法进行分析, 可达到满意的浓度预测性能, 表明 SERS 技术完全可以实现饮料中防腐剂的快速定性及定量分析。

2.2 SERS 技术在色素检测中的应用

SERS 技术应用于色素及染料中的研究, 主要以饮料、红酒等食品基质为对象, 基于不同活性基底, 结合便携式拉曼光谱仪^[16]、近红外光谱^[17]或分子印迹水凝胶 (molecularly imprinted hydrogel, MIHs) 技术^[18], 研究出便捷可靠、高灵敏度、低成本的人工合成色素检测方法。以饮料中赤藓红为例, 样品检测总时长不超过 15 min, 仪器检出限为 0.5 mg/kg , 方法检出限为 1 mg/kg , 在 $2 \sim 20 \text{ kg}$ 标准线性范围内, 相关系数 R^2 达 0.9999 ^[16]; 随着 SERS 技术在食品中人工合成色素的敏感性检测分析的推进, 食品基质对象从简单的饮料扩展到发酵酒、辣椒粉等, 研究出红酒中非法添加苋菜红的近红外光谱定性分析模型和 SERS

技术快速定性分析方法^[17],该方法快速、前处理简单,可以做到不损害样品的情况下,在1 min内对红酒中是否添加苋菜红进行鉴别,受红酒基质本身的影响,苋菜红的吸收不明显,其检出限不能与高效液相等精密仪器相比,为了避免假阳性出现,需同时结合近红外参与定性或定量。若通过一种由石墨烯和银纳米复合材料制成的新型表面增强拉曼散射(元件)传感器^[19],色素分子可以在石墨烯之间表现出极佳的富集效应,能增强银纳米粒子的拉曼光谱,这对食品中色素(包括柠檬黄、日落黄、苋菜红、胭脂红、诱惑红、赤藓红及橙黄II、柯衣定)的敏感性分析提供一种简便易行的方法,也展示出SERS多成分同时检测的能力。为不断提高检测灵敏度,通过研究辣椒粉中罗丹明6G(R6G)^[20],将方法检出限由1 mg/kg降低至0.2 mg/kg,并确定柠檬黄、日落黄、亮蓝、酸性红的检测最低限浓度分别为79.285、5.3436、45.238、50.244 g/L,若采用金纳米哑铃作为SERS活性基底^[21],可检测到超低水平的日落黄、柠檬黄、酸性橙和碱性橙4种不同食品色素,由此基于拉曼光谱检测食品中色素的含量达到先进水平。

2.3 SERS技术在甜味剂检测中的应用

甜味剂是赋予食品甜味的一种常用添加剂,以糖精钠、安赛蜜、阿斯巴甜等为主。糖精钠具有芳环或杂环结构,有良好的SERS信号,在SERS领域研究较多。以金溶胶为增强基底,采用SERS技术可快速分析白酒中非法添加物糖精钠,当待测溶液、增强基底和氯化钠溶液体积比为1:1:0.5、混合时间为5 min、pH为4时,获得良好拉曼信号^[22]。干果蜜饯中添加甜味剂较多,应用SERS技术检测糖精钠时,在50.0~250 mg/L的线性范围内,回收率可达80.0%~125%,方法检出限为0.6 mg/kg,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) ($n=5$)小于8.4%^[23],该方法简单,只需将干果进行简单的前处理,结合 C_{18} 固相萃取柱净化即可。阿斯巴甜也是一种常见的甜味剂,广泛用于食品加工中,但存在致癌、致免疫力低下等问题,过量食用影响健康;以银纳米颗粒为活性基底,对矿泉水中阿斯巴甜进行加标试验,以 1002 cm^{-1} 处拉曼峰为特征峰,建立标准曲线,在0~0.6 mg/mL范围内线性良好,相关系数 >0.99 ,方法检出限和定量限分别为0.17、0.56 mg/mL^[24],同时以聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)、聚氨酯纳米银为基底,测定纯净水中加标的阿斯巴甜、白酒中加标的三氯蔗糖,可进行准确快速定量分析^[25],为饮料、白酒、蜜饯等食品中甜味剂的定量检测提供技术支持。

2.4 SERS技术在抗氧化剂检测中的应用

抗氧化剂是指能延缓或抑制高聚物在空气中热氧化的一种有机化合物,可阻止食品中油脂自动氧化及变质,延长食品货架期,保障食品耐藏性及稳定性,其中丁基羟基茴香醚(butyl hydroxy anisid, BHA)和2,6-二叔丁基-4-甲

基苯酚(butylated hydroxytoluene, BHT)是较常见的抗氧化剂,主要用于食用油等食品和食品包装材料中,过量食用具有致癌风险^[26-27]。利用SERS技术可检测食用油中BHA,通过50 nm金纳米粒子的表面增强作用,BHA分子通过“Ph-O(H) (Ph=苯基)”吸附在金纳米表面,在 480 cm^{-1} 处的获得较强拉曼峰信号,由此确定为定量分析峰,该方法的线性相关系数达 $R^2=0.9803$,检出限达 $10\text{ }\mu\text{g/mL}$ ^[28]。应用密度泛函理论和Gaussian03软件对食品塑料包装材料中BHA和BHT分子的SERS增强机制及吸附方式进行探索,发现BHA分子通过电磁增强模型和化学增强模型共同作用,而BHT分子则以电磁增强模型为主、化学增强模型为辅,在纳米金表面的吸附方式均以Au-O键合^[29],以 480 、 766 cm^{-1} 分别为BHA、BHT的定量特征峰,可建立快速检测BHA和BHT的SERS分析方法,方法检出限均为 $10\text{ }\mu\text{g/mL}$,相关系数 R^2 分别达到0.9993、0.9997,该方法与高效液相色谱结果相比保持了良好一致性,证明其方法的可靠与准确性。

3 SERS技术在食品非法添加物检测中的应用

3.1 SERS技术在塑化剂检测中的应用

近年来SERS技术也广泛应用于食品非法添加物的检测,并取得了一定成效,如邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs),又称酞酸酯,主要应用于食品包装材料,起到增塑作用,PAEs在食品的储存和运输过程中可发生迁移,进入食品,影响人们身体健康^[30-31]。通过研究PAEs拉曼光谱,可建立食品中PAEs类物质SERS快速筛查技术,应用于牛奶实际样品中,可检测出浓度达 0.1 mg/kg 的邻苯二甲酸二异辛酯(di 2-ethyl hexyl phthalate, DEHP)二氯甲烷溶液及3种PAEs混合液^[32]。通过制备针对邻苯二甲酸酯类塑化剂和多种食品污染物快速检测的SERS基底:双金属Au@Ag纳米立方体,对白酒样品中塑化剂进行检测,最低检测浓度为 1.3 mg/kg ,将合成的金纳米三角片制备成大面积致密的纳米膜作为SERS基底膜,检测白酒中塑化剂,检测浓度达 10^{-8} mol/L ^[33-34]。

3.2 SERS技术在三聚氰胺检测中的应用

在三聚氰胺检测方面,目前主要研究内容为SERS的增强试剂基底及相关食品基质对表面增强拉曼技术的影响,以此来探究拉曼光谱法对乳及乳制品等食品中三聚氰胺的快速检验方法^[9],使用 785 nm 的入射光激光源,进行水溶液中三聚氰胺加标试验,方法测定低限达 $33\text{ }\mu\text{g/L}$ ^[35],LI等^[36]在此基础上,以 632.8 nm 的激发光为入射光,将水溶液中三聚氰胺最低检出限降低至 $12.6\text{ }\mu\text{g/L}$,同时对奶粉中三聚氰胺进行加标试验,最低检出限为 0.1 mg/kg 。经过不断的总结与研究,基于SERS技术对食品和饲料中三聚氰胺进行检测,最低检出限降低至 $0.1\sim 5\text{ }\mu\text{g/g}$ ^[37-38],实现了三聚氰胺检测的

最高灵敏度记录, 导致测定低限差异的主要原因可能是基底性能差异。随着 SERS 技术的应用, 其检测基质扩展到除水外的其他产品, 如奶粉、乳清蛋白粉、婴幼儿配方奶粉、面筋、乳糖^[39]以及鸡蛋^[40]等, 在鸡蛋中的三聚氰胺 SERS 快速、原位检测方法中, 蛋黄和蛋清中的检出限分别为 2.1、1.1 mg/kg, 相关系数分别为 0.98、0.94 mg/kg、交叉验证误差分别为 12.14、12.38 mg/kg^[40], 检测总时长不超过 30 min。采用热蒸镀方法得到表面具有纳米尺度规则结构的银膜作为表面增强拉曼散射基底^[41], 在 1 mW 的激发功率下, 三聚氰胺的检出限为 2.5 mg/L, 采用流体流动法和多元醇合成法制备有序纳米银线作为 SERS 增强基底^[42], 三聚氰胺回收率达 89.7%~109.2%, RSD 小于 6.8%, 采用气-液界面自组方法制备金纳米粒子薄膜作为 SERS 基底^[43], 可实现三聚氰胺高灵敏半定量分析。这些 SERS 基底制备方法简易, 应用范围比较广泛, 除了检测三聚氰胺之外还可以拓展到多环芳烃等其他非极性物质, 也为其他小分子化合物的 SERS 检测提供技术支持。

3.3 SERS 技术在禁用兽药检测中的应用

为提高水产品养殖和运输过程中的存活率, 不法商家会添加一些禁用兽药, 如氯霉素、孔雀石绿、磺胺类等药物。目前, SERS 技术对养殖水及水产品中痕量药物残留检测已展现出巨大潜力, 结合化学计量学方法对孔雀石绿、结晶紫、氯霉素和磺胺甲基嘧啶等进行检测^[44], 采用偏最小二乘回归法建立定量分析模型, 孔雀石绿和结晶紫标准溶液的最低检测浓度分别为 0.8、10 $\mu\text{g/L}$, 氯霉素和磺胺甲基嘧啶的最低检测浓度分别为 50、500 $\mu\text{g/L}$, 通过制备 Au NS@Ag NCs 双金属纳米立方体 SERS 增强基底, 将其应用于鱼塘水中孔雀石绿的检测, 选取 1615 cm^{-1} 为特征峰, 检出限达 10^{-10} mol/L^[33], 将其应用于鱼肉中孔雀石绿和结晶紫的检测, 最低检测含量分别为 1.0、20 $\mu\text{g/kg}$ 。

3.4 SERS 技术在其他有毒有害物质检测中的应用

SERS 技术在食品非法添加物检测的应用比较广, 如乌洛托品、辣椒红、高氯酸盐、氯酸盐、多环芳烃、罗丹明 B、苏丹红^[45]等。利用 SERS 技术结合激发-发射矩阵荧光光谱对火锅调料中苏丹红 I 和辣椒红进行分析 and 检测^[45], 辣椒红在 1521 和 1158 cm^{-1} 的特征峰处拉曼信号增强效果比较明显, 方法检测浓度约为 5.0 $\mu\text{g/mL}$, 苏丹红 I 在低波数区域分子的扭转振动信号增强比较明显, 方法最低检测浓度为 2.48 ng/mL。LAI 等^[46]开发了一种微萃取结合表面增强拉曼光谱技术, 用于多环芳烃的现场检测, 该方法具有较高的均一性, RSD 为 2.96%, 与传统实验室的液相色谱或液相色谱-串联质谱法相比较, 结果具有较好的一致性。微萃取-SERS 联用技术具有快速、准确、无损的优点, 无需进行复杂的样品前处理就可以实现食品接触材料上多

环芳烃的检测。结合便携式拉曼光谱仪对水和尿液中硫酸特布他林进行检测时, 800、1050、1330 cm^{-1} 处拉曼信号强, 检出限为 0.5 mg/L, 检测时间仅 60 s^[47], 这也为食品中瘦肉精的快速 SERS 检测提供良好的基础。

4 总结与展望

目前, SERS 技术在食品检测行业的应用仍处于起步阶段, 尚未形成系统的标准化工作, 研究内容主要集中在不同食品基质及不同活性增强基底对 SERS 光谱的影响^[48]。随着色谱、光谱检测仪器的小型化发展和前处理过程的便捷式技术开发^[49-50], SERS 技术应用于食品检测具有广阔的前景, 但仍面临研究瓶颈, 无论是在食品添加剂和非法添加的定性定量分析方面, 还是现场快速无损检测方面仍有许多关键问题亟待解决。

(1) 缺乏各种复杂食品类别的 SERS 前处理技术研究。食品种类繁多, 可分为 33 大类, 基质成分复杂, 目前大部分研究只停留在水、饮料、酒类等简单的食品中, 针对复杂的食品基质, 一般需要通过烦琐的提取、净化、富集等流程及步骤。这种传统的前处理方法结果精确、回收率高, 但存在耗时长、过程烦琐、成本高等弊端, 局限于实验室内部检测。SERS 技术可以有效识别复杂的食品基质成分及分子结构, 但结果的准确性会受一定的干扰。因此, 针对不同的食品类别, 寻求快速、回收率高的 SERS 前处理技术非常重要, 也是以后的研究重点方向之一。

(2) 缺少添加剂和非法添加物的高通量检测研究。由于 SERS 的特征峰较窄而且处于不同的位置, 因此 SERS 技术可以同时检测分析多种成分, 现有的研究仅检测单种或者少量几种混合待测物, 面对基层执法及食品安全管理的需求, 少量几种的同时检测远远不够, 故如何应用 SERS 技术快速高通量检测食品中添加剂和违法添加物仍是需要解决的问题。

(3) 缺乏系统的标准化程度的 SERS 增强基底及数据库。不同于一般色谱, SERS 光谱在不同的增强基底下, 得到的特征峰位置及其相对强度不同。目前市场上流通的 SERS 增强基底生产来源主要以 Renishaw、Nanovna、Silmeco 等公司为主, 且大都用在实验室自主研发上, 在实际检测中应用较少。故需建立标准化的 SERS 增强基底及数据库, 促进食品 SERS 技术国家标准方法的建立, 推进 SERS 技术在实际应用中的发展。

(4) 缺乏标准化的仪器参数。现有的方法研究基本是在实验室模拟样品环境下建立的, 但 SERS 在不同的实验条件、仪器参数及复杂多样化的实际样品下, 信号强度及光谱会有差异, 对定量分析结果带来偏差, 因此, 建立标准化的可参考的 SERS 仪器参数及实验条件十分必要。

参考文献

- [1] 宣芳, 许子旋, 胡耀娟. 表面增强拉曼光谱在食品添加剂检测方面的应用进展[J]. 南京晓庄学院学报, 2020, 36(6): 6–12.
XUAN F, XU ZX, HU YJ. Application progress of surface enhanced Raman spectroscopy in the detection of food additives [J]. J Nanjing Xiaozhuang Univ, 2020, 36(6): 6–12.
- [2] 吴昊. 表面增强拉曼散射光谱在限定食品添加剂中的应用[D]. 上海: 上海师范大学, 2017.
WU H. Application of surface enhanced Raman scattering in food additives [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2017.
- [3] 杜俊梅. 应用于食品安全的表面增强拉曼的机理研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2017.
DU JM. Mechanism of surface enhanced Raman applied to food safety [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2017.
- [4] 何雄, 周静峰, 孙金才. 银纳米粒子基底制备及表面增强拉曼光谱法检测荧光素钠[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(5): 1084–1088.
HE X, ZHOU JF, SUN JC. Preparation of silver nanoparticle substrate and determination of sodium fluorescein by surface enhanced Raman spectroscopy [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(5): 1084–1088.
- [5] 冯彦婷. 纳米银/多孔氧化铝膜为基底的表面增强拉曼技术在食品安全检测中的应用[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2020.
FENG YT. Application of surface enhanced Raman spectroscopy based on nano silver/porous alumina film in food safety detection [D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2020.
- [6] 邸志刚, 杨健侠, 王彪, 等. 基于表面增强拉曼散射的多环芳烃检测技术[J]. 激光杂志, 2021, 42(1): 1–6.
DI ZG, YANG JF, WANG B, *et al.* Detection technology of polycyclic aromatic hydrocarbons based on surface enhanced Raman scattering [J]. Laser J, 2021, 42(1): 1–6.
- [7] 胡家勇, 彭青枝, 张莉, 等. 表面增强拉曼光谱技术在快速检测保健食品中非法添加药物中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(1): 7–15.
HU JY, PENG QZ, ZHANG L, *et al.* Application of surface enhanced Raman spectroscopy in rapid detection of illegally added drugs in health food [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(1): 7–15.
- [8] FLEISCHMANN M, HENDRA PJ, MCQUILLAN AJ. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. Chem Phys Lett, 1974, 26(2): 163–166.
- [9] 张渊, 夏婧竹, 于爽, 等. 表面增强拉曼光谱法快速测定液态乳中三聚氰胺方法的研究和评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(2): 552–559.
ZHANG Y, XIA JZ, YU S, *et al.* Study and evaluation on rapid determination of melamine in liquid milk by surface enhanced Raman spectroscopy [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(2): 552–559.
- [10] 杜俊梅. 应用于食品安全的表面增强拉曼的机理研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2017.
DU JM. Mechanism of surface enhanced Raman applied to food safety [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2017.
- [11] 卜全民, 于爽, 张苗苗. 表面增强拉曼光谱快速检测食品基质中毒物[J]. 刑事技术, 2021, 46(1): 52–57.
BU QM, YU S, ZHANG MM. Rapid detection of poisons in food matrix by surface enhanced Raman spectroscopy [J]. Forensic Sci Technol, 2021, 46(1): 52–57.
- [12] 杨宇, 翟晨, 彭彦昆, 等. 基于表面增强拉曼的饮料中山梨酸钾快速定量检测方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(11): 3460–3464.
YANG Y, ZHAI C, PENG YK, *et al.* Rapid quantitative determination of potassium sorbate in beverages based on surface enhanced Raman spectroscopy [J]. Spectrosc Spectral Anal, 2017, 37(11): 3460–3464.
- [13] 房晓倩, 彭彦昆, 李永玉, 等. 基于表面增强拉曼的碳酸饮料中苯甲酸钠的快速检测[J]. 光学学报, 2017, (9): 1–9.
FANG XQ, PENG YK, LI YY, *et al.* Rapid determination of sodium benzoate in carbonated drinks based on surface enhanced Raman spectroscopy [J]. Actaoptica Sinica, 2017, (9): 1–9.
- [14] HOU M, HUANG Y, MA L, *et al.* Quantitative analysis of single and mixed food antiseptics basing on SERS spectra with PLSR method [J]. Nanoscale Res Lett, 2016, 11(1): 296.
- [15] 常敏, 邱志杰, 张学典, 等. 纳米银基底-表面增强拉曼光谱法测定痕量山梨酸钾[J]. 分析实验室, 2019, 38(9): 1039–1042.
CHANG M, QIU ZJ, ZHANG XD, *et al.* Determination of trace potassium sorbate by nano silver substrate surface enhanced Raman spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2019, 38(9): 1039–1042.
- [16] 陈启振, 曾勇明, 林惠真, 等. 表面增强拉曼光谱在食品人工合成色素的现场快速筛查中的应用[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2016, 55(5): 754–759.
CHEN QZ, ZENG YM, LIN HZ, *et al.* Application of surface enhanced Raman spectroscopy in rapid screening of food synthetic pigments [J]. J Xiamen Univ (Nat Sci Ed), 2016, 55(5): 754–759.
- [17] 杨昌彪, 宋光林, 包娜, 等. 近红外光谱与表面增强拉曼光谱对红酒中非法添加剂苋菜红的分析研究[J]. 食品科技, 2014, 39(6): 294–298.
YANG CB, SONG GL, BAO N, *et al.* Analysis of amaranth in red wine by near infrared spectroscopy and surface enhanced Raman spectroscopy [J]. Food Sci Technol, 2014, 39(6): 294–298.
- [18] XIE Y, LI Y, NIU L, *et al.* A novel surface-enhanced Raman scattering sensor to detect prohibited colorants in food by graphene/silver nanocomposite [J]. Talanta, 2012, 100: 32–37.
- [19] 徐凯云. 表面增强拉曼光谱结合分子印迹技术快速灵敏检测新红[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020.
XU KY. Rapid and sensitive detection of Xinhong by surface enhanced Raman spectroscopy combined with molecular imprinting technique [D]. Hangzhou: Zhejiang University of technology, 2020.
- [20] AI Y, LIANG P, WU Y, *et al.* Rapid qualitative and quantitative determination of food colorants by both Raman spectra and surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. Food Chem, 2018, 241: 427–433.
- [21] MENG J, QIN S, ZHANG L, *et al.* Designing of a novel gold nanodumbbells SERS substrate for detection of prohibited colorants in drinks [J]. Appl Surf Sci, 2016, 366: 181–186.
- [22] 陈思, 郭平, 万建春, 等. 白酒中糖精钠添加剂表面增强拉曼光谱快速检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(5): 1412–1417.
CHEN S, GUO P, WAN JC, *et al.* Rapid detection of saccharin sodium

- additive in Baijiu liquor by SERS [J]. *Spectrosc Spectral Anal*, 2017, 37(5): 1412–1417.
- [23] 陈正毅, 卢雅琳, 梁豫, 等. 表面增强拉曼光谱法快速测定干果类食品中的糖精钠[J]. *分析测试学报*, 2017, 36(5): 650–654.
CHEN ZY, LU YL, LIANG Y, *et al.* Rapid determination of saccharin sodium in dried fruit foods by surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *J Anal Test*, 2017, 36(5): 650–654.
- [24] BUYUKGOZ GG, BOZKURT AG, AKGUL NB, *et al.* Spectroscopic detection of aspartame in soft drinks by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *European Food Res Technol*, 2015, 240(3): 567–575.
- [25] 陈律铭. 应用表面增强拉曼光谱技术对食品中人工合成甜味剂的检测[D]. 无锡: 江南大学, 2020.
CHEN LM. Detection of synthetic sweeteners in food by surface enhanced Raman spectroscopy [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020.
- [26] 陈瑞鹏, 孙云凤, 霍冰洋, 等. 表面增强拉曼光谱技术在食品安全检测中的应用[J]. *解放军预防医学杂志*, 2020, 38(9): 146–149.
CHEN RP, SUN YF, HUO BY, *et al.* Application of surface enhanced Raman spectroscopy in food safety detection [J]. *J Pre Med Chin People's Liberation Army*, 2020, 38(9): 146–149.
- [27] 宋移欢, 孙晓红, 谢锋. 表面增强拉曼光谱技术在食品快速检测中的应用[J]. *食品工业*, 2020, 41(7): 245–250.
SONG YH, SUN XH, XIE F. Application of surface enhanced Raman spectroscopy in rapid detection of food [J]. *Food Ind*, 2020, 41(7): 245–250.
- [28] YAO W, SUN Y, XIE Y, *et al.* Development and evaluation of a surface-enhanced Raman scattering (SERS) method for the detection of the antioxidant butylatedhydroxyanisole [J]. *European Food Res Technol*, 2011, 233(5): 835.
- [29] 孙莹莹. 表面增强拉曼光谱法检测抗氧化剂 BHA、BHT 的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012.
SUN YY. Study on the determination of antioxidants BHA and BHT by surface enhanced Raman spectroscopy [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012.
- [30] 杨德红, 张雷蕾, 卢诗扬, 等. 拉曼光谱技术在农产品药物残留检测中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(23): 8836–8843.
YANG DH, ZHANG LL, LU SY, *et al.* Application of Raman spectroscopy in the detection of drug residues in agricultural products [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(23): 8836–8843.
- [31] 赵璟悠, 吴国萍, 华炜婕, 等. 拉曼光谱技术在保健品非法添加化学药物分析检测中的应用进展[J]. *刑事技术*, 2020, 45(4): 397–402.
ZHAO JY, WU GP, HUA WJ, *et al.* Application progress of Raman spectroscopy in the analysis and detection of illegally added chemical drugs in health care products [J]. *Forensic Sci Technol*, 2020, 45(4): 397–402.
- [32] 纪丽君, 谢云飞, 姚卫蓉. 基于表面增强拉曼光谱的塑料增塑剂邻苯二甲酸酯定性筛查技术研究[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(15): 297–300.
JI LJ, XIE YF, YAO WR. Study on qualitative screening technology of plastic plasticizer phthalate based on surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2012, 33(15): 297–300.
- [33] 周亚茹. 特异性与多功能 SERS 基底的制备及其对食品污染物的快速检测[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2019.
ZHOU YR. Preparation of specific and multifunctional SERS substrate and its rapid detection of food contaminants [D]. Hefei: Hefei University of technology, 2019.
- [34] 王娟, 周亚茹, 汪倩倩, 等. 金纳米三角片滤纸基底膜的制备及对食品污染物的快速检测[J]. *分析化学*, 2020, 48(12): 1625–1632.
WANG J, ZHOU YR, WANG QQ, *et al.* Preparation of gold nano triangular filter paper basement membrane and rapid detection of food pollutants [J]. *Anal Chem*, 2020, 48(12): 1625–1632.
- [35] HE L, LIU Y, LIN M, *et al.* A new approach to measure melamine, cyanuric acid, and melamine cyanurate using surface enhanced Raman spectroscopy coupled with gold nanosubstrates [J]. *Sens Instrum Food Qual Saf*, 2008, 2(1): 66–71.
- [36] LI JM, MA WF, WEI C, *et al.* Detecting trace melamine in solution by SERS using Ag nanoparticle coated poly (styrene-co-acrylic acid) nanospheres as novel active substrates [J]. *Langmuir*, 2011, 27(23): 14539–14544.
- [37] LOU TT, WANG YQ, LI JH, *et al.* Rapid detection of melamine with 4-mercaptopyridine-modified gold nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2011, 401(1): 333–338.
- [38] BETZ JF, CHENG Y, RUBLOFF GW. Direct SERS detection of contaminants in a complex mixture: rapid, single step screening for melamine in liquid infant formula [J]. *Analyst*, 2012, 137(4): 826–828.
- [39] MECKER LC, TYNER KM, KAUFFMAN J, *et al.* Selective melamine detection in multiple sample matrices with a portable Raman instrument using surface enhanced Raman spectroscopy-active gold nanoparticles [J]. *Anal Chim*, 2012, 733: 48–55.
- [40] CHENG Y, DONG Y. Screening melamine contaminant in eggs with portable surface-enhanced Raman spectroscopy based on gold nanosubstrate [J]. *Food Control*, 2011, 22(5): 685–689.
- [41] 李俊梅, 徐晓轩, 王玉芳, 等. 以 PAA 为模板制备 SERS 基底及对三聚氰胺的检测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(10): 2663–2666.
LI JM, XU XX, WANG YF, *et al.* Preparation of SERS substrate using PAA as template and detection of melamine [J]. *Spectrosc Spectral Anal*, 2010, 30(10): 2663–2666.
- [42] 肖海波, 张芹, 郭伟, 等. 气/液界面自组装金纳米粒子薄膜作为 SERS 基底检测三聚氰胺[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(8): 2147–2151.
XIAO HB, ZHANG Q, GUO W, *et al.* Detection of melamine using self-assembled gold nanoparticle film as SERS substrate [J]. *Spectrosc Spectral Anal*, 2012, 32(8): 2147–2151.
- [43] 赵蕊池, 王培龙, 石雷, 等. 自组装有序纳米银线表面增强拉曼光谱检测牛奶中三聚氰胺[J]. *分析化学*, 2017, 45(1): 75–82.
ZHAO RC, WANG PL, SHI L, *et al.* Self-assembled ordered nano silver wire surface enhanced Raman spectroscopy detection of melamine in milk [J]. *Anal Chem*, 2017, 45(1): 75–82.
- [44] 李春颖, 赖克强, 张源园, 等. 表面增强拉曼光谱检测鱼肉中禁用和限用药物研究[J]. *化学学报*, 2013, 71(2): 86–91.
LI CY, LAI KQ, ZHANG YY, *et al.* Surface enhanced Raman

- spectroscopy for the detection of prohibited and restricted drugs in fish [J]. *Acta Chem*, 2013, 71(2): 86–91.
- [45] 刘春宇, 王绍岩, 徐抒平, 等. 食品中苏丹红I和辣椒红的表面增强拉曼散射(SERS)光谱与激发-发射矩阵荧光光谱鉴别[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(11): 2505–2510.
- LIU CY, WANG SY, XU SP, *et al.* Identification of Sudan I and chili red in food by surface enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy and excitation emission matrix fluorescence spectroscopy [J]. *Chem Journal Chin Univ*, 2013, 34 (11): 2505–2510.
- [46] LAI Y, CHEN J, ZHAN J. Development of extraction-surface enhanced Raman spectroscopy and its application in detection of hazardous materials [J]. *Sci Sin Chim*, 2021, DOI: 10. 1360/SSC-2021-0030
- [47] WANG W, ZHANG B, ZHANG Y, *et al.* Colorimetry and SERS dual-mode sensing of serotonin based on functionalized gold nanoparticles [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2021, 261: 1–8.
- [48] LIN MH, SUN L, KONG FB, *et al.* Rapid detection of paraquat residues in green tea using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) coupled with gold nanostars [J]. *Food Control*, 2021, 130: 108280.
- [49] VANNUCCI GL, CAÑAMARES MV, PRATI SL, *et al.* Analysis of the tautomeric equilibrium of two red monoazo dyes by UV-Visible, Raman and SERS spectroscopies [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2021, 261:120007.
- [50] KIM SJ, HWANG JS, PARK JE, *et al.* Exploring SERS from complex patterns fabricated by multi-exposure laser interference lithography [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(31): 1–9.

(责任编辑: 王欣 韩晓红)

作者简介

王亮亮, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 1052246408@qq.com

向俊, 高级工程师, 主要研究方向为食品检测。

E-mail: 827289007@qq.com