

表面增强拉曼光谱快速检测食品添加剂的研究进展

刘安琪, 李攻科*, 胡玉玲*

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要: 近年来, 食品添加剂安全问题引起了社会各界的广泛关注。而现有的常用检测方法往往具有操作复杂、分析速度慢、成本高、损伤样品等缺点, 这就要求我们发展更先进的食品添加剂快速检测方法。表面增强拉曼光谱技术是一种新兴的先进检测技术, 它具有样品量少、操作简便、快速、可进行无损检测等优点, 克服了常规拉曼光谱灵敏度低的缺点, 提高了物质检测能力, 在快速分析食品添加剂中有良好的应用前景。本文按照不同食品添加剂的类别: 着色剂、防腐剂、抗氧化剂、甜味剂和其他, 综述了表面增强拉曼光谱快速分析限用/违禁食品添加剂的研究进展, 并对目前表面增强拉曼光谱技术在该领域存在的问题进行了分析, 对其未来的发展趋势与发展前景进行了展望。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 快速检测; 食品添加剂

Research progress of surface enhanced Raman spectroscopy in the rapid analysis of food additives

LIU An-Qi, LI Gong-Ke*, HU Yu-Ling*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

ABSTRACT: Recently, the safety issues of food additives have drawn great attention in the society. However, the detection methods that commonly used usually have disadvantages of complex operation, low analytical speed, high cost and sample destruction, which require to develop a more advanced detection method for the rapid analysis of food additives. Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) is an advanced method with less consumption of sample, simple operation, rapid detection as well as non-destructive analysis. It improves the sensitivity and capacity of conventional Raman spectroscopy and shows a great potential in the rapid analysis of food additives. This review summarized the research progress of SERS techniques in the rapid analysis of restricted or prohibited food additives by the types of food additives: colorants, preservatives, antioxidants, sweeteners and others, analyzed the problems existing, and also discussed the trends and prospects for the development of SERS.

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ03012409)、国家自然科学基金项目(21277176, 21275168, 21127008)

Fund: Supported by the National Key Scientific Instrument and Equipment Development Project (2011YQ03012409) and the National Natural Science Foundation of China (21277176, 21275168, 21127008)

*通讯作者: 李攻科, 教授, 主要研究方向为色谱及光谱分析、食品及药物分析。E-mail: cesgkl@mail.sysu.edu.cn

胡玉玲, 教授, 主要研究方向为现代分离分析。E-mail: ceshyl@mail.sysu.edu.cn

*Corresponding author: LI Gong-Ke, Professor, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, NO.135 Xingang Xi Road, Haizhu District, Guangzhou 510275, China. E-mail: cesgkl@mail.sysu.edu.cn

HU Yu-Ling, Professor, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, NO.135 Xingang Xi Road, Haizhu District, Guangzhou 510275, China. E-mail: ceshyl@mail.sysu.edu.cn

KEY WORDS: surface enhanced Raman spectroscopy; rapid analysis; food additives

1 引言

食品添加剂是为改善食品色、香、味等品质, 以及为防腐和加工工艺的需要而加入食品中的人工合成或天然物质。我国允许使用的食品添加剂主要有酸度调节剂、抗结剂、消泡剂、抗氧化剂、漂白剂、膨松剂、胶基糖果中基础剂物质、着色剂、护色剂、乳化剂、酶制剂、增味剂、面粉处理剂、被膜剂、水分保持剂、营养强化剂、防腐剂、稳定剂和凝固剂、甜味剂、增稠剂、食品用香料、食品工业用加工助剂及其他^[1]。虽然我国对食品添加剂的使用有明确规定, 但滥用违禁或限用食品添加剂的情况仍然时有发生, 食品添加剂的安全使用问题引起了社会的广泛关注。目前检测限用或禁用食品添加剂的方法主要有高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC)^[2]、气相色谱法 (gas chromatography, GC)^[3]、气质联用 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[4]、液质联用 (liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)^[5] 等。这些方法灵敏度高, 重现性好, 应用广泛, 但缺点在于操作专业性强, 样品前处理复杂, 费时, 成本高。这就要求发展快速分析检测食品添加剂的方法。

拉曼光谱是基于拉曼散射效应产生的分子振动光谱, 可以得到分子的特征结构信息, 用于研究物质的分子结构。但是, 拉曼散射的散射面积小、灵敏度低、荧光和瑞利散射干扰大等缺点限制了拉曼光谱的进一步发展^[6]。1974 年, Fleischman 等^[7]发现吸附在粗糙银电极表面上的单分子层吡啶具有异常增强的拉曼信号; 1977 年, Vandyne 等^[8]证实吸附在粗糙银电极表面的每个吡啶分子的拉曼信号要比溶液中单个吡啶分子的拉曼信号大约强 10^6 倍。由此, 利用纳米尺度的金、银、铜等金属的粗糙表面或颗粒体系具有的光学增强效应使吸附在材料表面的分子拉曼信号提高的表面增强拉曼光谱技术 (surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) 诞生了。相比现有常用食品添加剂检测方法, SERS 技术具有快速、可进行无损检测等优点, 详见表 1, 在快速分析食品添加剂中有良好的应用前景。目前已有严矿林等^[9]、Craig 等^[10]、Zheng 等^[11]对表面增强拉曼光谱技术在食品安全快速检测的应用进展方面进行了综述, 包括食品中限用/禁用食品添加剂、农药残留、兽药残留以及食品中微生物污染等方面的 SERS 检测应用。本文综述了表面增强拉曼光谱技术在快速分析食品添加剂中的研究进展。

2 着色剂

着色剂是使食品赋予色泽和改善食品色泽的物质^[1]。

目前有些不法商家滥用限量或违禁食品着色剂, 对人们的健康造成了巨大的危害。由于着色剂大多是多芳环或杂环的大共轭体系, 且往往含有 N、S 等杂原子以及硝基、氨基、羧基等基团, 如赤藓红、罗丹明 B 和许多偶氮类染料如: 苋菜红、苏丹红和柠檬黄等。它们都具有较强的拉曼活性, 可直接进行 SERS 检测。因此, 表面增强拉曼光谱技术在检测食品着色剂方面的研究有很多。

表 1 表面增强拉曼光谱法与现有常用检测方法优缺点对比
Table 1 Comparison of advantages and disadvantages between surface enhanced Raman spectroscopy and commonly used method

方法指标	表面增强拉曼光谱法	色谱法
灵敏度	高	高
样品量	少	少
分析速度	快, 几秒至几分钟	较慢, 几分钟至几小时
仪器	便携且成本低, 可现场检测	体积大, 昂贵
操作	简便, 快速, 无损分析	复杂, 专业性强

2.1 赤藓红

赤藓红是一种化学合成色素, 红色或红褐色颗粒或粉末, 常用于糖果、糕点、酱菜、配制酒和饮料中。我国 GB 2760-2011《食品添加剂使用标准》中规定其最大使用量为 0.05 g/kg ^[1]。陈蓓蓓等^[12]以 OTR 202 和 OTR 103 为表面增强基底, 检测果汁饮料中的赤藓红含量, 定量拉曼峰为 $1273 \text{ cm}^{-1} (\pm 3 \text{ cm}^{-1})$, 线性范围在 $2 \sim 20 \text{ mg/kg}$, 仪器检出限为 1 mg/kg , 饮料中赤藓红检出限为 0.5 mg/kg 。李言等^[13]以金纳米粒子作为 SERS 基底, 对赤藓红与金胶混合体积比、溶液 pH 和混合时间等检测条件进行了优化, 并对赤藓红进行了半定量研究, 其检测限达 1 mg/L , 低于规定用于食品添加时的最大使用量, 可作为快速分析检测食品样品中赤藓红的研究基础。谢云飞等^[14]利用金纳米粒子在整体柱介孔材料的有效负载, 以多孔整体柱材料作为 SERS 基底, 检测赤藓红的检测限达 $0.1 \mu\text{g/mL}$ 。该研究表明吸附金纳米粒子的空间网状整体柱新型 SERS 活性基底与传统的金、银胶基底相比具有更强的增强效果, 且该方法简单, 快速, 稳定性好, 可广泛用于违禁添加色素的快速筛查。

2.2 苋菜红

苋菜红是一种紫红色粉末状食品着色剂。我国 GB 2760-2011《食品添加剂使用标准》中规定其用于凉果、糖果、糕点、果冻、配制酒、饮料等时最大使用量为 0.05 g/kg ; 用于果酱和水果调味糖浆时最大使用量为 0.3 g/kg ^[1]。但其

已被报告可能有致癌性, 1976 年在美国禁用^[15]。逯美红等^[16]以 55 nm 的金纳米粒子溶胶为基底, 对不同浓度苋菜红溶液进行了表面增强拉曼光谱检测, 最低浓度低于 10^{-17} mol/L, 灵敏度高。杨昌彪等^[17]加入纳米增强剂 OTR 202 和 OTR 103, 检测了红酒中非法添加的苋菜红, 检出限为 50 mg/kg, 此方法操作简单、快速、准确, 在短时间 1 min 内不破坏样品即可鉴别出红酒中是否含有非法添加的苋菜红, 但有时需结合近红外参与定性或定量, 避免假阳性的发生。

2.3 罗丹明 B

罗丹明 B 是一种鲜桃红色的人工合成染料, 曾被用于食品着色剂, 后经实验证实其对人体有潜在毒性、致癌性和致突变性, 我国 2008 年将罗丹明 B 列入《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂品种名单(第一批)》中, 禁止该物质在任何食物中使用。但仍有许多不法商贩因其着色效果好, 成本低将其添加到辣椒制品等食品中。陈蓓蓓等^[12]以 OTR 202 和 OTR 103 为表面增强基底, 检测辣椒粉中的罗丹明 B, 线性范围在 0.5~10 mg/kg, 仪器检出限为 0.05 mg/kg, 辣椒粉中的罗丹明 B 检出限为 0.2 mg/kg。韦娜等^[18]以银溶胶为 SERS 活性基底, 进行了辣椒制品中罗丹明 B 的快速检测, SERS 定量峰在 1646 cm^{-1} 处, 辣椒面、辣椒油和辣椒酱中罗丹明 B 的检出限分别为 10 $\mu\text{g/g}$ 、5 $\mu\text{g/g}$ 和 5 $\mu\text{g/g}$ 。该方法操作简单, 灵敏度较高。邹明强等^[19]有类似研究结果。

2.4 苏丹红

苏丹红是一种人工合成的偶氮类染料, 包括苏丹红 I、II、III、IV 号, 由于着色性好, 成本低, 常被非法添加到食品中, 例如辣椒酱、番茄酱、鸭蛋黄、熟肉等, 但其会损害 DNA、RNA、酶, 并且有致癌和致突变作用^[20]。

Lopez 等^[21]以电解法抛光的铝片为 SERS 基底, 检测苏丹红 I 号, 以 1598 cm^{-1} 为定量峰, 检出限为 10^{-7} mol/L, 该研究的突出优点在于重现性好且对样品中的潜在干扰具有很好的选择性。Di Anibal 等^[22]用类似方法检测了调味料中的苏丹红 I 号, 是一种快速、可靠、成本低的检测方法。

Hu 等^[20]以光催化制备的 ZnO/Ag 纳米阵列作为 SERS 活性基底, 检测苏丹红 II 号和苏丹红 IV 号, 检出限均为 10^{-12} mol/L。该新型 SERS 活性基底的优点在于其合成制备方法简单、经济、低碳, 不易受有机污染, 且其增强效果显著, 灵敏度很高。

Jahn 等^[23]制备出酶促生长的银纳米粒子与亲脂传感层的 SERS 增强基底, 并进行了食物样品中的苏丹红 III 号 SERS 检测的研究, 其仪器检出限为 3.2 $\mu\text{mol/L}$, 食品样品中的检出限为 9 $\mu\text{mol/L}$ 。目前最常用的 SERS 基底, 金属溶胶通常在水溶液中制备, 这使得非水溶性物质的 SERS 检测十分困难, 而该研究通过特殊 SERS 基底的制备, 提供了一

种检测非水溶性物质的快速、灵敏的 SERS 检测方法。

2.5 柠檬黄

柠檬黄是一种橙黄色粉末状的磺化偶氮类化学合成色素。研究表明柠檬黄会引起一系列过敏反应, 对哮喘患者、镇痛药依赖人群和儿童有显著危害, 某些国家已禁用或限用柠檬黄^[24]。我国 GB 2760-2011《食品添加剂使用标准》中规定其最大使用量为 0.5 g/kg^[1]。Pieca 等^[24]以银胶体作为 SERS 活性基底, 柠檬黄的检出限为 10^{-10} mol/L, 但其 SERS 增强效果尚未达到检测食品等复杂样品的要求。Zhu 等^[25]以简单的银镜反应制备的聚合电解质, 聚(烯丙胺盐酸盐)(poly (allylamine hydrochloride), PAH)和聚(4-苯乙烯磺酸钠)(poly(sodium 4-styrenesulfonate), PSS)修饰的银纳米粒子滤纸作为 SERS 基底, 实现了饮品等复杂样品中的柠檬黄和日落黄等着色剂的快速分离、预富集和检测, 其检出限均为 10^{-5} mol/L, 与传统 SERS 基底相比, 该方法可通过纸张表面覆盖的聚合电解质产生的表面化学梯度和静电作用实现分析物的分离和预富集, 成本低, 样品前处理简单, 在实际样品的分离与检测方面有良好的发展前景。

2.6 其他

胭脂红是我国目前使用量最大的一种单偶氮类人工合成色素, 它在人体内经代谢会生成致突变原前体, 具有一定的致癌、致畸和致突变作用^[26]。美国、加拿大等国家禁止在食品中添加胭脂红, 欧盟、日本、中国等允许在食品中添加胭脂红, 但对其使用范围及最大用量均有严格规定。然而, 过量使用胭脂红或非法向肉制品、水产品中添加胭脂红的食品安全事件时有发生。Xie 等^[26]以金纳米粒子为活性基底对胭脂红进行了表面增强拉曼光谱检测, 检出限达 5 $\mu\text{g/mL}$, 可作为一种快速、超灵敏的检测方法用于检测食品中的胭脂红含量。

酸性橙 II 是一种橙色偶氮类染料, 有强致癌作用, 我国禁止将其作为食品添加剂使用, 但因其着色稳定, 价格低廉, 因此被很多不法商贩用于食品生产和加工, 如瓜子、辣椒面等食品的着色^[27]。张宗绵等^[27]以具有核壳结构的 Au@SiO₂ 纳米颗粒为基底, 用表面增强拉曼原位、快速检测食品中的酸性橙 II, 检出限为 0.17 mg/L, 将 Au@SiO₂ 滴加到瓜子表面即可实现对瓜子表面酸性橙 II 浓度为 0.01 mg/g 时的 SERS 检测, 该方法可现场快速检测食品中非法添加的酸性橙。

Stropp 等^[28]采用滴涂法制备覆盖银膜的纳米球体(Ag films over nanospheres, AgFON), 并以此为 SERS 活性基底, 检测了食品添加剂偶氮玉红(E-122)、苋菜红(E-123)、专利蓝(E-131)V 和灿烂绿(E-142), 其中灿烂绿的检出限可达 500 pg。此方法可用于自动化高通量检测。

Xie 等^[29]制备了石墨烯/银纳米复合材料, 并以此为

SERS 基底, 检测了多种食品着色剂, 检出限分别为: 苋菜红 10^{-5} mol/L, 赤藓红 10^{-7} mol/L, 柠檬黄 10^{-5} mol/L, 日落黄 10^{-5} mol/L, 且利用此基底可根据特征峰分别检测出各色素浓度为 10^{-4} mol/L 的红色素体系(包括诱惑红、胭脂红、苋菜红和赤藓红)和黄色素体系(包括柠檬黄、日落黄、酸性橙 II 和柯衣定)中的各种色素, 是一种简单、快速、灵敏、实时的食品着色剂检测方法, 其主要优势在于根据不同色素的特征峰分别检测混合体系中的各个色素。

张锦等^[30]以聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)银化微孔滤膜为 SERS 活性基底, 检测胭脂红、苋菜红、赤藓红、柯衣定的检出限为 $0.1 \mu\text{g/mL}$, 诱惑红、日落黄、柠檬黄的检出限为 $1 \mu\text{g/mL}$ 。同时, 草莓红(73%的苋菜红和 27%的日落黄)、山楂红(86%的胭脂红和 14%的柠檬黄)、橘红(13%的胭脂红和 87%的柠檬黄)这三种混合色素在 $100 \mu\text{g/mL}$ 和 $10 \mu\text{g/mL}$ 的浓度下均能分辨出混合色中的两种单色色素, 能达到初步定性筛查的目的。

Xie 等^[31]制备了 $\text{SiO}_2@\text{Au}$ 纳米壳层, 并以此为 SERS 基底检测日落黄和柯衣定, 检出限分别为 1 mg/L 和 0.5 mg/L , 此方法简单、快速, 可用于违禁食品着色剂的定量检测。

3 防腐剂

防腐剂是防止食品腐败变质、延长食品储存期的物质^[1], 包括二氧化硫、亚硝酸盐、硫氰酸钠等, 它们大多含有 N、S 等杂原子。其中, 二氧化硫、硫氰酸钠、乌洛托品等 SERS 信号较强, 可直接进行表面增强拉曼光谱检测; 但有些防腐剂的 SERS 信号较弱, 需要经过生化作用得到 SERS 信号较强的待测物质后, 再进行表面增强拉曼光谱测定, 间接计算得防腐剂含量, 这类物质主要有亚硝酸盐、甲醛等。

3.1 二氧化硫

二氧化硫可作为食品漂白剂、防腐剂和抗氧化剂使用, 我国 GB 2760-2011《食品添加剂使用标准》中规定其用于菌类、蔬菜罐头、年糕、糖浆、果蔬饮料等时, 最大使用量为 0.05 kg/g ; 用于粉条、饼干、果干、可可制品时, 最大使用量为 0.1 g/kg ; 用于腐竹、油皮时, 最大使用量为 0.2 g/kg ; 用于葡萄酒、果酒时, 最大使用量为 0.25 g/L ^[1]。Deng 等^[32]采用薄膜微萃取(thin-film microextraction, TFME)与表面增强拉曼光谱(SERS)相结合的方法快速、简便地分析检测葡萄酒中的 SO_2 , 将 SERS 活性基底(金纳米粒子)平铺在 ZnO 纳米材料制成的 TFME 基底上, 再通过简单的自制装置进行 SO_2 的顶空进样(headspace sampling, HS), 得到被 ZnO 基底吸附的 SO_2 的强 SERS 信号, 进一步条件优化后, 得到 600 cm^{-1} 拉曼峰强度与 SO_2 浓度呈现良好的线性关系, 线性范围为 $1\sim 200 \mu\text{g/mL}$, SO_2 检出限为 $0.1 \mu\text{g/mL}$ 。HS-TFME-SERS 法检测葡萄酒中 SO_2 与传统检测

法结果一致, 是一种快速、简便、灵敏、选择性高的检测方法。

3.2 亚硝酸盐

亚硝酸盐是肉品加工的常用添加剂, 具有抑制肉毒梭状芽孢杆菌、使肉品发色及增强风味的作用, 但其在胃酸等环境下会与食物中的胺类反应生成强致癌物 N-亚硝胺, 且其对胎儿有致畸作用^[33]。我国 GB 2760-2011《食品添加剂使用标准》中规定硝酸钠、硝酸钾和亚硝酸钠、亚硝酸钾作为护色剂和防腐剂用于肉、肠类食品时的最大使用量分别为 0.5 g/kg 和 0.15 g/kg , 以亚硝酸钠计, 残留量 30 mg/kg ^[1]。Zhang 等^[34]使用 Au/SiO_2 壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy, SHINERS)检测亚硝酸盐经重氮化作用后得到的偶氮染料, 再间接计算出食品等复杂样品中亚硝酸盐的含量, 线性范围在 $0.5\sim 0.6 \text{ mg/L}$, 5 次重复测量的相对标准偏差小于 14.5%, 未经样品浓缩时 1137、1395 和 1432 cm^{-1} 处的检出限分别为 0.07、0.08 和 $0.10 \text{ mg/L}(S/N=3)$, 该方法的衍生化过程简便、快速、效果好, 方法的选择性和灵敏度高, 在间接检测食品等复杂样品中的亚硝酸盐、碘离子、酚类化合物和芳香胺等 SERS 响应较弱的物质方面有巨大应用潜力。Ma 等^[35]以柠檬酸盐包裹的银纳米粒子为表面增强活性基底, 检测亚硝酸盐与对硝基苯胺和萘胺发生重氮化反应生成的衍生化产物偶氮染料, 再通过计算得出溶液中亚硝酸盐的含量, 此方法的线性范围为 $0.1\sim 10.0 \text{ mg/L}$, 检出限为 0.01 mg/L , 回收率为 86.9%~103.4%, 相对标准偏差为 2.51%~9.64%, 此方法适用于简便、快速(约 5 min)、高灵敏度和高选择性地原位分析食品样品中的亚硝酸盐含量。

3.3 硫氰酸钠

硫氰酸钠曾允许用于生乳保鲜, 但研究发现氰根离子会抑制细胞色素氧化酶活性, 使组织不能利用氧, 进而引发神经系统抑制、代谢性酸中毒及心血管系统不稳定等, 且其会导致甲状腺损伤。中国卫生部 2008 年发布的《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂品种名单(第一批)》, 明确规定硫氰酸钠属于违法添加的物质。Lin 等^[36]以聚集的银溶胶为 SERS 活性基底, 检测牛奶中的硫氰酸钠, 以 2100 cm^{-1} 处的特征峰为定量峰, 检出限为 $10^{-2} \mu\text{g/mL}$, 线性范围为 $0.1\sim 10 \mu\text{g/mL}$ 。其中, 使用银聚集体作为 SERS 活性基底, 不仅可使 SERS 信号显著增强, 同时还可起到沉淀牛奶中蛋白质的作用。该方法简便、快速($<10 \text{ min}$), 可用于硫氰酸钠的现场实时检测。

3.4 甲醛

甲醛是致癌物质, 明确禁止添加进食品中, 但仍有很多不法商贩将其用作海鲜、肉制品、豆制品等的防腐剂和漂白剂, 对人类健康造成严重危害。Zhang 等^[37]以 Au/SiO_2

纳米粒子为增强基底,检测甲醛用3-甲基-2-苯并噻唑啉酮脒(3-Methyl-2-benzothiazolinone hydrazone, MBTH)盐酸盐水合物衍生后的衍生化产物,同时使用了自制的便携式顶空进样装置,检测得挥发性甲醛检出限为0.17 $\mu\text{g/L}$,检测水产品中的甲醛定量限可达0.13~0.21 mg/kg ,水产品样本的加标回收率为70.0%~89.1%,RSD值为2.3%~7.2%($n=3$),该结果表明此方法可用于原位快速分析水产品中含有的痕量甲醛。Ma等^[38]以纳米银粒子为SERS活性基底,检测甲醛经4-氨基-5-联氨-3-巯基-1,2,4-三氮杂茂(4-amino-5-hydrazino-3-mercapto-1,2,4-triazole, AHMT)衍生的衍生化产物6-巯基-5-三氮杂茂[4,3-b]-S-四氮杂苯(6-mercapto-5-triazolo[4,3-b]-s-tetrazine, MTT),特征峰在832 cm^{-1} 处,线性范围为1~1000 $\mu\text{g/L}$,甲醛的检出限为0.15 $\mu\text{g/L}$,定量限为0.45 $\mu\text{g/L}$ 。环境用水和食品样本的加标回收率在91.0%~108.7%,此方法与液相色谱法检测结果基本一致,可用于快速、超灵敏检测食品中的甲醛含量,同时在检测SERS信号较弱的其他化合物,如:脂肪胺、脂肪酸和氨基酸等方面,也有很大的应用潜力。

3.5 乌洛托品

乌洛托品是一种工业品和抗菌药,其主要成分六亚甲基四胺,弱酸性条件下可分解产生甲醛,某些不法商贩将乌洛托品混入腐竹、米粉、粉条、水产品等食品中,添加后会起到增白、防腐效果,但对人体有巨大伤害^[39]。全国食品安全整顿工作办公室发布的《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单(第五批)》中,禁止乌洛托品添加到食品当中或加工食品过程中使用。崔宇等^[39]以银溶胶作为增强基底,并向低浓度乌洛托品水溶液中加入氯化钠作为溶胶促凝剂,优化条件后得特征峰为1052 cm^{-1} 处,检测下限约为0.1 $\mu\text{g/L}$,粉条样品乌洛托品溶液检测下限约为10 mg/L 。该方法可用于食品中乌洛托品的定性分析。

4 抗氧化剂

抗氧化剂是能防止或延缓油脂或食品成分氧化分解、变质,提高食品稳定性的物质^[1]。SERS技术对食品抗氧化剂的研究主要是丁基羟基茴香醚(butylated hydroxyanisole, BHA)和二丁基羟基甲苯(2,6-di-*t*-butyl-*p*-hydroxytoluene, BHT)。BHA和BHT均具有较强的SERS活性,可直接进行表面增强拉曼光谱检测。

丁基羟基茴香醚和二丁基羟基甲苯是常见的抗氧化剂,过量使用可分别引起致癌危害和呼吸酶抑制作用^[40,41],常用于脂肪、坚果、油炸面制品、饼干、腌腊肉制品、水产品等中。我国GB 2760-2011《食品添加剂使用标准》中规定丁基羟基茴香醚和二丁基羟基甲苯的最大使用量均为0.2 g/kg ^[1]。Yao等^[40]以50 nm金纳米粒子为SERS活性基底检测BHA,其特征峰在480 cm^{-1} 处,检出限为10 $\mu\text{g/mL}$,

此研究为检测食品中BHA含量提供了一种简单、快速、高灵敏度和选择性的定量方法。Sun等^[41]以金胶体纳米粒子为SERS活性基底检测BHT,以甲醇为溶剂溶解BHT时766 cm^{-1} 处为定量峰,检出限为10 $\mu\text{g/mL}$,此方法可用于快速、灵敏地检测食品中BHT的含量。孙莹莹等^[42]以纳米金溶胶为SERS活性基底,建立了BHA和BHT的SERS检测方法,BHA的定量峰为480 cm^{-1} ,检出限为10 $\mu\text{g/mL}$;BHT的定量峰为766 cm^{-1} ,检出限为10 $\mu\text{g/mL}$ 。该结果表明SERS可用于BHA和BHT的快速定性和定量检测。

5 甜味剂

甜味剂是赋予食品以甜味的物质^[1]。SERS技术检测的一般是非营养性化学合成甜味剂,包括糖精钠、阿斯巴甜和甜蜜素。这三种甜味剂均含有N、S等杂原子,其中,糖精钠和阿斯巴甜还具有芳环或杂环结构,因此有较好的SERS信号,可直接进行表面增强拉曼光谱检测。

5.1 糖精钠

糖精钠是一种常用的化学合成甜味剂,我国GB 2760-2011《食品添加剂使用标准》中明确规定了其最大使用量^[1],但仍常有过量添加且不标注成分的情况发生。康怀志等^[43]以50~300 nm的金、银或铜纳米粒子为SERS活性基底,检测红酒、白酒、米酒等酒品中的糖精钠,检出限为1 mg/L ,检测时间约30 s,是一种简便、快速、成本低的分析方法。

5.2 阿斯巴甜

阿斯巴甜是一种甜味高、热量低的人造甜味剂,适合糖尿病患者食用,但苯丙酮酸尿症患者不宜食用。我国规定阿斯巴甜可用于糕点、饮料、糖果等食品中,用量按正常生产需要^[1]。Buyukgoz等^[44]以银纳米粒子作为SERS增强基底,检测矿泉水中阿斯巴甜的含量,加标后的矿泉水样本在1002 cm^{-1} 处SERS峰强度呈线性,且相关系数很高。矿泉水样本中阿斯巴甜的检出限和定量限分别为0.17 mg/mL 和0.56 mg/mL ,日内和日间精密度分别为1.3%和0.9%,浓度范围在0~0.6 mg/mL 时该方法的回收率为81%~95%,平均RSD值为7.3%。该方法分析时间短(15 s),所需样品量小,无需前处理,是一种简单、快速的分析方法。

5.3 甜蜜素

甜蜜素是一种常用化学合成甜味剂,但过量摄入会致癌、致畸,损害肝脏和神经系统,因此美、英、日、加等国相继禁用甜蜜素^[45]。我国允许甜蜜素作为食品添加剂使用,且明确规定了其最大使用量^[1]。Chen等^[45]制备了三种形态的SERS基底,金纳米粒子、带有金纳米粒子填充纳米空隙的短的金纳米线、长的金纳米线缠绕成的薄膜,这三种SERS基底都有良好的均匀性、稳定性,且其增强系

数均达到 10^6 , 由甜蜜素的小区域线性等式可得检出限为 1.6×10^{-9} mol/L。这一方法简便、快速, 易制备大面积、均匀性好且长期稳定的 SERS 基底, 更重要的是, 该物理方法制备过程不会吸收还原剂和表面活性剂, 因此可生产出很平整的表面, 在与基底表面亲和力较弱的分析物的检测方面有很大的应用潜力。

6 其他

除以上几种类别的食品添加剂外, 还有采用表面增强拉曼光谱技术直接或间接检测其他限用或违禁食品添加剂的相关研究, 如偶氮甲酰胺、碘、三聚氰胺、塑化剂等。

6.1 偶氮甲酰胺

偶氮甲酰胺是一种常用的面粉处理剂, 烘烤时会产生一级代谢产物联二脒和二级代谢产物盐酸氨基脒, 盐酸氨基脒是一种致癌物质^[30]。我国 GB 2760-2011《食品添加剂使用标准》中规定, 其用于小麦粉中的最大使用量为 0.045 g/kg^[1]。Xie 等^[46]采用表面增强拉曼光谱法检测偶氮甲酰胺的代谢产物联二脒和盐酸氨基脒。以金纳米粒子作为 SERS 活性基底, 测得联二脒和盐酸氨基脒的检出限可达 10 μ g/mL, 可用于快速检测面粉中的偶氮甲酰胺含量。

6.2 谷氨酸钠

谷氨酸钠是味精的主要成分, 对婴儿发育有不良影响, 过量摄入还会对神经造成影响。Peica 等^[47]以银胶体粒子作为增强基底, 观察到谷氨酸钠与银溶胶有很强的相互作用, 并测得其检出限可达 10^{-5} mol/L。

6.3 碘

碘是人体的必需微量元素之一, 缺碘会引发地方性甲状腺肿等疾病, 但摄入碘过多又会诱导甲亢、甲状腺结节等疾病的发生。我国 GB 26878-2011《食用盐碘含量》中规定食盐中添加碘的标准为 $20 \sim 30$ mg/kg^[48]。Pienpinijtham 等^[49]以淀粉还原金纳米粒子为增强基底, 可同时分别检测碘离子和硫氰酸根离子, 碘离子的 SERS 峰在 2125 cm^{-1} 处, 峰强度与碘离子浓度呈负相关, 检出限为 0.01 μ mol/L, 检测范围为 $0.01 \sim 2.0$ μ mol/L; 硫氰酸根的 SERS 峰在 2100 cm^{-1} 处, 检出限为 0.05 μ mol/L, 检测范围为 $0.05 \sim 50$ μ mol/L, 此方法简单、快速、选择性较高。Dasary 等^[50]通过测定添加碘离子后, 吸附了罗丹明 6G 的 30 nm 金纳米粒子 SERS 峰强度的变化, 检测食品样品中碘离子的含量, 检出限可达 30 ng/L, 是一种高选择性、超灵敏的快速检测方法。李攻科等^[51]使用碘酸根将羟胺氧化为亚硝酸根, 再使亚硝酸根离子在酸性或弱碱性条件下与重氮-偶合试剂生成偶合染料, 以 Au/SiO₂ 为 SERS 基底材料, 通过 SERS 测定偶合染料的量间接对碘酸根进行定性和定量检测, 本方法适用于食盐、饮用水等复杂样品中碘酸根的快速测定, 检测食盐中碘酸根含量的加标回收率为 107.1% ,

该方法具有简单、快速(约 2 min)、适用于现场检测等优点。Liu 等^[52]制作了具有高稳定性和灵敏度的银纳米棒/还原石墨氧化物纳米薄片复合纳米传感器, 并以此检测罗丹明 6G 在 1505 cm^{-1} 处的 SERS 信号, 其线性范围为 $1.0 \sim 600$ nmol/L, 检出限为 0.2 nmol/L, 结合碘化物对分子探针 SERS 信号的抑制作用, 此 SERS 纳米传感器分析平台可检测溶液中 $8 \sim 1500$ nmol/L 的碘, 是一种快速而灵敏的检测方法。

6.4 香兰素

香兰素是一种食用香料, 有浓烈奶香气味, 可用于各种需要增加奶香气息的调香食品中, 如蛋糕、糖果、饮品等。我国 GB 2760-2011《食品添加剂使用标准》中规定, 较大婴儿和幼儿配方食品和婴幼儿谷类辅助食品中可以使用香兰素, 最大使用量分别为 5 mg/100 mL 和 7 mg/100 mL^[1]。王石等^[53]以粒径约 58 nm 的金胶溶液为增强基底, 提取样品中的香兰素并优化条件后, 以 1531 cm^{-1} 峰强度为归一化标准, 作出 1497 cm^{-1} 处峰强度对香兰素浓度的标准曲线, 在质量浓度 $30 \sim 300$ μ g/mL 内实现定量计算, 检出限为 10 μ g/mL, 在 50 、 100 和 200 μ g/mL 3 个添加水平下, 回收率为 $80.5\% \sim 86.9\%$, 相对标准偏差小于 8.6% , 该方法样品前处理简单, 分析快速(约 5 min), 检测结果可靠, 可用于香兰素的现场快速检测。

6.5 硫化钠

硫化钠曾作为除铁剂在传统味精生产工艺中使用, 但其会在胃肠内分解出硫化氢, 引发硫化氢中毒, 导致胃肠损伤。2008 年我国发布的《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂品种名单(第一批)》中明确规定硫化钠属于违法添加的非食用物质。但仍有不法商贩使用硫化钠作为食品加工助剂。贾宝申等^[54]以 97 nm 的金溶胶为表面增强活性基底, 检测硫化钠含量, SERS 特征峰在 472 cm^{-1} 处, 线性范围为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ g/mL, 检测下限可达 1×10^{-6} g/mL。此方法无需样品预处理, 简单快速, 可用于味精中硫化钠的快速定量检测。

6.6 三聚氰胺

三聚氰胺是一种有机化工原料, 不允许添加到食品中, 但 2008 年发生的“毒奶粉”事件表明, 大量乳品企业向奶粉和液态奶中违法添加三聚氰胺以提高蛋白质的检测量, 导致大批婴幼儿患肾结石, 甚至危及生命。2008 年我国卫生部、工业和信息化部、农业部、工商行政管理总局和国家质量监督检验检疫总局联合发布了《关于乳与乳制品中三聚氰胺临时管理限量值规定的公告》, 公告规定婴幼儿配方乳粉中三聚氰胺的限量值为 1 mg/kg; 液态奶(包括原料乳)、奶粉、其他配方乳粉中三聚氰胺的限量值为 2.5 mg/kg; 含乳 15% 以上的其他食品中三聚氰胺的限量值为 2.5 mg/kg。由于三聚氰胺具有三嗪类含氮杂环的结构,

SERS 信号很强,而且近年来社会各界对其广泛关注,因此利用表面增强拉曼光谱技术对三聚氰胺进行快速检测的研究有很多。Zhang 等^[55]以银溶胶为 SERS 基底,检测液态奶中的三聚氰胺,检出限为 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$,定量限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$,回收率为 93%~109%,该方法用于检测液态奶样品中的三聚氰胺,具有简便、快速(只需 3 min)、灵敏、成本低的优点;Cheng 等^[56]以金纳米粒子为 SERS 基底,检测鸡蛋中的三聚氰胺,蛋白和蛋黄中的检出限分别为 1.1 mg/kg 和 2.1 mg/kg,可用于鸡蛋质量的原位检测;Lou 等^[57]以 4-巯基吡啶修饰的金纳米粒子为 SERS 基底,快速检测了奶粉中的三聚氰胺,检出限为 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$,线性范围为 0.5~100 $\mu\text{g}/\text{L}$,为奶粉的质量监管提供了原位 SERS 检测平台;Li 等^[58]以银纳米粒子包裹的聚(苯乙烯-共-丙烯酸)(poly(styrene-co-acrylic acid), PSA)纳米球为 SERS 基底,检测痕量三聚氰胺,检出限为 1×10^{-7} mol/L;Mecker 等^[59]以金纳米粒子为 SERS 基底,检测了 7 种食品和药品基质中的三聚氰胺,检出限为 100~200 $\mu\text{g}/\text{L}$,该研究提供了复杂样品中三聚氰胺的原位提取和检测方法;Kim 等^[60]以高效金纳米 SERS 传感芯片为活性基底,检测奶制品中的三聚氰胺,在水中 and 婴儿配方奶粉中的检出限分别为 120 ng/L 和 100 $\mu\text{g}/\text{L}$,该方法样品前处理只需一步完成,提供了简便、高效、成本低的生物化学传感方法;Zhao 等^[61]以银纳米粒子覆盖且修饰氨基的聚苯乙烯微球为 SERS 基底,快速检测奶粉中的三聚氰胺,检出限为 1.9×10^{-8} mol/L,该方法样品前处理简单,蛋白背景干扰小,检测时间短且成本低;Ma 等^[62]以环糊精修饰的银纳米粒子为 SERS 基底快速检测牛奶和奶粉中的三聚氰胺,检出限为 3.0 $\mu\text{g}/\text{L}$,快速(10 min 内)、成本低(0.2 美元/次),增强效果优于传统银纳米粒子基底;Guo 等^[63]以空穴金纳米微球组成的空穴金片为 SERS 基底,检测得三聚氰胺检出限为 1 mg/L,该方法无需样品前处理和分离步骤,检测一步完成,简便、快速;Li 等^[64]以银-金合金制备的空心纳米管为 SERS 基底,检测三聚氰胺的检出限为 10^{-8} mol/L,该方法的显著优势在于 SERS 基底在缓冲液、电解液和 H_2O_2 水溶液中十分稳定,应用潜力大;Lin 等^[65]以银溶胶为 SERS 活性基底,采用微滴结构检测牛奶中的三聚氰胺,在水中的检出限为 10^{-2} $\mu\text{g}/\text{L}$,牛奶中的检测限为 0.05 mg/L,线性范围为 0.05~10 mg/L,该方法无需样品前处理,简便、快速、灵敏度高,可用于检测多种奶制品中的三聚氰胺;Hu 等^[66]采用分子印迹高分子与以银树突状纳米结构为 SERS 基底的表面增强拉曼光谱相结合的方法,检测三聚氰胺的检出限和定量限分别为 0.012 mmol/L 和 0.039 mmol/L,该方法灵敏度高且快速,样品检测全过程在 20 min 内,基于此方法研制的生物传感器有望用于政府对食品安全的监管。

6.7 塑化剂

塑化剂是工业上广泛使用的高分子材料助剂,包括

邻苯二甲酸二-(2-乙基)己酯(di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)、己二酸二乙基己酯(diethylhexyl adipate, DEHA)、邻苯二甲酸丁苄酯(benzyl butyl phthalate, BBP)等。2011 年,台湾地区某些厂商用塑化剂代替起云剂用于部分饮料、儿童保健品等食用产品的生产加工。食用塑化剂可导致生殖能力降低,性早熟,并诱发心血管疾病和肝癌,对人体健康有严重危害。纪丽君等^[67]使用英国 Renishaw Diagnostics 公司研发的 Klarite™-SERS 金纳米增强基底,检测到邻苯二甲酸酯的 8 个 SERS 特征峰,并用于牛奶中塑化剂的检测,与 GC-MS 检测结果对比后,证明 SERS 检测法可行。Peng 等^[68]制备了垂直排列的单层金纳米棒为表面增强活性基底,并进行了塑化剂和三聚氰胺的快速检测,橙汁中塑化剂(BBP、DEHP 等)的检出限为 0.9×10^{-15} mol/L,该 SERS 活性基底可在各种基底材料上制备,且其可产生可再生的 SERS 活性位点,灵敏度高,重现性好。Cao 等^[69]一步制备了可用于表面增强拉曼检测和光催化降解 DEHP 和 DEHA 的 Au-Ag-S 基底,橙汁中 DEHP 和 DEHA 的表面增强拉曼光谱检出限分别为 0.9×10^{-9} mol/L 和 0.9×10^{-7} mol/L,该方法所用基底制备条件温和,且具有催化活性,可用于多功能 SERS 传感和监测设备的研发。Liu 等^[70]以一种新型的分层纳米粒子基底,海胆状空心金合金纳米颗粒(hollow Au-Ag alloy nanourchins, HAAA-NU_s)为 SERS 活性基底,检测 DEHP 检出限为 10^{-15} mol/L,该 SERS 基底呈海胆状,具有超高的活性位点密度,因此有很好的增强效果和稳定的重现性。

7 结语

作为一种新兴的快速检测方法,表面增强拉曼光谱技术经历了从金、银胶到纳米粒子甚至量子点作为检测基底的发展,其应用也愈加成熟和广泛。然而 SERS 技术的发展与应用仍存在许多问题亟待解决。

SERS 技术的进一步发展及其在快检领域应用的进一步推广,要建立在对其机制的本质有充分认识的基础上。由于具有 SERS 效应的体系非常复杂,因此相比实验与应用所取得的进展,SERS 理论的研究一直相对滞后,但是有关 SERS 增强机制的探索从未停止。目前关于 SERS 增强机制的解释主要有基于分子金属成键作用和光诱导电荷转移作用的化学增强机制以及基于表面镜像场、表面等离子体共振和避雷针效应的电磁场物理增强机制^[71]。然而针对这几种理论模型,学术界尚未达成共识。同时也有研究表明,单纯的物理或化学增强机制都不足以解释所有的表面增强拉曼现象,SERS 增强机制十分复杂,在很多体系中,这两种因素可能同时起作用,只是它们的相对贡献在不同的体系中有所不同^[72]。因此,对 SERS 增强机制本质的具体研究还有待后人做出进一步的贡献。

在表面增强拉曼光谱用于食品添加剂快检这一应用

领域,目前主要存在的问题有三点:一是目前 SERS 基底尚未广泛商业化和标准化,而目前已出现的少量商业化 SERS 基底稳定性较差,易团聚失效,导致利用 SERS 技术进行食品添加剂快速检测的市场推广较难大范围进行;二是相比现有常用食品添加剂检测方法,SERS 技术的重现性和稳定性较差,在实际应用中可能造成检测不准确等问题;三是由于拉曼光谱一般只能用于检测含有 N、S 等杂原子以及硝基、氨基、羧基等基团以及多芳环或杂环的大共轭体系,在直接检测方面有一定的应用局限性,不能对无机物等无拉曼响应的食品添加剂进行直接检测,因此要通过衍生化等方式大力发展间接检测方法,并发展针对不同结构和类型的食品添加剂的通用快检方法。

SERS 技术未来的发展趋势主要包括对表面增强拉曼机制的进一步探索;SERS 活性基底的研制和优化,并进一步商业化和标准化;样品前处理的进一步简化和检测速度的进一步提高;进行商业化仪器研发,使用便携式拉曼进行现场实时原位分析;探索 SERS 与其他分析方法的联用,从而扩大其应用范围。不仅如此,针对食品添加剂快速检测方面,还应重点解决 SERS 方法重现性和稳定性较差的问题,并通过衍生化等方法进一步拓展其在该领域的应用范围,建立起通用的食品添加剂快检方法,从而实现 SERS 技术更大范围的市场推广。

参考文献

- [1] GB 2760-2011 食品添加剂使用标准[S]. GB 2760-2011 Using standard of food additives[S].
- [2] Maddah B, Shamsi J. Extraction and preconcentration of trace amounts of diazinon and fenitrothion from environmental water by magnetite octadecylsilane nanoparticles [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1256(21): 40–45.
- [3] Cui SM, Chen QX, Wang WP, *et al.* Ultra-preconcentration and determination of multiple pesticide residues in water samples using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction and GC-FID [J]. *Chromatographia*, 2013, 76(11-12): 671–678.
- [4] Zheng HB, Zhao Q, Mo JZ, *et al.* Quick, easy, cheap, effective, rugged and safe method with magnetic graphitized carbon black and primary secondary amine as adsorbent and its application in pesticide residue analysis [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1300(26): 127–133.
- [5] Huntscha S, Singer HP, McArdell CS, *et al.* Multiresidue analysis of 88 polar organic micropollutants in ground, surface and wastewater using online mixed-bed multilayer solid-phase extraction coupled to high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1268(14): 74–83.
- [6] 任斌, 李剑锋, 黄逸凡, 等. 电化学表面增强拉曼光谱—现状和展望[J]. *电化学*, 2010, 16(3): 305–316.
Ren B, Li JF, Huang YF, *et al.* Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy-current status and perspective [J]. *Electrochemistry*, 2010, 16(3): 305–316.
- [7] Fleischmann M, Hendra PJ, McQuillan AJ. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. *Chem Phys Lett*, 1974, 26(2): 163–166.
- [8] Jeanmaire DL, Van Duyne RP. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode [J]. *J Electroanal Chem*, 1977, 84(1): 1–20.
- [9] 严矿林, 肖小华, 李攻科. 表面增强拉曼光谱在食品安全分析中的应用[J]. *化学通报*, 2014, 77(5):388–395.
Yan KL, Xiao XH, Li GK. Application of surface enhanced Raman spectroscopy in food safety analysis [J]. *Chemistry*, 2014, 77(5): 388–395.
- [10] Craig AP, Franca AS, Irudayaraj J. Surface-enhanced Raman spectroscopy applied to food safety [J]. *Annu Rev Food Sci Technol*, 2013, 4: 369–380.
- [11] Zheng JK, He LL. Surface-enhanced Raman spectroscopy for the chemical analysis of food [J]. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 2014, 13(3): 317–328.
- [12] 陈蓓蓓, 陆洋, 马宁, 等. 表面增强拉曼光谱技术在食品安全快速检测中的应用[J]. *贵州科学*, 2012, 30(6):24–29.
Chen BB, Lu Y, Ma N, *et al.* Application of surface-enhanced Raman spectroscopy technique to food safety rapid detection [J]. *Guizhou Sci*, 2012, 30(6):24–29.
- [13] 李言, 谢云飞, 钱和, 等. 表面增强拉曼光谱快速检测赤藓红[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(11): 307–312.
Li Y, Xie YF, Qian H, *et al.* Rapid detection method for erythrosine by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2013, 34(11): 307–312.
- [14] 谢云飞, 李言, 余慧, 等. 整体柱-金复合基底的制备及其在色素 SERS 检测的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(3): 681–684.
Xie YF, Li Y, Yu H, *et al.* Monolithic column-gold composite substrate preparation and application to SERS detection of pigment [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2014, 34(3): 681–684.
- [15] Shim JS, Kim YH, Roh JK. Impurities of amaranth, a food dye: their toxicological implications[J]. *Korean J Toxicol*, 1987, 3(1): 27-32.
- [16] 谭美红, 雷海英, 王志军, 等. 几种人工合成色素的荧光光谱与拉曼光谱研究[J]. *量子电子学报*, 2014, 31(1): 12–17.
Lu MH, Lei HY, Wang ZJ, *et al.* Fluorescence spectra and Raman spectra of several synthetic food colors [J]. *Chin J Quantum Electron*, 2014, 31(1): 12–17.
- [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.* The research for illegal food additive-amaranth in red wine by near infrared spectrum and surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Food Sci Technol*, 2014, 39(6): 294–298.
- [18] 韦娜. 拉曼光谱法检测辣椒制品中罗丹明 B 和掺兑地沟油的花生油[D]. 沈阳:沈阳农业大学, 2013.
Wei N. Raman spectrum applied to analysis of RhB in chilli products and peanut oil adulterated with trench oil [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2013.
- [19] 邹明强, 张孝芳, 李莉, 等. 用于食品中罗丹明 B 快速检测的表面增强拉曼光谱法及试剂配方与使用方法[P]. 中国, CN103604793A. 2014-02-26.
Zou MQ, Zhang XF, Li L, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy applied to rapid detection of rhodamine B with reagent formula and using method [P]. China, CN103604793A. 2014-02-26.
- [20] Hu HB, Wang ZH, Wang SF, *et al.* ZnO/Ag heterogeneous structure nanoarrays: Photocatalytic synthesis and used as substrate for surface-enhanced Raman scattering detection [J]. *J Alloys Comp*, 2011, 509(5): 2016–2020.

- [21] Lopez MI, Ruisanchez I, Pilar Callao M. Figures of merit of a SERS method for Sudan I determination at traces levels [J]. *Spectrochim Acta Pt A-Mol Bio*, 2013, 111: 237–241.
- [22] Di Anibal CV, Marsal LF, Pilar Callao M, *et al.* Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) and multivariate analysis as a screening tool for detecting Sudan I dye in culinary spices [J]. *Spectrochim Acta Pt A-Mol Bio*, 2012, 87(15): 135–141.
- [23] Jahn M, Patze S, Bocklitz T, *et al.* Towards SERS based applications in food analytics: Lipophilic sensor layers for the detection of Sudan III in food matrices [J]. *Anal Chim Acta*, 2015, 860(20): 43–50.
- [24] Peica N, Pavel I, Cinta Pinzaru S, *et al.* Vibrational characterization of E102 food additive by Raman and surface-enhanced Raman spectroscopy and theoretical studies [J]. *J Raman Spectrosc*, 2005, 36(6–7): 657–666.
- [25] Zhu YQ, Zhang L, Yang LB. Designing of the functional paper-based surface-enhanced Raman spectroscopy substrates for colorants detection [J]. *Mater Res Bull*, 2015, 63: 199–204.
- [26] Xie YF, Li Y, Sun YY, *et al.* Theoretical calculation (DFT), Raman and surface-enhanced Raman scattering (SERS) study of ponceau 4R[J]. *Spectrochim Acta Pt A-Mol Bio*, 2012, 96: 600–604.
- [27] 张宗棉, 刘睿, 徐敦明, 等. Au@SiO₂ 核壳结构-表面增强拉曼光谱原位检测食品中的酸性橙 II[J]. *化学学报*, 2012, 70: 1686–1689.
- Zhang ZM, Liu R, Xu DM, *et al.* In situ detection of acid orange II in food based on shell-isolated Au@SiO₂ nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Acta Chinica Sinica*, 2012, 70: 1686–1689.
- [28] Stropp J, Trachta G, Brehm G, *et al.* A new version of AgFON substrates for high-throughput analytical SERS applications [J]. *J Raman Spectrosc*, 2003, 34(1): 26–32.
- [29] Xie YF, 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(15): 32–37.
- [30] 张锦. SERS 检测食品中偶氮甲酰胺及部分色素的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- Zhang J. Use of surface-enhanced Raman spectroscopy for detection of azodicarbonamide and some pigment in food [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.
- [31] Xie YF, Chen T, Cheng YL, *et al.* SiO₂@Au nanoshells-based SERS method for detection of sunset yellow and chrysoidine [J]. *Spectrochim Acta Pt A-Mol Bio*, 2014, 132(11): 335–360.
- [32] Deng Z, Chen XX, Wang YR, *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(1): 633–640.
- [33] 李攻科, 张凯歌, 胡玉玲. 表面增强拉曼光谱快速检测亚硝酸根及其应用[P]. 中国, CN102998298A. 2012-12-13.
- Li GK, Zhang KG, Hu YL, *et al.* Rapid detection of nitrite using surface-enhanced Raman spectroscopy and its application [P]. China, CN102998298A. 2012-12-13.
- [34] Zhang KG, Hu YL, Li GK. Diazotization-coupling reaction-based selective determination of nitrite in complex samples using shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Talanta*, 2013, 116(15): 712–718.
- [35] Ma PY, Liang FH, Li XP, *et al.* Development and optimization of a SERS methods for on-site determination of nitrite in foods and water [J]. *Food Anal Methods*, 2014, 7(9): 1866–1873.
- [36] Lin X, Hasi WLJ, Lou XT, *et al.* Rapid and simple detection of sodium thiocyanate in milk using surface-enhanced Raman spectroscopy based on silver aggregates [J]. *J Raman Spectrosc*, 2014, 45(2): 162–167.
- [37] Zhang ZM, Zhao C, Ma YJ. Rapid analysis of trace volatile formaldehyde in aquatic products by derivatization reaction-based surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Analyst*, 2014(14), 139: 3614–3621.
- [38] Ma PY, Liang FH, Wang D, *et al.* Ultrasensitive determination of formaldehyde in environmental waters and food samples after derivatization and using silver nanoparticle assisted SERS [J]. *Microchim Acta*, 2015, 182(3–4): 863–869.
- [39] 崔宇. 利用 SERS 技术检测淀粉制品中乌洛托品的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- Cui Y. Study on detection of the use of methenamine in starch products with SERS [D]. Harbin: Haerbin Institute of Technology, 2013.
- [40] Yao WR, Sun YY, Xie YF, *et al.* Development and evaluation of a surface-enhanced Raman scattering (SERS) method for the detection of the antioxidant butylated hydroxyanisole [J]. *Eur Food Res Technol*, 2011, 233(5): 835–840.
- [41] Sun YY, Xie YF, Wang HY, *et al.* Adsorption of 2,6-di-t-butyl-p-hydroxytoluene (BHT) on gold nanoparticles: Assignment and interpretation of surface-enhanced Raman scattering [J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 261(15): 431–435.
- [42] 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. Studies on the detection of antioxidants of BHA and BHT by surface-enhanced Raman scattering [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012.
- [43] 康怀志, 刘国坤, 陈启振. 一种酒品中糖精钠的快速检测方法[P]. 中国, CN103353450A. 2013-10-16.
- Kang HZ, Liu GK, Chen QZ. A rapid detection method for saccharin sodium in wine [P]. China, CN103353450A. 2013-10-16.
- [44] Buyukgoz GG, Bozkurt AG, Akgul NB, *et al.* Spectroscopic detection of aspartame in soft drinks by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Eur Food Res Technol*, 2015, 240(3): 567–575.
- [45] Chen J, Shen W, Das B, *et al.* Fabrication of tunable Au SERS nanostructures by a versatile technique and application in detecting sodium cyclamate [J]. *RSC Adv*, 2014, 4(43): 22660–22668.
- [46] Xie YF, Li P, Zhang J, *et al.* Comparative studies by IR, Raman, and surface-enhanced Raman spectroscopy of azodicarbonamide, biurea and semicarbazide hydrochloride [J]. *Spectrochim Acta Pt A-Mol Bio*, 2013, 114: 80–84.
- [47] Peica N, Lehene C, Leopold N, *et al.* Monosodium glutamate in its anhydrous and monohydrate form: differentiation by Raman spectroscopies and density functional calculatons [J]. *Spectrochim Acta Pt A-Mol Bio*, 2007, 66(3): 604–615.
- [48] GB 26878-2011 食用盐碘含量[S].
- GB 26878-2011 Iodine content of edible salt [S].
- [49] Pienpinijtham P, Han XX, Ekgasit S, *et al.* Highly sensitive and selective determination of iodide and thiocyanate concentrations using surface-enhanced Raman scattering of starch-reduced gold nanoparticles [J]. *Anal Chem*, 2011, 83(10): 3655–3662.
- [50] 李攻科, 张凯歌, 胡玉玲, 等. 表面增强拉曼光谱快速检测碘酸根的方法及其应用[P]. 中国, CN103411956 A. 2013-11-27.

- Li GK, Zhang KG, Hu YL, *et al.* Method and application of rapid detection of iodate using surface-enhanced Raman spectroscopy [P]. China, CN103411956 A. 2013-11-27.
- [51] Dasary SSR, Ray PC, Singh AK, *et al.* A surface enhanced Raman scattering probe for highly selective and ultra sensitive detection of iodide in water and salt samples [J]. *Analyst*, 2013, 138(4): 1195–1203.
- [52] Liu QY, Zhang XH, Wen GQ, *et al.* A sensitive silver nanorod/reduced graphene oxide SERS analytical platform and its application to quantitative analysis of iodide in solution [J]. *Plasmonics*, 2015, 10(2): 285–295.
- [53] 王石, 程劼, 苏晓鸥. 应用表面增强拉曼光谱技术快速检测较大婴幼儿配方奶粉中的香兰素[J]. *中国农业科学*, 2014, 47(11):2224–2232.
Wang S, Cheng J, Su XO. Rapid determination of vanillin in infant formulas by surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Sci Agric Sin*, 2014, 47(11): 2224–2232.
- [54] 贾宝申, 哈斯乌力吉, 林翔, 等. 硫化钠表面增强拉曼光谱及其在味精检测中的应用研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(2):431–434.
Jia BS, Hasi WLJ, Lin X, *et al.* Research on the surface-enhanced Raman spectrum of sodium sulfide nonahydrate and its application in monosodium glutamate detecting [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2014, 34(2):432–434.
- [55] Zhang XF, Zou MQ, Qi XH, *et al.* Detection of melamine in liquid milk using surface-enhanced Raman scattering spectroscopy [J]. *J Raman Spectrosc*, 2010, 41(12): 1655–1660.
- [56] Cheng Y, Dong YY. Screening melamine contaminant in eggs with portable surface-enhanced Raman Spectroscopy based on gold nanosubstrate [J]. *Food Control*, 2011, 22(5): 685–689.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] Meckera LC, Tyner KM, Kauffman JF, *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 Acta*, 2012, 733(6): 48–55.
- [60] Kim A, Barcelo SJ, Williams RS, *et al.* Melamine sensing in milk products by using surface enhanced Raman scattering [J]. *Anal Chem*, 84(21): 9303–9309.
- [61] Zhao YH, Luo WQ, Kanda P, *et al.* Silver deposited polystyrene (PS) microspheres for surface-enhanced Raman spectroscopic-encoding and rapid label-free detection of melamine in milk powder [J]. *Talanta*, 2013, 113(15): 7–13.
- [62] Ma PY, Liang FH, Sun Y, *et al.* Rapid determination of melamine in milk and milk powder by surface-enhanced Raman spectroscopy and using cyclodextrin-decorated silver nanoparticles [J]. *Microchim Acta*, 2013, 180(11–12): 1173–1180.
- [63] Guo ZN, Cheng ZY, Li R, *et al.* One-step detection of melamine in milk by hollow gold chip based on surface-enhanced Raman scattering [J]. *Talanta*, 2014, 122: 80–84.
- [64] Li JM, Yang Y, Qin D. Hollow nanocubes made of Ag–Au alloys for SERS detection with sensitivity of 10^8 M for melamine [J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 9934–9940.
- [65] Lin X, Hasi WLJ, Lou XT, *et al.* Droplet detection: simplification and optimization of detecting conditions towards high sensitivity quantitative determination of melamine in milk without any pretreatment [J]. *RSC Adv*, 2014, 4(93): 51315–51320.
- [66] Hu YX, Feng SL, Gao F, *et al.* Detection of melamine in milk using molecularly imprinted polymers–surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Food Chem*, 2015, 176(1): 123–129.
- [67] 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. Rapid analysis of plastic stabilizer phthalates by surface enhancement Raman spectroscopy [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2012, 33(15): 297–300.
- [68] Peng B, Li GY, Li DH, *et al.* Vertically aligned gold nanorod monolayer on arbitrary substrates: self-assembly and femtomolar detection of food contaminants [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 5993–6000.
- [69] Cao Q, Chen RC. Tailoring Au–Ag–S composite microstructures in one-pot for both SERS detection and photocatalytic degradation of plasticizers DEHA and DEHP [J]. *Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(10): 7020–7027.
- [70] Liu Z, Yang ZB, Peng B, *et al.* Highly sensitive, uniform, and reproducible surface-enhanced Raman spectroscopy from hollow Au–Ag alloy nanourchins [J]. *Adv Mater*, 2014, 26(15): 2431–2439.
- [71] 邱文强, 陈荣, 程敏, 等. 表面增强拉曼散射机理研究进展[J]. *激光生物学报*, 2010, 19(5): 700–705.
Qiu WQ, Chen R, Cheng M, *et al.* Advances in mechanism on surface-enhanced Raman scattering [J]. *Acta Laser Biology Sinica*, 2010, 19(5): 700–705.
- [72] 郭淑霞. 表面增强拉曼光谱信息处理技术的研究与应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2014.
Guo SX. Study and application of data processing techniques for SERS spectrum [D]. Xiamen: Xiamen University, 2014.

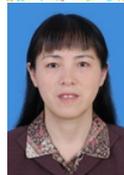
(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



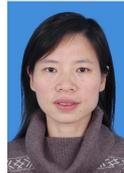
刘安琪, 本科在读, 主要研究方向为表面增强拉曼光谱。

E-mail: liuanq5@mail2.sysu.edu.cn



李攻科, 博士, 教授, 主要研究方向为色谱及光谱分析、食品及药物分析。

E-mail: cesgkl@mail.sysu.edu.cn



胡玉玲, 博士, 教授, 主要研究方向为现代分离分析。

E-mail: ceshyl@mail.sysu.edu.cn