

# 拉曼光谱技术在农产品药物残留检测中的应用

杨德红<sup>1,2</sup>, 张雷蕾<sup>1,2</sup>, 卢诗扬<sup>1,2</sup>, 朱 诚<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国计量大学生命科学学院, 杭州 310018; 2. 浙江省海洋食品品质及危害物控制技术重点实验室, 杭州 310018)

**摘 要:** 近年来, 农产品药物残留超标引发了一系列食品安全问题, 为了保障国家食品安全、保护消费者健康, 需要对农产品中的药物残留进行定性定量检测。表面增强拉曼散射技术(surface-enhanced Raman scattering, SERS)是一种极具吸引力的工具, 可用于高效检测农药残留。本文介绍了表面增强拉曼光谱检测技术的概况, 简介了拉曼增强基底, 分析了表面增强拉曼光谱技术在药物标准溶液、农产品(肉类、水产品、果蔬和其他部分农产品等)药物残留检测领域中的研究现状, 并针对当前农产品药物残留检测的发展趋势进行前景展望。

**关键词:** 残留; 表面增强拉曼光谱; 基底; 农兽药; 抗生素

## Application of Raman spectroscopy technology in detection of pesticide residues in agricultural products

YANG De-Hong<sup>1,2</sup>, ZHANG Lei-Lei<sup>1,2</sup>, LU Shi-Yang<sup>1,2</sup>, ZHU Cheng<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Life Sciences, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China; 2. Key Laboratory of Marine Food Quality and Hazard Control Technology in Zhejiang Province, Hangzhou 310018, China)

**ABSTRACT:** In recent years, the excess of drug residues in agricultural products have caused a series of food safety problems, in order to ensure national food safety and protect consumer's health, it is necessary to carry out qualitative and quantitative detection of drug residues in agricultural products. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is an attractive tool for highly sensitive detection of pesticides residue. This paper introduced the general situation of surface-enhanced Raman spectroscopy detection technology, described the surface-enhanced Raman substrate, analyzed the current research status of surface-enhanced Raman spectroscopy technology in the field of drug residue detection in drug standard solution, agricultural products (such as meat, aquatic products, fruits and vegetables, and other agricultural products) and made a prospect for the current development trend of drug residue detection in agricultural products.

**KEY WORDS:** residue; surface-enhanced Raman spectroscopy; substrates; pesticides and veterinary drugs; antibiotic

基金项目: 浙江省自然科学基金青年基金(LQ18F050003)、国家重点研究与发展计划(2017YFF0211302)、浙江省新苗人才计划(2020R409050)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province(LQ18F050003), the National Key Research and Development Program of China (2017YFF0211302), and Zhejiang Xinmiao Talents Program (2020R409050)

\*通讯作者: 朱诚, 教授, 主要研究方向为农产品安全与检测。E-mail: pzhch@cjlu.edu.cn

\*Corresponding author: ZHU Cheng, Professor, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China. E-mail: pzhch@cjlu.edu.cn

## 1 引言

为了预防、治疗动植物疾病、调高产量、优化品质, 经常在农产品生产过程中使用农药和抗生素等化学物质<sup>[1]</sup>, 农产品体内的药物母体化合物及其代谢产物均属于药物残留。药物残留量超标不仅会污染环境和生态系统, 还会引发一系列食品安全事件和农产品出口贸易问题。实现对农产品药物残留的快速准确定量分析对保障食品安全、国民健康和出口贸易发展至关重要。

传统药物残留检测方法中的生物测定方法和理化检测方法虽然检测精度高、稳定性强, 但是多为有损检测, 操作复杂、耗时长, 不适用于实时检测, 因此需发展具有操作简单、方便省时等优点的快速检测方法。目前, 常用的快速检测方法包括酶抑制法<sup>[2]</sup>、免疫快速检测法<sup>[3]</sup>、色谱检测法、质谱检测法和光谱检测法<sup>[4-9]</sup>等

近年来, 随着光学技术与光谱分析技术的发展, 光谱检测方法的检测优势日益凸显, 其中基于拉曼散射效应的拉曼光谱技术因其不受水分子干扰、操作简单、不需要进行复杂的样品预处理、可以提供指纹光谱等优点获得了众多研究者的关注。为了解决传统拉曼光谱技术检测灵敏度低的问题, 需要利用表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman scattering, SERS)效应进行痕量检测; 随着激光技术和纳米材料制备技术的日益成熟, 表面增强拉曼光谱检测技术的稳定性和重现性有了较大提升。

本文概述了表面增强拉曼光谱检测理论, 简介了 SERS 基底, 以被分析药物标准溶液和农产品中的药物残留检测为线索, 重点介绍了拉曼光谱检测技术在农产品药物残留检测中的研究现状, 并对其发展趋势进行了前景展

望, 以期基于表面增强拉曼光谱技术的农产品药物残留技术提供新的思路和方向。

## 2 表面增强拉曼光谱技术概况

基于表面增强拉曼散射效应, 将待测物分子吸附在粗糙的纳米金属材料表面, 可使待测物的拉曼信号增强 $10^4\sim 10^7$ 倍。当前关于 SERS 增强机制的研究尚未完全清晰, 其中认可度较高是物理增强机制中的金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振效应(localized surface plasmon resonance, LSPR), 该理论认为增强效果主要与贵金属纳米颗粒的尺寸大小、贵金属材料、几何形体等因素有关; 此外物理增强效应中的避雷针效应(lightning rod effect)、镜像场效应(image field effect)和化学增强机制中的电荷转移机制(chemical transfer mechanism, CT)对 SERS 信号增强也有一定的贡献<sup>[10,11]</sup>。

获取高质量拉曼信号的前提条件是要获取具有高 SERS 活性、良好表面均匀性、高稳定性以及适用性强的 SERS 活性基底<sup>[12-14]</sup>。众多研究者主要是基于物理增强机制, 从尺寸和形态入手进行基底优化。进行基底制备与优化时, 需要综合考量制备方法的灵活性、经济可行性以及基底的特异性、稳定性等因素, 常见的 SERS 基底制备方法的对比如表 1 所示。

使用上述方法进行基底制备时, 操作部分均存在一定的难度, 但是制备出的基底对信号的增强效果都相对较好。表 2 为使用上述方法设计的不同基底对福美双残留进行检测分析的结果。可以看出金属溶胶法和金属/氧化物壳法的增强效果较好; 模板法是一种新兴技术, 虽然其增强效果目前还没达到最好, 但是其信号复现性和基底稳定性的性能较好。

表 1 常见的 SERS 基底制备方法对比  
Table 1 Comparison of common SERS substrate preparation methods

制备方法	制备原理	优点	缺点
沉积法	采用斜角沉积法或电化学沉积法等方法, 在刚性衬底或柔性衬底上沉积金、银等金属溶胶粒子	原理简单、操作简单	溶胶表面粗糙程度难以控制
金属溶胶法	采用化学氧化/还原法、种子生长法等方法, 利用柠檬酸钠等还原氯金酸或硝酸银等金属化合物, 获得具有强 SERS 效应的金、银纳米溶胶	成本低, 易合成, 可以提高分析检测的灵敏度	溶胶过程需要的时间长 稳定性较差
金属/氧化物壳法	表面包裹磁性金属或氧化物, 通过控制包裹厚度, 获得较强的 SERS 信号	保护内核粒子不发生物理化学变化, 提高化学稳定性	制备过程复杂
平板制备技术	通过一定的手段将金属胶体转移并固定在衬底上, 实现贵金属溶胶颗粒均匀分布	重现性、稳定性好; 适用于定量或半定量分析	制备过程复杂
纳米球刻蚀法	以胶体晶体为掩模版, 通过一定工艺在掩膜表面直接沉积金属	简化了掩膜制备过程	对于多组元的一些具有特殊性质的非金属纳米颗粒阵列的合成尚待进一步拓展
能量束刻蚀技术	利用电子束刻蚀系统或聚焦离子束等设备实现的一种微阵列加工技术	增强效果好	获得理想阵列间隙的难度较大

表 2 采用不同 SERS 基底检测福美双残留  
Table 2 Effects of drug residue detection with different SERS substrates

基底制备方法	基底	检测基质	激光波长/nm	检测限	参考文献
沉积法	Ag NPs/PDMS composites (银溶胶/聚二甲硅氧烷基底)	橘皮	785	$10^{-5}$ mol/L	[15]
	Ag NCs (银溶胶)	标准溶液	532	$4.16 \times 10^{-8}$ mol/L	[16]
金属溶胶法	Au nanostars with fractal structure (星状金纳米溶胶)	标准溶液	633	$10^{-10}$ mol/L	[17]
	Au@Ag Nanodot Array (金/银核壳粒子)	标准溶液	633	0.0011 mg/kg	[18]
金属/氧化物壳法	Au@Ag Nanodot Array (金/银核壳粒子)	梨萃取液	633	0.0052 mg/kg	[18]
	Au@Ag Nanodot Array (金/银核壳粒子)	苹果萃取液	633	0.013 mg/kg	[18]
模板法	Ag/cicada wing (银/蝉翅基底)	标准溶液	785	$10^{-7}$ mol/L	[19]
	G-SERS platform (3D 仿壁虎脚的阵列衬底)	黄瓜表皮	633	10ng/cm <sup>2</sup>	[20]

### 3 SERS 技术在药物残留检测领域的应用

表面增强拉曼光谱技术在农产品药物残留检测领域的应用前景较大, 相关研究报道也不断增多, 涉及的药物种类繁多, 如有机磷农药、烟碱类杀虫剂、氨基甲酸酯类、苯并咪唑类, 孔雀石绿、喹诺酮类和苯吡唑类等。拉曼光谱技术是一种能够反映分子结构指纹信息的表征手段, 即便涉及的药物种类繁多或者所涉及药物的结构相近, 研究人员仍然可以通过特征光谱进行物质的特异性指纹识别。目前研究者开展农产品的药物残留检测主要是针对被分析药物的标准溶液、含被分析药物的农产品样本 2 类样品进行研究。

#### 3.1 对被分析药物标准溶液的检测

标准溶液成分简单, 基质干扰少, 便于定性定量分析, 为了检测 SERS 基底性能、优化拉曼检测系统或确定最优光谱采集条件等, 许多研究者首先探索对被分析药物标准溶液的检测能力, 进而拓展到常被检出该药物的相应农产品中, 如肉类、水产品和果蔬等。表 3 展示了药物标准溶液残留检测的相关研究, 在表 3 中可以看出, 针对某一种药物, 不同研究人员会制备不同的增强基底或检测方案, 其检测效果存在一定的差异, 因此需要针对不同的目标检测药物筛选最优检测方案。

增强基底的性能对检出限有很大的影响。郭昆等<sup>[35]</sup>通过沉积法制备金基底/银纳米粒子复合基底, 以

对巯基苯胺为探针分子检测农药福美双, 其检测灵敏度可达  $10^{-9}$  mol/L。史晓凤等<sup>[36]</sup>将 GMA-EDMA 多孔材料与参数优化的金纳米颗粒相结合, 形成了高灵敏度三维表面增强拉曼散射基底, 利用该基底对多环芳烃菲、芘、苯并(K)荧蒹进行了检测, 检测限分别为  $9.0 \times 10^{-9}$ 、 $2.3 \times 10^{-10}$ 、 $5.9 \times 10^{-10}$  mol/L。郭蕾<sup>[19]</sup>依据蝉翅的表面具有周期性的微纳米乳突材料, 采用化学还原的方法, 获得银/蝉翅 SERS 活性基底, 对福美双溶液的检出限为  $10^{-7}$  mol/L。Lin 等<sup>[37]</sup>制备了金/蝉翅(Au/cicada wing)基底, 实现了对违禁鱼药结晶紫(crystal violet, CV)和孔雀石绿(malachite green, MG)的检测, 检出限均为  $10^{-7}$  mol/L。

研究者在实验中发现, 除了增强基底性能和检测系统会对检测限存在影响之外, 检测环境的酸碱度也会对检测限存在一定影响。马君等<sup>[38]</sup>发现, 通过改变溶胶的 pH 值, 可以改变溶胶粒子的聚集状态, 以达到不同的增强效果, 当银溶胶 pH=4, 且镀膜次数为 5 次时, 增强效果最佳, 以此银溶胶为基底对氯霉素、环丙沙星和恩诺沙星进行检测, 可以检测的最低浓度分别为 120、15、120 nmol/L。吉芳英等<sup>[39]</sup>以金/银核壳粒子为基底, 获得了在酸、碱、中性条件下的不同浓度氧化乐果表面增强拉曼散射光谱, 发现氧化乐果和基底作用与酸碱条件、水解历程和浓度密切相关。杨永安等<sup>[40]</sup>在中性条件下检测到的乐果农药浓度为 200 mg/kg, 而在酸性条件下, 可以检测到乐果农药浓度为 0.1 mg/kg。

表 3 SERS 在药物标准溶液检测中的应用  
Table 3 Application of SERS in the detection of drug standard solution of pesticide

农药类别	被检农药	检测基底	激发光源波长/nm	检出限	参考文献
噻唑类	三环唑	Ag NCs	532	52.8 nmol/L	[16]
烟碱类杀虫剂	噻虫啉	Au@Ag NPs	633	0.01 mg/L	[13]
	丙溴磷	Au@Ag NPs	633	0.001 mg/kg	[13]
有机磷农药	亚胺硫磷	Au NPs colloid	780	0.1 µg/mL	[21]
	亚胺硫磷	Au@Ag	633	0.05 mg/L	[22]
氨基甲酸酯类农药	杀线威	Au@Ag NPs	633	0.001 mg/kg	[13]
	福美双	Ag NCs	532	41.6 nmol/L	[16]
	福美双	Au@Ag Nanodot Array	633	0.0011 mg/kg	[23]
二硫代氨基甲酸酯类杀	福美双	hydrophobically modified filter paper-based SERS sensor	643	0.46 nmol/L	[24]
	福美双	flat Ag NPs-based SERS active films	633	10 <sup>-10</sup> mol/L	[25]
	福美双	Au nanostars with fractal structure	633	10 <sup>-10</sup> mol/L	[26]
	噻菌灵	Au NPs colloid	780	0.02 µg/mL	[21]
苯并咪唑类药物	噻菌灵	Au@Ag Nanodot Array	633	0.051 mg/kg	[23]
	噻菌灵	Au NPs/UF membrane	785	0.01 mg/L	[27]
	噻菌灵	Fe-TiO <sub>2</sub> modified plasmonic paper	633	19 µg/L	[28]
	孔雀石绿	glass fiber paper modified with Ag NPs	785	5×10 <sup>-10</sup> mol/L	[29]
孔雀石绿	结晶紫	Ag NPs colloid	785	6.1×10 <sup>-8</sup> mol/L	[30]
	结晶紫	Cu/CWs SERS substrate	532	10 <sup>-7</sup> mol/L	[31]
	结晶紫	worm-like AuAg nanochains	633	10 <sup>-9</sup> mol/L	[32]
	结晶紫	Ag <sub>4</sub> @Cu <sub>24</sub> @CW SERS substrate	532	10 <sup>-10</sup> mol/L	[33]
恩诺沙星	恩诺沙星	Ag NPs colloid	785	1.4×10 <sup>-6</sup> mol/L	[30]
	恩诺沙星	Ag-TiO <sub>2</sub> substrate	633	3.94×10 <sup>-11</sup> mol/L	[34]
	恩诺沙星	Ag-based PVDF membrane(APM)	532	0.01 nmol/L	[14]
喹诺酮	环丙沙星	Ag-TiO <sub>2</sub> substrate	633	7.08×10 <sup>-11</sup> mol/L	[34]
	二氟沙星	Ag-TiO <sub>2</sub> substrate	633	4.36×10 <sup>-12</sup> mol/L	[34]
	达氟沙星	Ag-TiO <sub>2</sub> substrate	633	3.16×10 <sup>-11</sup> mol/L	[34]
	依诺沙星	Ag-TiO <sub>2</sub> substrate	633	3.15×10 <sup>-10</sup> mol/L	[34]

### 3.2 对含被分析药物农产品样本的检测

食品基质复杂、药物分布不均匀和药物组分复杂等增大了农产品样本药物残留检测的难度。农产品体系中非目标组分对被分析物斯托克斯散射信号的干扰导致了 SERS 技术在快速检测领域仍存在一定的局限性, 当前研究者主要从 SERS 基底优化、检测系统优化和算法优化等角度入手, 对肉类、水产品类和果蔬类等农产品基质中的药物残留检测方案进行优化, 检测效果较好, 表明了表面增强拉曼光谱技术在检测复杂基质中痕量药物的应用潜力, 为扩

大拉曼检测的应用范围奠定了基础。

#### (1) 肉品中药物残留的检测

孙琳等<sup>[41]</sup>制备了 Au@NH<sub>2</sub>-SBA-15 SERS 基底, 以四巯基嘧啶(4-Mpy)为探针分子, 对鸡肉和鸡饲料中恩诺沙星进行检测, 检出限均达到 0.1 mg/kg。在拉曼光谱检测中, 加入一定浓度的电解质可以对溶胶起诱导和活化作用, 改变待测分子与增强基底的聚集程度, 对 SERS 信号起到增强效果。李耀等<sup>[42]</sup>在测定鸭肉中氧氟沙星残留时, 以 NaCl 溶液为胶体的活化剂, 在 NaCl 溶液加入量小于 120 µL 时, 所得特征峰峰强是呈逐渐上升的趋势; 而在 NaCl 溶液加

入量为 150  $\mu\text{L}$  时, 反而降低了 SERS 信号的强度。

#### (2) 水产品中药物残留的检测

Deng 等<sup>[43]</sup>采用  $\text{AgNO}_3$  的原位还原法在玻璃纤维纸表面合成 SERS 基底检测鱼肉中的孔雀石绿残留, 检测限可达  $5 \times 10^{-10}$  mol/L。Abeer 等<sup>[44]</sup>制造了 Ag NPs/PDMS 探针, 对于鱼皮中结晶紫的检测限为  $10^{-7}$  mol/L。郭伟丽<sup>[45]</sup>采用银溶胶为增强基底, 使用 532 nm 的激光, 通过提取和净化 2 个步骤, 提取鱼肉样品中的抗生素, 对恩诺沙星、磺胺甲基嘧啶和磺胺二甲嘧啶进行检测, 其理论浓度的检出限分别为 0.2、1、0.5 mg/kg。谭佳媛<sup>[46]</sup>合成了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{AOA}$  金磁纳米颗粒, 建立三聚氰胺浓度的线性检测方程, 鱿鱼中最低检出限为 2.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。Zhang 等<sup>[47]</sup>以金纳米球为基底, 实现了对孔雀石绿和隐形孔雀石绿的检测, 孔雀石绿在其标准溶液中的检测限可达到 0.5 ng/mL, 而隐形孔雀石绿在其标准溶液中的检出限仅为 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; 孔雀石绿在罗非鱼无骨肉片的提取液中的检测限可达 2 ng/g; 此外, 该研究团队还发现孔雀石绿在不同鱼类中的检测限存在差异, 在鳊鱼中的检测限为 1 ng/g, 在草鱼和黑鱼中的检出限为 2 ng/g, 在鲫鱼中的检出限为 5 ng/g, 在鲳鱼和斑点叉尾鲷鱼中的检出限为 10 ng/g。

#### (3) 果蔬中药物残留的检测

Mandirle<sup>[48]</sup>以金纳米球为增强基底, 检测柚子上的嘧霉胺残留, 浓度范围为 0~40 mg/kg 时, 检测灵敏度和准确度较好。Gong 等<sup>[49]</sup>以单面胶带为取样介质并覆盖银纳米作为柔性拉曼衬底, 通过粘取的方式快速收集和检测苹果果皮表面的农药三唑磷残留, 检出限为 0.0225 mg/kg。Jiao 等<sup>[50]</sup>构建具有高度互通超细双金属颗粒的纯蠕虫状 Au-Ag 纳米链为表面增强拉曼基底, 实现了对苹果表面的福美双药物残留检测, 其检出限为  $10^{-7}$  mol/L。Tehseen 等<sup>[51]</sup>以银涂层金纳米颗粒(Au@AgNPs)为基底, 实现了对桃子表面多组分杀虫剂(噻虫啉、丙溴磷和草氨酰)的残留检测, 其中噻虫啉的检出限为 0.1 mg/kg、丙溴磷和草氨酰的检出限均为 0.01 mg/kg。

#### (4) 其他农产品中药物残留的检测

胡潇等<sup>[52]</sup>以金纳米为增强基底, 实现了快速检测茶叶中毒死蜱药物残留, 为研究茶叶中药物残留快速检测装置开发提供了方法支持。Chen 等<sup>[53]</sup>以粗糙表面花形银纳米结构为增强基底, 激光波长为 785 nm, 检测茶叶中的吡虫啉残留, 当浓度在  $1.0 \times 10^3$  到  $1.0 \times 10^{-4}$   $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内时, 浓度与拉曼峰强呈现出很好的线性关系。Zhu 等<sup>[54]</sup>以银纳米为表面增强拉曼基底, 并应用于 SERS 测量的化学计量算法相结合, 实现了对茶叶中氯霉素的残留检测。Chen 等<sup>[55]</sup>以合成的金纳米颗粒为增强基底, 检测乌龙茶中的多菌灵, 其检出限为 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

Chrysafis 等<sup>[56]</sup>利用优化的银纳米溶胶对牛奶中的氨苄青霉素进行了检测, 最低检出浓度达到  $2.5 \times 10^{-5}$  mol/L。

Sagar 等<sup>[57]</sup>以银纳米溶胶颗粒, 使用 785 nm 的激光拉曼系统, 实现了对牛奶中四环素的现场检测, 检出限为 0.01 mg/kg(相关系数为 0.88)。李萍等<sup>[58]</sup>采用硫醇修饰的磁性银花纳米粒子作为高活性的 SERS 基底, 分别对氯霉素溶液和牛奶中氯霉素进行检测, 检出限分别为 0.1 nmol 和 1 nmol。Jiang 等<sup>[59]</sup>将双链 DNA 探针嵌在金纳米颗粒表面, 并在其上覆盖银纳米壳, 以此为表面增强拉曼基底, 对于牛奶中的卡那霉素残留的最低检出限为 0.90  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

## 4 结 论

近年来, 表面增强拉曼光谱技术发展迅速, 在药物残留(包括农药残留、抗生素和激素等化学有害物质残留)检测领域的应用越来越广泛, 体现出了不可取代的优势; 但同时也注意到许多问题不容小觑: (1)当前检测方法尚不统一, 不同研究者针对某种药物会提出不同的检测方案, 最优检测方案的评价标准尚未明确。(2)实际农产品样品中的药物检测效果明显劣于在标准溶液中的检测效果, 农产品基质复杂, 对分析结果的影响较大。要解决以上问题, 需要全面分析 SERS 增强基底的增强原理、激发光源波长和检测环境等对拉曼散射的影响、光谱数据处理方法, 充分运用多元信息, 全面优化药物残留检测系统。从发展前景来看, 主要朝着突破技术难点和扩大实际应用范围两个方向发展, 研究重点主要是以下 3 个方面:

(1)在技术发展上, 需要重点从高性能增强基底的设计、检测系统的优化和定性定量分析模型的优化 3 方面入手, 实现多组分药物残留的同步检测、无损检测等。

(2)在功能完善上, 可以有机融合拉曼光谱检测技术和其他优秀的药物残留检测技术, 充分利用多元信息, 全面提升药物残留的检测精度、速度和可靠性。

(3)在实际应用上, 研发检测精度高、检测适用性强和操作简单的便携式新型实时检测装置, 完善我国农产品药物残留快速检测技术体系。

## 参考文献

- [1] 王守英, 孔聪, 陈清平, 等. 农产品和水体中农药残留检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(1): 173-180.  
Wang SY, Kong C, Chen QP, et al. Research progress for detection technology of pesticide residue in agricultural products and water [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(1): 173-180.
- [2] 侯晓艳, 姜露, 叶麟, 等. 麦麸酯酶对有机磷及氨基甲酸酯类农药的动力学特性[J]. 分析测试学报, 2018, 37(3): 324-330.  
Hong XY, Jiang L, Ye L, et al. Kinetics characteristics of wheat bran esterase on organophosphorus and carbamate pesticides [J]. J Instrum Anal, 2018, 37(3): 324-330.
- [3] Jiang Y, Sun DW, Pu H, et al. Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS): A novel reliable technique for rapid detection of common harmful chemical residues [J]. Trends Food Sci Technol, 2018, 75: 10-22.

- [4] 王慧, 何鸿举, 刘璐, 等. 高光谱成像在鱼肉品质无损检测中的研究进展[J]. 食品科学, 2019, 40(5): 329–338.  
Wang H, He HJ, Liu L, *et al.* Recent progress in hyperspectral imaging for nondestructive evaluation of fish quality [J]. Food Sci, 2019, 40(5): 329–338.
- [5] 霍迎秋, 张晨, 李宇豪, 等. 高光谱图像结合机器学习方法无损检测猕猴桃[J]. 中国农机化学报, 2019, 40(4): 71–77.  
Huo YQ, Zhang C, Li YH, *et al.* Nondestructive detection for kiwifruit based on the hyperspectral technology and machine learning [J]. J Chin Agric Mech, 2019, 40(4): 71–77.
- [6] 邹小波, 封韬, 郑开逸, 等. 利用近红外及中红外融合技术对小麦产地和烘干程度的同时鉴别[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(5): 1445–1450.  
Zou XB, Feng T, Zheng KY, *et al.* Simultaneous identification of wheat origin and drying degree using near-infrared and mid-infrared fusion techniques [J]. Spectrosc Spect Anal, 2019, 39(5): 1445–1450.
- [7] 黄凌智. 基于荧光光谱检测的食品安全探讨[J]. 食品安全导刊, 2019, (3): 39.  
Huang LZ. Food safety based on fluorescence spectroscopy detection [J]. Chin Food Saf Magaz, 2019, (3): 39.
- [8] Makki AA, Bonnier F, Respaud R, *et al.* Qualitative and quantitative analysis of therapeutic solutions using Raman and infrared spectroscopy [J]. Spectrochimactaa, 2019, 218: 97–108.
- [9] Borong Y, Meihong G, Pan L, *et al.* Development of surface-enhanced Raman spectroscopy application for determination of illicit drugs: Towards a practical sensor [J]. Talanta, 2019, 191: 1–10.
- [10] Boca S, Farcau C, Astilean SA. The study of Raman enhancement efficiency as function of nanoparticle size and shape [J]. Nucl Instrum Meth B, 2009, 267(2): 406–410.
- [11] Wali LA, Hasan KK, Alwan AM. Rapid and highly efficient detection of ultra-low concentration of penicillin G by gold nanoparticles/porous silicon SERS active substrate [J]. Spectrochim Acta A, 2019, 206: 31–36.
- [12] Wu H, Luo Y, Hou C, *et al.* Rapid and fingerprinted monitoring of pesticide methyl parathion on the surface of fruits/leaves as well as in surface water enabled by gold nanorods based casting-and-sensing SERS platform [J]. Talanta, 2019, 200: 84–90.
- [13] Tehseen, Yaseen, Hongbin, *et al.* Fabrication of silver-coated gold nanoparticles to simultaneously detect multi-class insecticide residues in peach with SERS technique [J]. Talanta, 2019, 196: 537–545.
- [14] Li H, Wang M, Shen X, *et al.* Rapid and sensitive detection of enrofloxacin hydrochloride based on surface enhanced Raman scattering-active flexible membrane assemblies of Ag nanoparticles [J]. J Environ Manag, 2019, 249: 109387–109387.
- [15] 吕前辉, 王小华, 沈爱国, 等. 拉曼光谱技术在现场快检分析领域中的应用[J]. 分析测试学报, 2019, 38(5): 612–617.  
Lv QH, Wang XH, Shen AG, *et al.* Application of Raman spectroscopy techniques in on-site fast detection [J]. J Instrum Anal, 2019, 38(5): 612–617.
- [16] 杨焕娣, 林翔, 刘远兰, 等. 银纳米立方三维 SERS 基底制备及用于多种溶剂中农药的快速检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(1): 99–103.  
Yang HD, Lin X, Liu YL, *et al.* Preparation of three-dimensional hotpot SERS substrate with silver nanocubes and its application in detection of pesticide [J]. Spectrosc Spect Anal, 2018, 38(1): 99–103.
- [17] Zhu J, Liu MJ, Li JJ, *et al.* Multi-branched gold nanostars with fractal structure for SERS detection of the pesticide thiram [J]. Spectrochim Acta A, 2018, 189.
- [18] Wang K, Sun DW, Pu H, *et al.* Two-dimensional Au@Ag nanodot array for sensing dual-fungicides in fruit juices with surface-enhanced Raman spectroscopy technique [J]. Food Chem, 2019, 310: 125923.
- [19] 郭蕾. 大面积柔性表面增强拉曼散射衬底的制备及其物性研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.  
Guo L. Preparation and properties study of flexible surface enhanced Raman scattering substrate with large area [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [20] Wang P, Wu L, Lu Z, *et al.* Gecko-inspired nanotentacle surface-enhanced Raman spectroscopy substrate for sampling and reliable detection of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. Anal Chem, 2017, 89(4): 2424–2431.
- [21] Luo H, Huang Y, Lai K, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with gold nanoparticles for rapid detection of phosmet and thiabendazole residues in apples [J]. Food Control, 2016, 68: 229–235.
- [22] 徐念薇, 黄轶群, 赖克强. 基于表面增强拉曼光谱快速检测苹果汁中亚胺硫磷[J]. 食品与机械, 2019, 35(5): 72–77.  
Xu NW, Huang YQ, Lai KQ. Rapid detection of imidan in apple juice with surface enhanced Raman spectroscopy [J]. Food Mach, 2019, 35(5): 72–77.
- [23] Wang K, Sun DW, Pu H, *et al.* Two-dimensional Au@Ag nanodot array for sensing dual-fungicides in fruit juices with surface-enhanced Raman spectroscopy technique [J]. Food Chem, 2020, 310: 125923.
- [24] Lee M, Oh K, Choi HK, *et al.* Sub-nanomolar sensitivity of filter paper-based sers sensor for pesticide detection by hydrophobicity change of paper surface [J]. ACS Sensors, 2017, 3(1): 151–159.
- [25] Zhu J, Lin G, Wu M, *et al.* Large-scale fabrication of ultrasensitive and uniform surface-enhanced Raman scattering substrates for the trace detection of pesticides [J]. Nanomaterials–Basel, 2018, 8(7): 520.
- [26] Zhu J, Liu MJ, Li JJ, *et al.* Multi-branched gold nanostars with fractal structure for SERS detection of the pesticide thiram [J]. Spectrochim Acta A, 2017, 189: 586.
- [27] Hong J, Kawashima A, Hamada N. A simple fabrication of plasmonic surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate for pesticide analysis via the immobilization of gold nanoparticles on UF membrane [J]. Appl Surf Sci, 2017, 407: 440–446.
- [28] Mekonnen ML, Chen CH, Osada M, *et al.* Dielectric nanosheet modified plasmonic-paper as highly sensitive and stable SERS substrate and its application for pesticides detection [J]. Spectrochim Acta A, 2020, 225: 9.
- [29] Deng D, Lin Q, Li H, *et al.* Rapid detection of malachite green residues in fish using a surface-enhanced Raman scattering-active glass fiber paper prepared by in situ reduction method [J]. Talanta, 2019, 200: 272–278.
- [30] Chen W, Kang Y, Zhang H, *et al.* One-pot synthesis of silver colloid with body-heat for surface-enhanced Raman spectroscopy detections [J]. Chin Chem Lett, 2019, 30(5): 1027–1030.
- [31] Yan X, Wang Y, Shi G, *et al.* Flower-like Cu nanoislands decorated onto

- the cicada wing as SERS substrates for the rapid detection of crystal violet [J]. *Optik*, 2018, 172: 812–821.
- [32] Jiao A, Dong X, Zhang H, *et al.* Construction of pure worm-like AuAg nanochains for ultrasensitive SERS detection of pesticide residues on apple surfaces [J]. *Spectrochim Acta A*, 2019, 209: 241–247.
- [33] Yan X, Wang M, Sun X, *et al.* Sandwich-like Ag@Cu@CW SERS substrate with tunable nanogaps and component based on the Plasmonic nanonodule structures for sensitive detection crystal violet and 4-aminothiophenol [J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 479(15): 879–886.
- [34] Wang W, Sang Q, Yang M, *et al.* Detection of several quinolone antibiotic residues in water based on Ag-TiO<sub>2</sub> SERS strategy [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 702: 134956.
- [35] 郭昆, 陈新, 叶琳, 等. 表面增强拉曼光谱技术在农药福美双检测中的应用[J]. *军事医学*, 2015, 39(1): 44–47.  
Guo K, Chen X, Ye L, *et al.* Sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy detection of thiram based on hybrid substrate [J]. *Mili Medi Sci*, 2015, 39(1): 44–47.
- [36] 史晓凤, 张心敏, 严霞, 等. 基于三维表面增强拉曼基底的水中多环芳烃检测[J]. *光学学报*, 2018, 38(7): 296–304.  
Shi XF, Zhang XM, Yan X, *et al.* Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water based on three-dimensional surface-enhanced Raman scattering substrates [J]. *Acta Optica Sin*, 2018, 38(7): 296–304.
- [37] Lin SC, Zhang X, Zhao WC, *et al.* Quantitative and sensitive detection of prohibited fish drugs by surface-enhanced Raman scattering [J]. *Chinese Phys*, 2018, 27(2): 028707.
- [38] 马君, 孔德地, 韩晓红, 等. 应用银溶胶膜探测水中抗生素的表面增强拉曼光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(10): 2688–2693.  
Ma J, Kong DD, Han XH, *et al.* Detection of antibiotics in water using silver colloid films as substrate of surface-enhanced Raman scattering [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2013, 33(10): 2688–2693.
- [39] 吉芳英, 黎司, 虞丹尼, 等. 氧化乐果的振动光谱及其表面增强拉曼散射研究[J]. *分析化学*, 2010, 38(8): 1127–1132.  
Ji FY, Li S, Yu DN, *et al.* Study of omethoate by vibrational and surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chin J Anal Chem*, 2010, 38(8): 1127–1132.
- [40] 杨永安, 张德清, 李伦, 等. 菜籽油中乐果农药残留表面增强拉曼光谱研究[J]. *激光生物学报*, 2019, 28(2): 188–193.  
Yang YA, Zhang DQ, Li L, *et al.* A study of dimethoate pesticide residues in rapeseed oil by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *J Laser Biol*, 2019, 28(2): 188–193.
- [41] 孙琳, 张涵, 杜一平. 基于SBA-15的表面增强拉曼基底的制备及对鸡肉和鸡饲料中恩诺沙星的检测[J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(3): 455–462.  
Sun L, Zhang H, Du YP. Preparation of surface enhanced Raman scattering substrates based on SBA-15 material and the detection of enrofloxacin in chicken and chicken feed [J]. *Chem J Chin Univ*, 2018, 39(3): 455–462.
- [42] 李耀, 刘木华, 袁海超, 等. 表面增强拉曼光谱法测定鸭肉中氧氟沙星残留[J]. *分析科学学报*, 2018, 34(3): 367–371.  
Li Y, Liu MH, Yuan HC, *et al.* Detection of ofloxacin residues in duck meat by using surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *J Anal Sci*, 2018, 34(3): 367–371.
- [43] Deng D, Lin QY, Li H, *et al.* Rapid detection of malachite green residues in fish using a surface-enhanced Raman scattering-active glass fiber paper prepared by in situ reduction method [J]. *Talanta*, 2019, 200: 272–278.
- [44] Abeer A, Daniela I. Flexible and transparent surface enhanced Raman scattering (SERS)-Active Ag NPs/PDMS composites for in-situ detection of food contaminants [J]. *Talanta*, 2019, 201: 58–64.
- [45] 郭伟丽. 鱼肉中抗生素的表面增强拉曼光谱研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.  
Guo WL. The study of antibiotics in fish based on surface-enhanced Raman spectroscopy technology [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [46] 谭佳媛. 基于表面增强拉曼光谱和超分子作用快速检测三聚氰胺[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2017.  
Tan JY. Rapid detection of melamine based on surface-enhanced Raman spectra and hypermolecular action [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2017.
- [47] Zhang YY, Yu WS, Pei L, *et al.* Rapid analysis of malachite green and leucomalachite green in fish muscles with surface-enhanced resonance Raman scattering [J]. *Food Chem*, 2015, 169: 80–84.
- [48] Mandrile L, Giovannozzi AM, Durbiano F, *et al.* Rapid and sensitive detection of pyrimethanil residues on pome fruits by surface enhanced Raman scattering [J]. *Food Chem*, 2018, 244: 16–24.
- [49] Gong X, Tang M, Gong Z, *et al.* Screening pesticide residues on fruit peels using portable Raman spectrometer combined with adhesive tape sampling [J]. *Food Chem*, 2019, 295: 254–258.
- [50] Jiao AX, Dong XJ, Zhang H, *et al.* Construction of pure worm-like AuAg nanochains for ultrasensitive SERS detection of pesticide residues on apple surfaces [J]. *Spectrochim Acta A*, 2019, 209: 241–247.
- [51] Tehseen Y, Hongbin P, Da-Wen S. Fabrication of silver-coated gold nanoparticles to simultaneously detect multi-class insecticide residues in peach with SERS technique [J]. *Talanta*, 2019, 196: 537–545.
- [52] 胡潇, 吴瑞梅, 朱晓宇, 等. 表面增强拉曼光谱结合二维相关谱快速检测茶叶中的毒死蜱残留 [J]. *光学学报*, 2019, 39(7): 440–449.  
Hu X, Wu RM, Zhu XY, *et al.* Fast detection of chlorpyrifos residues in tea via surface-enhanced Raman spectroscopy combined with two-dimensional correlation spectroscopy [J]. *Acta Opt Sin*, 2019, 39(7): 440–449.
- [53] Chen QS, Hassan MM, Xu J, *et al.* Fast sensing of imidacloprid residue in tea using surface-enhanced Raman scattering by comparative multivariate calibration [J]. *Spectrochim Acta A*, 2018, 211: 86–93.
- [54] Zhu J, Agyekum AA, Kutsanedzie FYH, *et al.* Qualitative and quantitative analysis of chlorpyrifos residues in tea by surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) combined with chemometric models [J]. *LWT*, 2018, 97: 760–769.
- [55] Chen X, Lin MS, Sun L, *et al.* Detection and quantification of carbendazim in oolong tea by surface-enhanced Raman spectroscopy and gold nanoparticle substrates [J]. *Food Chem*, 2019, 293: 271–277.
- [56] Chrysafis A, Rustin M, Martin M, *et al.* Detection of low concentrations of ampicillin in milk [J]. *Analyst*, 2015, 140(15): 5003–5005.

- [57] Sagar D, Kuanglin C, Qing H, *et al.* A simple surface-Enhanced Raman spectroscopic method for on-site screening of tetracycline residue in whole milk [J]. *Sensors-Basel*, 2018, 18(2): 424.
- [58] 李萍, 汪崇文, 荣振, 等. 硫醇修饰的磁性银花纳米粒子 SERS 基底在氯霉素检测中的应用[J]. *军事医学*, 2016, 40(8): 634-638.
- Li P, Wang CW, Rong Z, *et al.* Alkanethiol modified magnetic silver flower nanoparticles applied to detection of chloramphenicol [J]. *Mili Med Sci*, 2016, 40(8): 634-638.
- [59] Jiang YF, Sun DW, Pu HB, *et al.* Ultrasensitive analysis of kanamycin residue in milk by SERS-based aptasensor [J]. *Talanta*, 2019, 197: 151-158.

(责任编辑: 王 欣)

## 作者简介



杨德红, 硕士研究生, 主要研究方向为食品快速无损检测技术。

E-mail: ydhzero@163.com



朱 诚, 教授, 主要研究方向为农产品安全与检测。

E-mail: pzhch@cjlu.edu.cn

## “饮料品质控制及检测分析”专题征稿函

饮料工业是我国食品工业的重要组成部分, 与人民物质生活息息相关。近年来, 随着人们物质生活水平的不断提高, 对饮料的品质要求也在不断提升, 好喝与安全已经成为一种潮流与时尚。

近年来的塑化剂风波、勾兑门、农残门、致癌门等诸多事件或多或少地困扰着饮料行业发展, 饮料品质安全问题越来越得到社会和广大消费者的关注。

鉴于此, 本刊特别策划“**饮料品质控制及检测分析**”专题, 主要围绕**饮料产业发展现状、饮料加工过程中质量控制与品质安全管理、饮料质量检测标准、饮料中有毒有害物质的检测方法、饮料包装材料等**或您认为本领域有意义问题展开讨论, 计划在 2021 年 3/4 月出版。

鉴于您在该领域的成就, 学报主编国家食品安全风险评估中心 吴永宁 研究员和专题主编北京市营养源研究所 许洪高 研究员特邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力, 综述及研究论文均可。请在 2021 年 2 月 28 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题**饮料品质控制及检测分析**):

网站: [www.chinafoodj.com](http://www.chinafoodj.com)(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者

登录-注册投稿-投稿栏目选择“**2021 专题: 饮料品质控制及检测分析**”)

邮箱投稿: E-mail: [jfoodsq@126.com](mailto:jfoodsq@126.com)(备注: **饮料品质控制及检测分析**专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部