

表面增强拉曼光谱技术在食品安全检测中的最新研究进展

芦 然^{1,2}, 陈瑞鹏², 任舒悦², 高志贤^{2*}, 梁 俊^{1*}

(1. 天津科技大学省部共建食品营养与安全国家重点实验室, 天津 300457;
2. 军事科学院军事医学研究院环境医学与作业医学研究所, 天津 300050)

摘 要: 食品种类繁多, 食品中存在的污染物问题也越来越复杂。因此, 探究快速、灵敏、简单地检测食品中痕量污染物的检测技术对保障食品安全具有重要的意义, 也是食品安全中非常重要的一环。近几十年来, 表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)检测技术凭借其检测快速、无损、灵敏度高等优点, 已成为食品安全检测的可靠工具。目前缺乏近几年关于 SERS 检测技术最新研究进展的概述。因此, 本文简要综述了 SERS 的增强机制、增强底物及其检测技术; 总结了近 3 年来关于表面增强拉曼光谱在食品安全检测方面的实际应用。为了更好地将 SERS 检测技术应用于今后食品安全的常规检测中, 应研发更加低成本的技术, 更简单的操作方法, 开发新的 SERS 增强底物, 将 SERS 检测与其他检测方法更好的结合。

关键词: 表面增强拉曼光谱法; 致病菌; 生物毒素; 重金属; 农药; 兽药

Recent research progress of surface-enhanced Raman spectroscopy in food safety detection

LU Ran^{1,2}, CHEN Rui-Peng², REN Shu-Yue², GAO Zhi-Xian^{2*}, LIANG Jun^{1*}

(1. State Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. Institute of Environmental Medicine and Occupational Medicine, Academy of Military Medicine, Academy of Military Sciences, Tianjin 300050, China)

ABSTRACT: There are many kinds of food, and the problem of pollutants in food has been more and more complicated. Therefore, the exploration of rapid, sensitive and simple detection technology for the detection of trace pollutants in food is of great significance to ensure food safety, and is also a very important part of the food safety. In recent decades, surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection technology has become a reliable tool for food safety detection with its advantages of fast detection, non-destructive detection and high sensitivity. At present, the overview of the latest research progress on SERS detection technology in recent years is lacking. Therefore, this paper briefly reviewed the enhancement mechanism, enhanced substrate and detection technology of SERS, summarized the application of surface-enhanced Raman spectroscopy in food safety detection in recent 3 years. In order to better apply SERS detection technology to routine detection of food safety in the future, we should develop

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFA0910204)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2021YFA0910204)

***通信作者:** 高志贤, 研究员, 主要研究方向为食品中有害物质的快速检测。E-mail: gaozhx@163.com

梁 俊, 教授, 主要研究方向为储运过程中食品的品质及安全控制。E-mail: jliang1118@yeah.net

***Corresponding author:** GAO Zhi-Xian, Professor, Tianjin Institute of Environmental and Operational Medicine, No.1, Dali Road, Heping District, Tianjin 300050, China. E-mail: gaozhx@163.com

LIANG Jun, Professor, Tianjin University of Science & Technology, No.9 13th Street, Tianjin Economic and Technological Development Zone, Tianjin 300457, China. E-mail: jliang1118@yeah.net

more low-cost technology, simpler operation method, develop new SERS enhanced substrate, and better combine SERS detection with other detection methods.

KEY WORDS: surface-enhanced Raman spectroscopy; pathogenic bacteria; biotoxin; heavy metal; pesticide; veterinary drug

0 引言

随着中国经济和人口的不增长, 公众对食品安全的要求也越来越高。然而, 近年来发生的食品安全问题引起了我国民众对食品安全问题的高度关注^[1-2], 引发食品安全问题的主要污染物为农药、重金属、食源性致病菌、毒素等有害物, 他们的存在对人体健康具有潜在的危害^[3]。目前已有多种检测食品中有害物的方法, 包括微生物检验法、分子生物学法、酶联免疫吸附法、荧光传感器法、比色法和电化学法等^[4]。尽管以上检测技术有良好的灵敏度, 但是普遍存在操作复杂、预处理耗时长、成本高、干扰因素较多等不足。表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)作为拉曼散射研究的一个新进展, 可以突破以上检测技术的一些局限性, 具有灵敏度高、荧光背景低、不受水干扰, 可实现痕量无损检测。而且, 基于不同的 SERS 基底, SERS 强度可以增强 10^{10-15} 倍, 足以满足目标物的单分子检测^[5]。SERS 作为一种快速、实时的分析方法, 近年来受到了越来越多的关注。近期已有关于表面增强拉曼光谱的综述报道, 如: 张倩瑶等^[6]对 SERS 在农兽药、天然毒素及食源性病原体等污染物中的应用进行了总结; 王亮亮等^[7]对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进行了总结, 但缺乏最新的 SERS 检测有害物的研究进展, 因此, 本文简要综述了 SERS 的增强机制、增强底物及其检测技术; 总结了近 3 年来关于表面增强拉曼光谱在食品安全检测方面的实际应用, 旨在为 SERS 检测有害物的进一步研究提供更多的理论依据。

1 SERS 概述

拉曼光谱是一种振动光谱, 当入射光照射到物体上时会产生非弹性碰撞, 引起入射光子和物质分子之间的能量交换, 从而导致入射光子的频率发生改变, 这种现象即称为拉曼散射^[8]。SERS 通过分子中官能团振动产生图谱, 而不同分子中的官能团各不相同, 且每种分子都具有唯一且确定的拉曼光谱^[9]。因此, 拉曼光谱可作为分子的指纹光谱, 提供分子结构信息, 进而实现对目标物质快速检测的目的^[10-11]。SERS 光谱中一个或多个特征峰的强度也可提供样品中目标分析物含量的定量信息^[12]。综上, SERS 可用于多种化合物的鉴定和定量分析。

1.1 SERS 的增强机制

目前, 对 SERS 的增强机制没有统一的观点, 其中物理增强机制和化学增强机制是被普遍认同的两种 SERS 信号增强机制^[13]。物理增强机制主要是从光电磁场的角度来解释 SERS 信号增强机制, 即当一束光入射到粗糙的金属表面时, 引起该金属基底某些部位的局域电场的增强, 从而使得距离粗糙金属表面较近的分子拉曼信号大大增强。化学增强机制则是从金属表面和吸附分子间的电荷转移角度来解释 SERS 信号增强的起因, 即当被测分子通过化学键的作用与 SERS 基底材料结合时, 在激光照射下, 吸附分子与金属之间发生电荷转移, 影响分子表面的电子云密度, 进而引起分子极化率的改变, 从而使分子的拉曼信号大大增强^[6]。上述两种 SERS 信号增强机制的区别在于, 当物理机制起作用时, 主要是用电磁场增强现象解释, 因此目标分子与金属 SERS 基底之间的作用相对不强; 而化学机制起作用时, 因电荷转移现象的存在, 所以导致目标分子和金属 SERS 基底之间的 SERS 作用增强^[14]。

1.2 SERS 的基底

在 SERS 的检测方法中, 目标分析物、金属纳米结构和电磁辐射是基本的检测组成结构。为了获得更好的分析物检测信号, 需要对 SERS 基底材料的信号增强能力及其合成参数进行改进和优化^[15], 以制备具有高稳定性、高灵敏度、高反应活性和均匀性的 SERS 活性基底^[16]。因此, 近年来, 随着纳米技术、电子学和光学的不断发展, 不同形状、成分和尺寸的基底被研制出来, 它们可以产生不同的拉曼增强因子(enhancement factor, EF), 并广泛应用于痕量分析中。拉曼信号的增强不仅与基底和样品之间的相互作用有关, 还与 SERS 活性基底有关^[17]。一般来说, 制备 SERS 的基底的材料大致可以分为两大类: 金属纳米材料(贵金属和过渡金属)和非金属纳米材料(半导体、石墨烯和量子点等)。金属纳米材料中目前使用最多的 SERS 基底材料是纳米金属粒子, 主要是利用其独特的光、电和物化特性^[18]。非金属纳米材料又可以分为以氧化锌^[19]为主的半导体材料和以石墨烯^[20]为主的二维材料基底。这些非金属 SERS 基底的增强效果一般很弱, 大多数情况下需要将金属基底和非金属基底相结合。另外, 最近的研究表明, 半导体^[21]、磁性颗粒^[22]、微阵列^[23]、微流体^[24]和 SERS 标签^[25]等 SERS 分析工具的组合, 可以提高

SERE 生物传感器的灵敏度,实现对复杂样品目标物的实时检测^[26]。

1.3 SERS 的检测技术

SERS 的检测技术可以分为直接检测技术和间接检测技术。SERS 的直接检测技术(无标记检测技术)是指将待测样品与 SERS 增强基底直接接触或靠近,以增强拉曼信号,利用待测样品的分子振动信息以实现直接检测,常用于能与 SERS 基底产生相互作用的样品检测,该方法具有操作简便、数据分析简单的优势^[27]。SERS 的间接检测技术又被称为 SERS 标记检测技术,是将具有强拉曼信号的探针分子修饰在 SERS 基底上,以该探针分子作为检测信号,依据其拉曼光谱的变化对待测样品进行定量或定性的检测,该方法能够产生灵敏度好、稳定性强的 SERS 信号,适用于无法实现直接检测的反应体系或者本身无拉曼信号的待测样品分析。

2 SERS 在食品安全检测中的应用

2.1 SERS 在致病菌检测中的应用

致病菌是指可以引起食物中毒或以食品为传播媒介的致病性细菌,食源性致病菌的种类多达几十种,其能够在多种环境中存活并传播,对人类健康构成了严重的危害。虽然全球食源性疾病的发病率难以确定,但已有报道^[28]称致病菌是目前国际公认的食品微生物污染的主要原因。基于 SERS 检测食品中的致病菌已有很多报道。但是,目前使用的细菌生物识别分子严重限制了广谱高性能生物传感器的发展。因此,迫切需要开发具有高亲和性和普适性的细菌 SERS 标记方法新识别模式。CHENG 等^[29]提出了一种基于 SERS 检测技术的新型分析技术,利用小麦胚芽凝集素(wheat germ agglutinin, WGA)和核酸适配体的双重识别模式同时检测两种致病菌。采用 WGA 修饰的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 磁性纳米粒子($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ magnetic nanoparticles, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ MNPs)作为高效的细菌富集工具,对目标细菌具有较高的捕获效率和较短的捕获时间。作者所提出的 WGA 作为最具代表性的凝集素之一,是一种广谱的病原体识别分子,因为它可以通过多种力与细菌表面的糖胺及其衍生物特异性结合,是构建同时检测多种细菌的生物传感器的高性能识别试剂。据作者所知,本研究是首次提出将 WGA 和 SERS 标签应用于多种病原菌的检测,且提出的双识别 SERS 平台为食品安全卫生检测中细菌的普遍高效检测提供了新的思路和新的视角。

现有的 SERS 传感方法一般应用于液体系统,检测步骤多、成本高,这极大地限制了其在实际检测中的应用。因此,设计一种合适、稳定、经济的固体支撑衬底以实现可靠、快速的检测意义重大。聚二甲基硅氧烷[poly(dimethylsiloxane), PDMS]是一种应用广泛的固体材料,具有透明性、良好的耐热性和稳定性。ZHU 等^[30]研制了一种用于食品中金黄色葡萄球

菌特异性检测的生物传感器。在目标菌存在的情况下,信号分子探针与捕获衬底特异性结合,形成“捕获衬底-目标-信号分子探针”的夹层结构来检测鱼类样品中的金黄色葡萄球菌。然而,PDMS 薄膜批次样品的稳定性可能会影响食源性病原体的实际快速检测,制备功能性 PDMS 膜的新方法和探索稳定、快速的食源性病原体原位检测方法是未来的关键发展方向。而 WEI 等^[31]在最新发表文章中已经解决了 PDMS 膜不稳定的问题,作者将拉曼报告探针植入核与壳之间的内部间隙,成功地提高了信号单元的稳定性。将万古霉素接枝在 PDMS 固体基质的表面,有利于固体基质的稳定性,生物相容性和高弹性。该基底在生物传感器的应用中表现出高稳定性和良好的准确性,对以后的细菌快速检测的研究有鉴定意义。

2.2 SERS 在生物毒素检测中的应用

生物毒素通常是指在植物、微生物(细菌、真菌、病毒和原生动物)和动物等自然来源中存在的多肽、非蛋白质小分子或蛋白质。生物毒素除对人类有直接中毒危害以外,还可以造成农业、畜牧业、水产业的损失和环境危害。由于生物毒素的多样性和复杂性,许多生物毒素目前还没有被发现或被认识,因此时至今日,生物毒素中毒的救治与公害防治仍然是世界性的难题。

直接分析拉曼光谱需要复杂的化学计量学,方法的灵敏度和选择性有待进一步提高。相比之下,基于拉曼分子标签的间接方法越来越受到研究人员的青睐。ZHAO 等^[32]首次提出了一种基于“双天线”银纳米粒子(silver nanoparticles, AgNPs)的仿生磁性 SERS 适配传感器。通过化学键相互作用修饰了 4-巯基苯甲酸(4-mercaptobenzoic acid, 4-MBA)和适配体,既可以识别目标物又可以通过 SERS 信号标签提高拉曼信号。最重要的是,该 SERS 适配传感器完成了对 3 种食品样品中 DON 的检测,显示出良好的实用性和广泛的适用性。基于 4-MBA 的 SERS 衬底热点密集,表现出很好的 SERS 效果和活性,可作为 SERS 快速检测的候选材料,也可作为一种快速的食物质量安全检测方法。

通过研究发现,单模式传感器检测方法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,导致在实际应用中可靠性较差,重复性和抗干扰能力较低。因此,开发基于两种不同类型信号的适配传感器,使信号独立对检测目标做出响应,对于提高传感系统的抗干扰能力具有重要意义。WANG 等^[33]建立了一种用于灵敏、快速检测赭曲霉毒素 A (ochratoxin A, OTA)的荧光(fluorescence, FL)和表面增强拉曼散射(FL-SERS)双模式核酸适配体传感器。通过对 OTA 适配体(OTA Apt)修饰的金纳米星(Apt-gold nanostars, Apt-AuNSs)和马来酰亚胺(cyanine 3 maleimide, Cy3)修饰的互补 DNA 功能化金纳米颗粒(cDNA-AuNPs)的杂交制备了该适配体传感器。当 Cy3 靠近 AuNSs 时,该传感器呈现出较低的 FL 信号,而 AuNSs 和 AuNPs 之间的纳

米间隙产生的“热点”效应则呈现出较高的 SERS 信号。在 OTA 存在的情况下, OTA 适配体和 OTA 的优先结合, 这会导致较低的 SERS 信号。同时, cDNA-AuNPs 从复合体中释放, 导致 FL 信号的恢复。LIN 等^[34]开发了上转化发光 (upconversion luminescence, UCL)和表面增强拉曼散射双模式 (UCL-SERS)的适配体传感器, 利用上转换纳米颗粒 (upconversion nanoparticles, UCNP)作为发光标记, 金纳米海胆 (gold nanourchins, GNUs)作为增强基底, 有机染料 TAMRA 作为猝灭剂和拉曼报告剂, 用于检测 OTA。当 cDNA-UNCPs 和 TAMRA-Apt-GNUs 杂交时产生微弱的 UCL 和 SERS 信号, 加入 OTA 后, 这种传感器释放 cDNA-UCNPs 导致适配体优先与 OTA 结合, 恢复 UCL 的信号, 产

生高的 SERS 信号。上述两种检测方法都是双模式传感器检测方法, 与单信号适配体传感器不同, 该双模式适配体传感器具有可靠性高、检测灵敏性强、抗干扰能力强等优点。既能有效避免单一信号适应能力不足的问题, 又能保证适应传感器对目标检测的高灵敏度和低检出限, 同时提高传感器在复杂样本中的检测能力。综上所述, 所研制出的双模适体传感器为以后食品安全中多种毒素的检测提供了新的思路, 开拓新的应用前景, 也是以后生物毒素检测的大势所趋。

不同 SERS 基底检测生物毒素的应用如表 1 所示, 与单独应用金属纳米材料(贵金属和过渡金属)或非金属纳米材料(半导体、石墨烯和量子点等)相比, 两者的组合作为 SERS 基底的材料在实际检测中的应用越来越普遍。

表 1 表面增强拉曼光谱技术在生物毒素检测中的应用
Table 1 Application of surface-enhanced Raman spectroscopy in biotoxin detection

SERS 基底	基质	毒素	检测范围	检出限	参考文献
AgNP@pH-11	可可豆	赭曲霉毒素 A	/	2.63 pg/mL	[35]
		黄曲霉毒素 B ₁	/	4.15 pg/mL	
Au/PDMS/AAO	橙汁	展青霉素	5×10 ⁻¹⁰ ~10 ⁻⁶ mol/L	8.5×10 ⁻¹¹ mol/L	[36]
AuNP/MXenes	花生	黄曲霉毒素 B ₁	0.001~100 ng/mL	0.6 pg/mL	[37]
	橙汁	蓖麻毒素	/	0.1 ng/mL	
SiO ₂ @Au	苹果汁	葡萄球菌肠毒素	/	0.05 ng/mL	[38]
	牛奶	肉毒杆菌毒素	/	0.1 ng/mL	
DNA 镊子-AgNPs 探针	玉米	黄曲霉毒素 B ₁	1 ng/mL~0.01 pg/mL	5.07 fg/mL	[39]
Fe ₃ O ₄ @Au NFs	花生油	黄曲霉毒素 B ₁	0.0001~100 ng/mL	0.40 pg/mL	[40]
MNPs@SSB	玉米	玉米赤霉烯酮	/	0.159 fg/L	[41]
		赭曲霉毒素 A	/	2.015 fg/L	
		黄曲霉毒素 B ₁	/	1.561 fg/L	
AgNPs@K30	水稻	黄曲霉毒素 B ₁	0.5~250 μg/kg	1.145 μg/kg	[42]
		赭曲霉毒素 A	1~500 μg/kg	1.133 μg/kg	
		赭曲霉毒素 B	1~500 μg/kg	1.180 μg/kg	
Fe ₃ O ₄ @Au MNPs	小麦	黄曲霉毒素 B ₁	0.0156~31.2 ng/mL 0.61~39 ng/mL	1.6 pg/mL 152 pg/mL	[43]
		伏马毒素	/	0.529 pg/mL	
GO@Au-Au	花生	黄曲霉毒素 B ₁	/	0.745 pg/mL	[44]
	玉米	玉米赤霉烯酮	/	5.90 pg/mL	
		赭曲霉毒素 A	0.001~10 ng/mL	2.46 pg/mL	
AuNPs/SIPCM	谷物	伏马毒素	0.001~10 ng/mL	0.20 pg/mL	[45]
		呕吐毒素	0.1~1000 ng/mL	68.98 pg/mL	
		赭曲霉毒素 A	0.001~10 ng/mL	2.46 pg/mL	
MSN-Rh6G-AuNPs	玉米	玉米赤霉烯酮	3~200 ng/mL	0.0064 ng/mL	[46]
Fe ₃ O ₄ @Au NPs-AgNPs	薏苡仁	黄曲霉毒素 B ₁	0.01~100 ng/mL	0.0060 ng/mL	[47]
Ag-capped silicon nanopillar	葡萄酒	赭曲霉毒素 A	/	115 μg/L	[48]
	花生	黄曲霉毒素 B ₁	0.0005~100 ng/mL	0.133 pg/mL	
MXenes/AuNRs	玉米	黄曲霉毒素 B ₁	0.0005~100 ng/mL	0.133 pg/mL	[49]
	巴旦木	黄曲霉毒素 B ₁	0.0005~100 ng/mL	0.133 pg/mL	
NiRs@MOF-74 (Ni)/Ag	花生	T-2 毒素	0.5~750.0 μg/L	0.15 μg/L	[50]
		呕吐毒素	0.3~750.0 μg/L	0.08 μg/L	

注: /表示文献中未提及; 阳极氧化铝(anodized aluminum oxide, AAO); Fe₃O₄@Au 纳米花(Fe₃O₄@Au nanoflowers, Fe₃O₄@Au NFs)。

2.3 SERS 在重金属检测中的应用

重金属离子在生态循环中通过食物链在生物体内富集,从而对动植物和人类造成严重的危害。含有重金属的食品对生物体构成的巨大威胁,是近几十年来人们一直密切关注的问题^[51]。重金属离子通过食物链累积并贮存在生物体内,当被生物体吸收后,可通过与蛋白质结合使其严重失活影响生物体的生命安全。因此,快速、经济、准确地检测重金属离子对人类健康监测和环境保护至关重要^[52]。

GUO 等^[53]研发了一种简单、快速的银合金功能化腺嘌呤核苷三磷酸(4-adenosine-triphosphate, 4-ATP) (Ag-Au/4-ATP) SERS 传感器,并用于检测从红茶中提取的汞离子(Hg^{2+})。采用多种算法选择特定的波长和光谱,以 SERS 和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)为化学参考数据建立校准模型,并比较它们对 Hg^{2+} 的定量能力;根据各种算法的性能选择最佳算法,以验证茶叶中含有的 Hg^{2+} 。上述文章进行了大量的 SERS 光谱数据分析与数学计算,主要目的是用于消除噪音,分析干扰信息,选择特定的标准变量。所开发的化学计量学耦合 SERS 系统的灵敏度、准确性、稳定性、可靠性和低成本表明其在食品安全和质量评估方面的可行性应用。但是,将所开发的 SERS 探针结合 ACO-PLS 算法应用于不同食品样品中 Hg^{2+} 的验证,以扩大检测范围和预测能力,还有待进一步研究。

虽然金属纳米材料可以提高很多倍的 SERS 信号,但金属表现出较差的稳定性和较低的生物相容性,这就要求其他纳米材料开发基于 SERS 的多功能检测平台。除了在贵金属表面修饰拉曼信号的传感方法外,还没有研究将 3-氨基苯硼酸(3-aminobenzenboronic acid, ABBA)标记在 Ag (Ag/ABBA)上用于茶叶中砷(arsenic, As)的 SERS 检测及其潜在应用。因此,PARVEEN 等^[54]提出了快速制备用于 SERS 检测总砷(TAs)的 Ag/ABBA 纳米传感器,无需复杂的合成步骤和低化学消耗。将所建立的 SERS 方法应用于实际食品样品中,对加标红茶消化液中的总砷进行了检测。因此,所建立的 SERS 传感方法可用于茶叶中总砷的检测。尽管所提出的方法性能良好,但还需要进一步的研究来改进本研究的局限性。因此,需要进一步评估以下方面:在 EDS 分析过程中精确定位 SERS 基底的位置,以消除铝涂层平台上的铝干扰,其中包含基底的硅晶片固定在捕获的纳米材料的元素光谱中;利用高砷选择性配体对传感器进行修饰,以提高传感器在食物基质中的灵敏度;利用 SERS 传感器进行砷形态鉴定,以确定食品基质中砷的毒性水平;该传感器将用于评估非液体或均质食品样品中的微量砷含量,以提高其实际应用价值。此外,由于本研究仅探讨了使用该方法检测砷,因此还需要进行更多的工作来证实其性能。

2.4 SERS 在农药检测中的应用

农药的使用显著提高了农业生产效率,然而,农药在农业中的广泛使用也带来了严重的农药残留,对生态系统和人类健康造成不可避免的伤害^[55]。因此,开发简单、快速、灵敏、可靠的检测方法,实现食品中残留农药的快速监测已成为迫切需要解决的问题。SERS 技术由于具有非破坏性数据采集、灵敏度高、检测速度快等优点,在农药残留分析中得到了广泛的应用^[56-57]。

SERS 衬底的制备通常采用化学合成、电子束光刻、激光辅助制造或模板法。这些方法要么耗时,要么涉及复杂的步骤。高通量、低成本和可重复制造的 SERS 衬底仍然是难以实现的。YANG 等^[58]采用阿拉伯银胶(silver-gum arabic, Ag-GA)电化学共沉积 SERS 基质,在不需样品预处理的情况下,能够检测到低至 1 pM 的 2,4-D。这比最低检出限低了大约 50 倍,比之前 SERS 研究报告^[59]相比检出限低了 3 倍,可以实现对 2,4-D 农药的快速监测。电化学合成大面积、高纳米颗粒密度和均匀的 SERS 基底材料,通过调整沉积参数,可以合成不同形貌的 Ag-GA 球形纳米颗粒和纳米枝晶。该拉曼基底的优势在于所选择的阿拉伯胶是一种含有蛋白质和碳水化合物基团的分支杂多糖,是一种可生物降解、无毒、容易获得的生物聚合物。与其他制造 SERS 衬底的方法相比,这是一种环境友好、高效、高通量和可扩展的方法。制备的样品直接用于水溶液中除草剂 2,4-D 的检测,在不需样品制备的情况下,其检出限可达 1 pM。因此,该 SERS 检测方法具有环保、经济、高效、简单的优点。

新兴的柔性衬底材料因其与真实和复杂表面密切接触的独特能力而在 SERS 中受到青睐,柔性透明高分子膜作为智能柔性材料的代表之一,其中以 PDMS 应用最为广泛。与其他聚合物凝胶相比,它具有高透明度、高拉伸强度和强附着力。XIE 等^[60]开发了固定在 PDMS 膜上的 3D 金颗粒纳米制作的 SERS 基底(3D Au@PDMS)用于检测水果中三唑胺的残留。这种 SERS 基底的优点有:基板具有良好的灵活性、光学透明性,并且可以在没有任何支撑的情况下站立;金纳米颗粒双层膜可以产生比金纳米颗粒单层膜更强的电磁增强;提高了纳米颗粒的稳定性,其柔性特性使基底能够与不同的水果表面共形接触,这有助于分析物的收集。因此,这种新型高灵敏度柔性 SERS 基底在实时食品安全监测领域具有巨大潜力,特别是对非平面表面的分析物的检测具有实际的应用价值。MA 等^[61]开发了一种基于 PDMS 膜柔性的 SERS 衬底,并用 AuNSs 修饰,用于水果表面农药残留的原位检测,该 AuNSs/PDMS SERS 衬底具有良好的信号均匀性、稳定性和灵敏度。利用 AuNSs/PDMS SERS 底物对甲基对硫磷标准溶液进行检测,将 AuNSs/PDMS 底物直接覆盖在含有污染物的苹果表面,可以实现对农药残留的原位检测。AuNSs/PDMS SERS 衬底省去了检测前的样品预处理步骤,可作为农产品农药

现场快速检测的一种方法。上述的两种检测方法的共同点是都制备了柔性的 SERS 基底,说明在农作物的直接检测中能与被检测的农作物直接接触的 SERS 基底更具有研究前景,特别是原位检测是近年来的研究热点。表 2 为近几年 SERS 在农药检测中的应用,由表可知常用的 SERS 检测基底及其对农药的检出限。

2.5 SERS 在兽药检测中的应用

兽药,如抗生素和激动剂,长期以来广泛应用于水产养殖和农业,用于治疗 and 预防疾病或促进动物生长。但 这些兽药由于大量使用,在环境和动物体内积累,最终通过

食物链对人类健康造成危害。因此,建立有效的水产品兽药残留监测分析方法,以确保食品安全是十分必要的^[77]。

最近, SERS 自组装技术引起了相当大的关注,油/水界面辅助自组装是一种新颖的“自下而上”技术,通过控制纳米粒子表面的性质制备有序二维(2D)薄膜。ZHAO 等^[78]构建了具有强 SERS 活性的均匀等离子体 Au 纳米双锥@Ag 纳米棒(Au NBP@Ag NR)-CsPbX₃ 薄膜,该 SERS 活性等离子体薄膜对食品基质中氯霉素、地西洋和孔雀石绿的定量、准确、多重检测具有良好的灵敏度和高重现性。该工作加深了对等离子体金属钙钛矿杂化异质结构 SERS 增强机制

表 2 表面增强拉曼光谱技术在农药检测中的应用
Table 2 Application of surface-enhanced Raman spectroscopy in pesticide detection

SERS 基底	基质	农药	检出限	参考文献
AgNPs	苹果	福美双	0.1 mg/L	[62]
		福美双	0.05 mg/L	
Ag@ NCF	梨皮	噻菌灵	0.09 mg/L	[63]
		孔雀石绿	0.0014 mg/L	
		恩诺沙星	0.069 mg/L	
AuNRs	柑橘	噻菌灵	0.33 μg/mL	[64]
			0.041 ng/cm ²	
AuNRs	苹果 番茄 梨	福美双 噻菌灵	0.029 ng/cm ²	[65]
			0.047 ng/cm ²	
			0.79 ng/cm ²	
			0.76 ng/cm ²	
			0.80 ng/cm ²	
CNC/Au@AgNC	苹果	乐果	4.1 μg/L	[66]
		啉虫脒	10.7 μg/L	
1T-MoS ₂ /AgNCs	苹果	福美双	0.15 μg/L	[67]
		噻菌灵	10 μg/L	
		灭多威	5.58×10 ⁻⁴ μg/mL	
AgNP	绿茶	乙酰氨基酚	1.88×10 ⁻⁴ μg/mL	[68]
		2,4-对氯苯氧乙酸	4.72×10 ⁻³ μg/mL	
AuNP	水稻 白菜	乙基对硫磷	9.88 ng/kg	[69]
		三唑磷	3.91 ng/kg	
		毒死蜱	1.47 ng/kg	
Ag/TiO ₂	葡萄 番茄	毒死蜱	2 ng/cm ²	[70]
			5 ng/cm ²	
AuNPs/AgNDs	农产品	氯氰菊酯	2.87×10 ⁻⁴ μg/mL	[71]
		倍硫磷	1.7×10 ⁻⁴ μg/mL	
		福美双	10 ⁻⁶ mol/L	
TiO ₂ /ZnO/Ag	茶叶	乙酰甲胺磷	10 ⁻⁶ mol/L	[72]
		辛硫磷	10 ⁻⁷ mol/L	
		甲基对硫磷	0.026 ng/cm ⁻²	
		三唑磷	0.031 ng/cm ⁻²	
AuNPs	苹果皮	亚胺硫磷	0.032 ng/cm ⁻²	[73]
		三唑磷	0.031 ng/cm ⁻²	
AuNDs	牛奶	灭蝇胺	7.38 μg/L	[74]
	苹果汁	福美双	86.1 μg/L	
gold nanostars	绿茶	百草枯	0.2 mg/kg	[75]
	胡萝卜			
AgNPs	黄瓜	噻菌灵	10 ⁻⁶ mg/mL	[76]
	哈密瓜			

的认识,在食品安全监测中具有潜在前景。上述为单模式传感系统检测兽药,但是在复杂环境中直接、方便和敏感地监测多种药物的残留是重要的,但仍然是一个挑战。TU等^[79]研发了一种基于 SERS 的多路横向流动免疫分析(lateral flow assay, LFA)方法,通过多个高效热点和磁富集的双重信号放大策略,支持在未处理的复杂样品中同时灵敏地检测常用药物卡那霉素、莱克多巴胺、瘦肉精和氯霉素。该方法有效地提高了 LFA 检测灵敏度,简化了 SERS 的检测步骤。此外,该方法的灵敏度比传统的比色法 LFA 方法提高了 400 多倍,比酶联免疫试剂盒提高了约 10~287 倍。在检测真实食品样品(饲料和猪肉)方面表现出优异的性能,所提出的方法具有很大的潜力,可以发展成为检测有害小分子的高效工具。

3 结束语

食品安全问题导致了严重的健康、经济甚至社会问题, SERS 是一种新型的快速检测技术,具有操作简单,灵敏度高,选择性好,显著增强识别目标物等优点,在食品安全检测方面有很大的应用价值和巨大的检测潜力。本文概述了 SERS 在致病菌、毒素、重金属、农药、兽药检测领域的最新研究进展,认为要将 SERS 传感技术作为一种快速可靠的检测技术应用于食品行业中,需不断完善以下问题:开发兼具稳定性、灵敏度、选择性的 SERS 基底;在实际检测过程中常常存在多种影响食品安全的因素,因此需建立能同时检测多种影响因素的多目标物传感体系;将 SERS 传感技术与其他传感技术相结合;开发便携式的 SERS 检测仪器,以便于现场快速、实时的检测;进行大量的 SERS 实验,建立可供参考的 SERS 数据库。

参考文献

- [1] LIU W, GUO A, BAO X, *et al.* Statistics and analyses of food safety inspection data and mining early warning information based on chemical hazards [J]. *Lwt*, 2022, 165: 113746.
- [2] NAYAK R, JESPERSEN L. Development of a framework to capture the maturity of food safety regulatory and enforcement agencies: Insights from a delphi study [J]. *Food Control*, 2022, 142: 109220.
- [3] WANG K, SUN DW, PU HB, *et al.* A rapid dual-channel readout approach for sensing carbendazim with 4-aminobenzenethiol-functionalized core-shell Au@Ag nanoparticles [J]. *Analyst*, 2020, 145(5): 1801–1809.
- [4] LUO X, LIU WJ, CHEN CH, *et al.* Femtosecond laser micro-nano structured Ag SERS substrates with unique sensitivity, uniformity and stability for food safety evaluation [J]. *Opt Laser Technol*, 2021, 139: 106969.
- [5] THATAI S, KHURANA P, PRASAD S, *et al.* Plasmonic detection of Cd²⁺ ions using surface-enhanced Raman scattering active core-shell nanocomposite [J]. *Talanta*, 2015, 134: 568–575.
- [6] 张倩瑶, 桑潘婷, 梁世君, 等. 表面增强拉曼光谱在食品污染物快速检测中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(5): 1753–1759.
- [7] ZHANG QY, SANG PT, LIANG SJ, *et al.* Application of surface-enhanced Raman spectroscopy in the rapid detection of food contaminants [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(5): 1753–1759.
- [7] 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.
- [8] WANG LL, LI KL, XIANG J, *et al.* Application of surface-enhanced Raman spectroscopy in the determination of food additives and illegal additives [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(14): 5586–5592.
- [8] COLUMBUS S, HAMDI A, RAMACHANDRAN K, *et al.* Rapid and ultralow level SERS detection of ethylparaben using silver nanoprisms functionalized sea urchin-like Zinc oxide nanorod arrays for food safety analysis [J]. *Sens Actuators A Phys*, 2022, 347: 113962.
- [9] LIU SS, LI HH, HASSAN MM, *et al.* Amplification of Raman spectra by gold nanorods combined with chemometrics for rapid classification of four *Pseudomonas* [J]. *Int J Food Microbiol*, 2019, 304: 58–67.
- [10] PAN WX, ZHAN JW, CHEN QS. Fabricating upconversion fluorescent probes for rapidly sensing foodborne pathogens [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(36): 8068–8074.
- [11] AL-OTAIBI JS, MARY YS, MARY YS, *et al.* Concentration dependent SERS study of a bioactive methylsulfonyl derivative [J]. *J Mol Liq*, 2022, 367: 120557.
- [12] MULLER MC, CINTAPINZARU S, CHIS V, *et al.* SERS of clindospirins cyanotoxin: Prospects for quantitative analysis in solution and in fish tissue [J]. *Spectrochim Acta A*, 2022, 286: 121984.
- [13] HOANG VT, TUFA LT, LEE J, *et al.* Tunable SERS activity of Ag@Fe₃O₄ core-shell nanoparticles: Effect of shell thickness on the sensing performance [J]. *J Alloy Compd*, 2022, 933: 167649.
- [14] JIANG L, HASSAN MM, ALI S, *et al.* Evolving trends in SERS-based techniques for food quality and safety: A review [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2021, 112: 225–240.
- [15] CHEN J, FENG SL, GAO F, *et al.* Fabrication of SERS-active substrates using silver nanofilm-coated porous anodic aluminum oxide for detection of antibiotics [J]. *J Food Sci*, 2015, 80(4): N834–N840.
- [16] LIN XM, CUI Y, XU YH, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy: Substrate-related issues [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2009, 394(7): 1729–1745.
- [17] WANG PX, PANG S, PEARSON B, *et al.* Rapid concentration detection and differentiation of bacteria in skimmed milk using surface enhanced Raman scattering mapping on 4-mercaptophenylboronic acid functionalized silver dendrites [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2017, 409(8): 2229–2238.
- [18] LIU YL, ZHU J, WENG GJ, *et al.* Simultaneous determination of three food contaminants in shrimp paste by hollow porous pentagonal Au/Ag alloy nanotubes with excellent SERS activity [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2022, 373: 132766.
- [19] COLUMBUS S, HAMMOUCHE J, RAMACHANDRAN K, *et al.* Assessing the efficiency of photocatalytic removal of alizarin red using copper doped zinc oxide nanostructures by combining SERS optical detection [J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2022, 432: 114123.
- [20] BUTMEE P, SAMPHON A, TUMCHARERN G. Reduced graphene oxide on silver nanoparticle layers-decorated titanium dioxide nanotube arrays as SERS-based sensor for glyphosate direct detection in environmental water and soil [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 437: 129344.
- [21] XUE XX, CHEN L, ZHAN C, *et al.* Tailored FTO/Ag/ZIF-8 structure as SERS substrate for ultrasensitive detection [J]. *Spectrochim Acta A*, 2022, 282: 121693.
- [22] SONG Y, CHEN J, YANG XB, *et al.* Fabrication of Fe₃O₄@Ag magnetic nanoparticles for highly active SERS enhancement and

- paraquat detection [J]. *Microchem J*, 2022, 173: 107019.
- [23] TIAN Y, CUI QQ, MA H, *et al.* Extra electric field-enhanced lightning rod effect in pine needle-like Au microarrays for boosting direct plasmon-driven photoelectrochemical hydrogenation reactions via in-situ SERS monitoring [J]. *Appl Surf Sci*, 2022, 578: 152100.
- [24] GU YX, CAO DW, MAO Y, *et al.* A SERS microfluidic chip based on hpDNA-functionalized Au-Ag nanobowl array for efficient simultaneous detection of non-small cell lung cancer-related microRNAs [J]. *Microchem J*, 2022, 182: 107836.
- [25] GUO ZM, GAN LB, JIANG SQ, *et al.* Sensitive determination of patulin by aptamer functionalized magnetic surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) sensor [J]. *J Food Compos Anal*, 2022, 115: 104985.
- [26] ZHOU ZH, XIAO R, CHENG SY, *et al.* A universal SERS-label immunoassay for pathogen bacteria detection based on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ -aptamer separation and antibody-protein a orientation recognition [J]. *Anal Chim Acta*, 2021, 1160: 338421.
- [27] KIM S, ANSAH IB, PARK JS, *et al.* Early and direct detection of bacterial signaling molecules through one-pot Au electrodeposition onto paper-based 3D SERS substrates [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2022, 358: 131504.
- [28] ZHUANG J, ZHAO Z, LIAN K, *et al.* SERS-based crispr/cas assay on microfluidic paper analytical devices for supersensitive detection of pathogenic bacteria in foods [J]. *Biosens Bioelectron*, 2022, 207: 114167.
- [29] CHENG SY, TU ZJ, ZHENG S, *et al.* An efficient SERS platform for the ultrasensitive detection of *Staphylococcus aureus* and *Listeria monocytogenes* via wheat germ agglutinin-modified magnetic SERS substrate and streptavidin/aptamer co-functionalized SERS tags [J]. *Anal Chim Acta*, 2021, 1187: 339155.
- [30] ZHU AF, ALI S, XU Y, *et al.* A SERS aptasensor based on AuNPs functionalized PDMS film for selective and sensitive detection of *Staphylococcus aureus* [J]. *Biosens Bioelectron*, 2021, 172: 112806.
- [31] WEI WY, HARUNA SA, ZHAO YM, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering biosensor-based sandwich-type for facile and sensitive detection of *Staphylococcus aureus* [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2022, 364: 131929.
- [32] ZHAO XD, SHEN HJ, HUO BY, *et al.* A novel bionic magnetic SERS aptasensor for the ultrasensitive detection of deoxynivalenol based on "dual antennae" nano-silver [J]. *Biosens Bioelectron*, 2022, 211: 114383.
- [33] WANG H, ZHAO BB, YE YF, *et al.* A fluorescence and surface-enhanced Raman scattering dual-mode aptasensor for rapid and sensitive detection of ochratoxin A [J]. *Biosens Bioelectron*, 2022, 207: 114164.
- [34] LIN XF, LI CX, HE CX, *et al.* Upconversion nanoparticles assembled with gold nanourchins as luminescence and surface-enhanced Raman scattering dual-mode aptasensors for detection of ochratoxin A [J]. *Acs Appl Nano Mater*, 2021, 4(8): 8231–8240.
- [35] KUSTANEDZIE FY, AGYEKUM AA, ANNAVARAM V, *et al.* Signal-enhanced SERS-sensors of CAR-PLS and GA-PLS coupled AgNPs for ochratoxin A and aflatoxin B₁ detection [J]. *Food Chem*, 2020, 315: 126231.
- [36] ZHU YY, WU L, YAN H, *et al.* Enzyme induced molecularly imprinted polymer on SERS substrate for ultrasensitive detection of patulin [J]. *Anal Chim Acta*, 2020, 1101: 111–119.
- [37] WU ZH, SUN DW, PU HB, *et al.* $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes loaded with Au nanoparticle dimers as a surface-enhanced Raman scattering aptasensor for AFB₁ detection [J]. *Food Chem*, 2022, 372: 131293.
- [38] JIA XF, WANG KL, LI XY, *et al.* Highly sensitive detection of three protein toxins via SERS-lateral flow immunoassay based on SiO_2/Au nanoparticles [J]. *Nanomedicine*, 2022, 41: 102522.
- [39] LI JJ, WANG WJ, ZHANG H, *et al.* Programmable DNA tweezer-actuated SERS probe for the sensitive detection of AFB₁ [J]. *Anal Chem*, 2020, 92(7): 4900–4907.
- [40] HE HR, SUN DW, PU HB, *et al.* Bridging $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ nanoflowers and Au@Ag nanospheres with aptamer for ultrasensitive SERS detection of aflatoxin B₁ [J]. *Food Chem*, 2020, 324: 126832.
- [41] YANG Y, SU ZQ, WU D, *et al.* Low background interference SERS aptasensor for highly sensitive multiplex mycotoxin detection based on polystyrene microspheres-mediated controlled release of Raman reporters [J]. *Anal Chim Acta*, 2022, 1218: 340000.
- [42] HE PH, HASSAN MM, YANG WJ, *et al.* Rapid and stable detection of three main mycotoxins in rice using SERS optimized AgNPs@K30 coupled multivariate calibration [J]. *Food Chem*, 2023, 398: 133883.
- [43] YANG Y, WU D, LIU JH, *et al.* High-efficiency enzyme-free catalyzed hairpin assembly-mediated homogeneous SERS and naked-eyes dual-mode assay for ultrasensitive and portable detection of mycotoxin [J]. *Biosens Bioelectron*, 2022, 214: 114526.
- [44] ZHENG S, WANG CG, LI JX, *et al.* Graphene oxide-based three-dimensional Au nanofilm with high-density and controllable hotspots: A powerful film-type SERS tag for immunochromatographic analysis of multiple mycotoxins in complex samples [J]. *Chem Eng J*, 2022, 448: 137760.
- [45] JIAO SS, LIU J, SUN JL, *et al.* A highly sensitive and reproducible multiplex mycotoxin SERS array based on AuNPs-loaded inverse opal silica photonic crystal microsphere [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2022, 355: 131245.
- [46] GUO ZM, GAO LB, YIN LM, *et al.* Novel mesoporous silica surface loaded gold nanocomposites SERS aptasensor for sensitive detection of zearalenone [J]. *Food Chem*, 2022, 403: 134384.
- [47] HAN CR, ZHAI WL, WANG YL, *et al.* A SERS aptasensor for rapid detection of aflatoxin B₁ in coix seed using satellite structured $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ nanocomposites [J]. *Food Control*, 2022, 142: 109228.
- [48] ROSTAMI S, ZOR K, ZHAI DS, *et al.* High-throughput label-free detection of ochratoxin A in wine using supported liquid membrane extraction and Ag-capped silicon nanopillar SERS substrates [J]. *Food Control*, 2020, 113: 107183.
- [49] WU ZH, SUN DW, PU HB, *et al.* A dual signal-on biosensor based on dual-gated locked mesoporous silica nanoparticles for the detection of aflatoxin B₁ [J]. *Talanta*, 2022, 253: 124027.
- [50] GE K, HU YL, LI GK. Surface initiated encapsulation of MOF-74 (Ni) on magnetic prickly-like nickel rods combined with silver nanoparticle decoration for simultaneous and selective surface-enhanced Raman spectroscopy analysis of T-2 and deoxynivalenol [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2023, 374: 132842.
- [51] TIAN C, ZHAO L, ZHU J, *et al.* Simultaneous detection of trace Hg^{2+} and Ag^+ by SERS aptasensor based on a novel cascade amplification in environmental water [J]. *Chem Eng J*, 2022, 435: 133879.
- [52] KAMAL S, YANG TC. Silver enriched silver phosphate microcubes as an efficient recyclable SERS substrate for the detection of heavy metal ions [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 605: 173–181.
- [53] GUO ZM, BARIMAH AO, GUO C, *et al.* Chemometrics coupled 4-aminothiophenol labelled Ag-Au alloy SERS off-signal nanosensor for quantitative detection of mercury in black tea [J]. *Spectrochim Acta A*, 2020, 242: 118747.
- [54] PARVEEN S, SAIFI S, AKRAM S, *et al.* ZnO nanoparticles functionalized SWCNTs as highly sensitive SERS substrate for heavy metal ions detection [J]. *Mater Sci Semicon Process*, 2022, 149: 133879.
- [55] YANG JY, PAN MF, YANG X, *et al.* Effective adsorption and in-situ SERS detection of multi-target pesticides on fruits and vegetables using

- bead-string like Ag NWs@ZIF-8 core-shell nanochains [J]. Food Chem, 2022, 395: 133623.
- [56] JIANG JL, ZOU SM, MA LW, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering detection of pesticide residues using transparent adhesive tapes and coated silver nanorods [J]. Acs Appl Mater Interfaces, 2018, 10(10): 9129–9135.
- [57] HAN DL, LI BX, CHEN Y, *et al.* Facile synthesis of Fe₃O₄@Au core-shell nanocomposite as a recyclable magnetic surface enhanced Raman scattering substrate for thiram detection [J]. Nanotechnology, 2019, 30(46): 465703.
- [58] YANG YQ, O'RIORDAN A, LOVERA P. Highly sensitive pesticide detection using electrochemically prepared silver-gum arabic nanocluster SERS substrates [J]. Sens Actuators B Chem, 2022, 364: 131851.
- [59] XU Y, KUTSANEDZIE FYH, HASSAN M, *et al.* Mesoporous silica supported orderly-spaced gold nanoparticles SERS-based sensor for pesticides detection in food [J]. Food Chem, 2020, 315: 126300.
- [60] XIE TH, CAO ZJ, LI YJ, *et al.* Highly sensitive SERS substrates with multi-hot spots for on-site detection of pesticide residues [J]. Food Chem, 2022, 381: 132208.
- [61] MA XY, XIE J, WANG ZP, *et al.* Transparent and flexible AuNSs/PDMS-based SERS substrates for *in-situ* detection of pesticide residues [J]. Spectrochim Acta A, 2022, 267(Pt 2): 120542.
- [62] LIU SJ, GUO JQ, HIINESTROZA JP, *et al.* Fabrication of plasmonic absorbent cotton as a SERS substrate for adsorption and detection of harmful ingredients in food [J]. Microchem J, 2021, 170: 106662.
- [63] CHEN J, HUANG MZ, KONG LI. Flexible Ag/nanocellulose fibers SERS substrate and its applications for in-situ hazardous residues detection on food [J]. Appl Surf Sci, 2020, 533: 147454.
- [64] PAN HH, AHMAD W, JIAO TH, *et al.* Label-free Au NRs-based SERS coupled with chemometrics for rapid quantitative detection of thiabendazole residues in citrus [J]. Food Chem, 2022, 375: 131681.
- [65] HU BX, SUN DW, PU HB, *et al.* Rapid nondestructive detection of mixed pesticides residues on fruit surface using SERS combined with self-modeling mixture analysis method [J]. Talanta, 2020, 217: 120998.
- [66] WU JJ, XI JF, CHEN HB, *et al.* Flexible 2D nanocellulose-based SERS substrate for pesticide residue detection [J]. Carbohydr Polym, 2022, 277: 118890.
- [67] TEGEGNE WA, SU WN, TSAI MC, *et al.* Ag nanocubes decorated 1T-MoS₂ nanosheets SERS substrate for reliable and ultrasensitive detection of pesticides [J]. Appl Mater Today, 2020, 21: 100871.
- [68] HASSAN MM, ZAREEF M, JIAO TH, *et al.* Signal optimized rough silver nanoparticle for rapid SERS sensing of pesticide residues in tea [J]. Food Chem, 2021, 338: 127796.
- [69] CHEN G, LIU GY, JIA HY, *et al.* A sensitive bio-barcode immunoassay based on bimetallic Au@Pt nanozyme for detection of organophosphate pesticides in various agro-products [J]. Food Chem, 2021, 362: 130118.
- [70] SUBRAMANIAM T, KESAVAN G. Coherently designed sustainable SERS active substrate of Ag/TiO₂ hybrid nanostructures for excellent ultrasensitive detection of chlorpyrifos pesticide on the surface of grapes and tomatoes [J]. J Food Compos Anal, 2022, 106: 104330.
- [71] PHAM TB, HOANG THC, NGUYEN VC, *et al.* Improved versatile SERS spheroid end-facet optical fiber substrate based on silver nano-dendrites directly planted with gold nanoparticles using dual-laser assisted for pesticides detection [J]. Opt Mater, 2022, 126: 112196.
- [72] YE C, ZHU ZD, LI XT, *et al.* ZIF-8 derived TiO₂/ZnO heterostructure decorated with AgNPs as SERS sensor for sensitive identification of trace pesticides [J]. J Alloy Compd, 2022, 901: 163675.
- [73] HUANG DD, ZHAO JC, WANG ML, *et al.* Snowflake-like gold nanoparticles as SERS substrates for the sensitive detection of organophosphorus pesticide residues [J]. Food Control, 2020, 108: 106835.
- [74] SUN Y, ZHAI XD, XU YW, *et al.* Facile fabrication of three-dimensional gold nanodendrites decorated by silver nanoparticles as hybrid SERS-active substrate for the detection of food contaminants [J]. Food Control, 2021, 122: 107772.
- [75] 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.
- [76] SUN HM, LI XT, GU CJ, *et al.* Bioinspired surface-enhanced Raman scattering substrate with intrinsic Raman signal for the interactive SERS detection of pesticides residues [J]. Spectrochim Acta A, 2022, 270: 120800.
- [77] WANG C, CHEN M, HU Q, *et al.* Non-lethal microsampling and rapid identification of multi-residue veterinary drugs in aquacultured fish by direct analysis in real time coupled with quadrupole-orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. Microchem J, 2021, 160: 105673.
- [78] ZHAO Y, XU YJ, JING XH, *et al.* SERS-active plasmonic metal NP-CsPbX₃ films for multiple veterinary drug residues detection [J]. Food Chem, 2023, 412: 135420.
- [79] TU J, WU T, YU Q, *et al.* Introduction of multilayered magnetic core-dual shell SERS tags into lateral flow immunoassay: A highly stable and sensitive method for the simultaneous detection of multiple veterinary drugs in complex samples [J]. J Hazard Mater, 2023, 448: 130912.

(责任编辑: 郑 丽 张晓寒)

作者简介



芦 然, 硕士研究生, 主要研究方向为食品中真菌毒素的快速检测。

E-mail: lr15712435532@163.com



高志贤, 研究员, 主要研究方向为食品中有害物质的快速检测。

E-mail: gaozhx@163.com



梁 俊, 教授, 主要研究方向为储运过程中食品的品质及安全控制。

E-mail: jliang1118@yeah.net