

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20231218003

用于检测果蔬中农药残留的柔性表面增强拉曼 散射基底的设计策略和应用进展

李 凯*, 田国宁, 郭礼强, 李亚静, 张金玲*

(潍坊海关综合技术服务中心, 潍坊 261041)

摘 要: 随着人口增长和生活水平的提高, 果蔬中的农药残留已成为关注焦点。表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 技术因其快速、无损和指纹识别特性, 被认为是食品安全检测的有效方法之一。引入柔性 SERS 基底为非平面果蔬表面的原位检测带来了新机遇, 相比于传统的刚性基底, 柔性基底通过“粘贴-剥离”或拭子取样方法, 提供了更大的灵活性和适应性。尽管柔性基底在农药残留检测中显示出巨大潜力, 但设计和制备高灵敏度、高稳定性且信号重现性好的柔性基底仍是一个挑战。本文深入探讨了柔性基底的构建策略, 包括柔性基底材料的选择和柔性基底的制备方法。此外, 文章还总结了柔性基底在果蔬农药残留检测中的应用实例, 展示了其在实际应用中的效果。文章最后提出了针对这些挑战的可能解决方案, 并对未来的研究方向进行了展望。这些解决方案和展望旨在推动柔性 SERS 基底的进一步研究和应用, 为提高果蔬农药残留检测的准确性和效率提供支持。

关键词: 表面增强拉曼散射; 柔性基底; 农药残留; 水果蔬菜

Design strategies and application progress of flexible surface-enhanced Raman scattering substrates for pesticide detection in fruits and vegetables

LI Kai*, TIAN Guo-Ning, GUO Li-Qiang, LI Ya-Jing, ZHANG Jin-Ling*

(Comprehensive Technical Service Center of Weifang Customs, Weifang 261041, China)

ABSTRACT: With population growth and rising living standards, pesticide residues in fruits and vegetables have become a focal point of concern. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is considered as an effective method for food safety testing due to its rapid, non-destructive, and fingerprint recognition capabilities. The introduction of flexible SERS substrates has brought new opportunities for in-situ detection on the non-flat surfaces of fruits and vegetables. Compared to traditional rigid substrates, flexible substrates offer greater adaptability and flexibility through methods like “stick-peel” or swab sampling. Despite the immense potential of flexible substrates in pesticide residue detection, designing and fabricating them with high sensitivity, stability, and good signal reproducibility

基金项目: 海关总署科研项目(2022HK030)、潍坊市科学技术发展项目(2021ZJ1133)

Fund: Supported by the Scientific Research Project of General Administration of Customs (2022HK030), and the Weifang Science and Technology Development Project (2021ZJ1133)

***通信作者:** 李 凯, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: likai1022@icloud.com

张金玲, 硕士, 正高级兽医师, 主要研究方向为兽药残留检测。E-mail: zhjl7302@163.com

***Corresponding author:** LI Kai, Ph.D, Senior Engineer, Comprehensive Technical Service Center of Weifang Customs, Weifang 261041, China. E-mail: likai1022@icloud.com

ZHANG Jin-Ling, Master, Senior Veterinarian, Comprehensive Technical Service Center of Weifang Customs, Weifang 261041, China. E-mail: zhjl7302@163.com

remains a challenge. This article delved into the construction strategies of flexible substrates, including the selection of flexible substrate materials and the preparation methods of flexible substrates. In addition, the article also summarized the application examples of flexible substrates in pesticide residue detection in fruits and vegetables, demonstrating their effectiveness in practical applications. At the end of the article, it proposed possible solutions to these challenges, and discussed future research directions. These solutions and prospects aim to promote further research and application of flexible SERS substrates, providing support for improving the accuracy and efficiency of pesticide residue detection in fruits and vegetables.

KEY WORDS: surface-enhanced Raman scattering; flexible substrate; pesticide residues; fruits and vegetables

0 引言

果蔬中的农药残留会对人体健康产生很大威胁^[1]。虽然传统的检测手段如色谱法^[2-3]、伏安法^[4]、毛细管电泳法^[5]、生物传感器法^[6]、免疫分析法^[7]等相对灵敏且准确,但是这些方法通常需要特定的实验场地、复杂的前处理过程、专业的操作人员、较长的检测周期以及对样品的破坏性处理,难以满足消费市场对于高通量、无损检测、现场检测以及即时检测的要求。因此,开发适用于实时和现场分析的快速和非破坏性方法对果蔬农产品行业非常重要。

拉曼效应是光子的非弹性散射,在光与分子相互作用过程中,入射光子和散射光子的频率不同,提供分子的振动和旋转信息,因此拉曼光谱可以提供分子鉴定的指纹图谱^[8]。然而自发的拉曼效应通常很弱,这个缺点严重制约了拉曼光谱的发展。1974年 FLEISCHMANN 等^[9]在粗糙的银电极表面发现了比预期更强烈的吡啶的拉曼光谱信号,1977年 JEANMAIRE 等^[10]进一步证实了表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)光谱效应的存在。SERS 的应用主要依赖于 SERS 基底的设计和制备,因此开发新型 SERS 基底非常重要。

传统的拉曼基底的发展是基于在刚性基底(玻璃片或者硅片)上沉积贵金属纳米颗粒(金、银、铜等),然而这些刚性基底坚硬易碎,缺乏柔韧性,这可能限制了它们与不规则或柔软表面的接触效率,从而可能需要额外的样品处理步骤来确保有效的分析物吸附和传递^[11-13]。与刚性基质不同,柔性材料如纸^[14]、纳米纤维素膜^[15]、聚合物薄膜^[16]、棉织品^[17]、胶带^[18]等具有一定的形变能力,更适合在形状不规则的农产品表面进行采样,使无损、及时检测和现场检测成为可能。柔性基底可以随意切割成任何需要的形状和大小,方便在样品表面采集待测物,尤其是可穿戴的柔性基底与便携式拉曼光谱仪甚至智能手机相结合,兼顾了便携性和检测效率,是传统的检测方法无法比拟的^[19-20]。近几年来,SERS 在食品中有害物质检测方面已经有了一些综述性文章,比如食品品质和有害物质检测^[21-23],用于检测食品污染物的 SERS 微流体系统^[24],SERS 基底的功能化及其在食品安全评估中的应用等^[25]。然而,这些文章的

关注点都集中在 SERS 在食品安全检测中的具体应用情况上,而针对柔性 SERS 基底的设计思路方面的综述文章并不常见。本综述探讨了柔性 SERS 基底的构建策略,总结了近年来柔性基底在果蔬中农药残留检测中的应用情况,指出柔性基底开发过程中遇到的问题和挑战,以及未来的发展方向,以期能够为相关从业人员提供新的思路。

1 柔性 SERS 基底的构建策略

高的增强因子(enhancement factor, EF)是柔性 SERS 基底在设计时首先要考虑的一个重要因素。SERS 基底的平均 EF 值主要取决于等离子体金属的选择、等离子体纳米结构的尺寸和形态以及这些纳米结构的组装方式^[26]。金和银因其表面等离子体共振处于可见光谱范围内,已经被广泛地用作 SERS 材料^[27]。尤其是银,其显著的表面等离子体共振和大的消光截面导致其具有强烈的拉曼增强效应^[28]。然而,银在空气或水溶液中的化学稳定性较差,容易氧化。为了改善银的化学稳定性,已经采用了多种方法,如合金化^[29]、表面涂层^[30]和封装^[31]。另一方面,通过控制等离子体纳米结构的形态也可以有效地实现更高的 EF 值。具有尖锐尖端或边缘的等离子体结构通常因其极度局部化的电磁场而成为拉曼热点。因此,各种复杂的纳米粒子,如纳米星^[32]、纳米花^[33]、纳米球^[34]、纳米树突^[35]、双金字塔^[36]和纳米棒^[37]等,已经被合成并用于拉曼增强。制造拉曼热点的另一个策略是表面粗化。据报道,光滑的金属表面通常产生微弱的局部电磁场,对拉曼增强的贡献较小^[38]。因此,电化学粗化光滑金属表面已被广泛用于制造具有高 EF 值的 SERS 基底^[39]。除了表面粗化,SERS 基底的制造也可以通过在常规的纳米图案或纳米阵列上涂抹等离子体金属来实现。这可以通过利用各种技术,例如光刻技术^[40]、电子束光刻技术^[41]、纳米压印光刻技术^[42]和纳米圈光刻技术等^[43]。这些技术手段可以制造出尖锐的金属边缘或尖端作为拉曼热点。此外,拉曼热点也可以通过耦合不同的等离子体纳米结构获得,如纳米间隙^[44]。这可以通过金属纳米粒子的自组装或控制聚集来实现^[45]。

除了 EF 外,均匀性、重现性以及可重复使用性也是

评价 SERS 基底的关键指标。首先基底上的拉曼增强信号应该是均匀分布的,同时,基底应具有重现性。如果无法满足这些条件,对分子的定量分析将变得困难。然而,高均匀性、高重现性与高 EF 很难同时兼顾。此外,鉴于等离子体纳米结构常常由昂贵的贵金属制成,因此非贵金属掺杂的基底是未来的一个重要研究方向。

因此,在设计柔性 SERS 基底时需从两个角度综合考虑:(1)柔性基底的材质选择;(2)拉曼热点的构建方法。

1.1 柔性基底的材质选择

鉴于食品和农产品的形状常呈现不规则性,用于其表面采样的基底理应具备足够的柔韧度,以便能够充分适应这些多样化的表面。此外,如果这些基底能够具有高透明度,就能更方便地从基底的正反两面同时收集信号。这种双面信号收集将进一步提高分析的效率和有效性。

聚合物材料,如聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)^[46]、聚甲基丙烯酸甲酯[poly (methyl methacrylate), PMMA]^[47]、聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP)^[48]、聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)^[49]、聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)^[50]、聚偏氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)^[51]等,是近年来应用比较广泛的柔性材质。用这些聚合物材料制备的 SERS 基底柔软、坚固、透明,同时还具有很好的生物相容性,适合在非平面物体上进行原位检测。这些聚合物作为制备特定用途纳米结构的宏观载体,适用于各种图案化工艺,包括反应性离子刻蚀^[52]、激光图案化^[53]、纳米转移印刷技术^[54]以及电子束光刻^[55]。利用这些微纳米加工技术创建具有均匀表面纳米结构的大规模柔性基底,进而实现热点的均匀分布。金字塔结构的 PMMA 薄膜与氧化石墨烯/金纳米粒子的复合材料,具有出色的光学透明度和较大的比表面积,能有效地形成拉曼增强,进而实现不规则表面的原位检测^[56]。PDMS 的高机械强度使得各种尺寸和形状制造变得容易,尤其是,PDMS 能够通过弯曲或拉伸来调节局部表面等离子体共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)以提高信号强度^[57]。然而,需要注意的是,PDMS 的背景信号较强,应事先进行测量,以确保它不会与目标分子的 SERS 信号产生重叠。聚合物材料的缺点是在高温下可能会发生形变或损坏,而且相比其尺寸,聚合物的机械强度较低。

水凝胶是由化学或物理键交联形成的三维多孔聚合物网络,具有亲水性^[58]。这种交联网络结构不仅为水凝胶提供结构稳定性,防止食品基质的干扰,而且还允许目标分析物在多孔网络中扩散,从而增强传感器的抗干扰能力、灵敏度和稳定性^[59]。水凝胶由于其柔软和灵活的特性,可用于制造具有高度可拉伸性和优良形状适应性的传感器,能够适应各种表面形状。其非刚性的多孔结构减少了立体阻碍,相较于传统的基于表面的检测方法,更有利于化学

分子和生物分子的固定^[60]。水凝胶还展现出优良的亲水性和生物相容性,因此被视为制备 SERS 基底的理想材料之一^[61-62]。例如,KIM 等^[63]开发了一种 Au-Ag 双金属纳米线水凝胶柔性基底。在构建的 SERS 基底中,各个纳米线的表面被超薄的水凝胶皮肤覆盖,同时保持纳米线之间的纳米间隙。水凝胶作为纳米线的皮肤,只允许小于 5~6 nm 的小分子通过,排除了食品基质中的杂质干扰,保证目标分子可以渗透皮肤进入等离子体热点。这种超薄水凝胶包裹的金属纳米结构在同时实现拉曼信号增强和分子选择方面取得了巨大的成功,对牛奶中三环唑的检出限可以低至 10 $\mu\text{g/L}$ 。然而,水凝胶作为柔性基底材料的不足之处是,机械强度太低,稳定性较差,容易失水丧失活性。

海绵作为一种灵活的多孔材料,在 SERS 基底制备方面具备一定优势。它既可以是亲水的,也可以是疏水的。海绵可以轻松实现对固体样品的采样,也方便对液体样品进行采样,同时不需要复杂的采样步骤^[64]。对于环境中存在的一些复杂的不均匀体系,例如水-油混合相的处理,海绵材料具有很大的优势。例如:JUNG 等^[65]设计了一种海绵 SERS 传感器,该传感器由涂有疏水性六方氮化硼(hexagonal boron nitride, hBN)的银纳米线(Ag nanowires, AgNWs)组成,用于同时分离和检测有机污染物。粘附在三聚氰胺海绵表面上的 AgNWs 形成了高密度的热点,以增强拉曼信号,涂在 AgNWs 上的疏水性 hBN 起到了吸附剂的作用,这种传感器能够选择性地吸附混合在水中的有机溶剂。使用便携式拉曼光谱仪在数秒钟内对海水、河水中的苯、甲苯、乙苯和二甲苯在内的各种有机溶剂进行快速检测,检出限可以达到上百个 mg/kg 级别。然而海绵的孔隙是随机分布的,这可能导致实验的重复性不是很好^[64]。

棉质织物也是一种理想的 SERS 基底材料。棉质织物是具有独特的三维框架的多孔材料,拥有较大的比表面积以及出色的柔韧性、渗透性^[66]。棉质织物成本低廉,能够很好地吸收和保持液体,这使得研究人员可以采用类似于染色的化学合成过程在其表面上生长纳米颗粒,这一过程也被称为连续离子层吸附与反应合成法^[67]。另外,通过应用新型的聚多巴胺(polydopamine, PDA)涂层技术,也可以有效地促进金属纳米颗粒的生长和附着^[67]。鉴于棉质织物容易制备成拭子^[68]或棉签^[69],非常适合现场检测的需求。棉质织物由水平和垂直的经纬线组成,其表面的粗糙性和均匀性有助于纳米粒子的均匀分布,易于实现良好的重复性^[70]。然而,棉质织物基底的高速渗透性可能会导致灵敏度的降低。

透明商用胶带廉价易得,是一种制备柔性 SERS 基底的便捷材料。胶带固有的黏性可使纳米颗粒通过简单的粘贴^[71]或滴注^[36]牢固的附着在胶带上,其独特的“粘贴-剥离”模式非常适合原位和现场采样^[72]。然而,大多数基于胶带的 SERS 基底在暴露于空气时会失去黏性,并且热稳定

性不佳^[73]。此外,一些胶带有荧光背景,这会严重干扰拉曼信号。因此,在数据分析过程中需要扣除荧光干扰。

纤维纸因其普遍性、适应性和经济性,是构建 SERS 基底的优良材料。它的成本低廉,具有较好的生物相容性和生物可降解性,同时自身毛细管作用较强,可以最大程度地降低拉曼干扰^[74]。纤维纸的不均质纳米结构有助于形成三维热点,从而提高灵敏度。低孔隙率的纸有利于分析物在检测基底上的均匀分布,从而避免产生所谓的“咖啡环”现象,实现 SERS 信号的均匀性^[75]。相较于纤维纸,纳米纤维纸具有更好的结构和更大的比表面积。其有序的结构、分布均匀的纳米孔洞和化学基团可以使金属纳米颗粒尽可能的均匀分散,增强拉曼信号^[76]。然而,纸质基底的主要局限性是其高孔隙率、固有的吸湿性和亲水的表面特性,这些特性降低了传感器的灵敏度和可重复性^[77]。

近年来,自然生物材料受到科研人员的关注。生物经过亿万年的演化,形成了独特的微纳米结构,这些精巧的结构形成了超疏水等特性,有助于拉曼热点的形成。例如:由于表面超疏水作用,液滴在蒸发过程中会保持球形并将溶质集中形成更为密集的热点^[78]。材料学家们已经对叶子^[79-80]、花瓣^[81]、鸡蛋壳膜^[82]和昆虫翅膀(蝉翼^[83]、蝴蝶翼^[84]、甲虫翼^[85]、螳螂翼^[86])等自然生物材料进行了研究。这类材料具有很好的生物相容性和生物降解性,易于获取且成本不高,是制备 SERS 基底的较好选择。然而,其不足之处也应引起注意。例如,花瓣和叶子等基底容易干燥和退化,保质期有限。其他如蜻蜓翼和蝴蝶翼等动物源材料虽然廉价,但难以大规模生产。

1.2 柔性基底的制备方法

为了制造高灵敏度和可重复的 SERS 基底,研究人员已经开发出了多种制备方法,包括原位合成、物理沉积、纳米粒子吸附、纳米粒子嵌入等。

1.2.1 原位合成法

原位合成是一种经典的金属 SERS 基底制造方法。通过氧化-还原反应,直接在柔性支持物的表面合成等离子金属纳米颗粒或金属涂层^[87-88]。FORTUNI 等^[89]研究人员成功地运用原位合成方法在 PDMS 片上得到了具有花状结构的金银核壳纳米颗粒。通过这种方法制备的 SERS 基底展示了高达 1.07×10^5 的 EF。由于金壳的存在,该基底表现出良好的抗氧化性,在空气中存放一周后仅显示出轻微的信号变化。此外,这个研究团队还利用了 PDMS 的还原性,提出了一个更简单的一步原位合成方案^[90]。该研究将含有金离子、Cit 和羟基氯化铵的生长溶液混合后,简单地滴在新聚合的 PDMS 表面,利用固化剂(Si-H)的残留,形成了星形的金纳米粒子。这些涂有金纳米星的 PDMS 片材随后被用于硫苯达唑的测量,实现了低至 10^{-5} mol/L 的检出限(limit of detection, LOD)。尽管原位合成法对于制造 SERS 活性薄膜来说是简单而直接的,但所得到的等离子金属通

常是随机地涂在薄膜表面,对其尺寸和形状以及其组合的可控性较差,这可能是由于界面反应的复杂性造成的。因此,通过原位合成的 SERS 基底的制造通常存在可重复性差的问题,而且所得到的 SERS 薄膜也显示出较差的均匀性。

1.2.2 物理沉积法

物理气相沉积,包括磁控溅射和电子束蒸发等技术,已经成为一种在工业领域中成熟可行的方法,能够快速制备出薄膜和表面涂层^[91-92]。磁控溅射是一种等离子体轰击的过程。在这种过程中,磁场用于控制充满气体(通常是惰性气体,如氩)的等离子体。等离子体离子在加速下撞击目标材料(例如金属),使目标材料的原子被“溅射”出来。这些溅射出的原子在传输过程中冷却并沉积在基底表面上,形成薄膜。例如 WU 等^[93]采用直流磁控溅射技术制备 3.0 至 12.1 nm 范围内的各种厚度的银膜,其中 6 nm 厚度的银膜显示最高的灵敏度、稳定性和寿命。在 He-Ne 激光束照射的罗丹明 6G (rhodamine 6G, R6G)测试中,6 nm 厚度银膜的 EF 值为 9.35×10^8 , LOD 为 10^{-8} mol/L, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.61%。电子束蒸发是一种加热诱导的蒸发过程。在这种过程中,高能电子束用于加热目标材料,使其达到蒸发的条件。蒸发后的原子或分子在冷却下来后在基底表面上形成薄膜。电子束蒸发可以实现较高的蒸发速率和较高的薄膜质量,因为其可以提供较大的热量而不会引入杂质。例如 WANG 等^[94]通过电子束蒸发技术合成了金纳米阵列和银薄膜的异质复合结构激发的混合表面等离子体激发,这种异质复合结构具有双波长激发特性,同时激发两种不同类型的表面等离子体。SERS 结果表明,R6G 水溶液在两个共振波长下的拉曼信号清晰可见,LOD 可达 10^{-4} mol/L。物理沉积技术有很多优点,包括高可扩展性、高均匀性和高可重复性。然而,通常需要特殊的设备和高真空,所以它不具有成本效益,限制了它在许多领域的实际应用。此外,精度为几纳米的纳米结构仍然难以用传统的沉积技术来制造。一些沉积过程可能会导致基材过热,许多柔性薄膜由于玻璃化温度低,可能会在高温下变形。因此,在柔性薄膜上沉积等离子体纳米结构有时可能变得很棘手,还需要进行改进。

1.2.3 物理吸附法

等离子体纳米结构可以通过各种作用力吸附到柔性基底上。例如通过物理或化学方法来调整薄膜表面,改变其亲水性^[95]或电荷^[96],从而优化这些相互作用。ZHU 等^[97]用食人鱼溶液和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷对 PDMS 膜的表面进行化学修饰,然后通过静电作用涂覆金纳米颗粒(Au nanoparticles, AuNPs)制备 AuNPs-PDMS 膜。接下来,通过金-硫键将适体固定在 AuNPs-PDMS 膜上以形成捕获底物。同时,将巯基苯甲酸和适体修饰的金银核壳纳米花(Au@Ag nanoflowers, Au@AgNFs)用作信号探针。SERS 结

果表明对金黄色葡萄球菌检测的 LOD 达到 13 cfu/mL。上述这种金属纳米颗粒是随机吸附在柔性基底上的,这样得到的 SERS 基底的均匀性和重复性不是很好。为了改善这种情况,金属纳米颗粒可以在吸附之前先进行自组装。ZHU 等^[98]首先将银纳米颗粒(AgNPs)自组装,然后将这个自组装的 AgNPs 吸附到 PDMS 膜上。由于 AgNPs 之间的静电相互作用,在饱和和组装状态下组装的 AgNPs 的固定密度确保了组装的可重复性。在 PDMS 的成型和固化过程中,AgNPs 的组装模式和等离子体共振得到了很好的保存。通过调整目标分子与层压在 PDMS 薄膜上的 AgNPs 之间的距离,可以进一步最大化目标分子的 SERS 检测灵敏度。对分散在溴化钾固体基质中的孔雀石绿进行定量测定,LOD 为 0.5 $\mu\text{g/g}$ 。这种方法具有普遍性,适用于各种类别纳米粒子的吸附。金属纳米粒子可以通过多种方法预先合成,且有可能获取尺寸和形状一致的纳米粒子,以实现更高的增强因子或更好的可控性。吸附过程可以通过金属纳米颗粒的功能化或支撑薄膜的表面修饰来调整,以优化金属纳米颗粒与支撑表面的相互作用。

1.2.4 嵌入法

除了表面吸附,等离子体纳米颗粒或纳米结构也可以嵌入到聚合物表面,以获得柔性和透明的 SERS 活性薄膜。此外,等离子体纳米颗粒与底层膜的相互作用通常比吸附的情况下更强,因此在 SERS 测量中具有高度的机械稳定性。例如 PARK 等^[99]通过浸涂工艺,将带有正电荷的金纳米星(gold nanostars, GNS)在具有高密度的基板上均匀自组装。然后将包含预聚物和固化剂的液态 PDMS 混合物倾倒在涂有 GNS 单层的基板上。固化后得到了嵌有 GNS 阵列的柔性 PDMS 薄膜。由于 GNS 和 Ag 膜之间的等离子体耦合,它展示出超强的 EF 值(约为 1.9×10^8),并且在进行 100 次机械变形后依然具有相当高的稳定性。等离子体诱导的拉曼增强效果,很大程度上取决于待测分子和拉曼热点之间的距离。通过将等离子体纳米颗粒嵌入柔性膜的表

面,嵌入的纳米颗粒都会直接与固体表面上待测的分子接触。这可能导致整个表面上更高且更均匀的拉曼增强。此外,柔性和透明膜的流变性、热性能和机械性能将对嵌入过程产生影响,需要进一步研究。

2 柔性 SERS 基底在果蔬中农药残留检测方面的应用

传统的刚性 SERS 基底只能通过“滴干”^[100]或“浸入”^[101]的方法来采样,这是因为基底不能很好地附着在固体表面上,因此需要进行烦琐的、破坏性的样品预处理,这阻碍了 SERS 的实际应用。相反,柔性 SERS 基底可以很好地适应不规则的表面,方便地通过“粘贴-剥离”或者拭子取样的方法实现便捷的样品预处理和快速检测,因此它们非常适合用于果蔬中有害物质的检测。表 1 列举了近年来的一些应用实例。

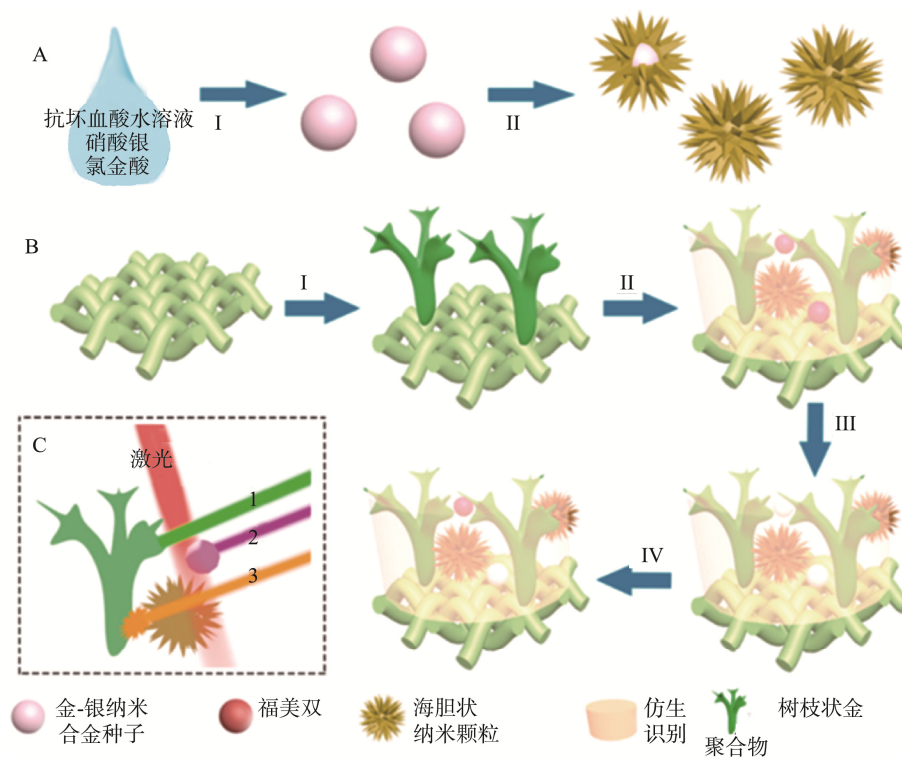
果蔬中的残留农药会对人体健康造成潜在危害^[118]。福美双是一种具有致畸和致癌效应的有机硫杀菌剂,其溶解性较差,残留物难以去除^[119]。PICONE 等^[102]用琼脂和 AgNPs 制备了一种邮票状的 SERS 柔性基底,并应用于水果和蔬菜表皮中残留福美双的检测。邮票状的基底可根据需要裁剪为任意大小,置于果蔬表皮处轻轻摩擦,可在数秒钟内完成原位采样。该 SERS 基底对于番茄和青椒果皮中福美双的 LOD 为 140 pg/cm^2 ,苹果为 2 pg/cm^2 。对目标分子的选择性吸附是提高检测灵敏度的必要条件。LIU 等^[103]先用金-银纳米合金种子与抗坏血酸合成具有丰富尖端结构的海胆状纳米颗粒(urchin nanoparticles, UNPs),然后通过原位合成方法在纤维素纸表面制备了三维树枝状金纳米颗粒(3D dendritic nanoparticles, 3DAu)。随后,将具有高度选择性的 BRPs 与装饰有 3D DAu 的纤维素纸以及 UNPs 混合形成包含具有多个热点的 3DAu/BRPs (UNPs)柔性基底(图 1)。其中 BRPs 提供了对于目标分子的选择性,3DAu 和 UNPs

表 1 柔性基底在果蔬农药残留检测的应用

果蔬	分析物	基底材质	热点	LODs	参考文献
番茄、青椒、苹果	福美双	琼脂	AgNPs	番茄和青椒 140 pg/cm^2 , 苹果 2 pg/cm^2	[102]
苹果、梨、葡萄、西红柿	福美双	纤维素纸	三维树枝状 AuNPs, 海胆状 Au-AgNPs 以及仿生识别聚合物(biomimetic recognition polymer, BRPs)的混合体	$2.75 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$	[103]
苹果、番茄	福美双	铝箔	三维海绵状 ZnO 纳米片阵列嵌有 AuNPs、AgNPs	0.2 ng/cm^2	[104]
香蕉、菠菜叶、苹果	福美双	棉布和合成织物	AuNPs	棉布为 500 nmol/L , 合成织物 $1 \text{ }\mu\text{mol/L}$	[105]
橙子	三唑磷、磷酸酯	水凝胶	AuNPs	1.59 ng/cm^2	[106]
苹果	甲基对硫磷	滤纸	AuNPs	$0.011 \text{ }\mu\text{g/cm}^2$	[107]

表 1(续)

果蔬	分析物	基底材质	热点	LOD	参考文献
茄子、青椒、苹果、梨、番茄、草莓(果蔬皮)	噻菌灵	琼脂凝胶	AgNPs	茄子, 青椒(50 ng/cm ²); 苹果 0.20 μg/cm ² ; 梨 40 ng/cm ² ; 番茄, 草莓(0.50 μg/cm ²)	[108]
油桃、柠檬	噻菌灵	CMC 和 qPCR 双层膜	Au@AgNRs	油桃 0.24 mg/kg, 柠檬 0.27 mg/kg	[109]
苹果皮	福美双、三唑环、西维因	纤维素纸	AgNRs	福美双 6 ng/cm ² , 三唑环 60 ng/cm ² , 西维因 600 ng/cm ²	[110]
苹果、卷心菜	福美双、噻菌灵	纳米纤维素	AgNPs	福美双 0.5 ng/cm ² , 噻菌灵 5 ng/cm ²	[111]
番茄	噻菌灵、福美双、甲基对硫磷	PDMS	AgNF-MXene-AuNPs	噻菌灵 3.7×10 ⁻⁹ g/mL, 福美双 2.8×10 ⁻⁹ g/mL, 甲基对硫磷 1.7×10 ⁻⁹ g/mL	[112]
苹果、葡萄、茄子	福美双	棉签	AgNPs	苹果 0.53 ng/cm ² , 葡萄 0.58 ng/cm ² , 茄子 0.55 ng/cm ²	[113]
苹果	福美双	细菌纤维素	AuNPs	0.98 mg/kg	[114]
番茄、柠檬	对硫磷、杀螟松	聚甲基丙烯酸甲酯	AgNPs	番茄 4.24×10 ⁻⁸ mol/L, 柠檬 2.74×10 ⁻⁹ mol/L	[115]
苹果、西红柿、青椒	甲基对硫磷、福美双、毒死蜱	滤纸	Au@AgNRs	甲基对硫磷 0.072 ng/cm ² , 福美双 0.052 ng/cm ² , 毒死蜱 0.059 ng/cm ²	[116]
苹果、橙子	福美双、噻菌灵	水凝胶	单层碳量子点(carbon quantum dot, CD)覆盖的聚 AgNPs(a-AgNPs/CD)	苹果福美双 1 ng/cm ² , 橙子噻菌灵 2.5 ng/cm ²	[117]

图 1 UNPs 的制备示意图(A)、DAu/BRP (UNPs)柔性基底的构建(B)和多重耦合增强示意图(C)^[103]Fig.1 Preparation process of UNPs (A), illustration of the construction of DAu/BRP (UNPs) substrate (B), and schematic illustration of the multiple coupling enhancement strategy (C)^[103]

在近距离接触时,通过粒子等离子体耦合产生了协同增强,纤维素基质则表现出良好的亲水性和大的比表面积。融合多个增强因素之后的 SERS 基底对果蔬表面福美双的 LOD

低至 2.75×10^{-11} mol/L。WANG 等^[104]使用铝箔作为基底材料,通过种子生长法在其表面均匀生成海绵状 ZnO 纳米片阵列。金和银纳米颗粒作为热点分别通过离子溅射法

和浸入法添加进海绵状 ZnO 纳米阵列以形成 3D 海绵状柔性 SERS 基底。这种 3D 海绵状基底可以经由擦拭法进行无损采样, 对苹果和番茄表面福美双的 LOD 为 0.2 ng/cm^2 。该基底具有出色的均匀性和热稳定性, 此外, 基底经紫外线照射清洗后可重复使用 6 次而灵敏度几乎不减(RSD=6.1%)。

有机磷杀虫剂是一类广泛使用的有毒农药, 会对人体健康产生危害^[67]。ZHANG 等^[106]通过 Ca^{2+} 介导的自组装制备了聚集性的金纳米颗粒(aggregation Au nanoparticles, a-AuNPs), 然后将 a-AuNPs 分散到聚乙烯醇溶液中, 经物理交联后形成了一种新型水凝胶 SERS 基底。具有 SERS 活性的 a-AuNPs 在三维水凝胶中呈现均匀分布, 同时水凝胶对氧和大分子有很强的阻隔效应, 因此这种新型基底表现出很多突出的优点, 包括高灵敏度、良好的重复性、长期稳定性和强大的抗干扰能力。这些优点使得水凝胶 SERS 基底能够用于定量分析一些复杂样品, 无需复杂的样品预处理。该水凝胶柔性基底对于橙子表面三唑磷的回收率在 83%~106%之间, 磷酸酯的回收率在 88%~102%之间, 两种有机磷杀虫剂的 LOD 为 1.59 ng/cm^2 。

噻菌灵(thiabendazole, TBZ)是一种广泛使用的杀真菌剂和杀寄生虫剂, 其残留物可破坏甲状腺激素平衡, 高剂量下致癌^[120]。HU 等^[109]构建了一种高性能、稳定、均匀的柔性膜 SERS 基底。该基底是通过羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose, CMC)和荧光定量聚合酶链反应(quantitative polymerase chain reaction, qPCR)膜协同稳定

和保护双金属核壳 Au@Ag 纳米棒(Au@Ag nanorods, Au@AgNRs)来构建。CMC 的网络结构通过羧基与表面 Ag 原子的配位来稳定和排列 Au@AgNRs, 提供密集和稳定的“热点”, qPCR 双层膜作为载体和屏障, 防止 Au@AgNRs 受到氧化、湿度和光照的损害, 进一步提高了其稳定性(>3 个月)。该基底的 EF 值可达 2.1×10^6 。最后, Au@AgNRs/CMC/qPCR 柔性膜被用于无损原位采样并通过 SERS 检测油桃和柠檬表面的微量 TBZ 残留, LODs 分别为 0.24 mg/kg 和 0.27 mg/kg 。

在进行实际样品检测时多残留分析是必不可少的。CHEN 等^[111]通过在纳米纤维素上镶嵌银纳米颗粒来构建果冻状的 SERS 柔性基底。该果冻状基底可通过“粘贴-剥离”法采样, 检测苹果和卷心菜表面福美双和 TBZ 残留。福美双的 LOD 为 0.5 ng/cm^2 , TBZ 的最低检测水平为 5 ng/cm^2 , 远低于最大残留水平。XIONG 等^[112]开发了一种 MXene-贵金属杂化三明治状 SERS 柔性基底检测果蔬中的混合农药残留。首先通过化学还原在 PDMS 薄膜上原位生长花状银纳米颗粒(Ag nanoflower, AgNF), 然后立即在基底上生长一层二维无机化合物(two-dimensional materials, MXene), 最后通过自还原反应和电偶置换在基底上生长金 AuNPs。AgNF 和 AuNPs 的混合基底在致密的金属纳米粒子空隙之间产生了大量的电磁“热点”, 从而增强了分析物的拉曼光谱信号(图 2)。EF 经计算为 3.10×10^4 , LOD 可低至 2×10^{-12} 。TBZ 的 LOD 为 $3.7 \times 10^{-9} \text{ g/mL}$, 福美双为 $2.8 \times 10^{-9} \text{ g/mL}$, 甲基对硫磷为 $1.7 \times 10^{-7} \text{ g/mL}$ 。

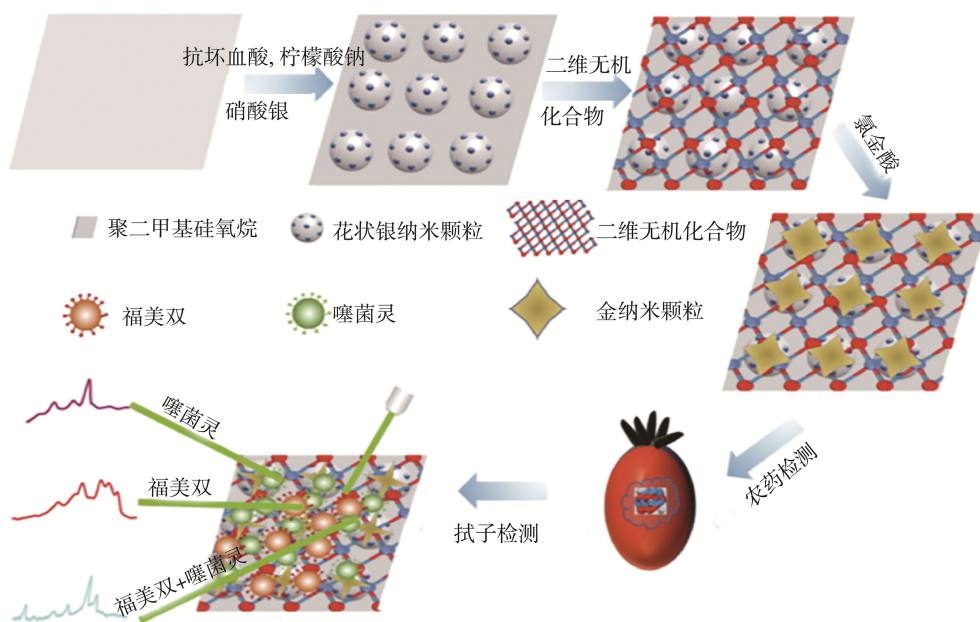


图 2 MXene-贵金属杂化三明治状 SERS 柔性基底检测番茄表面多农药残留示意图^[112]

Fig.2 Schematic of MXene-noble metal hybrid sandwich-like SERS flexible substrates for multi-residue pesticide detection of tomato surface^[112]

3 结束语

虽然柔性 SERS 基底在果蔬安全检测方面已经展示了其无限的应用潜力和发展前景,但是依然面临相当多的挑战。其中一个问题是果蔬食品基质复杂,目标分子定量检测结果的准确性可能会受到竞争分子的影响^[121]。设计相应的适配体^[122]、抗体^[123]或分子印迹聚合物^[124]来增强对目标分子的选择性可能有助于提高基底的特异性,从而保证对目标分子的定量检测。此外,利用静电相互作用也可以改善基底对带电物质的吸附能力,从而提高选择性。另一方面,由于一些内吸性农药可能会渗入果蔬组织,通过表面采样或原位检测进行完全提取和准确检测可能会有困难。这个问题可以通过建立时间和渗透率关系的模型来解决,以计算和确定实际样品中目标分析物的含量。

拉曼光谱进行检测时的荧光干扰也是影响检测结果的重要问题。荧光干扰可以显著影响基底的灵敏度,从而在原位检测时产生较大误差。荧光干扰的主要来源有两个:(1)目标分子与热点的直接接触,(2)食品基质中存在含荧光的物质。对于第一种干扰,通过引入石墨烯或氧化石墨烯等亚纳米隔离层,可以有效地阻止分子与纳米粒子的直接接触,从而减少这种荧光干扰。而解决第二种干扰的方法可以通过在基底上设计更为密集、均匀的热点,以减少其他的荧光响应。设计较低背景干扰的基底也应该是下一步的探索方向。

SERS 基底需要贵金属纳米颗粒作为热点,因此造价较高,基底可否重复使用也是限制其发展的一个重要原因。因此,寻找制备可再生基底的方法非常重要。在柔性基底上引入如石墨烯^[125]和二硫化钼纳米片^[126]等特殊纳米材料,可以通过简单的冲洗就能将待测分子从基底上解吸附,从而实现重复使用。此外,也可以开发具有自身清洁能力的 SERS 柔性基底。比如引入二氧化钛和石墨烯氮化碳纳米片等具有光催化活性的材料来实现基底上待测分子的降解,从而使基底可再生。另一方面,拥有超湿润性能的基底可能有助于改进基底的清洁或再生过程。例如,一个超疏水的基底可以通过利用其疏水性,使得吸附在基底上的分子(如待测分子或其他可能干扰的物质)通过简单的冲洗就能被清除^[127]。这样,基底在使用过程中的清洁和再生就会更加容易。

总之,便携式拉曼光谱仪与柔性 SERS 基底结合可以方便地实现现场和无损检测。这是传统色谱、质谱等检测方法无法比拟的。本综述着重介绍了柔性基底的构建策略,总结了近几年其在果蔬农药残留方面的具体应用,并对下一步该技术发展可能面临的问题提出了一些解决方案,以期对相关研究人员提供新的思路。

参考文献

- [1] KALYABINA VP, ESIMBEKOVA EN, KOPYLOVA KV, *et al.* Pesticides: Formulants, distribution pathways and effects on human health-A review [J]. *Toxicol Rep*, 2021, 8: 1179–1192.
- [2] LIANG SX, LI H, CHANG Q, *et al.* Residual levels and dietary exposure risk assessment of banned pesticides in fruits and vegetables from Chinese market based on long-term nontargeted screening by HPLC-Q-TOF/MS [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2022, 248: 114280.
- [3] TANKIEWICZ M, BERG A. Improvement of the QuEChERS method coupled with GC-MS/MS for the determination of pesticide residues in fresh fruit and vegetables [J]. *Microchem J*, 2022, 181: 107794.
- [4] USENKO A, CHÝLKOVÁ J, ŠELEŠOVSKÁ R, *et al.* Voltammetric determination of daminozide and its degradation product N,N-dimethylhydrazine using a boron-doped diamond electrode [J]. *J Electroanal Chem*, 2022, 904: 115857.
- [5] CHEN GY, ZHANG H, ZHAO CP, *et al.* On-line immobilized acetylcholinesterase microreactor based on capillary electrophoresis for the determination of organophosphorus pesticide residues [J]. *Chin J Anal Chem*, 2021, 49(12): 11–17.
- [6] WAN Y, WANG H, ZHANG L, *et al.* Highly stable acetylcholinesterase electrochemical biosensor based on polymerized ionic liquids microgel for pesticides detection [J]. *Microchim Acta*, 2022, 189(8): 300.
- [7] YUE Y, CHEN J, ZHANG M, *et al.* Determination of organophosphorus pesticides in vegetables and fruit by an indirect competitive enzyme-linked immunosorbent assay (ic-ELISA) and a lateral-flow immunochromatographic (LFIC) strip assay [J]. *Anal Lett*, 2022, 55(11): 1701–1718.
- [8] RAMAN CV, KRISHNAN KS. A new type of secondary radiation [J]. *Nature*, 1928, 121(3048): 501–502.
- [9] FLEISCHMANN M, HENDRA PJ, MCQUILLAN AJ. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. *Chem Phys Lett*, 1974, 26(2): 163–166.
- [10] JEANMAIRE DL, VAN DUYN RP. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode [J]. *J Electroanal Chem Interf Electrochem*, 1977, 84(1): 1–20.
- [11] YANG J, LI J, DU Z, *et al.* Laser hybrid micro/nano-structuring of Si surfaces in air and its applications for SERS detection [J]. *Sci Rep*, 2014, 4(1): 6657.
- [12] TU X, LI Z, LU J, *et al.* In situ preparation of Ag nanoparticles on silicon wafer as highly sensitive SERS substrate [J]. *RSC Adv*, 2018, 8(6): 2887–2891.
- [13] BAKAR NA, SALLEH MM, UMAR AA, *et al.* Direct deposition of silver nanoplates on quartz surface by sequence pre-treatment hydroxylation and silanisation [J]. *Methods X*, 2017, 4: 486–491.
- [14] SIEBE HS, CHEN Q, LI X, *et al.* Filter paper based SERS substrate for the direct detection of analytes in complex matrices [J]. *Analyst*, 2021, 146(4): 1281–1288.
- [15] CHEN J, HUANG M, KONG L. Flexible Ag/nanocellulose fibers SERS substrate and its applications for in-situ hazardous residues detection on food [J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 533: 147454.
- [16] ALYAMI A, QUINN AJ, IACOPINO D. 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.
- [17] ZHANG S, LIU A, WANG J, *et al.* Recyclable SERS Substrate with coral-like nano Ag/ZnO structure based on cotton fabric used for in-situ detection of pesticides [J]. *Fibers Polym*, 2022, 23(3): 636–643.
- [18] 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.
- [19] SUN M, LI B, LIU X, *et al.* Performance enhancement of paper-based SERS chips by shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy [J]. *J Mater Sci Technol*, 2019, 35(10): 2207–2212.
- [20] ZENG F, DUAN W, ZHU B, *et al.* Based versatile surface-enhanced Raman spectroscopy chip with smartphone-based Raman analyzer for point-of-care application [J]. *Anal Chem*, 2018, 91(1): 1064–1070.
- [21] HE H, SUN DW, PU H, *et al.* Applications of Raman spectroscopic techniques for quality and safety evaluation of milk: A review of recent

- developments [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2019, 59(5): 770–793.
- [22] 胡泽轩, 马倩云, 苏心悦, 等. 表面增强拉曼光谱技术在果蔬真菌毒素残留检测中的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(8): 171–178.
HU ZX, MA QY, SU XY, *et al.* Research progress on mycotoxin residues in fruits and vegetables by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(8): 171–178.
- [23] 马迪, 曹宁, 宋焯, 等. 表面增强拉曼光谱法在果蔬农药残留检测中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(3):10–17.
MA D, CAO N, SONG Y, *et al.* Application of surface enhanced Raman spectroscopy in detection of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(3): 10–17.
- [24] PU H, XIAO W, SUN DW. SERS-microfluidic systems: A potential platform for rapid analysis of food contaminants [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2017, 70: 114–126.
- [25] YASEEN T, PU H, SUN DW. Functionalization techniques for improving SERS substrates and their applications in food safety evaluation: A review of recent research trends [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2018, 72: 162–174.
- [26] DING SY, YOU EM, TIAN ZQ, *et al.* Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(13): 4042–4076.
- [27] AWIAZ G, LIN J, WU A. Recent advances of Au@Ag core-shell SERS-based biosensors; proceedings of the exploration [C]. Wiley Online Library, 2023.
- [28] ALBRECHT MG, EVANS JF, CREIGHTON JA. The nature of an electrochemically roughened silver surface and its role in promoting anomalous Raman scattering intensity [J]. *Surf Sci*, 1978, 75(4): L777–L780.
- [29] LI H, LIU H, QIN Y, *et al.* Gold-stabilized gold-silver alloy nanostructures as high-performance SERS substrate [J]. *Plasmonics*, 2020, 15: 2027–2032.
- [30] SUN M, QIAN H, LIU J, *et al.* A flexible conductive film prepared by the oriented stacking of Ag and Au/Ag alloy nanoplates and its chemically roughened surface for explosive SERS detection and cell adhesion [J]. *RSC Adv*, 2017, 7(12): 7073–7078.
- [31] QUINN A, YOU YH, MCSHANE MJ. Hydrogel microdomain encapsulation of stable functionalized silver nanoparticles for SERS pH and urea sensing [J]. *Sensors*, 2019, 19(16): 3521.
- [32] LIU B, ZHENG S, LI H, *et al.* Ultrasensitive and facile detection of multiple trace antibiotics with magnetic nanoparticles and core-shell nanostar SERS nanotags [J]. *Talanta*, 2022, 237: 122955.
- [33] TIAN Y, LIU H, CHEN Y, *et al.* Seedless one-spot synthesis of 3D and 2D Ag nanoflowers for multiple phase SERS-based molecule detection [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2019, 301: 127142.
- [34] LIU CH, WEI MX, HSU CH, *et al.* Iridescent colloidal crystals composed of SiO₂ porous hollow sphere for SERS application [J]. *Langmuir*, 2022, 38(19): 6217–6223.
- [35] PHAM TB, HOANG THC, PHAM VH, *et al.* Detection of permethrin pesticide using silver nano-dendrites SERS on optical fibre fabricated by laser-assisted photochemical method [J]. *Sci Rep*, 2019, 9(1): 12590.
- [36] WU H, LUO Y, HOU C, *et al.* Flexible bipyramid-AuNPs based SERS tape sensing strategy for detecting methyl parathion on vegetable and fruit surface [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2019, 285: 123–128.
- [37] MEYER SM, MURPHY CJ. Anisotropic silica coating on gold nanorods boosts their potential as SERS sensors [J]. *Nanoscale*, 2022, 14(13): 5214–5226.
- [38] HU Y, KUMAR P, XU R, *et al.* Ultrafast direct fabrication of flexible substrate-supported designer plasmonic nanoarrays [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(1): 172–182.
- [39] WANG J, QIU C, MU X, *et al.* Ultrasensitive SERS detection of rhodamine 6G and *p*-nitrophenol based on electrochemically roughened nano-Au film [J]. *Talanta*, 2020, 210: 120631.
- [40] VA DAN'KOV, INDUTNYI I, MYNKO V, *et al.* Formation of laterally ordered arrays of noble metal nanocavities for SERS substrates by using interference photolithography [J]. *Semicond Phys Quantum Electron Optoelectron*, 2021, 24: 48–55.
- [41] BOGINSKAYA I, SEDOVA M, BABURIN A, *et al.* SERS-active substrates nanoengineering based on e-beam evaporated self-assembled silver films [J]. *Appl Sci*, 2019, 9(19): 3988.
- [42] COLNIȚĂ A, MARCONI D, DINA N E, *et al.* 3D silver metallized nanotrenches fabricated by nanoimprint lithography as flexible SERS detection platform [J]. *Spectrochim Acta*, 2022, 276: 121232.
- [43] SALINAS C, RODRÍGUEZ-SEVILLA E, FLORES-ROMERO E, *et al.* Fabrication and characterization of surfaceenhanced raman scattering substrates with ordered arrays of gold nanopillars by means of nanosphere lithography [J]. *Mater Express*, 2019, 9(2): 141–149.
- [44] ZHAO Q, YANG H, NIE B, *et al.* Wafer-scale and cost-effective manufacturing of controllable nanogap arrays for highly sensitive SERS sensing [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2022, 14(2): 3580–3590.
- [45] LAO Z, ZHENG Y, DAI Y, *et al.* Nanogap plasmonic structures fabricated by switchable capillary-force driven self-assembly for localized sensing of anticancer medicines with microfluidic SERS [J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(15): 1909467.
- [46] ZANG S, LIU H, WANG Q, *et al.* Facile fabrication of Au nanoworms covered polyethylene terephthalate (PET) film: Towards flexible SERS substrates [J]. *Mater Lett*, 2021, 294: 129643.
- [47] BARVEEN NR, WANG TJ, CHANG YH. Photochemical synthesis of Au nanostars on PMMA films by ethanol action as flexible SERS substrates for in-situ detection of antibiotics on curved surfaces [J]. *Chem Eng J*, 2022, 431: 134240.
- [48] LI P, LI P, TAN X, *et al.* Assembling PVP-AuNPs as portable chip for sensitive detection of cyanide with surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2020, 412: 2863–2871.
- [49] LI Y, ZHU J, MA Y, *et al.* High transparent AgNPs/PVC SERS membrane combined with molecular imprinting technology for selective detection of norfloxacin [J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(6): 108916.
- [50] LI L, CHIN WS. Rapid fabrication of a flexible and transparent Ag nanocubes@PDMS film as a SERS substrate with high performance [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2020, 12(33): 37538–37548.
- [51] SUN J, ZHANG Z, LIU C, *et al.* Continuous in situ portable SERS analysis of pollutants in water and air by a highly sensitive gold nanoparticle-decorated PVDF substrate [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2021, 413: 5469–5482.
- [52] GAO R, SONG X, ZHAN C, *et al.* Light trapping induced flexible wrinkled nanocone SERS substrate for highly sensitive explosive detection [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2020, 314: 128081.
- [53] KALACHYOVA Y, ERZINA M, POSTNIKOV P, *et al.* Flexible SERS substrate for portable Raman analysis of biosamples [J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 458: 95–99.
- [54] JIAO L, FAN B, XIAN X, *et al.* Creation of nanostructures with poly (methyl methacrylate)-mediated nanotransfer printing [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(38): 12612–12613.
- [55] ABU HN, ORAN JM, SEPANIAK MJ. Surface-enhanced Raman spectroscopy substrates created via electron beam lithography and nanotransfer printing [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(2): 377–385.
- [56] ZHAO X, YU J, ZHANG C, *et al.* Flexible and stretchable SERS substrate based on a pyramidal PMMA structure hybridized with graphene oxide assivated AgNPs [J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 455: 1171–1178.
- [57] MA Y, DU Y, CHEN Y, *et al.* Intrinsic Raman signal of polymer matrix induced quantitative multiphase SERS analysis based on stretched PDMS film with anchored Ag nanoparticles/Au nanowires [J]. *Chem Eng J*, 2020, 381: 122710.

- [58] WANG JY, GUO QY, YAO ZY, *et al.* A low-field nuclear magnetic resonance DNA-hydrogel nanoprobe for bisphenol A determination in drinking water [J]. *Microchim Acta*, 2020, 187: 1–8.
- [59] SU D, ZHAO X, YAN X, *et al.* Background-free sensing platform for on-site detection of carbamate pesticide through upconversion nanoparticles-based hydrogel suit [J]. *Biosens Bioelectron*, 2021, 194: 113598.
- [60] SUN X, AGATE S, SALEM KS, *et al.* Hydrogel-based sensor networks: Compositions, properties, and applications—A review [J]. *ACS Appl Biol Mater*, 2020, 4(1): 140–162.
- [61] JIN R, WANG F, LI Q, *et al.* Construction of multienzyme-hydrogel sensor with smartphone detector for on-site monitoring of organophosphorus pesticide [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2021, 327: 128922.
- [62] LUO Q, REN T, LEI Z, *et al.* Non-toxic chitosan-based hydrogel with strong adsorption and sensitive detection abilities for tetracycline [J]. *Chem Eng J*, 2022, 427: 131738.
- [63] KIM S, CHOI W, KIM DJ, *et al.* Encapsulation of 3D plasmonic nanostructures with ultrathin hydrogel skin for rapid and direct detection of toxic small molecules in complex fluids [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(24): 12942–12949.
- [64] SUN J, GONG L, LU Y, *et al.* Dual functional PDMS sponge SERS substrate for the on-site detection of pesticides both on fruit surfaces and in juice [J]. *Analyst*, 2018, 143(11): 2689–2695.
- [65] JUNG HS, KOH EH, MUN C, *et al.* Hydrophobic hBN-coated surface-enhanced Raman scattering sponge sensor for simultaneous separation and detection of organic pollutants [J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(42): 13059–13069.
- [66] CHEN Y, GE F, GUANG S, *et al.* Low-cost and large-scale flexible SERS-cotton fabric as a wipe substrate for surface trace analysis [J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 436: 111–116.
- [67] CHENG D, BAI X, HE M, *et al.* Polydopamine-assisted immobilization of Ag@AuNPs on cotton fabrics for sensitive and responsive SERS detection [J]. *Cellulose*, 2019, 26: 4191–4204.
- [68] ZHANG Z, SI T, LIU J, *et al.* In-situ grown silver nanoparticles on nonwoven fabrics based on mussel-inspired polydopamine for highly sensitive SERS carbaryl pesticides detection [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(3): 384.
- [69] LIU J, SI T, ZHANG L, *et al.* Mussel-inspired fabrication of SERS swabs for highly sensitive and conformal rapid detection of thiram bactericides [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(9): 1331.
- [70] GE F, CHEN Y, LIU A, *et al.* Flexible and recyclable SERS substrate fabricated by decorated TiO₂ film with Ag NPs on the cotton fabric [J]. *Cellulose*, 2019, 26: 2689–2697.
- [71] JIANG J, ZOU S, MA L, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering detection of pesticide residues using transparent adhesive tapes and coated silver nanorods [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2018, 10(10): 9129–9135.
- [72] DAI X, XUE D, LIU X, *et al.* An adhesive SERS substrate based on a stretched silver nanowire-tape for the in situ multicomponent analysis of pesticide residues [J]. *Anal Method*, 2023, 15(10): 1261–1273.
- [73] WANG D, WANG F, YANG H. Robust, flexible, sticky and high sensitive SERS membrane for rapid detection applications [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2018, 274: 676–681.
- [74] XIE L, ZI X, ZENG H, *et al.* Low-cost fabrication of a paper-based microfluidic using a folded pattern paper [J]. *Anal Chim Acta*, 2019, 1053: 131–138.
- [75] OGUNDARE SA, VAN ZW. A review of cellulose-based substrates for SERS: Fundamentals, design principles, applications [J]. *Cellulose*, 2019, 26: 6489–6528.
- [76] CHEN L, YING B, SONG P, *et al.* A nanocellulose-paper-based SERS multiwell plate with high sensitivity and high signal homogeneity [J]. *Adv Mater Interf*, 2019, 6(24): 1901346.
- [77] LEE DJ, KIM DY. Hydrophobic paper-based SERS sensor using gold nanoparticles arranged on graphene oxide flakes [J]. *Sensors (Basel)*, 2019, 19(24): 5241.
- [78] SHI GC, WANG ML, ZHU YY, *et al.* Dragonfly wing decorated by gold nanoislands as flexible and stable substrates for surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Sci Rep*, 2018, 8(1): 1–11.
- [79] YAO L, DAI P, OUYANG L, *et al.* A sensitive and reproducible SERS sensor based on natural lotus leaf for paraquat detection [J]. *Microchem J*, 2021, 160: 105728.
- [80] WANG X, CHEN C, WANG R, *et al.* Performance evaluation of novel Ag@GO-biomaterial SERS substrates for the ultrasensitive detection of neomycin in foods [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2023, 380: 133250.
- [81] BARSHUTINA M, DOROSHINA N, BAIZHUMANOV A, *et al.* SERS substrates based on rose petal replicas for the oxidative stress detection [J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 626: 157281.
- [82] HE Q, WANG D, SHAO J, *et al.* Multicomponent SERS imprinted bio-membrane based on eggshell membrane for selective detection of spiramycin in water [J]. *J Mol Struct*, 2023, 1289: 135883.
- [83] CHENG YW, HSIAO CW, LIN CH, *et al.* Bionic 3D periodic nanostructures by Ag nano-islands deposited on cicada wings for rapid SERS detection [J]. *Surf Coat Technol*, 2022, 436: 128323.
- [84] SHI G, WANG M, ZHU Y, *et al.* Biomimetic synthesis of Ag-coated glasswing butterfly arrays as ultra-sensitive SERS substrates for efficient trace detection of pesticides [J]. *Beilstein J Nanotechnol*, 2019, 10: 578–588.
- [85] KUMARI N, SOOD N, KRISHNAN V. Beetle wing inspired fabrication of nanojunction based biomimetic SERS substrates for sensitive detection of analytes [J]. *Mater Technol*, 2022, 37(2): 112–123.
- [86] WANG M, SHI G, ZHU J, *et al.* Preparation of a novel SERS platform based on mantis wing with high-density and multi-level “hot spots” [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(5): 672.
- [87] LI Z, HUANG X, LU G. Recent developments of flexible and transparent SERS substrates [J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(12): 3956–3969.
- [88] LI D, CAO X, ZHANG Q, *et al.* Facile in situ synthesis of core-shell MOF@Ag nanoparticle composites on screen-printed electrodes for ultrasensitive SERS detection of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(23): 14108–14117.
- [89] FORTUNI B, INOSE T, UEZONO S, *et al.* In situ synthesis of Au-shelled Ag nanoparticles on PDMS for flexible, long-life, and broad spectrum-sensitive SERS substrates [J]. *Chem Commun*, 2017, 53(82): 11298–11301.
- [90] FORTUNI B, FUJITA Y, RICCI M, *et al.* A novel method for in situ synthesis of SERS-active gold nanostars on polydimethylsiloxane film [J]. *Chem Commun*, 2017, 53(37): 5121–5124.
- [91] CAI J, WANG Z, WANG M, *et al.* Au nanoparticle-grafted hierarchical pillars array replicated from diatom as reliable SERS substrates [J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 541: 148374.
- [92] NOWICKA AB, CZAPLICKA M, KOWALSKA AA, *et al.* Flexible PET/ITO/Ag SERS platform for label-free detection of pesticides [J]. *Biosensors*, 2019, 9(3): 111.
- [93] WU HY, LIN HC, HUNG GY, *et al.* High sensitivity SERS substrate of a few nanometers single-layer silver thickness fabricated by dc magnetron sputtering technology [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(16): 2742.
- [94] WANG X, ZHU J, WU Y, *et al.* Hybrid surface plasmon effect and SERS characterization in a heterogeneous composite structure of Au nano-array and Ag film [J]. *Results Phys*, 2020, 17: 103175.
- [95] WU J, YANG J, HUANG Y, *et al.* Graphene oxide scroll meshes prepared by molecular combing for transparent and flexible electrodes [J]. *Adv Mater Technol*, 2017, 2(2): 1600231.
- [96] LI Z, WANG G, ZHANG C, *et al.* Silver nanowire-templated molecular

- nanopatterning and nanoparticle assembly for surface-enhanced Raman scattering [J]. *Chem Eur J*, 2019, 25(45): 10561–10565.
- [97] ZHU A, 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.
- [98] ZHU L, DAI H, ZHANG S, *et al.* Enhanced surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensitivity by the self-assembly of silver nanoparticles (AgNPs) laminated on polydimethylsiloxane (PDMS) [J]. *Anal Lett*, 2019, 52(18): 2868–2882.
- [99] PARK S, LEE J, KO H. Transparent and flexible surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensors based on gold nanostar arrays embedded in silicon rubber film [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2017, 9(50): 44088–44095.
- [100] HUSSAIN A, SUN DW, PU H. SERS detection of urea and ammonium sulfate adulterants in milk with coffee ring effect [J]. *Food Addit Contam*, 2019, 36(6): 851–862.
- [101] HE H, SUN DW, PU H, *et al.* Bridging Fe₃O₄@Au nanoflowers and Au@Ag nanospheres with aptamer for ultrasensitive SERS detection of aflatoxin B₁ [J]. *Food Chem*, 2020, 324: 126832.
- [102] PICONE AL, RIZZATO ML, LUSI AR, *et al.* Stamplike flexible SERS substrate for in-situ rapid detection of thiram residues in fruits and vegetables [J]. *Food Chem*, 2022, 373: 131570.
- [103] LIU H, ZHAO P, XIU W, *et al.* SERS paper slip based on 3D dendritic gold nanomaterials coupling with urchin-like nanoparticles for rapid detection of thiram [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2022, 355: 131264.
- [104] WANG Y, YU X, CHANG Y, *et al.* A 3D spongy flexible nanosheet array for on-site recyclable swabbing extraction and subsequent SERS analysis of thiram [J]. *Microchim Acta*, 2019, 186(7): 458.
- [105] SATANI SKV, MORAM SSB, SOMA VR. Gold nanostars loaded fabrics as flexible, low-cost SERS substrates and swab-based detection of thiram on fruits and vegetables [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2023, 56: 375103.
- [106] ZHANG J, ZHU X, CHEN M, *et al.* Hybridizing aggregated gold nanoparticles with a hydrogel to prepare a flexible SERS chip for detecting organophosphorus pesticides [J]. *Analyst*, 2022, 147(12): 2802–2808.
- [107] XIE J, LI L, KHAN IM, *et al.* Flexible paper-based SERS substrate strategy for rapid detection of methyl parathion on the surface of fruit [J]. *Spectrochim Acta*, 2020, 231: 118104.
- [108] RIZZATO ML, PICONE AL, ROMANO RM. A facile method for in-situ detection of thiabendazole residues in fruit and vegetable peels using surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Talanta Open*, 2023, 7: 100223.
- [109] HU B, PU H, SUN DW. Flexible Au@AgNRs/CMC/qPCR film with enhanced sensitivity, homogeneity and stability for in-situ extraction and SERS detection of thiabendazole on fruits [J]. *Food Chem*, 2023, 423: 135840.
- [110] KWON G, KIM J, KIM D, *et al.* Nanoporous cellulose paper-based SERS platform for multiplex detection of hazardous pesticides [J]. *Cellulose*, 2019, 26: 4935–4944.
- [111] CHEN J, HUANG M, KONG L, *et al.* Jellylike flexible nanocellulose SERS substrate for rapid in-situ non-invasive pesticide detection in fruits/vegetables [J]. *Carbohydr Polym*, 2019, 205: 596–600.
- [112] XIONG S, WANG D, QIU H, *et al.* Toward flexible metal semiconductor sandwich surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensors pesticide duplex detection [J]. *Mater Des*, 2023, 229: 111865.
- [113] SUN L, WANG C. Highly sensitive and rapid surface enhanced Raman spectroscopic (SERS) determination of thiram on the epidermis of fruits and vegetables using a silver nanoparticle-modified fibrous swab [J]. *Anal Lett*, 2020, 53(6): 973–983.
- [114] XIAO L, FENG S, HUA MZ, *et al.* Rapid determination of thiram on apple using a flexible bacterial cellulose-based SERS substrate [J]. *Talanta*, 2023, 254: 124128.
- [115] WANG TJ, BARVEEN NR, LIU ZY, *et al.* Transparent, flexible plasmonic Ag NP/PMMA substrates using chemically patterned ferroelectric crystals for detecting pesticides on curved surfaces [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2021, 13(29): 34910–34922.
- [116] CHEN Z, SUN Y, SHI J, *et al.* Convenient self-assembled PDADMAC/PSS/Au@AgNRs filter paper for swift SERS evaluate of non-systemic pesticides on fruit and vegetable surfaces [J]. *Food Chem*, 2023, 424: 136232.
- [117] CHEN M, ZHANG J, ZHU X, *et al.* Hybridizing silver nanoparticles in hydrogel for high-performance flexible SERS chips [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2022, 14(22): 26216–26224.
- [118] HUSSAIN N, PU H, HUSSAIN A, *et al.* Rapid detection of ziram residues in apple and pear fruits by SERS based on octanethiol functionalized bimetallic core-shell nanoparticles [J]. *Spectrochim Acta*, 2020, 236: 118357.
- [119] PU H, HUANG Z, XU F, *et al.* Two-dimensional self-assembled Au-Ag core-shell nanorods nanoarray for sensitive detection of thiram in apple using surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Food Chem*, 2021, 343: 128548.
- [120] HUSSAIN A, PU H, HU B, *et al.* Au@Ag-TGANPs based SERS for facile screening of thiabendazole and ferbam in liquid milk [J]. *Spectrochim Acta*, 2021, 245: 118908.
- [121] PANG S, YANG TX, HE LL. Review of surface enhanced Raman spectroscopic (SERS) detection of synthetic chemical pesticides [J]. *Trends Anal Chem*, 2016, 85: 73–82.
- [122] MUHAMMAD M, HUANG QJT. A review of aptamer-based SERS biosensors: Design strategies and applications [J]. *Talanta*, 2021, 227: 122188.
- [123] CARNEIRO MC, SOUSA-CASTILLO A, CORREA-DUARTE MA, *et al.* Dual biorecognition by combining molecularly-imprinted polymer and antibody in SERS detection. Application to carcinoembryonic antigen [J]. *Biosens Bioelectron*, 2019, 146: 111761.
- [124] GUO X, LI J, ARABI M, *et al.* Molecular-imprinting-based surface-enhanced Raman scattering sensors [J]. *ACS Sens*, 2020, 5(3): 601–619.
- [125] DAI H, SUN Y, NI P, *et al.* Three-dimensional TiO₂ supported silver nanoparticles as sensitive and UV-cleanable substrate for surface enhanced Raman scattering [J]. *Sens Actuators B-Chem*, 2017, 242: 260–268.
- [126] QU L, WANG N, XU H, *et al.* Gold nanoparticles and g-C₃N₄-intercalated graphene oxide membrane for recyclable surface enhanced Raman scattering [J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(31): 1701714.
- [127] WANG Q, XU Z, ZHAO Y, *et al.* Bio-inspired self-cleaning carbon cloth based on flower-like Ag nanoparticles and leaf-like MOF: A high-performance and reusable substrate for SERS detection of azo dyes in soft drinks [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2021, 329: 129080.

(责任编辑:于梦娇 郑丽)

作者简介

李凯, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: likai1022@icloud.com

张金玲, 硕士, 正高级兽医师, 主要研究方向为兽药残留检测。

E-mail: zhj17302@163.com