

表面增强拉曼光谱技术在食品安全检测领域中的应用

Application of surface-enhanced Raman spectroscopy in food safety detection

王留留¹ 孙方涛²

WANG Liuliu¹ SUN Fangtao²

(1. 郑州市食品药品检验所, 河南 郑州 450000; 2. 郑州市质量技术监督检验测试中心, 河南 郑州 450000)

(1. Zhengzhou Institute for Food and Drug Control, Zhengzhou, Henan 450000, China; 2. Zhengzhou Quality and Technical Supervision Inspection and Test Center, Zhengzhou, Henan 450000, China)

摘要:表面增强拉曼光谱(SERS)分析技术是基于拉曼散射现象,通过将被测物质吸附在 SERS 衬底表面增强其“指纹”信息,以实现痕量检测,具有前处理简单、灵敏度高、操作简单、可实现现场实时无损检测等优点,在食品安全快速检测领域备受关注。文章介绍了各类 SERS 衬底的特点和局限性,总结了近年来 SERS 分析技术在食品安全检测领域的研究进展,讨论了其商业应用所面临的挑战,并对其未来发展进行了展望。

关键词:表面增强拉曼光谱;衬底;食品安全;快速检测

Abstract: Based on Raman scattering phenomenon, surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) detection technology enhances "fingerprint" information of tested substance by adsorbing it on the surface of SERS substrate to achieve trace detection. With the advantages of simple pre-processing, high sensitivity, simple operation, real-time non-destructive detection on site and so on, SERS analysis technology has attracted much attention in food safety rapid detection. The characteristics and limitations of various types of SERS substrates were introduced. The recent research on SERS detection technology in food safety detection was summarized in detail. Finally, this paper discussed the challenges of its commercial application, and prospected the future development.

Keywords: surface-enhanced Raman spectroscopy; substrate; food safety; rapid detection

近年来,随着大众食品安全意识的增强,对微量物质的快速检测手段提出了较高要求,如对果蔬残留物的快

速现场分析,对农产品的新鲜度和成分的即时检测,对致病微生物及毒素的实时筛查等。传统的检测方法如色谱法^[1]、质谱法^[2]、酶联免疫吸附法^[3]等具有检测精度高的优点,成为众多食品质量安全检验的国家标准方法。但是,这些方法大多属于破坏性检测方法,且样品预处理、制备和检测等操作复杂、耗时。此外,这些测量系统一般体积庞大、复杂,设备投资和维护成本高,且需要对操作人员进行专业培训。

拉曼散射现象是由印度物理学家 Raman 发现,根据被测物在振动频率和强度方面的特征,提供被测物的分子“指纹”光谱^[4]。由于对样品处理要求高、被分析物的拉曼散射截面较小、原始拉曼信号强度低等,导致其在一段时间内未被推广和应用。直至 20 世纪 70 年代,表面增强拉曼光谱现象(SERS)被证实能够显著增强信号强度^[5],这主要归因于 SERS 衬底对拉曼信号的增强作用。一般来讲,SERS 的增强机制包括化学增强机制(CEM)和电磁增强机制(EM)^[6]。CEM 主要由 3 种机制引起:① 吸附物与底物之间的化学键引起非共振增强;② 吸附分子和表面吸附原子形成表面络合物而引起的共振增强;③ 激发光诱导分子金属系统的电荷转移导致的共振增强。EM 是在入射光照射下,由纳米结构金属表面的电子振动产生的。

SERS 作为一种新兴的超灵敏检测方法,具有操作简单、耗时短、灵敏度高等优点,在化学、食品和环境等^[7]领域取得了显著成就。目前,SERS 技术主要被用于检测农药残留^[8]、双酚 A^[9]、食源性致病菌^[10]和真菌毒素^[11]等。研究拟对国内外近年来 SERS 的衬底开发及 SERS 技术在食品安全检测领域中的研究成果进行全面总结,并分析 SERS 技术应用所面临的挑战和未来发展趋势,以期为

作者简介:王留留(1983—),男,郑州市食品药品检验所中级工程师,硕士。E-mail:250176026@qq.com

收稿日期:2023-06-02 **改回日期:**2023-10-31

SERS 技术在食品安全检测领域中全面、深入的研究提供依据。

1 SERS 衬底

根据近年 SERS 技术在食品安全检测中的应用报道,鉴于 SERS 衬底在制备方式、功能特性和经济性的差异,将当前报道的衬底主要分为胶体纳米颗粒衬底、纳米结构模板衬底、柔性衬底和可重复使用衬底四类。

1.1 胶体纳米颗粒衬底

对于 SERS 检测,通常利用胶体贵金属纳米颗粒产生大量的“热点”,进而出现显著的 SERS 效应。此外,胶体贵金属纳米颗粒也可以分散并附着在玻璃(石英)或金属板上,形成由聚集纳米颗粒组成的薄膜。这也会促进金属纳米颗粒内部电子的振荡,形成表面等离子体,从而形成基于 EM 机制的热点。除了常见的银/金球形纳米粒子外,还合成了各种形状和尺寸的纳米颗粒基衬底,如纳米棒^[12]、金银双面纳米粒子^[13]、纳米星^[14]等。纳米颗粒的形状影响其光学性质,特别是纳米颗粒的边缘和弯角可以起到显著的增强效果,从而提高其灵敏度。Lin 等^[15]制备了金纳米星衬底,实现了绿茶中百草枯的检测,检测限可达 0.2 mg/kg。此外,核壳金属纳米颗粒也被广泛用于设计 SERS 标签,如 Au@Ag NPs^[16]和 Au(core)@Au-Ag(shell)^[17]。Chen 等^[18]合成了核壳型金/银纳米棒(Au@Ag NRs)作为双金属 SERS 活性衬底,并用于新鲜苹果汁和桃汁中的噻苯咪唑检测。胶体贵金属纳米颗粒衬底具有制备工艺简单、成本低、易于贮藏、增强能力强等优点。然而,由于纳米颗粒不可控地聚集,使得定量或可重复地测量变得困难。此外,目标分子对纳米颗粒的吸附能力也会影响 SERS 活性。

1.2 纳米结构模板衬底

SERS 衬底也可以通过纳米结构模板制备。模板法的优点是可以通过模板形态的设计和调控来获得所需 SERS 衬底的尺寸和形态。此方法所制备的 SERS 衬底的边缘锐度、间隙大小、开口和壁厚等形态特征可调,从而使基底具有良好的均匀性。在纳米模板的基础上,可以将贵金属纳米颗粒物理或化学沉积在纳米模板上,从而实现大规模均匀的 SERS 衬底制备。常用的模板方法有阳极氧化铝模板、聚苯乙烯微球模板、多孔硅模板等模板。Muhammad 等^[19]采用阳极氧化铝模板辅助电化学沉积方法开发出了新型 AgNP 阵列透明 SERS 衬底,实现了牛奶中四环素和双氧胺的快速检测,检测的最低浓度分别可达 1×10^{-9} , 1×10^{-7} mol/L。Luo 等^[20]制备了连续层金芯—SERS 标签—银壳—金壳(Au@label@Ag@Au NPs)组成的金纳米颗粒,通过适体被固定分散在平面硅基底上,获得了不对称 Au 纳米花 SERS 衬底;可用于由蓝藻菌产生的微囊藻毒素 MC-LR 和 MC-RR 的检

测,与其他基于 SERS 的 MC-LR 检测方法相比,该方法显著降低了单独 MC-LR 检测和多重检测的检测限。然而,此类 SERS 衬底多存在柔性欠佳问题,限制了其应用范围。

1.3 柔性衬底

对于食品表面微量化学品的 SERS 检测,还可以采用纸张、胶带、高分子材料等柔性材料制作 SERS 基板,使其具有柔性、体积小、成本低、便于现场检测等特殊应用特点。柔性 SERS 衬底的应用可以通过直接用柔性衬底擦拭样品表面或将柔性 SERS 衬底粘贴在样品表面来实现。与传统方法相比,柔性衬底可以直接从表面收集目标分子。因此,由柔性基板制成的 SERS 传感器在农产品安全和质量控制方面具有巨大潜力。Gong 等^[21]将银纳米颗粒固定于胶带表面制备柔性衬底,用于农药检测。该方法对苹果皮中三唑磷的检出限为 0.022 5 mg/kg(扣除不利条件计算所得),比国家规定的最大残留限量(MRL, 0.2 mg/kg)低一个数量级。Wang 等^[22]使用壳聚糖海绵作为柔性材料,将其浸泡在银纳米颗粒悬浮液中,形成柔性 SERS 衬底对三唑磷的检测限低至 10^{-4} 。虽然柔性 SERS 衬底传感器在应用中显示出巨大的潜力,但也存在许多挑战,例如荧光干扰和测量的可重复性低,这阻碍其向工业应用的转化。后续研究应以降低制备成本,优化制备方法,实现商业化为目标。

1.4 可重复使用衬底

SERS 衬底是否可以重复使用对该技术的应用也非常重要。Zhang 等^[23]通过疏水改性制备了一种可重复使用的纸基 SERS 衬底用于检测牛奶中的三聚氰胺。疏水改性可以防止样品的水溶液渗入滤纸,可直接测量液态牛奶样品,无需等待样品干燥,提高了检测速度和效率。该方法对三聚氰胺的检测限低至 10^{-6} 。磁性纳米颗粒(MNPs)具有易于制造、高表面积/体积等特性,在 SERS 传感器中备受关注。在磁辅助下可以方便地完成洗涤过程,无需繁琐重复的工作。此外,还可以利用 MNPs 富集复杂样品中的目标,进一步提高分析性能。Wang 等^[24]利用 AgMNPs 开发了磁性 SERS 衬底用于检测金黄色葡萄球菌。AgMNPs 不仅具有磁响应性,还具有良好的 SERS 活性。此外,在一些感应传感器中,磁珠的表面被保护层所覆盖,可提高 MNPs 的稳定性和生物相容性。重复使用衬底的开发,可降低 SERS 检测技术的成本,但保证重复使用时检测的高效率性和稳定性还需深入研究。

2 SERS 技术在食品安全检测领域的应用

2.1 致病性微生物检测

致病性微生物是危害食品安全的因素之一。目前,SERS 已被广泛应用于致病微生物的检测中(表 1)。通过

胶体金或银纳米颗粒衬底,依据不同微生物的特征峰,结合多元统计分析,可以快速、准确地对致病微生物如大肠杆菌、粮食作物中的黑曲霉、酿酒酵母、镰刀菌和绿色木霉进行快速检测^[25-26]。随着 SERS 衬底制备技术的不断发展,将贵金属纳米颗粒进行特定的功能化处理,结合统计分析算法可以实现对致病微生物的痕量检测。Li 等^[27]制备了链霉素和素修饰的磁性纳米颗粒金@银-异硫氰酸荧光素抗体(Au^{MB}@Ag-anti-FITC)信号探针,用于定量检测和分析食源性单核增生李斯特菌(*L. monocytogenes*)。在 1.0 h 内,干酪中 *L. monocytogenes* 在 $2.0 \times 10^1 \sim 2.0 \times 10^6$ CFU/mL 范围内均可灵敏检测,检出限为 7.8 CFU/mL。Dayalan 等^[28]以拉曼报告分子 4-巯基苯甲酸为连接分子制备万古霉素功能化金纳米星(GNSs-4-MBA-van)传感器,用于食品致病菌的特异性和敏感性定量;其对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的检出限分别为 5.7,8.2 CFU/mL。Zhao 等^[29]将优化了的金纳米晶的 Fe₃O₄@SiO₂-Au 与特定的适体进行功能化作为捕获探针,用拉曼报告分子和适体修饰的氧化石墨烯-Au 纳米星(GO-AuNSs)作为 SERS 标记,建立了一种新型 SERS 三明治策略生物传感平台。在最佳条件下,SERS 平台可同时检测大肠杆菌和金黄色葡萄球菌,检出限低至 10 CFU/mL。该方法为同时检测多种病原体提供了一种高选择性、高灵敏度的新思路。基于 SERS 技术对单一致病微生物的痕量分析的研究较多,但单次同时实现多重致病微生物的定性定量检测还处于探索阶段,这也是使 SERS 检测技术大规模商业应用成为可能的要求。因此,单次同时实现多重致病微生物的定性定量检测将成为后续研究的热点。

2.2 微生物毒素检测

真菌毒素作为天然污染物广泛存在于谷物、水果和蔬菜等食品中,尤其是在食品加工、贮藏和运输过程中,真菌毒素很容易在适宜的温度和湿度环境中产生。Chen

等^[30]采用 Au@SiO₂ 衬底结合标记物,建立了一种基于 SERS 的横向流动免疫分析法,可同时测定黄曲霉毒素 B₁(AFB₁)和赭曲霉毒素 A (OTA)。通过系统优化试验条件,该生物传感器具有较高的灵敏度和复用性,AFB₁ 检测限为 0.24 pg/mL,OTA 检测限为 0.37 pg/mL,远远低于欧盟委员会规定的检测限。Guo 等^[31]制备了以介孔二氧化硅表面负载金纳米复合材料的基底,并通过适体功能化获得 SERS 适体传感器(MSN-Rh6G-AuNPs @apt),实现了对玉米赤霉烯酮(ZEN)的定量、灵敏检测,检测限为 0.006 4 ng/mL。

Juneja 等^[32]利用富含纳米银的硅藻土作为衬底检测海洋神经毒素软骨藻酸(DA),检测可在 1 min 内完成,检测限可达 10⁻⁶,远低于海鲜的监管 DA 水平。并将该方法应用到蟹肉的 DA 检测中,提出了一种简单、灵敏、经济的现场评估海产品中的生物毒素检测方法。Xu 等^[33]通过调控 pH,制备了金-银两面@金纳米颗粒(Au-Ag Janus@AuNPs)SERS 活性衬底,该衬底具有可调的空心纳米结构,实现了对食品中的微量葡萄球菌肠毒素灵敏可靠的检测,检出限低至 0.55 pg/mL。SERS 技术在微生物毒素检测方面的研究报道相对较少,可能与目前食品贮藏和加工技术的不断完善使食品免受真菌等微生物污染有关。

2.3 农药和抗生素残留检测

覃重阳等^[34]采用花状银 SERS 衬底对不同茶类中的敌百虫与百草枯进行了定性与定量检测,对绿茶、红茶、黑茶汤中百草枯的检出限为 1.86×10^{-2} mg/kg,对乌龙茶汤中百草枯的检出限为 1.86×10^{-1} mg/kg;在敌百虫的检测中,绿茶、红茶、乌龙茶汤中的检出限为 2.57×10^{-2} mg/kg,黑茶汤中的检出限为 2.57×10^{-1} mg/kg。Bai 等^[35]将银纳米颗粒(AgNP)装载于水性聚氨酯(WPU),制备了高黏性柔性 WPU@AgNPs 衬底胶带,用于检测梨、苹果和香蕉表面的噻苯咪唑残留,

表 1 SERS 技术在致病性微生物检测中的应用[†]

Table 1 Application of SERS technology in detection of pathogenic microorganisms

致病微生物	衬底	检测限/(CFU · mL ⁻¹)	食品类型	文献
大肠杆菌	AuNRs-antibody	—	/	[25]
黑曲霉、酿酒酵母	AuNPs	—	玉米	[26]
镰刀菌				
绿色木霉				
单核增生李斯特菌	Au ^{MB} @Ag-anti-FITC	7.8	干酪	[27]
金黄色葡萄球菌	GNSs-4-MBA-van	5.7	牛肉	[28]
大肠杆菌		8.2		
大肠杆菌	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Au/ GO-AuNSs	10.0	/	[29]
金黄色葡萄球菌				

[†] “—”为未报道;“/”为自制菌液。

检出限分别为 1.44,1.12,1.63 ng/cm²,可作为现场快速、超灵敏检测噻苯咪唑残留的常用方法。周玮等^[36]以金纳米溶胶为增强衬底,样品经预处理后快速检测叶菜类蔬菜中噻虫嗪残留,检出限可达 1 mg/kg,在噻虫嗪质量浓度为 0.5~15.0 mg/kg 时线性关系良好,回收率为 90.7%~121.7%。此外,金/银纳米颗粒与乙酰胆碱酯酶^[37]、细菌纳米纤维素^[38]和聚二甲基硅氧烷^[39]结合制备柔性衬底,实现了不规则水果表面的有机磷和有机硫农药残留的高灵敏度痕量检测,大大简化了前处理步骤,为农药残留检测提供了一种很有前景的思路。

抗生素被广泛应用于水产养殖、畜牧生产、家禽生产和农业等行业,以提高经济生产力。抗生素残留经常在多种食品中被检出,如肉、鱼、牛奶、鸡蛋和水果。这些残留物通过食物链在人体内积累,进而对人体器官造成损害,导致贫血和心血管疾病。Zhao 等^[40]构建了柔性均匀等离子体 Au 纳米锥@Ag 纳米棒的全无机钼卤化铅(CsPbX₃, X 为 Cl、Br、I)衬底(AuNBP@AgNR-CsPbX₃),对食品基质中氯霉素、地西泮和孔雀石绿的定量、准确、多重检测具有良好的灵敏度和高重现性。Li 等^[41]在聚酯纤维膜(PFM)上组装三维 ZnO@Ag 纳米花制备 SERS 柔性衬底(ZnO@Ag NFs-PFM),用于鸡肉中抗生素氟苯尼考的检测,检出限低至 2.23×10⁻¹⁰ mol/L,回收率为 97%~101%。班晶晶等^[42]将 SERS 技术与二维相关光谱法结合用于检测鸡肉中恩诺沙星残留,相比于竞争性正自适应加权算法,该方法更能使复杂的拉曼光谱分析更加简单、可靠。徐婧等^[43]采用磁性氧化石墨烯复合纳米材料(Fe₃O₄@SiO₂-GO)为 SERS 衬底,成功实现了饮用水中 1.0 ng/L 恩诺沙星和 5.0 ng/L 环丙沙星的加标检出,回收率为 77.5%~91.5%,满足当前饮用水水质检测的要求。SERS 技术在农药残留和抗生素残留检测中取得了一定成效,柔性衬底展现出简单便捷的优异特性,但其成本和稳定性问题仍制约着其大规模的实际应用。重

复使用以降低成本、提高检测的稳定性仍是亟待解决的问题。

2.4 非法添加物检测

在食品的生产、加工等过程中,有些商贩贪图利益,违反规定,将非法添加剂添加到食品中,严重危害了食品安全和人们的身体健康。因此,寻求快速、高通量的检测方法是急需解决的问题。Yang 等^[44]开发了羧基功能化的银纳米颗粒(AgNP-COF-COOH)材料作为 SERS 衬底,用于检测三聚氰胺掺假。该方法灵敏度高,可靠性好,检出限为 0.68 μg/L。董祥辉等^[45]采用胶体金纳米颗粒实现了猪肉中齐帕特罗(瘦肉精)残留的快速检测,对不同加标浓度的实际样品进行检测,平均回收率为 90.39%~101.24%,RSD 值为 7.90%~8.94%。胡家勇等^[46]制备胶体金 SERS 衬底用于保健酒中那非类药物的筛查,西地那非、他达那非、硫代西地那非和乙酰伐地那非的最低检出质量浓度分别为 0.05,0.5,0.05,0.1 mg/L。该方法对模拟样品的定性检测结果与高效液相色谱—质谱法的一致。

2.5 其他方面的检测应用

由于可实现实时无损检测,且具有灵敏度和准确率高等优点,SERS 技术被用于食品新鲜度^[47]及其他影响食品安全物质的检测中,如增塑剂^[48]、抗氧化剂^[49]、丙烯酰胺^[50]、过敏原^[51]等(表 2)。在贵金属纳米颗粒基础上,对 SERS 进行功能化的改性,可实现有害物质高灵敏度的痕量检测,进一步保障食品安全。

3 结论与展望

表面增强拉曼光谱技术作为一种新兴的超灵敏检测方法,具有操作简单、耗时短、灵敏度高,可实现现场实时无损检测等优点,在食品安全检测领域具有可观的应用潜力。表面增强拉曼光谱衬底对增强被测物质分子的指纹信号,提高检测分析的灵敏度、准确性和可重复性起着

表 2 SERS 技术在食品安全检测领域其他方面的应用

Table 2 Application of SERS technology in other aspects of food safety detection field

检测物质	检测类别	衬底	检测限	食品	文献
组胺	新鲜度	AuNFs@ZIF-67-4-MBA	0.87×10 ⁻⁷ mol/L	鱼类	[47]
邻苯二甲酸氢钾	增塑剂	二维银板	10 ⁻⁹ mol/L	食用油	[48]
丁基羟基茴香醚	抗氧化剂	AgNT-BPE-R6G	1 mg/L	油炸食品	[49]
叔丁基对苯二酚			1 mg/L		
丁基羟基甲苯			2 mg/L		
没食子酸丙酯			1 mg/L		
丙烯酰胺	加工产生的有害物	AgNP	2.5 μg/L	薯片	[50]
酪蛋白	过敏原	Au@Ag NPs	0.19 ng/mL	牛奶	[51]
α-乳清蛋白			1.74 pg/mL		

至关重要的作用。不同类型的表面增强拉曼光谱衬底呈现不同的特性,在应用中也具有一定的局限性。近年来,表面增强拉曼光谱技术在食品中的致病性微生物、农药和抗生素残留、毒素、非法添加物等检测方面开展了广泛研究,并取得了一定成效。

然而,表面增强拉曼光谱技术在食品安全检测领域实现从实验室研究到大规模商业应用还面临诸多挑战:①对残留物痕量分析中易受背景噪声的干扰,难以保证检测结果的稳定性和重复性;②未能实现同时对多种有害物质的精准、可靠检测;③高成本限制了其广泛应用。因此,开发重复性好、稳定性强、均匀性高的衬底,同时,引入化学计量学去除干扰,以保证表面增强拉曼光谱信号的灵敏度和再现性是未来研究的一个重点。此外,加强对多种有害物质同时检测方法的研究和开发,探索构建基于表面增强拉曼光谱技术的小型、低成本、操作简单的智能分析平台,如微流控芯片等,也将是未来研究的趋势。

参考文献

- [1] TAREKE E, RYDBERG P, KARLSSON P, et al. Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(17): 4 998-5 006.
- [2] ANASTASSIADES M, LEHOTAY S J, STAJNBAHER D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce[J]. *Journal of AOAC International*, 2003, 86(2): 412-431.
- [3] LAZCKA O, DEL CAMPO F J, MUNOZ F X. Pathogen detection: A perspective of traditional methods and biosensors[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, 22(7): 1 205-1 217.
- [4] LIU C, XU D, DONG X, et al. A review: Research progress of SERS-based sensors for agricultural applications[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2022, 128: 90-101.
- [5] 马迪, 曹宁, 宋烽, 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 H, et al. Application of surface enhanced Raman spectroscopy in detection of pesticide residues in fruits and vegetables[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2023, 14(3): 10-17.
- [6] CHANG K, ZHAO Y, WANG M, et al. Advances in metal-organic framework-plasmonic metal composites based SERS platforms: Engineering strategies in chemical sensing practical applications and future perspectives in food safety[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 459: 141539.
- [7] GE K, HU Y, LI G. Recent progress on solid substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy analysis[J]. *Biosensors*, 2022, 12(11): 941.
- [8] 邱琦珍, 潘兴鲁, 刘振江, 等. 表面增强拉曼光谱检测技术在农药残留检测中的应用[J]. *现代农药*, 2022, 21(2): 22-25.
- QIU Q Z, PAN X L, LIU Z J, et al. Application of surface-enhanced Raman spectroscopy detection technology in pesticide residue detection[J]. *Modern Agrochemicals*, 2022, 21(2): 22-25.
- [9] 冯敬敏, 胡文彦, 蒋卉, 等. 表面增强拉曼光谱快速检测食品中双酚 A 的研究进展[J]. *中国食品卫生杂志*, 2023, 35(1): 126-130.
- FENG J J, HU W Y, JIANG H, et al. Advances in surface enhanced Raman spectroscopy technology for rapid detection of bisphenol A in food[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2023, 35(1): 126-130.
- [10] 王哲, 陈芳, 董丽, 等. 表面增强拉曼光谱在食源性致病菌检测中的应用研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(17): 184-193.
- WANG Z, CHEN F, DONG L, et al. Application of surface enhanced Raman spectroscopy in the detection of foodborne pathogens: A review[J]. *Food Research and Development*, 2022, 43(17): 184-193.
- [11] 朱家骥, 荣雅文, 焦天慧, 等. 食品中常见真菌毒素的表面增强拉曼光谱检测研究进展[J]. *食品科学*, 2023, 44(17): 235-247.
- ZHU J J, RONG Y W, JIAO T H, et al. Advance in the detection of common mycotoxins in foods by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Food Science*, 2023, 44(17): 235-247.
- [12] LI Y Z, LU C, ZHOU S S, et al. Sensitive and simultaneous detection of different pathogens by surface-enhanced Raman scattering based on aptamer and Raman reporter co-mediated gold tags[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2020, 317: 128182.
- [13] ZHENG F J, KE W, SHI L X, et al. Plasmonic Au-Ag Janus nanoparticle engineered ratiometric surface-enhanced Raman scattering aptasensor for Ochratoxin A detection[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(18): 11 812-11 820.
- [14] BHAMIDIPATI M, CHO H Y, LEE K B, et al. SERS-based quantification of biomarker expression at the single cell level enabled by gold nanostars and truncated aptamers[J]. *Bioconjugate Chemistry*, 2018, 29(9): 2 970-2 981.
- [15] LIN M H, SUN L, KONG F B, 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.
- [16] WU Y, JIANG T T, WU Z Y, et al. Internal standard-based SERS aptasensor for ultrasensitive quantitative detection of Ag⁺ ion[J]. *Talanta*, 2018, 185: 30-36.
- [17] SHAO B, MA X, ZHAO S, et al. Nanogapped Au (core) @ Au-Ag (shell) structures coupled with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for the detection of Ochratoxin A[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1 033: 165-172.
- [18] CHEN Z Y, SUN Y, SHI J Y, et al. Facile synthesis of Au@Ag core-shell nanorod with bimetallic synergistic effect for SERS detection of thiabendazole in fruit juice[J]. *Food Chemistry*, 2022, 370: 131276.

- [19] MUHAMMAD M, YAN B, YAO G H, et al. surface-enhanced Raman spectroscopy for trace detection of tetracycline and dicyandiamide in milk using transparent substrate of Ag nanoparticle arrays[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(7): 7 066-7 075.
- [20] LUO X J, ZHAO X J, WALLACE G Q, et al. Multiplexed SERS detection of microcystins with aptamer-driven core-satellite assemblies[J]. Acs Applied Materials and Interfaces, 2021, 13(5): 6 545-6 556.
- [21] GONG X Y, TANG M, GONG Z J, et al. Screening pesticide residues on fruit peels using portable Raman spectrometer combined with adhesive tape sampling[J]. Food Chemistry, 2019, 295: 254-268.
- [22] WANG C, WONG K W, WANG Q, et al. Silver-nanoparticles-loaded chitosan foam as a flexible SERS substrate for active collecting analytes from both solid surface and solution[J]. Talanta, 2019, 191: 241-247.
- [23] ZHANG C M, YOU T T, YANG N, et al. Hydrophobic paper-based SERS platform for direct-droplet quantitative determination of melamine[J]. Food Chemistry, 2019, 287: 363-368.
- [24] WANG J F, WU X Z, WANG C W, et al. Magnetically assisted surface-enhanced Raman spectroscopy for the detection of staphylococcus aureus based on aptamer recognition [J]. Acs Applied Materials and Interfaces, 2015, 7(37): 20 919-20 929.
- [25] BENESOVA M, BERNATOVA S, MIKA F, et al. SERS-tags: Selective immobilization and detection of bacteria by strain-specific antibodies and surface-enhanced Raman scattering [J]. Biosensors (Basel), 2023, 13(2): 182.
- [26] WANG H, LIU M, ZHAO H, et al. Rapid detection and identification of fungi in grain crops using colloidal Au nanoparticles based on surface-enhanced Raman scattering and multivariate statistical analysis[J]. World Journal of Microbiology Biotechnology, 2022, 39(1): 26.
- [27] LI Y, GAO Y, LING N, et al. Rapid and simple quantitative identification of *Listeria monocytogenes* in cheese by isothermal sequence exchange amplification based on surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Journal of Dairy Science, 2022, 105(12): 9 450-9 462.
- [28] DAYALAN S, GEDDA G, LI R N, et al. Vancomycin functionalization of gold nanostars for sensitive detection of foodborne pathogens through surface-enhanced Raman scattering [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2022, 69(12): 2 049-2 060.
- [29] ZHAO W, YANG S, ZHANG D, et al. Ultrasensitive dual-enhanced sandwich strategy for simultaneous detection of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* based on optimized aptamers-functionalized magnetic capture probes and graphene oxide-Au nanostars SERS tags[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 634: 651-663.
- [30] CHEN R, WANG H, SUN C, et al. Au@SiO₂ SERS nanotags based lateral flow immunoassay for simultaneous detection of aflatoxin B₁ and ochratoxin A[J]. Talanta, 2023, 258: 124401.
- [31] GUO Z, GAO L, YIN L, et al. Novel mesoporous silica surface loaded gold nanocomposites SERS aptasensor for sensitive detection of zearalenone[J]. Food Chemistry, 2023, 403: 134384.
- [32] JUNEJA S, ZHANG B, NUJHAT N, et al. Quantitative sensing of domoic acid from shellfish using biological photonic crystal enhanced SERS substrates[J]. Molecules, 2022, 27(23): 8 364.
- [33] XU Y, JIN Z, ZHAO Y. Tunable preparation of SERS-active Au-Ag Janus@Au NPs for label-free Staphylococcal Enterotoxin C detection[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2023, 71(2): 1 224-1 233.
- [34] 覃重阳, 张媛媛, 邓薪睿, 等. 表面增强拉曼光谱法快速检测茶叶中百草枯与敌百虫农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(14): 4 439-4 446.
- QIN C Y, ZHANG Y Y, DENG X R, et al. Rapid detection of paraquat and trichlorfon pesticide residues in tea by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2022, 13(14): 4 439-4 446.
- [35] BAI F, DONG J, WANG T, et al. Controllable assembly of high sticky and flexibility surface-enhanced Raman scattering substrate for on-site target pesticide residues detection[J]. Food Chemistry, 2023, 405: 134794.
- [36] 周玮, 夏婧竹, 吴蓉, 等. 基于拉曼光谱技术快速检测叶菜类蔬菜中噻虫嗪残留的方法[J]. 中国食品卫生杂志, 2023, 35(1): 27-31.
- ZHOU W, XIA J Z, WU R, et al. Rapid determination of thiamethoxam residues in leafy vegetables based on Raman spectroscopy[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2023, 35(1): 27-31.
- [37] XU S, LI M, LI X, et al. Engineering an Ag/Au bimetallic nanoparticle-based acetylcholinesterase SERS biosensor for in situ sensitive detection of organophosphorus pesticide residues in food [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2023, 415(1): 203-210.
- [38] ZHANG S, XU J, HUANG Y, et al. Monodisperse Ag nanoparticle-decorated bacterial nanocellulose as flexible surface-enhanced Raman scattering sensors for trace detection of toxic thiram[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(12): 18 519-18 530.
- [39] ZHAI W, CAO M, XIAO Z, et al. Rapid detection of malathion, phoxim and thiram on orange surfaces using Ag nanoparticle modified PDMS as surface-enhanced Raman spectroscopy substrate[J]. Foods, 2022, 11(22): 3 597.
- [40] ZHAO Y, XU Y, JING X, et al. SERS-active plasmonic metal NP-CsPbX(3) films for multiple veterinary drug residues detection[J]. Food Chemistry, 2023, 412: 135420.
- [41] LI X, ZHOU H, WANG L, et al. SERS paper sensor based on three-dimensional ZnO@Ag nanoflowers assembling on polyester

- fiber membrane for rapid detection of florfenicol residues in chicken[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2023, 115: 104911.
- [42] 班晶晶, 刘贵珊, 何建国, 等. 基于表面增强拉曼光谱与二维相关光谱法检测鸡肉中恩诺沙星残留[J]. *食品与机械*, 2020, 36(7): 55-58.
- BAN J J, LIU G S, HE J G, et al. Detection of enrofloxacin residues in chicken based on surface enhanced Raman spectroscopy and two-dimensional correlation spectroscopy [J]. *Food & Machinery*, 2020, 36(7): 55-58.
- [43] 徐婧, 郑红, 卢江龙, 等. 基于表面增强拉曼光谱技术的饮用水中痕量恩诺沙星和环丙沙星快速检测[J]. *环境科学*, 2022, 43(11): 4 982-4 991.
- XU J, ZHENG H, LU J L, et al. Rapid detection of trace enrofloxacin and ciprofloxacin in drinking water by SERS[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(11): 4 982-4 991.
- [44] YANG Z, MA C, GU J, et al. Detection of melamine by using carboxyl-functionalized Ag-COF as a novel SERS substrate[J]. *Food Chemistry*, 2023, 401: 134078.
- [45] 董祥辉, 杨方威, 于航, 等. 表面增强拉曼法快速检测猪肉中齐帕特罗残留[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(9): 2 843-2 847.
- DONG X H, YANG F W, YU H, et al. Papid detection of zilpaterol residues in pork by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(9): 2 843-2 847.
- [46] 胡家勇, 周陶鸿, 姚晓帆, 等. 表面增强拉曼光谱法筛查保健酒中那非类药物[J]. *食品与机械*, 2022, 38(9): 64-71.
- HU J Y, ZHOU T H, YAO X F, et al. Screening of PDE-5 inhubitors in health wine by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(9): 64-71.
- [47] XU S, CHEN P, LIN X, et al. Controllable synthesis of flower-like AuNFs @ ZIF-67 core-shell nanocomposites for ultrasensitive SERS detection of histamine in fish[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2023, 1 240: 340776.
- [48] WANG H, WANG C, HUANG J, et al. Preparation of SERS substrate with 2D silver plate and nano silver sol for plasticizer detection in edible oil[J]. *Food Chemistry*, 2023, 409: 135363.
- [49] ZHANG Q, LIU Z, DUAN L, et al. Ultrasensitive determination of lipid soluble antioxidants in food products using silver nano-tripod SERS substrates[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 611: 155577.
- [50] YE Z H, CHEN X T, ZHU H Y, et al. Aggregating-agent-assisted surface-enhanced Raman spectroscopy-based detection of acrylamide in fried foods: A case study with potato chips[J]. *Food Chemistry*, 2023, 403: 134377.
- [51] LI J, XU J, PAN Y, et al. Au@Ag-labeled SERS lateral flow assay for highly sensitive detection of allergens in milk[J]. *Food Science and Human Wellness*, 2023, 12(3): 912-919.
-
- (上接第 188 页)
- [16] 张丽华, 冯路瑶, 唐培鑫, 等. 杀菌处理对发酵红枣汁品质的影响[J]. *食品与机械*, 2023, 39(6): 128-133, 142.
- ZHANG L H, FENG L Y, TANG P X, et al. Effects of different sterilization treatments on the quality of fermented jujube juice[J]. *Food & Machinery*, 2023, 39(6): 128-133, 142.
- [17] 吕晨豪, 李俊健, 陈昶安, 等. 发酵陈皮水提物体外抗氧化活性及对秀丽隐杆线虫抗衰老作用[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(17): 428-437.
- LU C H, LI J J, CHEN C A, et al. Anti-aging and in vitro antioxidant effects of water extracts of fermented pericarpium citri reticulatae on caenorhabditis elegans[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(17): 428-437.
- [18] 曾艳, 白艳, 余进, 等. 传统郫县豆瓣和红油郫县豆瓣后发酵过程中风味成分的差异分析[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(19): 289-295.
- ZENG Y, BAI Y, YU J, et al. Flavor compounds dynamic changes during ripening fermentation of traditional and commercial pixian doubanjiang (broad bean paste) [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2023, 49(19): 289-295.
- [19] 胡来丽, 秦礼康, 王玉珠. 百香果全果与果汁发酵酒滋味成分及香气成分对比[J]. *食品与机械*, 2021, 37(12): 10-19.
- HU L L, QIN L K, WANG Y Z. Comparison of taste and aroma components between whole passion fruit and fruit juice fermented wine[J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(12): 10-19.
- [20] 张洋洋. 米酒液态发酵的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021: 33-35.
- ZHANG Y Y. Research on liquid fermentation of rice wine[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021: 33-35.
- [21] 赵红平, 罗惠波, 刘淼, 等. 不同上甾条件对浓香型白酒乙醇及风味物质馏出的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(5): 101-108.
- ZHAO H P, LUO H B, LIU M, et al. Effect of different steaming conditions on ethanol and aroma compounds of Luzhou-flavor Baijiu[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2023, 49(5): 101-108.
- [22] 马佳佳, 姜宇文, 单春会, 等. 凤窝酒曲酵母菌多样性及其分离株发酵红枣酒氨基酸组成分析[J]. *中国酿造*, 2020, 39(11): 48-51.
- MA J J, JIANG Y W, DAN C H, et al. Yeast diversity of fengwo jiuqu and amino acid composition of jujube wine fermented by their isolates[J]. *China Brewing*, 2020, 39(11): 48-51.
- [23] 葛东颖, 何梦雪, 张振东, 等. 南宁地区米酒曲源乳酸菌在糯米汁中氨基酸和有机酸代谢特征研究[J]. *中国酿造*, 2020, 39(9): 53-57.
- GE D Y, HE M X, ZHANG Z D, et al. Metabolic characteristics of amino acid and organic acid in glutinous rice juice fermented by lactic acid bacteria isolated from rice wine koji in Nanning aera[J]. *China Brewing*, 2020, 39(9): 53-57.
- [24] 汤林月, 原江锋, 赖钰婷, 等. 微波催陈对黑米酒中酚类、有机酸类和酯类含量的影响[J]. *食品与机械*, 2022, 38(7): 7-12, 20.
- YANG L Y, YUAN J F, LAI Y T, et al. Effects of microwave aging on the content of phenols, organic acidsand esters in black rice wine[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(7): 7-12, 20.