邓紫欣, 任昊, 王思颖, 等. AuNPs-海藻酸钠水凝胶结合表面增强拉曼光谱快速检测苹果皮上福美双残留量 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(10): 335−342. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025060114
DENG Zixin, REN Hao, WANG Siying, et al. AuNPs-Sodium Alginate Hydrogel Combined with Surface-enhanced Raman Spectroscopy for Rapid Detection of Thiram Residue on Apple Peels[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(10): 335−342. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025060114

· 分析检测 ·

AuNPs-海藻酸钠水凝胶结合表面增强拉曼光谱快速检测苹果皮上福美双残留量

邓紫欣[1], 任　昊[1], 王思颖[1], 赖克强[1,2,*]
（1.上海海洋大学食品学院, 上海 201306;
2.上海海洋大学食品热加工工程技术研究中心, 上海 201306）

摘　要: 目的：传统基底存在均匀性不足及难以适配不规则果皮表面农药残留检测的问题，本研究旨在开发一种新型表面增强拉曼光谱（Surface-enhanced Raman spectroscopy，SERS）检测方法，以提升果皮表面福美双残留检测的灵敏度和适用性。方法：本研究构建了金纳米粒子（AuNPs）-海藻酸钠（SA）水凝胶复合基底，通过葡糖酸内酯（GDL）-碳酸钙（$CaCO_3$）缓释交联体系实现基底形状的可控性和凝胶均匀化，实验优化了 $CaCO_3$ 添加量和 AuNPs 浓度对基底性能的影响，从灵敏度、重现性与均匀性三个方面评估了该基底的性能，最后将其应用于苹果皮样品中福美双残留量的检测。结果：当 $CaCO_3$ 添加量为 0.3%（w/v），AuNPs 浓缩 2×时，基底具备最佳的拉曼响应，对福美双标准溶液的检测在 0.005~1 mg/L 范围内呈现良好的幂函数关系（R^2=0.987），对苹果皮上福美双残留检出限（LOD）达 0.0625 μg/cm^2，回收率为 92.45%，相对标准偏差（RSD）为 2.87%，符合国家检测标准（GB 2763-2021）。此外，基底表现出优异均匀性（RSD=3.3%）和重现性（RSD=2.9%）。结论：通过缓释交联平衡凝胶力学性能与局域电磁场增强区域密度是提升复杂基质检测效能的关键，这为柔性 SERS 基底的设计提供了调控原则。

关键词: 表面增强拉曼光谱（SERS）, 海藻酸钠（SA）, 碳酸钙（$CaCO_3$）, 葡糖酸内酯（GDL）, 水凝胶, 福美双
中图分类号: O657.37　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)10−0335−08
本文网刊:
DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025060114

AuNPs-Sodium Alginate Hydrogel Combined with Surface-enhanced Raman Spectroscopy for Rapid Detection of Thiram Residue on Apple Peels

DENG Zixin[1], REN Hao[1], WANG Siying[1], LAI Keqiang[1,2,*]
（1.College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;
2.Engneering Research Center of Food Thermal-processing Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China）

Abstract: Objective: The traditional substrate had the problems of insufficient uniformity and difficult to adapt to the detection of pesticide residues on irregular fruit surface. This study was aimed to develop a new surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) detection method to improve the sensitivity and applicability of thiram residue detection on fruit surface. Methods: A gold nanoparticle (AuNPs)-sodium alginate (SA) composite substrate was fabricated via a gluconolactone (GDL)-calcium carbonate ($CaCO_3$) slow-release crosslinking system to obtain controllable substrate shaping and improved gel homogeneity. The effects of $CaCO_3$ loading (w/v) and AuNPs concentrations on the performance

收稿日期: 2025−06−11
作者简介: 邓紫欣（2003−）, 女, 本科, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: 15762789753@163.com。
*** 通信作者:** 赖克强（1976−）, 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品质量安全快速分析检测, E-mail: kqlai@shou.edu.cn。

of the substrates were optimized. Their performance was evaluated in terms of sensitivity, reproducibility, and uniformity, followed by application to the detection of thiram residues on apple peel samples. Results: When the $CaCO_3$ loading was 0.3% (w/v) and the AuNPs solution was concentrated 2×, the substrate exhibited the strongest Raman response. A good linear relationship (R^2=0.987) was obtained between SERS signal intensity and thiram concentrations in the range of 0.005~1 mg/L. The limit of detection (LOD) for thiram residues on apple peels was reached 0.0625 μg/cm^2, with a recovery rate of 92.45% and a relative standard deviation (RSD) of 2.87%, meeting the requirements of the national standards. Moreover, the substrate was shown excellent uniformity (RSD=3.3%) and reproducibility (RSD=2.9%). Conclusion: The study proved that balancing gel mechanical properties with localized electromagnetic field enhancement density through slow-release crosslinking was the key to improve the detection efficiency on complex matrices, which would provide a regulatory principle for the design of flexible SERS substrates.

Key words: surface-enhanced raman spectroscopy (SERS); sodium alginate (SA); calcium carbonate ($CaCO_3$); gluconolactone (GDL); hydrogel; thiram

农药残留污染是威胁果蔬食用安全的重要问题,其中福美双(又名二硫化四甲基秋兰姆)作为广谱含硫杀菌剂,其过量摄入可引发头痛、眩晕、消化系统紊乱及肝损伤等健康问题[1]。根据我国《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2021)规定,福美双在苹果中的最大残留限量(MRL)为 0.5 mg/kg[2],并被列为强制性检测项目。当前农药残留检测方法主要包括高效液相色谱法[3]、气相色谱法[4] 和气相色谱-质谱法[5] 等,然而这些技术普遍存在前处理复杂、检测周期长、灵敏度不足以及成本较高等缺点[6]。近年来,表面增强拉曼光谱(Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)技术因其卓越的分子指纹识别能力和超高灵敏度[7],在痕量物质检测领域展现出显著优势[8]。研究表明,通过创新基底材料设计可有效提升 SERS 检测性能。例如,Wu 等[1] 开发的糖模板法制备的金纳米粒子(Au nanoparticles, AuNPs)-聚二甲基硅氧烷海绵基底实现了水果表面及果汁中福美双的检测,此法将果皮中福美双的检出限(LOD)降低至 0.024 ng/cm^2; Zhang 等[9] 采用三乙氧基硅烷修饰滤纸表面并固定 AuNPs,成功构建了可检测多种农药的 SERS 传感平台,此法的 LOD 可达至 0.1~1 ng/cm^2。然而,现有技术仍面临基底制备工艺复杂[10]、均一性不足[11] 等挑战,严重制约了 SERS 技术在复杂食品基质中农药残留检测的实际应用[12]。因此,开发工艺简便、均一性高的 SERS 基底制备方法,对于实现食品中福美双等农药残留的快速精准检测具有重要研究价值[13]。

水凝胶作为一种天然或合成聚合物构成的三维网络材料,因其独特的结构特性可实现对金属纳米粒子的高效分散和稳定封装[14],显著提升基底的稳定性和信号检测的可靠性[15]。海藻酸钠(Sodium alginate, SA)是一种从海藻中分离出来的天然碳水化合物聚合物[16],由于其生物相容性好、无毒性、成本低以及可实现温和凝胶化而广泛用于食品、制药和生物工程领域[17]。研究表明,藻酸盐水凝胶体系在 SERS 检测中展现出优异性能[18]。这主要源于其三维网络结构中丰富的孔隙可高效富集目标分子,同时通过物理限域作用防止纳米粒子团聚,保障相邻纳米粒子间形成的局域电磁场增强区域(即 SERS 热点区域)均匀分布; SA 链上的羧基不仅能与 AuNPs 通过静电作用稳定结合,还能通过氢键等相互作用拉近目标分子与“热点”的距离,协同增强拉曼信号[19]。此外,水凝胶的高含水特性维持了纳米粒子的分散稳定性,柔性网络结构则赋予其优异的机械缓冲性能,确保基底在重复使用中的结构完整性和信号重现性[15]。SA 固有的分子筛效应还能选择性排除果胶、蛋白质等大分子干扰[20],使该体系兼具高灵敏度、稳定性和抗干扰能力。例如,Vassalini 等[19] 通过 β-环糊精修饰的 AuNPs 与海藻酸盐水凝胶复合,构建了可同时实现亚甲基蓝和磺胺甲恶唑捕获、检测及降解的多功能传感平台,对农药残留的 LOD 低至 0.01 ng/cm^2,并具有良好的抗干扰能力; Yue 等[20] 则采用微流控技术制备了 AuNPs-海藻酸盐水凝胶微球,凭借水凝胶的分子筛效应,无需去除蛋白等样品预处理,成功实现了血清中 6-硫鸟嘌呤的直接检测。这些研究成果充分证实,藻酸盐水凝胶基底具有检测灵敏度高、稳定性好、重现性优异以及抗基质干扰能力强等显著优势,为开发高性能 SERS 检测基底提供了极具前景的材料体系。

然而,在传统制备方法中,藻酸盐前驱体与二价阳离子交联溶液直接接触时会发生瞬时交联反应,在材料表面形成致密交联层,导致凝胶形成过程难以调控[21],使得传统方法难以适应不规则形态的样品,降低了痕量农药残留的检测灵敏度。为解决此问题,本研究提出了一种基于葡糖酸内酯(Gluconolactone, GDL)-$CaCO_3$ 缓释交联水凝胶负载 AuNPs 的新策略。该体系中, SA 是一种生物多糖大分子,其子链上的羧基在溶液中会发生解离从而使其溶液携带负电荷[22]。$CaCO_3$ 与 GDL 作为缓释凝胶速率控制剂,GDL 缓慢水解生成葡萄糖酸(弱酸),溶液 pH 逐渐降低,进而促进 $CaCO_3$ 的溶解并逐步释放出 Ca^{2+}[23],Ca^{2+}与 SA 链上的羧基基团发生离子交换,取代其中的 Na^+,在不同分子链之间建立离子桥连接,促使 SA 分子之间形成稳定的交联点[24]。随着交联反应

的进行，分子链逐步连接为空间立体网络结构。而 AuNPs 预先分散于 SA 溶液中，在凝胶过程中被物理包埋或与羧基形成弱相互作用，均匀分布于水凝胶网络中，赋予其 SERS 活性[25]。鉴于上述原理，在交联期间合理调控基底的形状、厚度等指标，可避免瞬时交联反应，实现凝胶的均匀化。

本研究将构建 AuNPs-SA 水凝胶复合基底，通过 GDL-$CaCO_3$ 缓释交联体系实现基底形状的可控性和凝胶均匀化，实验通过优化 $CaCO_3$ 添加量（0.20%、0.25%、0.30% 和 0.35%，w/v）和 AuNPs 浓度（浓缩 1×、2×、3×和 4×）以提高基底的 SERS 性能，确定基底的最佳制备条件为 0.30% 的 $CaCO_3$ 添加量（w/v）与 2×的 AuNPs 浓度。在此基础上，实验将评估基底的 SERS 性能指标（灵敏度、重现性和均匀性），构建福美双检测的定量分析模型，并探究其在苹果皮实际样品中农药残留检测的适用性。该研究旨在突破传统水凝胶瞬时交联的技术瓶颈，开发具有高灵敏度、优异稳定性和良好适应性的新型 SERS 检测方法，为果蔬农药残留的快速、精准检测提供创新解决方案，推动食品安全监测技术的进步。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

柠檬酸三钠、氯金酸　分析纯，J&K 科学有限公司；海藻酸钠、碳酸钙、葡糖酸内酯　分析纯，阿拉丁试剂（中国上海）；福美双　分析纯，Sigma Aldrich 公司；实验所用苹果样品　为当地超市购买的新鲜苹果。

JEM-2100F 透射电子显微镜（TEM）　日本 JOEL 公司；Evolution 220 紫外−可见光谱仪、Nicolet DXR 显微共聚焦拉曼光谱仪　美国 Thermo Fisher Scientific 公司；PC-4200 磁力加热板　美国 Corning 公司；Centrifuge5810R 高速离心机　德国 Eppendorf 公司；GZX-9076MBE 烘箱　博迅实业有限公司医疗设备厂；所有水溶液的超纯水来自 Milli-Q 18.2 MΩ·cm 超纯水系统　美国 Millipore 公司。

1.2　实验方法

1.2.1　AuNPs 的制备及表征　AuNPs 通过经典的柠檬酸钠还原法[26] 合成。将氯金酸水溶液（100 mL，0.01%，w/v）在油浴中加热到沸腾。然后，将 1 mL 柠檬酸三钠水溶液（0.01%，w/v）迅速加入沸腾溶液中，连续加热 15 min。最后，将上述混合溶液转移至冰浴中冷却，以终止反应，冷却后使用紫外可见分光光度计在 400~1800 nm 全扫描波段对合成的 AuNPs 溶液进行表征，设定透射电子显微镜电压为 200 kV，观察 AuNPs 粒子的形貌。

1.2.2　AuNPs-SA 水凝胶复合基底的合成及制备条件的优化

1.2.2.1　AuNPs-SA 水凝胶复合基底的合成　基于离子交联机理[24] 制备 AuNPs-SA 水凝胶复合基底。将 0.2500 g SA 完全溶解在 10 mL AuNPs 溶液后，加入 $CaCO_3$，充分搅拌使其在溶液中分布均匀，迅速加入 0.1600 g GDL 搅拌均匀，得到水凝胶前驱体溶液。用 1 mL 胶头滴管（单滴体积 250±5 μL）以每孔 2~3 滴垂直注入单孔直径约 6 mm 的 48 孔板中，静置流平后形成 5±0.5 mm 厚的凝胶层。静置，待交联反应 2 h 后用镊子将水凝胶复合基底取出，并用超纯水反复清洗 10 次以去除未反应完的单体，然后将其储存在 4 ℃ 超纯水中，备用。

1.2.2.2　AuNPs-SA 水凝胶复合基底制备条件的优化　考虑到基底的灵敏度，本研究通过调节 $CaCO_3$ 在最终混合溶液中的质量体积百分比，设置 4 组不同比例（0.20%、0.25%、0.30% 和 0.35%）。同时，通过 5000 r/min，30 min 离心浓缩，对比 4 种不同浓度的 AuNPs 溶液（浓缩 1×、2×、3×和 4×）以优化基底的 SERS 性能。除各组控制变量外，其余试剂用量均同 1.2.2.1。其中，在考察 $CaCO_3$ 添加量的单因素实验中，AuNPs 浓度选用原浓度（1×）进行基底合成。以 0.1 mg/L 福美双标准溶液为目标进行 SERS 检测，比较 1372 cm^{-1} 处特征峰强度变化，确定最佳的 $CaCO_3$ 添加量与 AuNPs 浓度。

1.2.3　福美双标准溶液的制备　称取 0.0100 g 福美双固体粉末，以丙酮为溶剂，溶解并定容至 100 mL 容量瓶中，得到 0.10 g/L 福美双标准溶液。以超纯水为稀释溶剂，将母液进一步稀释，得到一系列不同浓度的福美双标准溶液（0.005、0.010、0.100、0.500、1.000 和 5.000 mg/L），避光保存于 4 ℃ 下，备用。

1.2.4　AuNPs-SA 水凝胶复合基底的 SERS 性能评价

1.2.4.1　样品制备的标准化条件与 SERS 光谱采集参数　将于优化条件下制备的 AuNPs-SA 水凝胶基底投入到 5 mL 0.1 mg/L 福美双标准溶液中，浸泡吸附 30 min 后，取出，用滤纸将表面溶液擦干，置于 60 ℃ 加热板上烘干，待测。空白基底通过将 500 μL 0.1 mg/L 福美双标准溶液直接滴加在载玻片上，置于 60 ℃ 加热板上烘干所得；AuNPs 溶胶基底则以 AuNPs 溶液为溶剂，将 0.5 mg/L 福美双标准溶液稀释 5 倍，得到 0.1 mg/L 福美双溶液，取 500 μL 该溶液滴加至载玻片上，置于 60 ℃ 加热板上烘干所得。每组设置 3 个平行。SERS 光谱采集采用 He-Ne 激光器（λ=633 nm，功率 2.00±0.05 mW），20×物镜，狭缝宽度 50 cm^{-1}，曝光时间 5 s，曝光次数 2 次。

1.2.4.2　灵敏度评价　采用 AuNPs-SA 水凝胶基底对 0.1 mg/L 福美双标准溶液进行检测，以空白基底和 AuNPs 溶胶基底作为对照组，分析福美双特征峰的归属，并比较各组在相同条件下的 SERS 信号强度差异以评估基底的灵敏度。

1.2.4.3　均匀性评价　在同一批 AuNPs-SA 水凝胶基底上随机选取 80 个点，以 0.1 mg/L 福美双标准溶

液为目标物进行 SERS 检测，用 1372 cm^{-1} 处特征峰强度的 RSD 来表示基底均匀性。

1.2.4.4 重现性评价 以相同条件分别制备 3 批 AuNPs-SA 水凝胶，分别保存至不同容器中备用。以 0.1 mg/L 福美双标准溶液为目标物进行 SERS 检测，用批次内和批次间 1372 cm^{-1} 处的特征峰强度的 RSD 来表示基底重现性。

1.2.5 AuNPs-SA 水凝胶复合基底对福美双标准溶液的检测 将 AuNPs-SA 水凝胶从超纯水中取出，用滤纸将水凝胶表面残余水分擦干，然后分别将其投入到 5 mL 不同梯度浓度的待测溶液（0.005、0.010、0.100、0.500 和 1.000 mg/L）中，浸泡吸附30 min 后，取出，用滤纸将表面溶液擦去，置于 60 ℃ 加热板上烘干，待测。SERS 检测参数设置同 1.2.4.1。为建立定量分析模型，实验以福美双标准溶液的浓度（mg/L）为横坐标（x），1372 cm^{-1} 处特征峰的拉曼强度为纵坐标（y），采用最小二乘法拟合浓度-信号强度标准曲线，得到回归方程，通过计算决定系数（R^2）评估函数相关性。

1.2.6 AuNPs-SA 水凝胶复合基底对福美双加标果皮样品的检测 首先将苹果皮依次用流动的乙醇和水清洗干净，之后，分多次循环滴加 250 μL 的不同浓度（0.500、1.000 和 5.000 mg/L）的福美双溶液至果皮外表面（2 cm×2 cm），每次滴加约 50 μL，待溶液在 45 ℃ 热板上干燥后，重复操作直至全部溶液滴加完毕，确保果皮表面被均匀覆盖。同时设置空白对照组。随后用 20 mL 乙腈润湿果皮表面，立即用水凝胶片擦拭吸附残留物，最后将水凝胶片置于 60 ℃ 加热板烘干待测。果皮上福美双残留浓度按下式计算求得分别为 0.03125 μg/cm^2、0.0625 μg/cm^2 和 0.3125 μg/cm^2。SERS 检测参数设置同 1.2.4.1。

$$\text{果皮残留浓度}(\mu g/cm^2) = \frac{C \times V}{A}$$

式中：C 表示福美双溶液浓度，mg/L；V 表示滴加溶液总体积，mL；A 表示果皮表面积，cm^2。

1.3 数据处理

光谱数据采用 OMNIC 软件（Thermo Nicolet Corp, Madison, WI, USA）进行预处理，每个样品测试过程中，随机在基底上采集 10 个不同的点获得 10 条谱图，在不同批次合成的基底上重复采集 SERS 谱图 2 次，共获得 20 条谱图取其平均值进行分析。实验结果运用 Origin 2021 软件（Origin Lab Corporation, Natick, MA, USA）进行绘图并进行函数拟合。

2 结果与分析

2.1 AuNPs 的制备及表征

通过传统的柠檬酸三钠还原法制备 AuNPs，所得的溶液颜色呈现紫红色。AuNPs 分散体系在 530 nm 处显示了一个消光峰，这是 AuNPs 的表面等离子共振峰，与 Chen 等[24] 和 Zhao 等[25] 的研究结果基本一致，说明 AuNPs 成功合成。透射电子显微镜（TEM）图像显示，得到的 AuNPs 是球形颗粒，表面光滑，呈现出良好的颗粒形态，如图 1 所示。

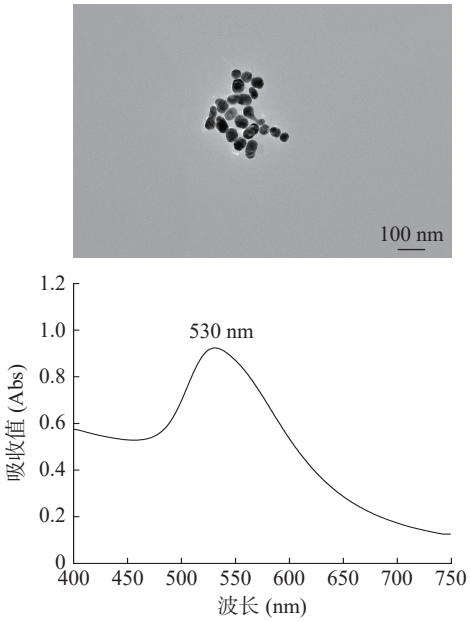


图 1 AuNPs 的 TEM 图像与紫外吸收光谱图

Fig.1 TEM image and ultraviolet absorption spectrum of AuNPs

2.2 AuNPs-SA 水凝胶复合基底的优化

2.2.1 $CaCO_3$ 添加量对水凝胶基底性能的影响 实验探究了 $CaCO_3$ 添加量依次为 0.20%、0.25%、0.30% 与 0.35%（w/v）时水凝胶基底的 SERS 性能，实验结果如图 2 所示。在复合基底制备过程中，$CaCO_3$ 的添加量显著影响材料的综合性能[27]。当 $CaCO_3$ 添加量过低时，无法在体系内形成足够的支撑结构，导致材料整体强度与稳定性不足，导致基底的吸附性能较差[28]；同时，过少的 Ca^{2+} 无法有效诱导 AuNPs 进行适度聚集，减少了局域电磁场增强区域（即 SERS 热点区域），从而得到较低的 SERS 强度[18]。当 $CaCO_3$ 添加量逐步上升至 0.3% 时，SERS 强度得到了显著提升，这主要归因于 $CaCO_3$ 颗粒的均匀分散优化了凝胶网络结构，增强了基底机械稳定性；释放的 Ca^{2+} 促进了 AuNPs 的适度聚集，形成更多“SERS 热点区域”，有利于激光的传导与反射[29−31]。这一优化过程得益于本研究采用的 GDL-$CaCO_3$ 缓释交联体系，该体系通过 GDL 水解控制 Ca^{2+} 的逐步释放，克服了传统水凝胶瞬时交联导致的均匀性差和形状不可控的关键难题。然而，进一步增加 $CaCO_3$ 添加量后，过量的 $CaCO_3$ 会诱导 AuNPs 出现过度团聚现象，在材料内部形成应力集中点，反而破坏结构均匀性[32]。当 $CaCO_3$ 添加量达到 0.35% 时，过量 $CaCO_3$ 诱导 AuNPs 过度团聚，形成应力集中点破坏结构均匀性[29]，致密化网络和颗粒团聚阻碍激光传导，导致 SERS 性能下降。综合分析表明，$CaCO_3$ 添加量为 0.30%（w/v）时，基底表现出最

优 SERS 性能。该条件下，凝胶网络结构稳定性、AuNPs 分散状态与热点密度达到最佳平衡，故后续实验均采用此优化参数。

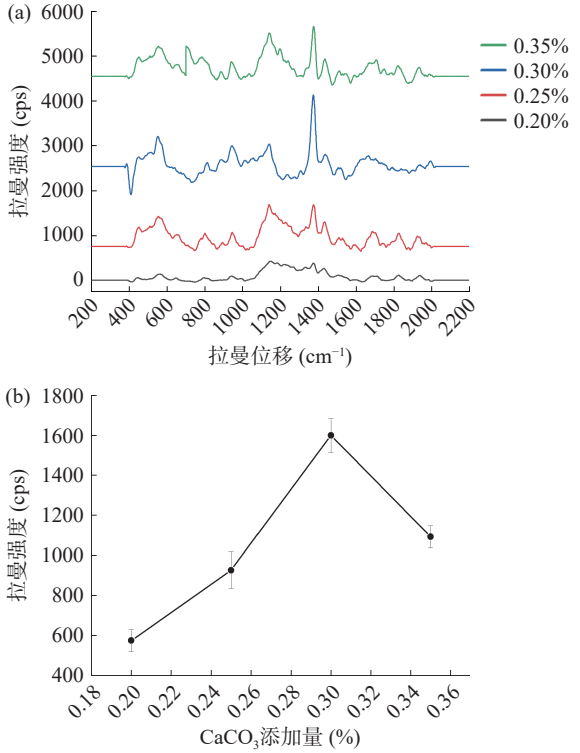


图 2　不同 $CaCO_3$ 添加量对 0.1 mg/L 福美双标准溶液 SERS 光谱(a)及 1372 cm^{-1} 特征峰强度的影响(b)

Fig.2　SERS spectra (a) and 1372 cm^{-1} peak intensity (b) of 0.1 mg/L thiram under different $CaCO_3$ loading

2.2.2　AuNPs 浓度对基底性能的影响　实验探究了 AuNPs 浓度依次为 1×、2×、3×与 4×时水凝胶基底的 SERS 性能，SERS 检测结果如图 3 所示。在水凝胶制备过程中，AuNPs 的浓度对水凝胶基底的 SERS 活性有着关键影响。当 AuNPs 浓度过低时，难以在水凝胶内部形成充足的“SERS 热点区域”，导致 SERS 信号响应较弱，分析物难以获得有效的增强效果[18]。随着 AuNPs 浓度从 1×升到 2×时，拉曼强度呈现上升趋势，这是由于 AuNPs 数量增多，使得“SERS 热点区域”相应增加，同时较多的 AuNPs 可能诱导自身发生聚集，形成多聚体结构，创造出更高 SERS 活性的“SERS 热点区域”，从而提升了 SERS 强度[33]。然而，若进一步增加 AuNPs 浓度，SERS 强度呈现下降趋势，这是由于 AuNPs 浓度超过一定阈值，AuNPs 过度团聚，破坏水凝胶内部结构的均匀性与稳定性，导致内部结构紊乱或对激光传导产生阻碍[34]，进而使 SERS 信号显著减弱，最终影响了基底对分析物的检测性能。实验结果表明，AuNPs 浓缩 2×条件下，基底表现出最优 SERS 性能。该浓度不仅保证了足够的“SERS 热点”密度，同时避免了纳米粒子过度团聚引起的结构破坏，实现了信号增强与材料稳定性的最佳平衡，因此选定为后续实验的优化参数。

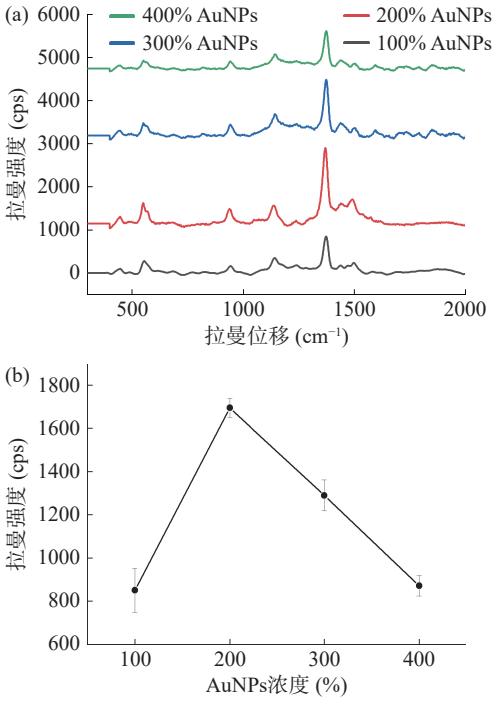


图 3　不同 AuNPs 浓度对 0.1 mg/L 福美双标准溶液 SERS 光谱(a)及 1372 cm^{-1} 特征峰强度的影响(b)

Fig.3　SERS spectra (a) and 1372 cm^{-1} peak intensity (b) of 0.1 mg/L thiram at different AuNPs concentrations

2.3　AuNPs-SA 水凝胶复合基底的 SERS 性能评价

2.3.1　灵敏度评价　用 0.1 mg/L 福美双标准溶液对所制备基底的 SERS 性能进行表征，在水凝胶基底上可以观察到属于福美双的特征峰。这些特征峰主要归因于 C-S-S 的形变振动(446 cm^{-1})、S-S 的伸缩振动(551 cm^{-1})、H_3C-N 的伸缩振动(934 cm^{-1})、C-N 的伸缩振动(1140 cm^{-1})和 C-N 的伸缩振动(1372 cm^{-1})[35]。实验结果如图 4 所示，由于水凝胶的三维网络结构可富集更多福美双分子[36]，且 AuNPs 在水凝胶中分布均匀且稳定性高，避免了溶胶中团聚导致的“热点”减少[32]，同时 SA 的羧基可能通过静电作用与福美双的–$N(CH_3)_2$ 结合，进一步拉近了与 AuNPs 的距离[29]，增强了电磁场耦合效应[14]，从而使 AuNPs-SA 水凝胶基底组的各个特征峰信号

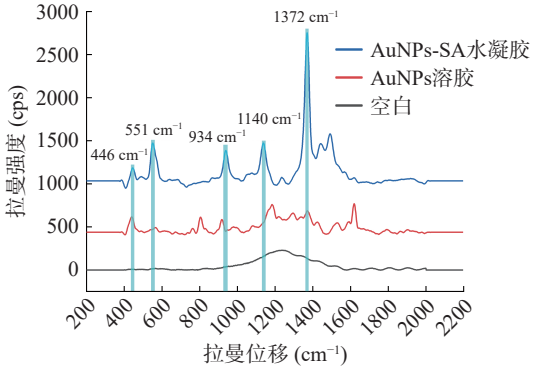


图 4　0.1 mg/L 福美双标准溶液的空白基底、AuNPs 及 AuNPs-SA 水凝胶基底 SERS 谱图

Fig.4　SERS spectra of blank substrate, AuNPs and AuNPs-SA hydrogel for thiram standard solution at 0.1 mg/L

均强于 AuNPs 与空白组，说明制备的水凝胶基底较传统溶胶基底具备更高的灵敏度与 SERS 活性。

2.3.2 均匀性评价 为了验证所获得的水凝胶 SERS 底物的均匀性，在同一基底上随机采集了 80 个位置的 0.1 mg/L 福美双 SERS 谱图，选择福美双在 1372 cm^{-1} 处最具特征性的峰值来评估其均匀性，实验结果如图 5 所示。拉曼信号在 1372 cm^{-1} 处 RSD 为 3.3%，表明该基底具有良好的均匀性。

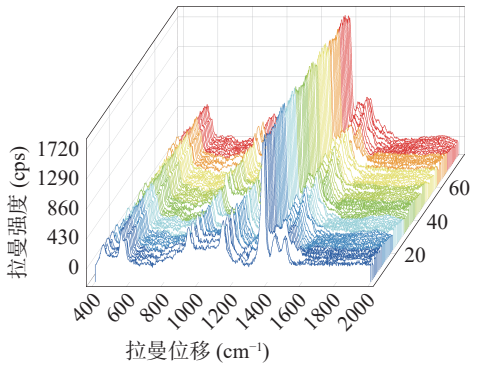


图 5 同一基底上 80 点不同位置的 SERS 光谱

Fig.5 SERS spectra at 80 different positions on the same substrate

2.3.3 重现性评价 为了验证所制备的水凝胶 SERS 基底的重现性，实验采集并比较了在相同条件下制备的 3 批基底上任意 10 个位置(共 30 条光谱)的 0.1 mg/L 福美双 SERS 谱图，选择福美双在 1372 cm^{-1} 处最具特征性的峰值来评估其重现性，结果如图 6 所示。拉曼信号在 1372 cm^{-1} 处 RSD 为 2.9%，表明 AuNPs-SA 水凝胶具有良好的重现性。

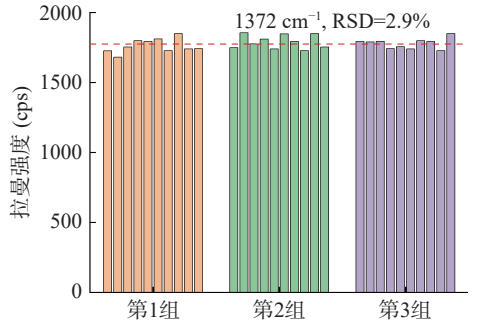


图 6 1372 cm^{-1} 处在三批次基底上的特征峰强度

Fig.6 Characteristic peak intensities of thiram at 1372 cm^{-1} detected by three batches of substrates

2.4 AuNPs-SA 水凝胶复合基底对福美双标准溶液的检测

以一系列福美双标准溶液(0.005~1 mg/L)作为分析目标，SERS 检测结果如图 7 所示。随着标准溶液中福美双浓度从 0.005 mg/L 上升至 1 mg/L，其特征峰强度逐渐增加。通过非线性拟合，发现福美双 1372 cm^{-1} 的特征峰强度与其浓度符合幂函数($y=1948.82x^{0.18}$)的规律，其决定系数 R^2=0.987，这表明利用 AuNPs-SA 水凝胶基底可以对福美双进行定量分析。

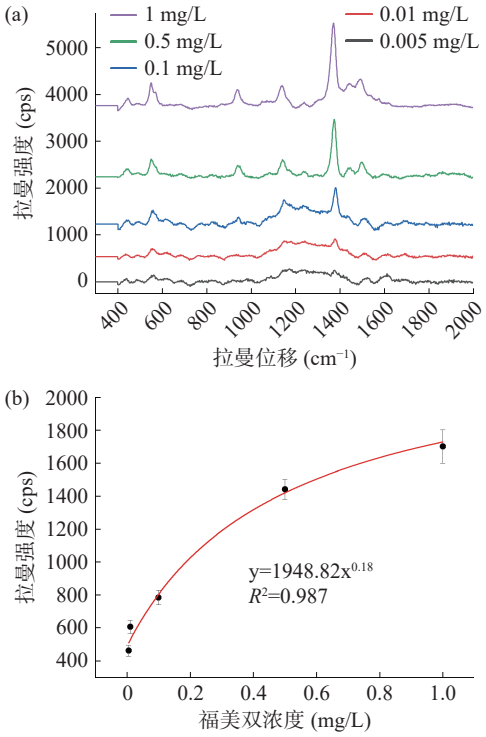


图 7 福美双标准溶液浓度梯度下的 SERS 光谱(a)及 1372 cm^{-1} 特征峰强度与浓度的幂函数拟合关系(b)

Fig.7 SERS spectra of thiram standard solutions at different concentration gradients (a) and power function fitting relationship between the characteristic peak intensity at 1372 cm^{-1} and concentration (b)

2.5 加标果皮样品检出限与回收率检测

在本研究中，使用 AuNPs-SA 水凝胶片对附着在苹果表皮上的福美双进行检测，实验结果如图 8 所示。在表皮浓度为 0.03125 μg/cm^2 的时候无法清晰地采集到关于福美双的特征峰，这是由于福美双浓度过低而导致水凝胶片吸附得不均匀，导致检测效果差。当福美双浓度提升至 0.0625 μg/cm^2 时，SERS 光谱图上可以很清晰地观察到属于福美双的特征峰，并且随着浓度提升至 0.3125 μg/cm^2 时，福美双在基底上分布更加均匀，1372 cm^{-1} 处特征峰信号进一步增强。上述实验结果表明，通过该基底可使苹果皮上福美双的 LOD 降低至 0.0625 μg/cm^2，说明

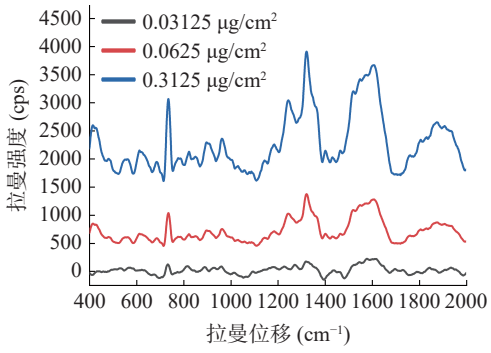


图 8 AuNPs-SA 水凝胶检测不同福美双残留浓度苹果表皮的 SERS 光谱

Fig.8 SERS spectra of apple peels with different thiram residue concentrations detected by AuNPs-SA hydrogel

AuNPs-SA 水凝胶具有柔性基底的特点，可成功实现检测水果表皮上的福美双残留量。

同时，实验在此基础上实施了加标回收实验以检验该方法的准确度，结果如表 1 所示，苹果皮上在 0.0625 μg/cm² 加标浓度的回收率为 92.45%，RSD=2.87%，揭示了该方法对定量分析果皮上福美双的可行性。

表 1　SERS 法检测苹果皮上福美双的回收率

Table 1　Recovery rates of thiram detected by SERS on apple peels

样品	加标浓度(μg/cm²)	回收率(%)	RSD(%)
苹果皮	0.03125	71.29	5.42
	0.06250	92.45	2.87
	0.31250	96.22	4.87

3　结论

本研究在 SERS 柔性基底的设计上实现了重要突破，创新性地采用 GDL-$CaCO_3$ 缓释交联策略，在 $CaCO_3$ 添加量为 0.3%(w/v)，AuNPs 浓缩 2×时获得最佳性能，样品 LOD=0.0625 μg/cm²，回收率 92.45%。与现有基于糖模板、滤纸修饰或传统水凝胶等方法相比，本方法在保持高灵敏度的基础上，显著提升了信号的重现性(RSD=2.9%)和均匀性(RSD=3.3%)。这种性能提升主要归因于缓释交联体系对凝胶网络结构形成与 AuNPs 分布状态的协同调控作用。通过精确控制 Ca^{2+} 释放动力学，使凝胶形成时间显著延长，既构建了稳定的三维凝胶网络，又实现了 AuNPs 的均匀适度聚集。这一技术路径成功克服了传统水凝胶瞬时交联导致的均匀性差和形状不可控等关键难题，突破了现有方法在复杂基质检测中的适用性瓶颈，为开发适配实际样品检测需求的高性能柔性 SERS 基底提供了新思路。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] WU Jiaqi, HUANG Yiqun, MIAO Junjian, et al. Detection of thiram on fruit surfaces and in juices with minimum sample pretreatment via a bendable and reusable substrate for surface-enhanced Raman scattering[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2022, 102(14): 6211−6219.

[2] 中华人民共和国农业农村部. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763-2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021: 144−146. [Ministry of agriculture and rural affairs of the PRC. National food safety standard for maximum residue limits of pesticides in Food: GB2763-2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021: 144−146.]

[3] 韦杰, 张晓琳, 郝有为. 高效液相色谱法在食品农药残留检测中的应用[J]. 质量与认证, 2025(4): 110−112. [WEI J, ZHANG X L, HAO Y W. Application of high-performance liquid chromatography in pesticide residue detection in food[J]. China Quality Certification, 2025(4): 110−112.]

[4] 何宛谦. 气相色谱法对果蔬农残检测前处理的影响分析[J]. 中国食品, 2025(6): 54−56. [HE W Q. Analysis of pretreatment effects on pesticide residue detection in fruits and vegetables using gas chromatography[J]. China Food, 2025(6): 54−56.]

[5] 杨志敏, 薛华丽, 潘秀丽, 等. 增强型脂质去除分散固相萃取净化-气相色谱-串联质谱法测定动物性食品中 146 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(6): 114−121. [YANG Z M, XUE H L, PAN X L, et al. Determination of 146 kinds of pesticide residues in animal derived food by enhanced matrix removal-lipid dispersion solid phase extraction purification coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2025, 16(6): 114−121.]

[6] 宋昕怡, 谢婉茹, 袁点. 胶体金快速检测技术在豇豆农药残留分析中的应用现状、问题及对策研究[J]. 食品安全导刊, 2025(7): 11−13. [SONG X Y, XIE W R, YUAN D. Application status, problems and countermeasures of colloidal gold rapid detection technology in pesticide residue analysis of cowpea[J]. China Food Safety Magazine, 2025(7): 11−13.]

[7] SU Jiabin, CHEN Kaixin, ZHOU Ping, et al. A novel SERS silent-region signal amplification strategy for ultrasensitive detection of Cu^{2+}[J]. Molecules, 2025, 30(10): 2188.

[8] 樊玉霞, 赖克强, 黄轶群. 表面增强拉曼光谱技术在食品痕量化学危害检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(7): 1859−1864. [FAN Y X, LAI K Q, HUANG Y Q. Application of surface-enhanced Raman spectroscopy to the determination of trace chemical hazards in food products[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(7): 1859−1864.]

[9] ZHANG Yuxin, QIU Huixin, HUANG Yiqun, et al. Modified paper-based substrates fabricated via electrostatic attraction of gold nanospheres for non-destructive detection of pesticides based on surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2023, 103(14): 7218−7226.

[10] 杨德红, 张雷蕾, 朱诚. 表面增强拉曼光谱技术在农产品药物残留检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(10): 3048−3055. [YANG D H, ZHANG L L, ZHU C. Application of SERS technology in the detection of harmful chemical residues in agricultural products[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(10): 3048−3055.]

[11] 夏真蓉, 牛晓峰, 邓荣, 等. 构筑内标化表面增强拉曼散射基底用于梨汁中福美双的检测[J]. 分析科学学报, 2023, 39(1): 15−20. [XIA Z R, NIU X F, DENG R, et al. Constructing surface enhanced Raman scattering substrate with embedded internal standard for detection of thiram in pear juice[J]. Journal of Analytical Science, 2023, 39(1): 15−20.]

[12] 叶萍. 新型柔性 SERS 基底的制备及其用于果蔬表皮福美双残留检测的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2023. [YE P. Preparation of novel flexible SERS substrates for detection of thiram residues in fruits and vegetables epidermis[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2023.]

[13] 汪德颖, 盛万里, 邹明强, 等. 基于水凝胶表面增强拉曼光谱(SERS)基底检测研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2024, 44(10): 2701−2708. [WANG D Y, SHENG W L, ZOU M Q, et al. Research progress of detection based on hydrogel surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) substrate[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2024, 44(10): 2701−2708.]

[14] CAO Xinyu, JIANG Hongyu, HUANG Xiaoyi, et al. Hydrogel patch doped with nanoenzyme for SERS detection of hydrogen peroxide in complex body fluids[J]. Talanta, 2025, 285: 127328.

[15] 王晓娟, 张浪, 魏传晚, 等. 纳米金功能水凝胶的制备及其催化还原活性研究[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2023, 37(4): 67−73. [WANG X J, ZHANG L, WEI C W, et al. Synthesis and catalytic reduction activity of functional hydrogel containing Au nanoparticles[J]. Journal of University of South China (Science and Technology), 2023, 37(4): 67−73.]

[16] GUAN Xiaoyu, ZHANG Bingyuan, LI Dongping, et al. Remediation and resource utilization of chromium(III)-containing tannery effluent based on chitosan-sodium alginate hydrogel[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 284: 119179.

[17] 钟伟婷, 吕菲, 张珍坤. 结构化水凝胶的构建及其应用[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(5): 376−393. [ZHONG W T, LÜ F, ZHANG Z K. Preparation and applications of structured hydrogels [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(5): 376−393.]

[18] SUN Shengtong, MAO Libo, LEI Zhouyue, et al. Hydrogels from amorphous calcium carbonate and polyacrylic acid: Bio-inspired materials for "mineral plastics"[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(39): 11765−11769.

[19] VASSALINI I, RIBAUDO G, GIANONCELLI A, et al. Plasmonic hydrogels for capture, detection and removal of organic pollutants[J]. Environmental Science: Nano, 2020, 7(12): 3888−3900.

[20] YUE Shuai, SUN Xiaoting, WANG Yue, et al. Microparticles with size/charge selectivity and pH response for SERS monitoring of 6-thioguanine in blood serum[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 273: 1539−1547.

[21] GROWNEY KALAF E A, FLORES R, BLEDSOE J G, et al. Characterization of slow-gelling alginate hydrogels for intervertebral disc tissue-engineering applications[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 63: 198−210.

[22] CHEN Chen, HE Enhui, JIANG Xiaohui, et al. Efficient removal of direct dyes and heavy metal ion by sodium alginate-based hydrogel microspheres: Equilibrium isotherms, kinetics and regeneration performance study[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 294: 139294.

[23] 任林娇, 李晨龙, 秦自瑞, 等. 柠檬酸钠还原法制备金纳米颗粒的影响因素分析[J]. 功能材料, 2021, 52(2): 2211−2215. [REN L J, LI C L, QIN Z R, et al. Analysis of influencing factors for preparation of gold nanoparticles by sodium citrate reduction[J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(2): 2211−2215.]

[24] CHEN Jiaming, YANG Yuanyuan, LIN Bingyong, et al. Calcium alginate gel beads containing gold nanobipyramids for surface-enhanced Raman scattering detection in aqueous samples[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(10): 10287−10295.

[25] ZHAO Yan, SONG Yuying, ZHANG Yuanyi, et al. Ultra sensitive detection of malachite green in fish muscle with gold nanoparticles and graphene oxide hybrid as a substrate for surface enhanced Raman scattering[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2020, 14(2): 658−667.

[26] CHEN Min, HUANG Yiqun, MIAO Junjian, et al. A highly sensitive surface-enhanced Raman scattering sensor with MIL-100 (Fe)/Au composites for detection of malachite green in fish pond water[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2023, 292: 122432.

[27] LIN Xiuling, SHI Jiali, MENG Ge, et al. Sodium alginate hydrogel carrier with calcium carbonate as calcium source for ibuprofen release[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2023, 224(21): 2300195.

[28] 韩素雅. 基于海藻酸盐 Pickering 乳化剂的制备及应用研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2017. [HAN S Y. Preparation and application of alginate-based Pickering emulsifiers[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2017.]

[29] ZHANG Yang, MOHEBBIPOUR A, MAO Jincheng, et al. Lignin reinforced hydrogels with multi-functional sensing and moist-electric generating applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 193: 941−947.

[30] QI Guohua, WANG Yuanzhe, LIU Tianqing, et al. "On-site" analysis of pesticide residues in complex sample matrix by plasmonic SERS nanostructure hybridized hydrogel[J]. Analytica Chimica Acta, 2023, 1282: 341903.

[31] MARKINA N E, MARKIN A V, ZAKHAREVICH A M, et al. Calcium carbonate microparticles with embedded silver and magnetite nanoparticles as new SERS-active sorbent for solid phase extraction[J]. Microchimica Acta, 2017, 184(10): 3937−3944.

[32] MAHMOUD N N, HAMED R, KHALIL E A. Colloidal stability and rheological properties of gold nanoparticle–loaded polymeric hydrogels: Impact of nanoparticle's shape, surface modification, and concentration[J]. Colloid and Polymer Science, 2020, 298 (8): 989−999.

[33] ZHANG Ruoyu, ZHAO Xiaochan, KANG Kai, et al. PDDA electrostatic assembly of mesoporous MXene and AuNPs as a novel paper base SERS substrate for determination of CIP in milk[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2025, 427: 137100.

[34] LEI Zhouyue, WU Peiyi. A supramolecular biomimetic skin combining a wide spectrum of mechanical properties and multiple sensory capabilities[J]. Nature Communications, 2018, 9: 1134.

[35] 梁丰年. 金纳米粒子复合水凝胶的制备及在食品安全分析中的应用[D]. 上海: 上海海洋大学, 2024. [LIANG F N. Preparation of gold nanoparticle composite hydrogels and their application in food safety analysis[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2024.]

[36] 方敏, 王宗元, 刘昌俊. 室温电子还原制备金纳米颗粒与琼脂糖复合膜的表征与应用[J]. 物理化学学报, 2017, 33(2): 435−440. [FANG M, WANG Z Y, LIU C J. Characterization and application of Au nanoparticle/agarose composite film fabricated by room temperature electron reduction[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2017, 33(2): 435−440.]