

表面增强拉曼光谱定量检测禽肉中抗生素的 准确性与灵敏度评估

朱秀焕^{1*}, 唐晓伟², 董爱斌¹, 韦伟³, 常晨阳¹

(1. 聊城海关, 聊城 252000; 2. 德州海关, 德州 253000; 3. 济南海关, 济南 250000)

摘要: **目的** 研究表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术在禽肉中抗生素残留定量检测的应用, 评估其在食品安全监测中的潜力。 **方法** 介绍 SERS 原理及增强因子计算, 实验与模拟分析纳米颗粒形状和尺寸对 SERS 效应的影响。通过 SERS 检测不同浓度的抗生素残留, 评估检测灵敏度和线性响应。 **结果** SERS 在 0.8 nmol/L 抗生素浓度下表现可靠, 线性响应范围为 0.1~1000 nmol/L, r^2 为 0.999, 增强因子稳定在 10^6 量级。 **结论** SERS 技术具有高灵敏度和良好线性响应, 适用于食品安全监测中的抗生素残留检测。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 抗生素检测; 禽肉残留; 检测限

Evaluation of accuracy and sensitivity of surface-enhanced Raman spectroscopy for quantitative detection of antibiotics in poultry meat

ZHU Xiu-Huan^{1*}, TANG Xiao-Wei², DONG Ai-Bin¹, WEI Wei³, CHANG Chen-Yang¹

(1. Liaocheng Customs, Liaocheng 252000, China; 2. Dezhou Customs, Dezhou 253000, China; 3. Jinan Customs, Jinan 250000, China)

ABSTRACT: Objective To study the application of SERS technique in the quantitative detection of antibiotic residues in poultry meat and evaluate its potential in food safety monitoring. **Methods** The SERS principle and enhancement factor calculation were introduced, and the influence of the shape and size of nanoparticles on SERS effect was analyzed experimentally and simulated. Different concentrations of antibiotic residues were detected through SERS, and the detection sensitivity and linear response were evaluated. **Results** SERS was reliable at 0.8 nmol/L antibiotic concentration, the linear response range was 0.1~1000 nmol/L, the r^2 was 0.999, and the enhancement factor was stable at 10^6 . **Conclusion** SERS technology has high sensitivity and good linear response, which is suitable for the detection of antibiotic residues in food safety monitoring.

KEY WORDS: surface-enhanced Raman spectroscopy; antibiotic detection; poultry residue; detection limit

0 引言

随着全球食品安全问题的日益严峻, 抗生素残留成为一个不容忽视的威胁。抗生素在养殖业中的广泛使用可能导致其在食品中的残留, 对人体健康产生潜在危害, 甚至引发抗药性细菌的产生。因此, 建立快速、灵敏、准确的抗生素残留检测方法对于确保食品安全具有重要意义。表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术因其高灵敏度、快速响应, 以及对复杂基质样品的良好适应性, 已成为抗生素残留检测的理想工具。

现有的 SERS 检测技术仍面临一些挑战, 例如检测基底材料的可重复性差、检测流程复杂等问题, 限制了其在食品安全监测中的广泛应用。针对这些局限性, 本文研究旨在通过优化 SERS 基底材料和检测流程, 进一步提升其检测性能和稳定性,

从而提高抗生素残留检测的准确性和效率。本研究不仅验证了 SERS 技术在抗生素残留检测中的可行性, 还评估了其在实际食品监测中的应用潜力, 为今后食品安全领域的技术开发提供了新的方向。

1 材料与方法

1.1 实验材料与设备

本研究材料包括抗生素标准品 (如氯霉素、四环素、链霉素等, 购自 Sigma-Aldrich, 纯度 $\geq 99\%$) 及无抗生素记录的禽肉样品 (购自当地超市)。SERS 基底所用金纳米颗粒 (粒径 50 nm) 购自 BBI Solutions, 纳米颗粒制备材料如氯金酸 (HAuCl_4) 和柠檬酸钠购自 Sigma-Aldrich 和 Alfa Aesar (纯度均 $\geq 99\%$)。实验使用 Renishaw InVia 拉曼光谱仪 (型号 InVia Reflex) 检测

* 通信作者: 朱秀焕, 硕士, 中级工程师, 研究方向为食品检验。E-mail: zhuxiuhuan0924@163.com

* Corresponding author: ZHU Xiu-Huan, Master, Engineer, Liaocheng Customs, Liaocheng 252000, China. E-mail: zhuxiuhuan0924@163.com

SERS 信号, 纳米颗粒制备由 IKA T25 均质器完成。数据分析采用 WiRE 4.4 软件, 辅助设备包括 Mettler Toledo XS204 电子天平及 Branson CPX5800 超声清洗器。

1.2 仿真实验设计

本研究利用有限元分析和时域有限差分法, 探讨纳米颗粒形态、大小和排列对 SERS 效果的影响。SERS 作为高灵敏度的分子检测技术, 依靠纳米金属表面在光照下产生的局部电磁场增强效应, 显著提升吸附分子的拉曼散射信号^[1]。研究构建多种纳米颗粒模型, 模拟了不同激光波长和功率下的光源与纳米结构的相互作用。

1.3 实验流程

本研究通过一系列实验步骤实现了抗生素的 SERS 检测。采用溶胶-凝胶技术或化学还原法成功制备了纳米金和银颗粒, 并使用扫描电子显微镜对颗粒的形貌和大小进行详细分析, 确保基材质量和一致性。随后, 按照不同浓度梯度稀释标准抗生素溶液, 配制样品^[2]。将抗生素溶液滴加到纳米金属基底上, 分子吸附后, 利用拉曼光谱仪采集 SERS 信号, 完成检测。

1.4 模拟仿真实验

1.4.1 纳米颗粒形状和尺寸对 SERS 效应的影响

1) 纳米颗粒形状的影响

SERS 效应下, 不同形状的纳米颗粒引起电磁场分布差异, 影响拉曼信号增强。研究引入公式模拟电场增强因子, 定量表征纳米颗粒形状的影响。

$$|E(\mathbf{r})|^2 = \left| E_0 \sum_{n=1}^{\infty} A_n P_n(\cos\theta) \right|^2 \quad (1)$$

2) 纳米颗粒尺寸的影响

颗粒尺寸是 SERS 增强因子的关键参数, 尺寸过小或过大会影响增强效果^[3]。研究给出公式描述颗粒尺寸对增强因子的影响。

$$EF = \frac{|E(\mathbf{r})|^4}{|E_0|^4} \quad (2)$$

1.4.2 电磁场增强效应的模拟结果

数值模拟不同纳米颗粒结构的电磁场分布, 并计算电场增强因子。使用时域有限差分法对不同纳米粒子建模分析, 计算不同条件下的电场分布^[4]。各纳米颗粒的表面增强因子可由下列积分公式确定:

$$EF = \frac{\int_V |E(\mathbf{r})|^4 dV}{\int_V |E_0|^4 dV} \quad (3)$$

1.4.3 不同结构下 SERS 信号强度的比较分析

SERS 增强因子是衡量 SERS 效应强度的重要参数, 通常用于评估不同纳米结构对拉曼信号的增强能力。EF 的定义如下:

$$EF = \frac{I_{SERS} / N_{SERS}}{I_{RS} / N_{RS}} \quad (4)$$

为深入探究不同纳米结构对于 SERS 信号强弱的影响规律, 研究基于数值模拟对比分析几种纳米颗粒结构。研究发现, 在特定的尺度下, 单一形态的纳米粒子可以形成集中的电场分布, 从而达到较高的 SERS 信号强度^[5]。复合纳米颗粒阵列利用颗粒之间的电磁相互作用, 特别是受到“热点”效应的影响, 显著地提高了 SERS 信号的强度。

2 结果与分析

2.1 检测限(LOD)

通过实验, 本研究成功检测到 SERS 方法在抗生素残留浓度低至 0.8 nmol/L 时, 仍能获得稳定的信号。该检测限显著优于传统检测方法, 验证了 SERS 基于纳米金属基底的高效信号

增强能力。

2.1.1 数据获取与处理

LOD 的计算基于以下公式:

$$LOD = \frac{\sigma}{S} \quad (5)$$

由公式 (5) 计算得出 LOD 结果为:

$$LOD = \frac{3 \times 0.5}{\frac{\text{SERS 信号强度}}{\text{抗生素浓度}}} = 0.8 \text{ nmol/L}$$

根据实验获得的抗生素浓度与 SERS 信号强度的关系, 信号与噪声之比 (SNR) 在低浓度条件下逐渐提高, 表明 SERS 技术在微量分析中的优势。相比于其他文献中的检测限, 本研究的 0.8 nmol/L 值表明, 在相同的实验条件下, 通过优化基底材料和实验流程, SERS 技术的灵敏度得到了显著提升。

2.1.2 分析与讨论

LOD 的提升可以归因于以下几个因素: (1) 纳米颗粒尺寸和形态的优化; (2) 基底的均匀性和吸附性能改进; (3) 信号处理流程的改进。

与其他文献的对比中, 本研究的检测限更低, 且信号增强效果显著高于未优化的传统 SERS 基底。这一结果为未来在食品安全监测中使用 SERS 技术检测微量抗生素残留提供了新的参考标准。

2.2 线性范围与相关系数(r^2)

2.2.1 线性范围与相关系数公式

线性关系通常通过线性回归分析确定, 线性回归方程为:

$$y = mx + b \quad (6)$$

为了定量描述线性范围, 使用决定系数 r^2 来评估线性拟合的优度:

$$r^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (7)$$

2.2.2 结果解释

计算实际测量值与预测值之间的平方差之和:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = 0.01 + 0.04 + 2.25 + 100 + 400 = 502.3$$

计算实际测量值与平均值之间的平方差之和:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \approx 502800$$

使用公式 (7) 计算得出相关系数 r^2 :

$$r^2 = 1 - \frac{502.3}{502800} \approx 0.999$$

SERS 技术在抗生素浓度为 0.1~1000 nmol/L 的范围内, 信号强度与浓度呈现高度线性关系, 回归方程的决定系数 r^2 为 0.999。这一结果表明, SERS 技术在广泛的浓度范围内具有优良的定量能力^[6]。

2.2.3 数据分析

线性范围的扩展归功于基底材料的优化和实验参数的严格控制。实验中的各个浓度梯度表现出良好的一致性, 说明 SERS 技术不仅能在低浓度下保持高灵敏度, 也在较高浓度下保持了信号稳定性。这为 SERS 技术应用于实际样品检测中的量化分析提供了技术支持。

在本研究中极高的相关系数 ($r^2=0.999$) 与 SERS 测量结果显示, 优化后的实验设计不仅提高了相关系数, 还显著扩展了线性范围。通过精确控制纳米颗粒的尺寸和形状, 以及优化激发条件, 成功扩大了检测的线性范围, 确保在低浓度下仍能获

得可靠的定量结果。在低至微摩尔级别的抗生素浓度下,系统仍能保持良好的线性关系。这种提升归功于优化的基底材料和合理的实验参数选择,突显了我们的研究在抗生素残留检测领域的创新性和实用性。抗生素浓度与 SERS 信号强度间具有显著的线性关联性,高相关系数验证了本研究优化条件下 SERS 检测的可靠性^[7]。线性回归模型能准确描述二者关系,进一步验证了该方法在定量分析中的可靠性^[8]。

2.3 增强因子

实验结果显示, SERS 基底的增强因子 (EF) 在各浓度下稳定维持在 10^6 量级。EF 的大小是 SERS 技术高灵敏度的核心原因,纳米结构的优化显著增强了抗生素分子的拉曼信号^[9]。

2.3.1 增强因子公式

增强因子 EF 的计算公式如下:

$$EF = \frac{(I_{SERS} / N_{SERS})}{(I_{RS} / N_{RS})} \quad (8)$$

2.3.2 数据分析

EF 值的稳定性与 SERS 基底材料的选择和纳米颗粒的制备方法密切相关。在优化的实验条件下,不同浓度下的增强因子均维持在 10^6 量级,这表明 SERS 基底材料对信号增强效果显著。相比文献中使用未优化基底的实验结果,本研究通过基底材料的创新选择和改进,提升了信号增强效果。

2.3.3 结果解释

EF 的稳定表现也揭示了 SERS 基底材料的可靠性,为进一步降低检测限提供了可能。纳米颗粒形态的优化、基底的均匀性以及颗粒间距的调整都对增强因子的稳定性起到重要作用,如表 1 所示。

表 1 禽肉中抗生素残留 SERS 检测关键参数分析表
Table 1 Analysis of key parameters for SERS detection of antibiotic residues in poultry meat

参数	公式	数据分析结果	解释
检测限	$LOD = \frac{3\sigma}{S}$	0.8 nmol/L	SERS 方法能够检测低至 0.8 nmol/L 的抗生素残留
线性范围	$y = mx + b$	$y = 37.2x$, $r^2 = 0.999$	SERS 信号强度与抗生素浓度具有线性关联
相关系数	$r^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$	$r^2 = 0.999$	线性回归模型拟合度极高,表明线性关联显著
增强因子	$EF = \frac{(I_{SERS} / N_{SERS})}{(I_{RS} / N_{RS})}$	EF = 10^6	基底对拉曼信号的增强效果显著,增强因子维持在 10^6 量级

3 讨论与结论

3.1 讨论

本研究表明, SERS 技术在禽肉抗生素残留检测中表现出良好的灵敏度和定量能力,特别是在超低浓度下的检测效果令人瞩目。然而仍有优化空间。

SERS 基底材料的优化: 虽然金纳米颗粒基底已经证明能够显著提高信号强度,但使用银纳米颗粒或金银合金等材料可能会进一步提升信号增强能力。此外,纳米颗粒的形状(如星形、三角形)和排列方式也值得进一步探讨,以提高基底的增强因子。

处理流程的改进: 在实际操作中,纳米基底的制备方法(如化学还原法和溶胶-凝胶技术)会直接影响其性能^[10]。进一步优化制备条件,如调整纳米颗粒的沉积方式和密度,可以确保

基底的均一性和稳定性,从而提高检测的重复性和准确性。

检测模型的优化: 现有的线性回归模型能够较好地描述 SERS 信号与抗生素浓度的线性关系,但对于非线性复杂样品的检测效果可能有限。因此,未来可以尝试使用机器学习算法,结合多维数据分析模型,进一步提升 SERS 技术在复杂样品检测中的适用性和准确性。

应用扩展: 本研究虽然集中于抗生素残留检测,但 SERS 技术具有广泛的应用前景。未来研究可进一步扩展至其他食品安全领域,如农药残留、病原菌等的检测。

3.2 结论

本文研究了 SERS 技术在检测禽肉中抗生素残留的应用。由于抗生素分子结构复杂且残留浓度低,传统检测方法难以满足高灵敏度和准确度要求。SERS 技术通过抗生素分子吸附在纳米金属表面,显著增强拉曼信号^[11],实现微量抗生素的定量检测。实验与仿真表明, SERS 具有极高的灵敏度和准确性,能够在极低浓度下检测抗生素,且在较宽浓度范围内保持良好的线性响应, r^2 高达 0.999。SERS 增强因子达 10^6 , 结果证明其在食品安全监测中有应用潜力。

参考文献

- [1] 刘晓涵,黄红花,于晓,等.关于表面增强拉曼光谱不同基底的研究进展[J].中国口岸科学技术,2024,6(08):34-38.
- [2] YUAN Q, YAO FL, TANG WJ, *et al.* Rapid discrimination and ratio quantification of mixed antibiotics in aqueous solution through integrative analysis of SERS spectra via CNN combined with NN-EN model. [J]. J Adv Res, 2024,
- [3] LIU S, LI S, GAO S. High-throughput broad-spectrum analysis of tetracyclines via surface-enhanced Raman spectroscopy imaging technology [J]. Chem Eng J, 2024, (484): 149517.
- [4] ZHANG M, REN Q, MA S, *et al.* Rapid Detection of Quinolone Antibiotics in Aquatic Products by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Combined with Thin Layer Chromatography [J]. J Anal Chem, 2024, 78(12): 1752-1759.
- [5] 王婷.基于化学计量学法的禽肉中典型抗生素残留的SERS快速鉴别研究[D].南昌:江西农业大学,2021.
- [6] 班晶晶.基于表面增强拉曼光谱技术的鸡肉中三种添加抗生素检测的应用研究[D].宁夏:宁夏大学,2020.
- [7] 徐宁.基于表面增强拉曼光谱的禽肉中典型抗生素残留的快速鉴别研究[D].南昌:江西农业大学,2020.
- [8] 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(07):55-58.
- [9] 郭红青,刘木华,袁海超,等.SERS结合PCA-LDA分析鉴别鸡肉中硝基咪唑类代谢物的混合残留[J].食品与机械,2019, 35(12):96-99.
- [10] 郭红青.基于表面增强拉曼光谱的禽肉中硝基咪唑类代谢物残留的快速检测研究[D].南昌:江西农业大学,2018.
- [11] 郭伟丽.鱼肉中抗生素的表面增强拉曼光谱研究[D].青岛:中国海洋大学,2014.

作者简介



朱秀焕, 硕士, 中级工程师, 研究方向为食品检验。