

综述

纳米金在食品安全检测中的应用研究进展

袁京磊¹, 李娜²

(1. 平邑县检验检测中心, 山东 平邑 273300; 2. 平邑县疾病预防控制中心, 山东 平邑 273300)

摘要: 纳米金具有良好的生物相容性和独特的光学性质, 可与生物和有机分子结合, 形成功能化的纳米金。基于这些特性, 纳米金在食品安全检测方面有着广泛的应用。本文综述了纳米金在食源性致病菌、生物毒素、重金属离子、药物残留、食品添加剂及非法添加物和其他食品有害因子检测中的应用实例, 并对纳米金在食品安全检测方面的应用进行了展望。

关键词: 纳米金; 食品安全; 检测; 进展

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2024)02-0224-07

DOI: 10.13590/j.cjfh.2024.02.018

Progress on the application of gold nanoparticles on food safety detection

YUAN Jinglei¹, LI Na²

(1. Pingyi County Center for Inspection and Testing, Shandong Pingyi 273300, China;

2. Pingyi County Center for Disease Control and Prevention, Shandong Pingyi 273300, China)

Abstract: Gold nanoparticles (GNPs) have good biocompatibility and unique optical properties, and their surfaces can be combined with biological and organic molecules to form functionalized GNPs. Owing to these characteristics, GNPs have a wide range of applications in food safety detection. This article reviews the application of GNPs for the detection of food-borne pathogens, biotoxins, heavy metal ions, drug residues, food additives, illegal additives, and other harmful food factors. Moreover, prospects for the application of GNPs in food safety detection are also discussed.

Key words: Gold nanoparticles; food safety; detection; progress

食品安全关乎民生。近年来, 食品质量与安全越来越引起人们的关注, 并逐渐成为社会焦点和热点问题, 食品中有害物质的快速、准确检测是保证食品安全的重要环节, 对于保障食品安全意义重大。传统的检测方法虽能实现对食品中有害物质的检测, 但在检测时间、成本、效率、操作简易性及灵敏度上还存在不足。本文总结了纳米金在食源性致病菌、生物毒素、重金属离子、药物残留、食品添加剂、非法添加物和其他食品有害因子检测中的应用实例, 以期为实现食品中有害成分的快速、准确检测提供方法和思路。

1 纳米金

纳米金的直径在 1~100 nm 之间, 其合成方法

主要包括柠檬酸钠还原法、Brust-Schiffrin 法、晶种法、绿色合成法等, 制备好的纳米金可通过紫外-可见吸收图谱和透射电子显微镜进行表征。纳米金由于具有独特的光学、化学、电化学、催化性能及生物相容性, 已被广泛应用于生物、化学、医药、食品安全等技术领域。此外, 纳米金在催化、传感器、新能源、光学、电子、化妆品、防腐及医学检验^[1]和疾病的治疗^[2]等方面也有较为广泛的应用, 对人们的生产和生活都有着重要的影响。

纳米金检测食品中有害物质的基本原理如下: 一是基于纳米金显色机制的比色法, 实现对有害物质的可视化检测, 具有耗时短、可视化、无需借助仪器设备等优势, 例如纳米金在分散状态下, 颜色呈红色, 当发生聚集时, 纳米金的颜色会由酒红色变为紫色甚至蓝色, 从而实现对靶标的可视化检测; 二是基于纳米金表面增强拉曼散射特性, 利用表面增强拉曼光谱 (Surface-enhanced raman scattering, SERS) 技术实现对食品中有害物质的检测, 具有检测快速、操作简单、灵敏度高等特点; 三是将纳米金作为示踪标志物, 制备试纸条, 实现对食品中有害

收稿日期: 2022-10-21

作者简介: 袁京磊 男 高级工程师 研究方向为食品安全检测

E-mail: jczx4217001@163.com

通信作者: 李娜 女 主管检验师 研究方向为微生物检验

E-mail: 492774230@qq.com

物质的现场快速检测,具有操作简单、成本低、检测时间短、可视化、无需借助仪器设备等优势;四是基于纳米金的荧光猝灭效应,将纳米金作为荧光猝灭剂,通过荧光共振能量转移方法,实现对食品中有害物质的检测,具有灵敏度高、耗时短、响应快等特点;五是基于纳米金的电化学特性,利用电化学方法实现对食品中有害物质的检测,具有设备简单、灵敏度高、易于微型化等优势,例如将纳米金修饰到电极表面,可显著增强电极的表面积,加速电子的转移,提高响应速度,实现对靶标的检测;六是將纳米金作为生物传感器的组成元件,实现对食品中有害物质的检测,具有操作简单、特异性强、无需借助复杂设备等优点,例如将纳米金与抗体或适配体结合,制备出纳米金探针,作为生物传感器的特异性识别元件实现对靶标的捕获并引起信号变化,从而实现对靶标的检测。近年来,纳米金在食品安全检测中的应用实例较多(图 1),这为食品中有害物质的快速、准确、高效检测提供了方法和思路。

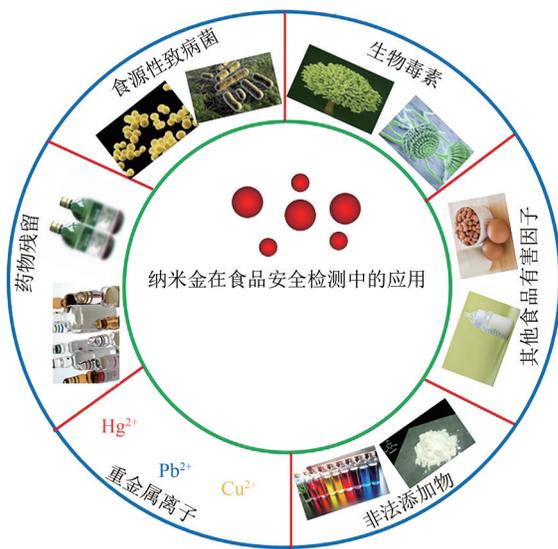


图 1 纳米金在食品安全检测中的应用
Figure 1 Application of gold nanoparticles on food safety detection

2 纳米金在食品安全检测中的应用

2.1 纳米金在食源性致病菌检测中的应用

基于纳米金的比色法和试纸条可实现食源性致病菌的快速检测,大大节省了检测时间,对于保障食品安全具有重要意义。SUN 等^[3]基于纳米金、适配体和万古霉素双识别分子和磁性富集,实现了金黄色葡萄球菌可视化检测,该方法的线性范围为 $10\sim 10^4$ CFU/mL,检测限(Limit of detection, LOD)为 0.2 CFU/mL;该方法通过金黄色葡萄球菌与适配体的特异性偶联的 Fe_3O_4 结合,实现对复杂样品基质

中金黄色葡萄球菌的分离和富集,从而减少样品基质对检测结果的干扰。WANG 等^[4]基于葫芦脲的羰基与纳米金粒子之间的相互作用,建立了单核细胞增生李斯特菌可视化检测方法;该方法的检测范围为 $10\sim 10^6$ CFU/mL,LOD 低至 10 CFU/mL,加标回收率在 98.4%~99.3% 之间,可用于实际样品中单核细胞增生李斯特菌的检测。LIU 等^[5]基于适配体的识别和纳米金的变色效应,应用点击化学反应和免疫磁珠分离技术实现了对金黄色葡萄球菌的可视化检测,该方法的检测范围为 $10\sim 10^6$ CFU/mL,LOD 达 2.4 CFU/mL,且具有较宽的检测范围和较低的检测限。ZENG 等^[6]设计了一种基于纳米金的免疫层析试纸条检测水和食品样品中的铜绿假单胞菌的方法,该方法的线性范围为 $3.13\times 10^4\sim 1.0\times 10^6$ CFU/mL,LOD 为 2.41×10^4 CFU/mL,并对水和食品样品中的铜绿假单胞菌进行了检测,证明该方法可用于实际样品的检测。REN 等^[7]设计了一种免疫层析试纸条,以盐诱导纳米金聚集作为信号探针,通过多克隆抗体实现对盐-纳米金-沙门菌的识别和捕获,可在 14 min 内实现对沙门菌的检测,具有耗时短的优势,适用于现场快速检测;该方法的检测范围为 $10^3\sim 10^8$ CFU/mL,LOD 为 10^3 CFU/mL,并对卷心菜和饮用水进行了检测。

基于纳米金的比色法、试纸条在致病菌检测方面,与传统的国标法相比,具有操作简单、耗时短等优势;以沙门菌检测为例,GB 4789.4—2016《食品安全国家标准 食品微生物学检验 沙门氏菌检验》需进行预增菌、增菌、分离、生化实验、血清学鉴定等过程,存在操作复杂、耗时长等缺点。虽然基于纳米金的比色法及试纸条方法能够实现对致病菌的快速检测,但其稳定性还需提升,无法替代传统的国标法,可作为国标法的一种补充方法。

2.2 纳米金在生物毒素检测中的应用

生物毒素传统的检测方法需借助于高效液相色谱仪等大型仪器设备,虽能实现对生物毒素的检测,但存在成本较高、操作复杂等劣势;基于纳米金的生物传感器、表面增强拉曼光谱技术、比色法等方法可实现对生物毒素的检测,且具有操作简单、成本低廉、无需借助复杂仪器设备的优势,在生物毒素的检测方面应用较多。ZHANG 等^[8]基于花状纳米金沉积二氧化锰纳米载体标记的抗体作为光热传感探针,开发了一种用于检测脱氧雪腐镰刀菌烯醇(Deoxynivalenol, DON)的光热免疫层析传感器,能够实现 DON 的高灵敏和特异性检测,检测范围为 0.19~12 ng/mL,LOD 为 0.013 ng/mL,可用于青豆、玉米和小米中 DON 的检测,为实现粮食中 DON

的高灵敏和特异性检测提供了参考。HAMAMI等^[9]设计了一种基于防污聚乙二醇/纳米金颗粒复合物的生物传感器,实现了对牛奶中的黄曲霉毒素M₁(Aflatoxin M₁, AFM₁)的灵敏检测,检测范围为20~300 pg/mL, LOD 低至7.14 pg/mL,并用于巴氏杀菌牛奶中AFM₁的检测,在乳品生物毒素检测方面,具有较好的应用前景。TIAN等^[10]基于适配体识别和纳米金放大检测信号的原理,建立了一种检测冈田软海绵酸的压电传感器,检测范围为0.5~200 nmol/L, LOD 为0.32 nmol/L。LIU等^[11]将纳米金粒子嵌入金属有机框架中形成纳米杂化物,设计了一种对河鲀毒素进行超灵敏荧光和SERS的检测方法;荧光和SERS线性范围为0.01~300 ng/mL,灵敏度分别为6 pg/mL和8 pg/mL;对河豚和蛤蜊样品进行加标回收试验,得到了较好的加标回收率,该方法可用于实际样品中河豚毒素的检测,为水产品中河豚毒素的检测提供了方法。JIAO等^[12]基于负载纳米金的反蛋白石二氧化硅光子晶体微球,建立了一种高灵敏和可重复性的多种真菌毒素SERS检测方法,赭曲霉毒素A、伏马菌素B₁(Fumonisation B₁, FB₁)、DON的检测线性范围分别为0.001~10、0.001~10、0.1~1 000 ng/mL, LOD 分别为2.46、0.20、68.98 pg/mL,加标回收试验的结果与酶联免疫吸附测定(Enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)的结果基本一致,该方法具有较好的应用前景并为实现同时检测多种有害物质提供了思路,将是未来研究的一个方向。

基于纳米金变色机制的比色法在生物毒素检测方面有着重要的应用,但纳米金容易受到样品基质环境中离子强度的影响而产生聚集变色,导致出现假阳性的现象。YU等^[13]建立了一种基于Mn²⁺诱导纳米金聚集的FB₁智能手机比色免疫检测方法;该方法的LOD为0.15 ng/mL,定量限为0.50 ng/mL,玉米粉样品中FB₁的平均回收率在86.4%~110.9%之间,可用于现场快速检测中。ZHANG等^[14]基于未修饰的纳米金和单链DNA适配体,设计了一种用于快速、灵敏地检测T-2毒素的新型比色适配体传感器;该方法的线性范围为0.1~5 000 ng/mL(0.214 35~10 717.5 nmol/L), LOD 为57.8 pg/mL(0.124 nmol/L),并对小麦和玉米样品中的T-2毒素进行了检测,证明该方法具有较好的实用性。KANDASAMY等^[15]制备了乳糖基半胱氨酸功能化的纳米金,将其作为测定蓖麻毒素B链的探针,实现了对蓖麻毒素B链的可视化检测,分光光度法的LOD为29 pmol/L(0.91 ng/mL),可视化检测的LOD为400 pmol/L(13 ng/mL),可实现定性和定量

的检测。

2.3 纳米金在重金属离子检测中的应用

重金属离子的传统检测方法主要有原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法等,存在检测时间长、成本较高、操作复杂和借助昂贵仪器设备等缺点。纳米金在重金属离子检测方面的应用较多,主要是基于纳米金的SERS、比色法、生物传感器等方法,具有快速检测、操作简单、无需借助昂贵仪器设备等特点,但存在纳米金与样品基质中的一些成分发生交叉反应而产生假阳性的问题。GUO等^[16]通过适配体调控纳米金的还原,建立了一种快速、灵敏的SERS检测食品中Pb²⁺的方法;该方法对Pb²⁺的检出限为0.1 μg/L,可用于食品中Pb²⁺的快速、高灵敏度检测。YOON等^[17]开发了一种基于D-青霉胺(D(-)-Penicillamine, DPL)结合纳米金粒子高灵敏度和选择性双重比色检测Hg²⁺和As³⁺的方法;当Hg²⁺和As³⁺与纳米金结合的DPL配位时,纳米金之间的距离减小,导致纳米金聚集,溶液颜色从酒红色变为蓝色,可通过肉眼观察颜色变化实现对Hg²⁺和As³⁺的检测;检测范围为0~1.4 μmol/L, LOD 分别为0.5、0.7 nmol/L;该方法具有较好的特异性,在存在干扰物时,也可实现对靶标的特异性检测。LI等^[18]设计了一种基于碳点制备纳米金的荧光和比色双模传感器,通过氯金酸和还原性碳点的原位反应制备了碳点包裹的纳米金探针,实现对Cu²⁺和Hg²⁺的检测,在检测方法的选择上提供了灵活性;该方法检测Cu²⁺和Hg²⁺的检测范围分别为9.0×10⁻¹⁰~9.0×10⁻⁴ mol/L和9.0×10⁻⁷~9.0×10⁻⁵ mol/L, LOD 分别为75.6和281 nmol/L。SUN等^[19]基于纳米金的廷德尔效应设计了一种比色法检测Hg²⁺和谷胱甘肽的方法,该方法对Hg²⁺的检测范围为50~3 000 nmol/L, LOD 为3.5 nmol/L,并用于自来水和池塘水样中Hg²⁺的检测,为水中Hg²⁺的快速检测提供了方法和思路。

2.4 纳米金在药物残留检测中的应用

在药物残留检测方面,基于纳米金的检测方法与传统液相色谱法、高效液相色谱-串联质谱法等传统的检测方法相比,具有操作简单、快速、成本低廉等优势。在农药残留检测方面,基于纳米金的SERS、电化学、试纸条、比色法等方法,可实现对农药残留的检测。ZHANG等^[20]将纳米金作为增强基底,建立了苹果中毒死蜱的SERS快速检测方法,该方法的最低检出浓度为7.9×10⁻⁹ mol/L。LIN等^[21]基于胶体金和单克隆抗体,设计了一种定量检测蔬菜中啞菌酯的胶体金免疫层析试纸条,可在10 min内完成检测,对黄瓜、番茄和卷心菜样品进行了检测, LOD

分别达到 0.36、1.031 和 0.92 ng/mL,该试纸条可作为定性和定量检测蔬菜样品中嘧菌酯的快速检测工具。具有良好生物活性、优异导电性和高比表面积的多壁碳纳米管(MWCNTs)修饰的纳米金有助于鲁米诺的附着并提高电化学发光(Electrochemiluminescence, ECL)信号,SHI 等^[22]提出了一种基于鲁米诺-过氧化氢 ECL 系统的超灵敏检测丙磺磷的 ECL 适配体传感器;该 ECL 适配体传感器具有极低的 LOD(5.32 fg/mL),检测范围为 100 fg/mL~1 μg/mL,对实际样品中的溴丙磷进行检测,回收率在 94%~102% 之间,表明该方法可用于实际样品中溴丙磷的检测。YANG 等^[23]制备了具有高过氧化物酶活性的超小纳米金粒子修饰的二维金属卟啉有机骨架纳米片,基于有机磷农药对乙酰胆碱酯酶的抑制作用,建立了一种快速、灵敏比色法检测敌百虫的方法,该方法具有操作简单、检出限低(1.7 μmol/L)、线性范围好(1.7~42.4 μmol/L)、准确度高(回收率在 96.6%~105.3% 之间)等优点,并对番茄、黄瓜和茄子中的敌百虫进行了检测。

在除草剂残留检测方面,纳米金也有着广泛的应用。GUO 等^[24]基于纳米金制备了同时检测谷物样品中 15 种不同的三嗪类除草剂免疫层析试纸条,检测谷物样品中三嗪类除草剂的 LOD 为 0.02~0.1 mg/kg。ZHOU 等^[25]基于纳米金开发了一种用于检测 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)除草剂的免疫层析试纸条,10 min 可得到检测结果;该方法的 LOD 为 11 ng/mL,并对水、水果和蔬菜中的 2,4-D 进行了检测,证明该方法具有较高的检测效率。JIANG 等^[26]基于铜卟啉金属有机骨架和碳纸支撑的纳米金,开发了一种检测草甘膦的电化学传感器;该方法的线性范围为 0.2~120 μmol/L,LOD 为 0.03 μmol/L。ZHANG 等^[27]通过制备功能化的纳米金,设计了一种可视化检测百草枯的方法;该方法的 LOD 为 0.1 mg/L,且具有良好的特异性、选择性和抗干扰性。ROHIT 等^[28]以莱克多巴胺-二硫代氨基甲酸酯功能化的纳米金为探针,设计了一种二甲戊乐灵的可视化检测方法;该方法的检测范围为 5~500 μmol/L,检出限为 0.22 μmol/L。

纳米金对兽药残留的检测主要是基于纳米金的比色法、电化学、SERS、荧光等方法。WU 等^[29]基于纳米金设计了适配体比色传感器用于检测多重抗生素;该传感器可对氯霉素和四环素进行高选择性、灵敏性的检测,LOD 分别为 32.9、7.0 nmol/L,可实现对多种抗生素的检测。QI 等^[30]基于适配体、壳聚糖和纳米金的复合物,建立了一种快速检测卡那霉素的无标记比色传感器,整个检测过程仅需

55 min,该方法具有高灵敏度和选择性,检测范围为 25~8 000 nmol/L,LOD 为 20.58 nmol/L;分别对自来水和牛奶样品进行加标回收试验,回收率分别在 98.49%~104.9% 和 85.69%~107.0% 之间,可用于自来水和牛奶样品中卡那霉素的检测。LU 等^[31]通过制备基于共价有机骨架/金纳米粒子的高电导率复合材料,设计了一种检测恩诺沙星(ENR)的新型电化学传感器;该方法的线性范围为 0.05~10 和 10~120 μmol/L,LOD 为 0.041 μmol/L;加标回收率在 96.7%~102.2% 之间,表明该传感器可用于实际样品中 ENR 的检测。ZHANG 等^[32]将纳米金颗粒进行激光重塑,使其有助于增强拉曼信号,设计了一种检测牛奶中环丙沙星的 SERS 检测方法,LOD 为 7.5×10^{-8} mol/L。YU 等^[33]将 CdTe 量子点、纳米金分别作为荧光基团和猝灭剂,设计了一种检测氨苄青霉素的荧光适配体传感器;该方法的线性范围为 0.04~20 μmol/L,LOD 为 18 nmol/L,回收率为 88.4%~99.0%,可用于实际样品中氨苄青霉素的检测。

2.5 纳米金在食品添加剂和非法添加物检测中的应用

食品添加剂和非法添加物传统的检测方法主要有高效液相色谱法、分光光度法等,但存在操作复杂、检测时间长、成本较高等不足,基于纳米金的检测方法具有耗时短、响应快、操作简单、成本低等优势,具有较好的应用前景。纳米金在食品添加剂检测中的应用主要是通过比色法、SERS、生物传感器等方法实现的。LIU 等^[34]通过合成一种由 TMB-Fe₃O₄@纳米金复合物,构建了比色法和 SERS 相结合的新型 H₂O₂ 双传感器;通过比色法检测 H₂O₂,线性范围为 40 μmol/L~5.5 mmol/L,LOD 为 11.1 μmol/L;通过 SERS 检测,线性范围为 2 nmol/L~1 μmol/L,LOD 为 0.275 nmol/L,并成功用于血浆和牛奶中 H₂O₂ 的检测。LI 等^[35]通过一步水热法制备了混合价铜碘共掺杂碳点(Cu, I-CDs, Cu²⁺/Cu⁺/Cu⁰),使用 Cu, I-CDs 作为还原剂和稳定剂制备了纳米金/Cu, I-CDs 复合物;纳米金/Cu, I-CDs 复合物具有较高的类氧化酶和类过氧化物酶活性,可用于叔丁基对苯二酚(Tert-butylhydroquinone, TBHQ)的比色法检测,LOD 为 23.45 μg/kg;甲醛可抑制 TBHQ 催化氧化为氧化 TBHQ,在可视化检测 TBHQ 的同时,可实现对非法添加物甲醛的可视化检测,LOD 为 0.335 mg/L。YANG 等^[36]设计了一种基于修饰二硫化钼和还原氧化石墨烯的纳米金亚硝酸盐传感器,该传感器具有灵敏度高、响应时间短(3 s)、LOD 低(0.038 μmol/L)和线性范围良好(0.2~2 600 μmol/L)等优势。

基于纳米金的比色法、SERS、电化学传感器可实现对非法添加物的检测。三聚氰胺具有3个氨基基团,可与纳米金表面的柠檬酸根离子、氯金酸根离子结合,从而诱导纳米金离子发生聚集,使溶液颜色由红色变为蓝色,从而实现可视化的检测。ZHOU等^[37]使用海藻提取物制备了具有良好生物相容性的纳米金粒子,利用三聚氰胺外环的氨基可与纳米金表面的氯金酸根离子结合的原理,用于牛奶样品中三聚氰胺的可视化检测;检测范围为1.8~2.6 $\mu\text{mol/L}$,检出限为1.82 $\mu\text{mol/L}$,并成功应用于牛奶样品中三聚氰胺的检测。此外,胸腺嘧啶片段和三聚氰胺可通过三重氢键相互作用,当出现三聚氰胺时,修饰有胸腺嘧啶片段的纳米金可与靶标相互作用而实现选择性的结合,溶液颜色由红色变为蓝色,BAO等^[38]应用一端带有胸腺嘧啶片段、另一端带有季铵盐的不对称三联吡啶锌配合物修饰的纳米金实现了对牛奶中三聚氰胺的可视化检测,LOD低至2.4 $\mu\text{g/L}$ 。在其他非法添加物检测方面,ASHOK KUMAR等^[39]将纳米金修饰到 Cu_2O 微球上并作为SERS的基底,用于检测罗丹明B和亚甲基蓝;该方法的LOD分别为 2.36×10^{-13} 和 3.40×10^{-12} mol/L,可用于实际样品中罗丹明B和亚甲基蓝的检测。WANG等^[40]通过将MWCNTs和纳米金与表面分子印迹聚合物相结合,利用纳米金提高信号的原理,设计了一种检测邻苯二甲酸二丁酯的电化学传感器,检测范围为 $10^{-7} \sim 10^{-2}$ g/L,LOD为 5.09×10^{-9} g/L,该方法具有高灵敏度和特异性。

2.6 纳米金在其他食品有害因子检测中的应用

基于纳米金的比色法、电化学、SERS及生物传感器等方法可实现对食品中有害因子的检测,以双酚A(Bisphenol A, BPA)为例,BPA传统的检测方法主要有气相色谱-质谱法、高效液相色谱-串联质谱法等,但需借助气相色谱仪、高效液相色谱仪等复杂、精密仪器,无法满足简单、快速、高效、低成本检测的目的,而基于纳米金的比色法、电化学传感器方法可实现对BPA的快速、低成本检测。LEE等^[41]基于纳米金和BPA的适配体开发了一种比色适配体传感器,用于简单、快速地检测BPA;该方法的LOD为1 pg/mL (0.004 nmol/L),该传感器可用于食品和环境中的BPA检测。LI等^[42]开发了一种检测BPA的新型电化学传感器;检测范围为1~100 $\mu\text{mol/L}$,LOD达690 nmol/L,该传感器具有较好的重现性、稳定性及抗干扰能力,并用于实际样品中BPA的检测。在其他食品有害因子检测方面,YAO等^[43]等应用纳米金标记的单克隆抗体实现了对食用油中苯并[a]芘的可视化检测,LOD达

10 ng/mL。KIM等^[44]基于纳米金实现了对饼干中花生过敏原Ara h 1的可视化检测,检测过程可在60 min内完成,不需要使用检测仪器。LI等^[45]利用纳米金增强SERS信号和猝灭荧光信号的作用,建立了SERS和荧光双模式检测组胺的新方法,线性范围分别为0.05~4.50和1~20 mg/L,LOD分别为0.04和0.32 mg/L,且用于海产品中组胺的检测。XU等^[46]将纳米金作为SERS的增强基底,设计了一种简单、灵敏、准确、稳定的聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene glycol terephthalate, PET)的SERS检测方法,为微塑料(MPs)的检测提供了一种操作简单、灵敏度高、重现性好的新方法;该方法对PET最小检测浓度为0.1 g/L,并对自来水和池塘水中的MPs进行了检测。ARCAS等^[47]基于纳米金的局部表面等离子体共振技术和抗体设计了检测猪肉绦虫的生物传感器,检测猪肉绦虫抗原的LOD达0.1 $\mu\text{g/mL}$,该方法在医学检验方面具有较好的应用前景。

3 展望

随着人们对食品安全重视程度的不断提高和食品安全检测技术的不断发展,纳米金在食品安全检测方面将有越来越广泛的应用,其在降低检测成本、缩短检测时间、提高灵敏度方面将有较大的优势。尤其在应用纳米金对食品中有害物质进行可视化检测方面,其检测过程中不需要使用复杂的检测设备,检测结果肉眼可见,大大简化了操作的复杂性,提高了检测的效率,节省了检测时间,特别适用于现场快速检测。但纳米金在实际应用中也存在很多问题:一是纳米金容易受到样品基质环境中离子强度的影响而产生聚集变色的现象,从而影响检测结果;二是抗体、适配体等识别元件亲和力、特异性不足,会出现灵敏度低、特异性差的现象;三是纳米金存在与样品基质中的一些成分发生交叉反应的问题,对检测结果有一定的影响。因此,在对样品进行前处理时,要尽可能去除影响纳米金的干扰物,同时提高抗体、适配体的亲和力及特异性,增强检测的灵敏度和特异性。

在今后的研究中,纳米金在食品安全检测方面的应用主要集中在以下五个方向:一是基于纳米金的变色机制,建立可视化检测方法,应用于现场快速检测;二是将纳米金作为SERS增强基底,设计SERS检测方法;三是基于荧光共振能量转移原理,将纳米金作为荧光猝灭剂,结合其他新型荧光纳米材料,设计荧光检测方法;四是基于纳米金增强信号的原理,结合电化学技术,设计电化学检测方法;

五是将适配体与信号放大技术结合,将纳米金作为示踪标志物,制备出特异性和灵敏度更强的试纸条或商品试剂盒,满足现场快速检测的要求。

参考文献

- [1] WU Y X, DANG H J, PARK S G, et al. SERS-PCR assays of SARS-CoV-2 target genes using Au nanoparticles-internalized Au nanodimple substrates [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 197: 113736.
- [2] LUAN S Y, XIE R, YANG Y S, et al. Acid-responsive aggregated gold nanoparticles for radiosensitization and synergistic chemoradiotherapy in the treatment of esophageal cancer[J]. *Small*, 2022, 18(19): 2200115.
- [3] SUN R M, ZOU H J, ZHANG Y, et al. Vancomycin recognition and induced-aggregation of the Au nanoparticles through freeze-thaw for foodborne pathogen *Staphylococcus aureus* detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022, 1190: 339253.
- [4] WANG X C, LIU Y S, SHI X N, et al. Colorimetric determination of *Listeria monocytogenes* using aptamer and urease dual-labeled magnetic nanoparticles and cucurbit [7] uril-mediated supramolecular assembly of gold nanoparticle[J]. *Microchimica Acta*, 2022, 189(1): 41.
- [5] LIU Y S, WANG X C, SHI X N, et al. A colorimetric sensor for *Staphylococcus aureus* detection based on controlled click chemical-induced aggregation of gold nanoparticles and immunomagnetic separation[J]. *Microchimica Acta*, 2022, 189(3): 104.
- [6] ZENG L, GUO L L, WANG Z X, et al. Gold nanoparticle-based immunochromatographic assay for detection *Pseudomonas aeruginosa* in water and food samples[J]. *Food Chemistry: X*, 2021, 9: 100117.
- [7] REN Y R, WEI J, HE Y X, et al. Ultrasensitive label-free immunochromatographic strip sensor for *Salmonella* determination based on salt-induced aggregated gold nanoparticles [J]. *Food Chemistry*, 2021, 343: 128518.
- [8] ZHANG M, BU T, BAI F E, et al. Gold nanoparticles-functionalized three-dimensional flower-like Manganese dioxide: A high-sensitivity thermal analysis immunochromatographic sensor [J]. *Food Chemistry*, 2021, 341: 128231.
- [9] HAMAMI M, MARS A, RAOUAFI N. Biosensor based on antifouling PEG/Gold nanoparticles composite for sensitive detection of aflatoxin M1 in milk[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 165: 106102.
- [10] TIAN Y L, ZHU P, CHEN Y T, et al. Piezoelectric aptasensor with gold nanoparticle amplification for the label-free detection of okadaic acid[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 346: 130446.
- [11] LIU S, HUO Y P, DENG S M, et al. A facile dual-mode aptasensor based on AuNPs@MIL-101 nanohybrids for ultrasensitive fluorescence and surface-enhanced Raman spectroscopy detection of tetrodotoxin [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 201: 113891.
- [12] JIAO S S, LIU J, SUN J L, et al. A highly sensitive and reproducible multiplex mycotoxin SERS array based on AuNPs-loaded inverse opal silica photonic crystal microsphere[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 355: 131245.
- [13] YU Y, LI Y S, ZHANG Q, et al. Colorimetric immunoassay via smartphone based on Mn²⁺-Mediated aggregation of AuNPs for convenient detection of fumonisin B1[J]. *Food Control*, 2022, 132: 108481.
- [14] ZHANG W W, WANG Y L, NAN M N, et al. Novel colorimetric aptasensor based on unmodified gold nanoparticle and ssDNA for rapid and sensitive detection of T-2 toxin[J]. *Food Chemistry*, 2021, 348: 129128.
- [15] KANDASAMY K, SELVAPRAKASH K, CHEN Y C. Using lactosylated cysteine functionalized gold nanoparticles as colorimetric sensing probes for rapid detection of the ricin B chain [J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(12): 847.
- [16] GUO Z M, CHEN P, YIN L M, et al. Determination of lead in food by surface-enhanced Raman spectroscopy with aptamer regulating gold nanoparticles reduction[J]. *Food Control*, 2022, 132: 108498.
- [17] YOON S J, NAM Y S, LEE Y, et al. A dual colorimetric probe for rapid environmental monitoring of Hg²⁺ and As³⁺ using gold nanoparticles functionalized with d-penicillamine [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(10): 5456-5465.
- [18] LI Y X, TANG L, ZHU C X, et al. Fluorescent and colorimetric assay for determination of Cu (II) and Hg (II) using AuNPs reduced and wrapped by carbon dots [J]. *Microchimica Acta*, 2022, 189(1): 10.
- [19] SUN Y, YUAN K J, MO X M, et al. Tyndall-Effect-inspired assay with gold nanoparticles for the colorimetric discrimination and quantification of mercury ions and glutathione[J]. *Talanta*, 2022, 238: 122999.
- [20] ZHANG X X, CHEN L L, FANG X J, et al. Rapid and non-invasive surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) detection of chlorpyrifos in fruits using disposable paper-based substrates charged with gold nanoparticle/halloysite nanotube composites [J]. *Microchimica Acta*, 2022, 189(5): 197.
- [21] LIN L, XU X X, SONG S S, et al. A colloidal gold immunochromatographic strip for quantitative detection of azoxystrobin in vegetables [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(20): 9002-9009.
- [22] SHI X J, LIU H M, ZHANG M, et al. Ultrasensitive electrochemiluminescence aptasensor based on AuNPs@MWCNTs and Au@AgNPs for detection of profenofos residues[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 348: 130663.
- [23] YANG H Y, SUN Z P, QIN X G, et al. Ultrasmall Au nanoparticles modified 2D metalloporphyrinic metal-organic framework nanosheets with high peroxidase-like activity for colorimetric detection of organophosphorus pesticides [J]. *Food Chemistry*, 2022, 376: 131906.
- [24] GUO L L, XU X X, ZHAO J, et al. Multiple detection of 15 triazine herbicides by gold nanoparticle based-paper sensor[J]. *Nano Research*, 2022, 15(6): 5483-5491.
- [25] ZHOU H, HE C, LI Z F, et al. Development of a rapid gold nanoparticle immunochromatographic strip based on the nanobody for detecting 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid [J]. *Biosensors*,

- 2022, 12(2): 84.
- [26] JIANG R, PANG Y H, YANG Q Y, et al. Copper porphyrin metal-organic framework modified carbon paper for electrochemical sensing of glyphosate[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 358: 131492.
- [27] ZHANG Y J, HUANG Y L, FU L, et al. Colorimetric detection of paraquat in aqueous and fruit juice samples based on functionalized gold nanoparticles[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2020, 92:103574.
- [28] ROHIT J V, KAILASA S K. Simple and selective detection of pendimethalin herbicide in water and food samples based on the aggregation of ractopamine-dithiocarbamate functionalized gold nanoparticles[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 245: 541-550.
- [29] WU Y Y, HUANG P C, WU F Y. A label-free colorimetric aptasensor based on controllable aggregation of AuNPs for the detection of multiplex antibiotics[J]. *Food Chemistry*, 2020, 304: 125377.
- [30] QI X Y, ZHAO Y L, SU H P, et al. A label-free colorimetric aptasensor based on split aptamers-chitosan oligosaccharide-AuNPs nanocomposites for sensitive and selective detection of kanamycin[J]. *Talanta*, 2022, 238: 123032.
- [31] LU S Y, WANG S L, WU P, et al. A composite prepared from covalent organic framework and gold nanoparticles for the electrochemical determination of enrofloxacin[J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(6): 2106-2115.
- [32] ZHANG A, FENG J J, YAN J C, et al. Laser reshaping of gold nanoparticles for highly sensitive SERS detection of ciprofloxacin[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 583: 152543.
- [33] YU W D, HAO A Y, MEI Y Z, et al. A turn-on fluorescent aptasensor for ampicillin detection based on gold nanoparticles and CdTe QDs[J]. *Microchemical Journal*, 2022, 179: 107454.
- [34] LIU Q X, TANG P, XING X Y, et al. Colorimetry/SERS dual-sensor of H₂O₂ constructed via TMB-Fe₃O₄@ AuNPs[J]. *Talanta*, 2022, 240: 123118.
- [35] LI Q L, YANG D Z, TAMMINA S K, et al. Construction of AuNPs/Cu, I-CD-based colorimetric sensor: Catalytic oxidation of TBHQ and the catalytic inhibition of HCHO[J]. *Food Chemistry*, 2022, 373: 131438.
- [36] YANG Y, LEI Q, LI J, et al. Synthesis and enhanced electrochemical properties of AuNPs@MoS₂/rGO hybrid structures for highly sensitive nitrite detection[J]. *Microchemical Journal*, 2022, 172: 106904.
- [37] ZHOU M S, YIN J J, ZHAO X R, et al. Green synthesis of gold nanoparticles using *Sargassum carpophyllum* extract and its application in visual detection of melamine[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 603: 125293.
- [38] BAO X L, LIU J H, ZHENG Q S, et al. Colorimetric recognition of melamine in milk using novel pincer zinc complex stabilized gold nanoparticles[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(10): 3023-3026.
- [39] ASHOK KUMAR E, WANG T J, CHANG Y H. Ultrasensitive SERS substrates based on Au nanoparticles photo-decorated on Cu₂O microspheres for the detection of rhodamine B and methylene blue[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 585: 152696.
- [40] WANG S, PAN M F, LIU K X, et al. A SiO₂@MIP electrochemical sensor based on MWCNTs and AuNPs for highly sensitive and selective recognition and detection of dibutyl phthalate[J]. *Food Chemistry*, 2022, 381: 132225.
- [41] LEE E H, LEE S K, KIM M J, et al. Simple and rapid detection of bisphenol A using a gold nanoparticle-based colorimetric aptasensor[J]. *Food Chemistry*, 2019, 287: 205-213.
- [42] LI H X, ZHU F W, XIANG J, et al. In situ growth of ZIF-8 on gold nanoparticles/magnetic carbon nanotubes for the electrochemical detection of bisphenol A[J]. *Analytical Methods*, 2021, 13(20): 2338-2344.
- [43] YAO J J, XU X X, LIU L Q, et al. A gold-based strip sensor for the detection of benzo[a]pyrene in edible oils[J]. *Analyst*, 2021, 146(12): 3871-3879.
- [44] KIM E, HAHN J, BAN C, et al. Visible on-site detection of Arah 1 by the switchable-linker-mediated precipitation of gold nanoparticles[J]. *Food Chemistry*, 2021, 352: 129354.
- [45] LI K X, LI H, YIN M J, et al. Fluorescence-SERS dual-mode for sensing histamine on specific binding histamine-derivative and gold nanoparticles[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 273: 121047.
- [46] XU D W, SU W, LU H W, et al. A gold nanoparticle doped flexible substrate for microplastics SERS detection[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(19): 12036-12042.
- [47] ARCAS A S, JARAMILLO L, COSTA N S, et al. Localized surface plasmon resonance-based biosensor on gold nanoparticles for *Taenia solium* detection[J]. *Applied Optics*, 2021, 60(26): 8137-8144.