

# 高表面增强拉曼散射活性 rGO-AuNPs 的合成及其在氧氟沙星检测中的应用

## Synthesis of reduced graphene oxide-gold composite nanomaterials with high SERS activity and application of ofloxacin detection

程欣蕾 杨武英 杜娟

CHENG Xinlei YANG Wuying DU Juan

(江西农业大学食品科学与工程学院, 江西 南昌 330045)

(School of Food Science and Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330045, China)

**摘要:**目的:为氧氟沙星含量检测提供新的研究方向。方法:利用生物质还原法合成具有高表面增强拉曼散射(SERS)活性的还原氧化石墨烯—金复合纳米材料(rGO-AuNPs),通过紫外可见光谱、透射电子显微镜、扫描电子显微镜证明 rGO-AuNPs 的成功合成,测量并计算其拉曼增强因子(EF)。基于 SERS 热点效应与核酸适配体的特异性结合能力建立 OFL 含量检测体系,优化检测条件,建立标准曲线,并将其应用于池塘水样 OFL 检测中。结果:以百合花瓣生物质成功合成了 rGO-AuNPs,金纳米粒子生长在还原氧化石墨烯片层上,EF 为  $3.88 \times 10^7$ 。体系 SERS 强度与氧氟沙星质量浓度在 1~500 ng/mL 范围内有较好的线性关系,检测限为 0.3 ng/mL。加标回收率为 96.28%~102.84%,相对标准偏差 < 10%。结论:合成的 rGO-AuNPs 具有高 SERS 活性,在 OFL 检测方面具有较好的应用前景。

**关键词:**表面增强拉曼散射;还原氧化石墨烯—金复合纳米材料;核酸适配体;氧氟沙星

**Abstract:** Objective: This study provided a new research direction for the detection of ofloxacin content. Methods: Using biomass reduction method to formulate a reduced graphene oxide-gold composite nanomaterials (rGO-AuNPs), which had high surface enhanced Raman scattering (SERS) activity. The successful synthesis of rGO-AuNPs was demonstrated by ultraviolet visible spectroscopy, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy, respectively. The Raman enhancement

factor (EF) of rGO-AuNPs was measured and calculated. Based on the SERS hot spot effect and the specific binding ability of nucleic acid aptamer, ofloxacin content detection system was established, the detection conditions were optimized, the standard curve was established, and apply it to OFL detection in pond water sample. Results: rGO-AuNPs composite nanomaterials was successfully synthesized by using *Lilium casa blanca* petals biomass as reductants. Gold nanoparticles were observed on reduced graphene oxide sheets and the EF was  $3.88 \times 10^7$ . Additionally, SERS intensity had a good linear relationship with ofloxacin mass concentration in the range of 1 to 500 ng/mL, and the limit of detection was 0.3 ng/mL. The recovery was 96.28% to 102.84%, and the relative standard deviation was less than 10%. Conclusion: The synthesized rGO-AuNPs had high SERS activity and a positive application prospects in ofloxacin detection.

**Keywords:** surface enhanced Raman scattering (SERS); reduced graphene oxide-gold composite nanomaterials (rGO-AuNPs); nucleic acid aptamer; ofloxacin (OFL)

表面增强拉曼散射(SERS)效应是指当具有特征峰的分子吸附在粗糙的贵金属表面时,由于散射截面显著增加,这些分子的拉曼信号强度可以提高许多数量级的现象<sup>[1-2]</sup>。与传统拉曼散射相比,表面增强拉曼散射不仅具有无损检测特性和指纹分辨能力,还具有不受溶剂峰干扰、灵敏度高、特异性高、稳定性好和分析速度快等优点<sup>[3]</sup>。由于金纳米材料(AuNPs)在可见光区域具有最显著的表面等离子体共振效应,常被用作表面增强拉曼散射基底的材料之一<sup>[2,4-7]</sup>。但 AuNPs 的形态易因聚集与沉积的作用而影响热点效应<sup>[8-10]</sup>。因此, AuNPs 通常会与其他材料结合制备复合材料以提高 SERS 强度和稳

**基金项目:**国家自然科学基金(编号:31901774);江西省现代农业产业技术体系(编号:JXARS-03)

**作者简介:**程欣蕾,女,江西农业大学在读硕士研究生。

**通信作者:**杜娟(1986—),女,江西农业大学副教授,博士。

E-mail: Juandu0708@jxau.edu.cn

**收稿日期:**2022-11-01 **改回日期:**2023-01-15

定性<sup>[11]</sup>,作为石墨烯重要衍生物的还原氧化石墨烯(rGO)便是一种常用的材料<sup>[12-15]</sup>,其表面具有丰富的含氧官能团,不仅能够钝化与保护纳米粒子、净化表面增强拉曼散射信号使 SERS 信号均匀且稳定<sup>[2]</sup>,还可以与检测分子发生电荷转移产生化学增强(CM)效应以提高 SERS 检测的灵敏度与重复性<sup>[16]</sup>。

氧氟沙星属于第三代喹诺酮类药物,是一类人工合成的广谱抗菌药,曾被广泛用于畜禽细菌性疾病的治疗和预防,易大量残留于动物组织中,并通过食物链进入人体,损伤人体各组织,因此,自 2015 年 9 月 1 日起已被禁止在水产品养殖中使用,但在食品抽检中仍时有发现。目前常用的氧氟沙星检测方法包括化学发光法、毛细管电泳法、高效液相色谱法与电化学法等,这些传统检测方法的检测时间长、操作复杂、对检测人员要求高<sup>[17-19]</sup>。而拉曼检测方法具有操作简单、仪器便携等特点,手持式拉曼光谱仪可用于现场检测<sup>[19]</sup>,并用于环丙沙星的检测中<sup>[10]</sup>。但拉曼检测方法在特异性方面存在局限性,将拉曼检测方法与核酸适配体结合能很好地改善其检测特异性。核酸适配体是一段能与靶标物质特异性结合并具有高亲和力的 DNA 序列<sup>[20-23]</sup>。目前,基于核酸适配体在靶标刺激下因构象发生变化引起碱基 SERS 强度变化的原理检测较多<sup>[24-26]</sup>,但基于核酸适配体与靶标作用引起基底 SERS 强度变化的研究较少。近年来,利用生物提取物绿色合成纳米材料已成为合成研究新方向,如利用百合花瓣绿色合成 AuNPs<sup>[27]</sup>。

研究拟利用百合花瓣生物质作为还原剂,通过氧化还原反应合成 rGO-AuNPs 复合纳米材料。通过紫外光谱、扫描电镜与透射电镜的表征验证 rGO-AuNPs 的合成,并计算其拉曼增强因子(EF)。通过构建基于 SERS 热点效应与核酸适配体的特异性结合能力检测氧氟沙星含量体系、优化检测条件、建立标准曲线,并将其应用于水样氧氟沙星检测中,以期对氧氟沙星含量检测提供新依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

百合花:市售;

氯金酸(HAuCl<sub>4</sub>):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

氧化石墨烯粉末(GO):纯度>99%,南京吉仓纳米科技有限公司;

4-硝基苯硫酚(4-NTP)、氢氧化钠:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

氧氟沙星(OFL):色谱纯,金克隆生物技术有限公司;

氧氟沙星核酸适配体:色谱纯,适配体合成序列为 5'-

ATA CCA GCT TAT TCA ATT AGT TGT GTA TTG  
AGG TTT GAT CTA GGC ATA GTC AAC AGA GCA  
CGA TCG ATC TGG CTT GTT CTA CAA TCG TAA  
TCA GTT AG-3'<sup>[28]</sup>,带-NH<sub>2</sub>(Apt-NH<sub>2</sub>)与-SH(Apt-SH)的氧氟沙星核酸适配体合成序列与不带基团的适配体相同,上海生工生物技术有限公司;

试验用水为超纯水。

### 1.2 主要仪器设备

紫外-可见分光光度计:Specord200 型,德国耶拿分析仪器股份公司;

场发射扫描电子显微镜:SU8220 型,日本日立公司;

透射电子显微镜:JEM-2800 型,日本电子株式会社;

高分辨率共焦拉曼光谱仪:DXR2 型,美国赛默飞世尔科技公司;

台式高速冷冻离心机:HC-2518R 型,安徽中科中佳科学仪器有限公司。

### 1.3 试验方法

1.3.1 还原氧化石墨烯-金复合纳米材料制备 将百合花瓣用超纯水洗净并于 60 ℃干燥 12 h,粉碎,过 80 目筛备用。将 5 mg 氧化石墨烯(GO)与 45 mg 百合花瓣粉末溶解至 10 mL 超纯水中,超声 30 min,加入 7.5 mL 超纯水与 7.5 mL 5 mmol/L 的 HAuCl<sub>4</sub> 溶液,混匀,调 pH 至 10,80 ℃水浴并搅拌 30 min,真空抽滤得 rGO-AuNPs<sup>[27,29-30]</sup>,于 4 ℃贮藏备用。测定 rGO-AuNPs 在 200~800 nm 范围内的紫外光谱,进行扫描电镜与透射电镜扫描并测量其拉曼增强因子(EF)。

1.3.2 基于核酸适配体检测氧氟沙星 核酸适配体于 4 000 r/min 离心 60 s,用超纯水溶解并稀释成不同浓度的核酸适配体储备液,于 4 ℃贮藏备用。依次向离心管中加入 20 μL 400 nmol/L 的 Apt(终浓度为 40 nmol/L)、80 μL 超纯水与 100 μL rGO-AuNPs,混匀,37 ℃孵育 30 min。取 20 μL 溶液滴至用锡箔纸包裹的干燥清洁的载玻片上并烘干,将 20 μL 10<sup>-4</sup> mol/L 的 4-NTP 水溶液滴加到烘干的溶液区域并烘干,测 Apt+rGO-AuNPs 的拉曼光谱。依次向离心管中加入 20 μL 400 nmol/L 的 Apt(终浓度为 40 nmol/L)、20 μL 500 ng/mL 的氧氟沙星标准溶液与 60 μL 超纯水,混匀,37 ℃孵育 30 min,再加入 100 μL rGO-AuNPs,混匀,37 ℃孵育 30 min,取 20 μL 溶液测 Apt+OFL+rGO-AuNPs 的拉曼光谱。

1.3.3 实际样品检测 取池塘水样,用 0.22 μm 滤膜过滤,参照 1.4 方法检测空白水样中氧氟沙星含量。选取低、中、高 3 个浓度,向水样中分别加入不同浓度的氧氟沙星标准溶液(终质量浓度为 50,200,400 ng/mL),在同样条件下检测,并进行加标回收试验。

1.3.4 数据处理 采用激发波长为 785 nm 的激光源,在

激光能量为 5 mW、光阑为 50 μm 狭缝、积分时间为 1 s 条件下,用 50 倍物镜在每个待测物质上均匀采集样品信号 10 次并取平均值。使用 OMNIC for Dispersive Raman 软件对数据进行预处理,并将相关数据导出;使用 Excel 软件和 Origin 2019b 软件进行数据处理并绘制图表<sup>[19,31]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 还原氧化石墨烯-金复合纳米材料的合成

由图 1 可知,rGO-AuNPs 分别在 267,530 nm 处出现紫外吸收峰,267 nm 处吸收峰归属于还原氧化石墨烯

(rGO),由于 sp<sup>2</sup> 杂化碳网络的恢复导致 GO 的吸收峰从 232 nm 红移至 267 nm<sup>[9,32-34]</sup>,说明在 rGO-AuNPs 中仍保有 rGO 的结构;530 nm 处吸收峰归属于 AuNPs,对应于 AuNPs 的局域表面等离子体共振(LSPR)带<sup>[16]</sup>。在 rGO-AuNPs 纳米材料的电镜图中,大部分 AuNPs 呈球状,粒径多在 25~30 nm,少部分 AuNPs 呈三角状或杆状。从整体来看,无论是球状、三角状还是杆状,绝大多数的 AuNPs 都成功生长在了 rGO 片层上,故该合成方法不仅能够合成 rGO 与 AuNPs,还能够合成结构为 AuNPs 接枝在 rGO 片层上的 rGO-AuNPs 复合纳米材料。

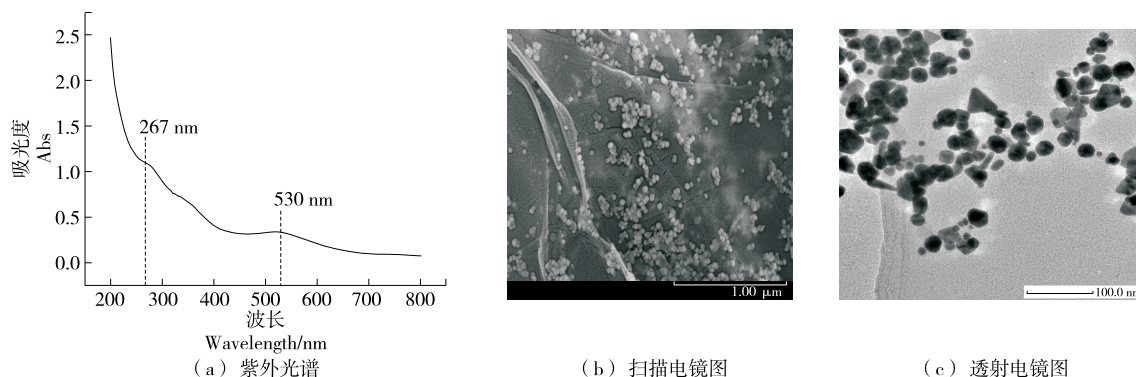


图 1 rGO-AuNPs 的紫外光谱、扫描电镜及透射电镜图

Figure 1 Ultraviolet spectrum, SEM and TEM of rGO-AuNPs

由图 2 可知,4-NTP 的拉曼特征峰为 1 079,1 107,1 334,1 576 cm<sup>-1</sup>,分别归属于 ν(C—S)、ν(C—N)、ν(NO<sub>2</sub>)与苯环中的 ν(C=C)<sup>[35-36]</sup>。空白的 4-NTP 水溶液通过拉曼光谱仪最低,只能测量出 10<sup>-4</sup> mol/L 的 4-NTP 水溶液在 1 334 cm<sup>-1</sup> 处的拉曼特征峰。rGO-AuNPs 作基底时,即使 4-NTP 水溶液浓度为 10<sup>-11</sup> mol/L,在拉曼图谱中仍能清楚地识别出 4-NTP 水溶液的拉曼特征峰。当 4-NTP 水溶液浓度为 10<sup>-4</sup>~10<sup>-11</sup> mol/L 时,其 SERS 强度随浓度的增加逐渐增强,且在 10<sup>-6</sup>~10<sup>-11</sup> mol/L 范围内,SERS 强度与 4-NTP 水溶液浓度对

数呈良好的线性关系,R<sup>2</sup> 为 0.979 26。通过拉曼增强因子公式可以计算出 rGO-AuNPs 的 EF 为 3.88 × 10<sup>7</sup><sup>[2]</sup>。据报道<sup>[12,37-39]</sup>,其他以 GO 为原料合成的不同复合纳米材料的 EF 为 10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup>,故该方法合成的 rGO-AuNPs 复合纳米材料在 SERS 活性方面具有较大优势。

### 2.2 氧氟沙星检测原理

由图 3 可知,氧氟沙星核酸适配体由于 Au—N 键的作用吸附于 rGO-AuNPs 复合纳米材料的 AuNPs 表面<sup>[40]</sup>,通过减少 rGO-AuNPs 复合纳米材料表面的热点以减少表面增强拉曼散射效应中的物理增强;并由于材

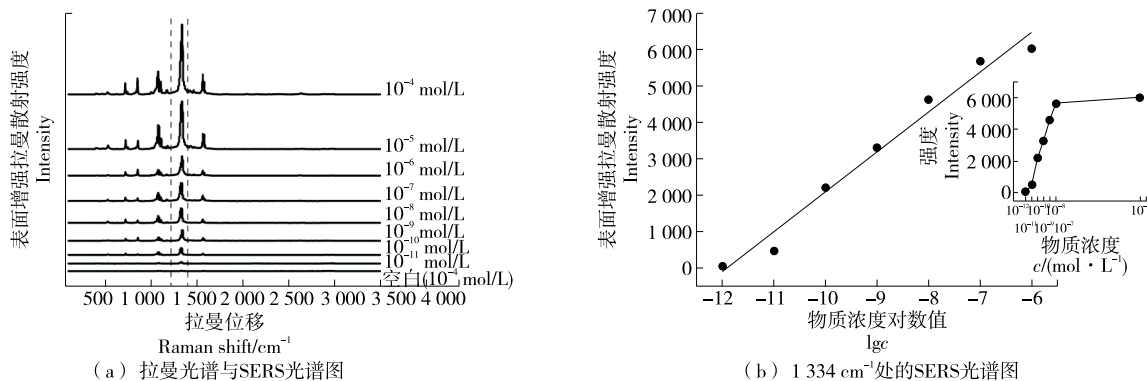


图 2 不同浓度的 4-NTP 水溶液的拉曼光谱与 SERS 光谱图

Figure 2 Raman and SERS spectra of 4-NTP aqueous solutions of different concentrations

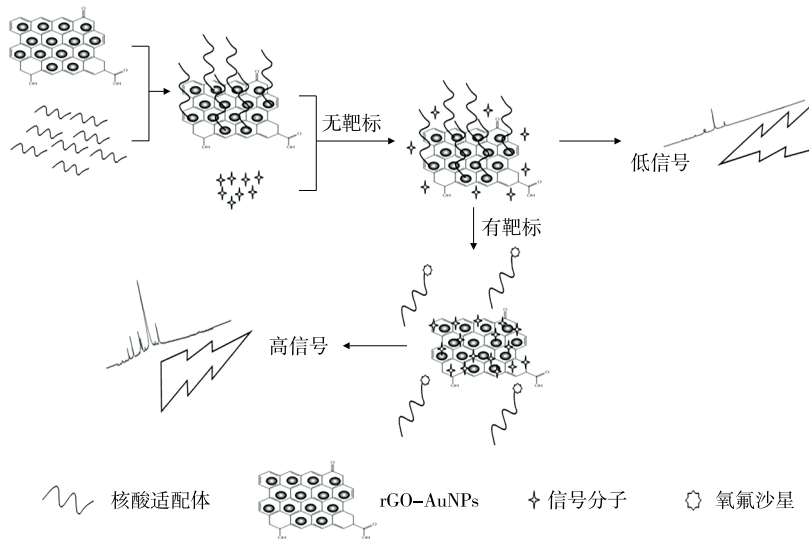


图3 氧氟沙星检测机理图

Figure 3 Detection mechanism diagram of ofloxacin

料表面可用的结合位点的减少使 rGO-AuNPs 基底与 4-NTP 之间的化学增强因电荷转移的减少而相应降低, 共同作用会导致体系整体的 SERS 强度降低<sup>[26,41-43]</sup>。向体系中添加氧氟沙星靶标后, 体系中的氧氟沙星核酸适配体会优先与氧氟沙星靶标特异性结合形成稳定的三维结构, 只有剩余的少部分氧氟沙星核酸适配体才会继续因 Au-N 键的作用吸附在 rGO-AuNPs 复合纳米材料的 AuNPs 表面, 与不含氧氟沙星的体系相比, rGO-AuNPs 表面的热点与可用的结合位点均增加, 体系整体的 SERS 效应恢复<sup>[3,41-43]</sup>。

由图 4 可知, 添加氧氟沙星核酸适配体后, 体系整体的 SERS 强度下降, 说明氧氟沙星核酸适配体已通过 Au-N 键吸附在 rGO-AuNPs 复合纳米材料的 AuNPs 表面。当氧氟沙星靶标添加量为 500 ng/mL 时, 体系整体的 SERS 强度增加, 且其 SERS 强度与未添加氧氟沙星核酸适配体(添加超纯水)时的近乎相同, 说明氧氟沙星核酸适配体已优先与氧氟沙星特异性结合, 以稳定的三维结

构状态游离于体系中, 只有少部分氧氟沙星核酸适配体吸附在 rGO-AuNPs 表面。

### 2.3 检测条件优化

2.3.1 核酸适配体所带基团优化 不同基团功能化的核酸适配体会因引起纳米表面上可用的结合位点变化影响 SERS 信号<sup>[26]</sup>。将核酸适配体分别换成同体积同浓度的 Apt、Apt-NH<sub>2</sub> 与 Apt-SH, 测量 Apt+rGO-AuNPs 拉曼光谱。由图 5 可知, 加入带不同基团的核酸适配体后, 混合体系的 SERS 强度有所降低, 且降低幅度大致相同, 说明带不同基团的核酸适配体均能够吸附在 rGO-AuNPs 复合纳米材料的 AuNPs 表面起到减少 rGO-AuNPs 表面热点与可用结合位点的作用<sup>[26]</sup>, 且不同基团对于热点与可用结合位点的削弱效果近乎相同。综合考虑, 选择不带基团修饰的 Apt 作为后续研究对象。

2.3.2 核酸适配体浓度优化 核酸适配体浓度会通过引

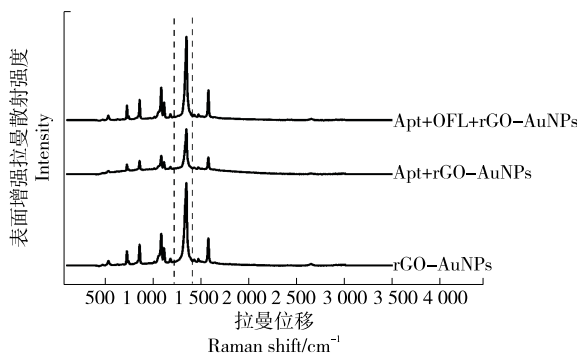


图4 4-NTP 在不同体系中的 SERS 图谱

Figure 4 SERS spectra of 4-NTP in different systems

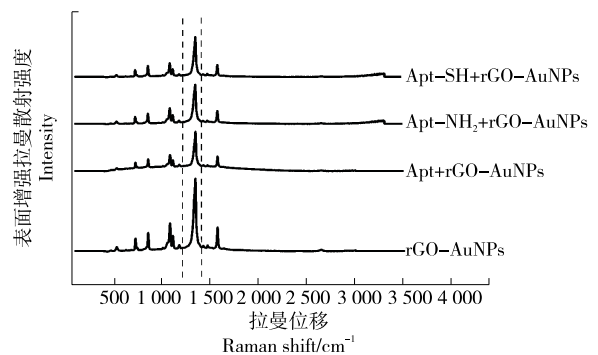


图5 核酸适配体所带基团对反应体系 SERS 图谱的影响

Figure 5 The influence of groups carried by the nucleic acid aptamers on the reaction system SERS spectra

起 AuNPs 构象变化影响 SERS 信号<sup>[26]</sup>。将核酸适配体分别换成同体积不同浓度的 Apt (终浓度为 5 ~ 100 nmol/L), 测量 Apt+rGO-AuNPs 拉曼光谱。由图 6 可知, 当核酸适配体终浓度 < 40 nmol/L 时, 随着核酸适配体终浓度的增加, 体系整体的 SERS 强度逐渐降低, 说明 Apt 终浓度越高, 体系中将有更多的热点减少、更多的可用结合位点被 Apt 所占据, 使 rGO-AuNPs 表面因热点产生的物理增强与因 rGO-AuNPs 与 4-NTP 之间电荷转移产生的化学增强减少加剧, 表现为体系整体的 SERS 强度逐渐降低。当核酸适配体终浓度 > 40 nmol/L 时, 随着核酸适配体终浓度的持续增加, 体系整体的 SERS 强度逐

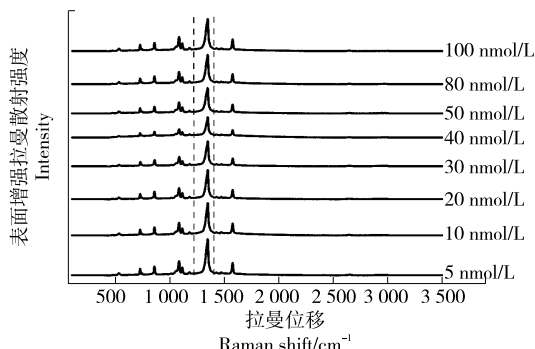


图 6 核酸适配体终浓度对反应体系 SERS 图谱的影响  
Figure 6 The influence of the nucleic acid aptamers concentration on the reaction system SERS spectra

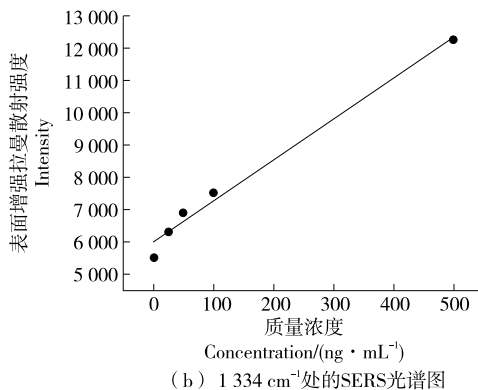
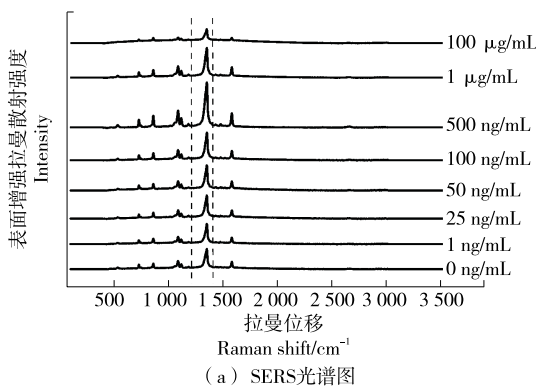


图 7 氧氟沙星质量浓度对反应体系 SERS 图谱的影响

Figure 7 Effect of different ofloxacin concentration on reaction system SERS spectrum

表 1 水样中氧氟沙星含量检测

Table 1 Detection of ofloxacin in water sample (n=10)

加入量/ (ng · mL <sup>-1</sup> )	测定值/ (ng · mL <sup>-1</sup> )	回收率/%	RSD/%
0	未检出	/	/
50	48.14	96.28	7.03
200	198.41	99.20	5.16
400	411.36	102.84	4.09

渐增加, 说明当 Apt 终浓度达到一定值时, 更高的 Apt 终浓度反而会增强体系中的偶极相互作用<sup>[44]</sup>, 从而使体系整体的 SERS 强度增加。因此, 最终选择终浓度为 40 nmol/L 的 Apt 作为后续建立氧氟沙星检测体系所用的 Apt 浓度。

2.4 标准曲线的建立

由图 7 可知, 当氧氟沙星质量浓度 < 500 ng/mL 时, 体系整体的 SERS 强度会随氧氟沙星质量浓度的增大逐渐增加。当氧氟沙星质量浓度 > 500 ng/mL 时, 体系整体的 SERS 强度会随氧氟沙星质量浓度的增大呈下降趋势, 是由于带正电荷的氧氟沙星分子会与 4-NTP 分子竞争 rGO-AuNPs 表面的可用结合位点<sup>[45]</sup>, 使能够与 rGO-AuNPs 发生电荷转移的 4-NTP 分子减少, 导致体系的化学增强降低。当氧氟沙星质量浓度为 1~500 ng/mL 时, 体系整体的 SERS 强度随氧氟沙星标准溶液终浓度的增加而增加, 同时呈良好的线性关系, 线性方程为  $y = 12.69x + 5\ 985.41$ ,  $R^2$  为 0.986 8, 检测限 (LOD) 为 0.3 ng/mL。故该检测方法能够较为灵敏地检测出体系中的氧氟沙星含量。

2.5 实际样品检测

由表 1 可知, 水样中未检出氧氟沙星, 说明其含量低于检出限。加入不同质量浓度的氧氟沙星标准溶液进行加标回收试验, 测得加标回收率为 96.28%~102.84%, 相对标准偏差 < 10%, 说明该检测方法具有较好的准确性

与可行性, 在实际样品检测方面具有较好的应用前景。

3 结论

以百合花瓣生物物质为还原剂, 合成了具有较高表面增强拉曼散射活性的 rGO-AuNPs 复合纳米材料。通过计算可知其拉曼增强因子为  $3.88 \times 10^7$ , 与其他以氧化石墨烯粉末为原料合成的不同复合纳米材料的拉曼增强因子相比, 具有较高的表面增强拉曼散射活性。基于核酸适配体具有与靶标物质特异性结合的特性, 能够实现氧

氟沙星含量检测。体系表面增强拉曼散射强度与体系中的氧氟沙星终浓度在 1~500 ng/mL 范围内呈较好的线性关系,检测限为 0.3 ng/mL。加标回收率为 96.28%~102.84%,相对标准偏差小于 10%。将核酸适配体与拉曼检测方法相结合,能够快速、简便地实现氧氟沙星含量检测,且检测灵敏度高、特异性强。目前使用的核酸适配体只对氧氟沙星具有特异性识别能力,只能实现氧氟沙星的特异性检测,通过更换其他具有多识别能力的核酸适配体,有望实现多兽药的同时检测。

### 参考文献

- [1] FAN M, ANDRADE G F, BROLO A G. A review on recent advances in the applications of surface-enhanced Raman scattering in analytical chemistry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1 097: 1-29.
- [2] QIAN Z, CHENG Y, ZHOU X, et al. Fabrication of graphene oxide/Ag hybrids and their surface-enhanced Raman scattering characteristics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 397: 103-107.
- [3] SHI Q, HUANG J, SUN Y, et al. Utilization of a lateral flow colloidal gold immunoassay strip based on surface-enhanced Raman spectroscopy for ultrasensitive detection of antibiotics in milk[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 197: 107-113.
- [4] DESANTIS C J, PEVERLY A A, PETERS D G, et al. Octopods versus concave nanocrystals: Control of morphology by manipulating the kinetics of seeded growth via co-reduction[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(5): 2 164-2 168.
- [5] FAN M, ANDRADE G F S, BROLO A G. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 693(1/2): 7-25.
- [6] HRELESCU C, SAU T K, ROGACH A L, et al. Selective excitation of individual plasmonic hotspots at the tips of single gold nanostars [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(2): 402-407.
- [7] LI I L, CHEN S F, ZHAI J P. The Raman spectrum of graphene oxide decorated with different metal nanoparticles [J]. *SPIE Proceedings*, 2015, 9 673: 184-188.
- [8] LU Y, MAO J, WANG Z, et al. Facile synthesis of porous hexapod Ag @ AgCl dual catalysts for in situ SERS monitoring of 4-nitrothiophenol reduction[J]. *Catalysts*, 2020, 10(7): 746.
- [9] SOLEYMANI A R, RAFIGH S M, HEKMATI M. Green synthesis of RGO/Ag: As evidence for the production of uniform mono-dispersed nanospheres using microfluidization[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 518: 146264.
- [10] HE J, SONG G, WANG X, et al. Multifunctional magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO/Ag composite microspheres for SERS detection and catalytic degradation of methylene blue and ciprofloxacin [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 893: 162226.
- [11] GU C, MAN S Q, TANG J, et al. Preparation of a monolayer array of silica@ gold core-shell nanoparticles as a SERS Substrate[J]. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2020, 221: 165274.
- [12] CHEN Y, LIU H, LI X, et al. Development of RGO@MoS<sub>2</sub>@Ag ternary nanocomposites with tunable geometry structure for recyclable SERS detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 339: 129856.
- [13] YANG S, XUE B, LI Y, et al. Controllable Ag-rGO heterostructure for highly thermal conductivity in layer-by-layer nanocellulose hybrid films[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123072.
- [14] MURPHY S, HUANG L, KAMAT P V. Reduced graphene oxide-silver nanoparticle composite as an active SERS material [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(9): 4 740-4 747.
- [15] XIE L, LING X, FANG Y, et al. Graphene as a substrate to suppress fluorescence in resonance Raman spectroscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(29): 9 890-9 891.
- [16] DARABDHARA G, DAS M R, SINGH S P, et al. Ag and Au nanoparticles/reduced graphene oxide composite materials: Synthesis and application in diagnostics and therapeutics [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 271: 101991.
- [17] ZHOU X, WANG L, SHEN G, et al. Colorimetric determination of ofloxacin using unmodified aptamers and the aggregation of gold nanoparticles[J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(7): 1-9.
- [18] 马婧怡, 田冰, 王鑫, 等. 基于核酸适配体检测动物性食品中卡那霉素残留研究进展[J]. *食品与机械*, 2021, 37(12): 188-196.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] WANG H, ZHANG Z, CHEN C, et al. Fullerene carbon dot catalytic amplification-aptamer assay platform for ultratrace As<sup>3+</sup> utilizing SERS/RRS/Abs trifunctional Au nanoprobe[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123633.
- [22] 张辉, 叶华, 吴世嘉, 等. 核酸适配体及其在食品安全领域中的应用研究进展[J]. *食品与机械*, 2016, 32(10): 194-199.
- [23] ZHANG H, YE H, WU S J, et al. Progress on application of aptamers on food safety detection[J]. *Food & Machinery*, 2016, 32 (10): 194-199.
- [24] 高林晨萌, 叶华, 黄圣博, 等. 核酸适配体在食品危害物多靶标检测中的应用进展[J]. *食品与机械*, 2021, 37(4): 217-225.
- [25] GAO L C M, YE H, HUANG S B, et al. Recent advances in

- simultaneous detection of food hazards based on aptasensor[J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(4): 217-225.
- [23] 赵晗, 于丽佳, 吴志生, 等. 基于核酸适配体调控噻菁染料聚集体构建铅离子检测方法[J]. *食品与机械*, 2021, 37(1): 73-78. ZHAO H, YU L J, WU Z S, et al. Construction of lead (II) ion detection method based on regulation of thiocyanine self-assembly by nucleic acid aptamer[J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(1): 73-78.
- [24] FENG N, ZHANG L, SHEN J, et al. SERS molecular-ruler based DNA aptamer single-molecule and its application to multi-level optical storage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133666.
- [25] LIU Y, TIAN H, CHEN X, et al. Indirect surface-enhanced Raman scattering assay of insulin-like growth factor 2 receptor protein by combining the aptamer modified goldsubstrate and silver nanoprobe[J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187(3): 1-9.
- [26] MUHAMMAD M, HUANG Q. A review of aptamer-based SERS biosensors: Design strategies and applications[J]. *Talanta*, 2021, 227: 122188.
- [27] LI H, WANG W, ANG B, et al. Green biosynthesis of gold nanoparticles by *Lilium casa blanca* petals and evaluation of catalytic activity[J]. *Micro & Nano Letters*, 2019, 14(10): 1 069-1 074.
- [28] REINEMANN C, VON FRITSCH U F, RUDOLPH S, et al. Generation and characterization of quinolone-specific DNA aptamers suitable for water monitoring [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 77: 1 039-1 047.
- [29] PAN X, LI L, LIN H, et al. A graphene oxide-gold nanostar hybrid based-paper biosensor for label-free SERS detection of serum bilirubin for diagnosis of jaundice [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 145: 111713.
- [30] DU H Y, LI H M, XU G D, et al. *Lilium casa blanca* petals mediated silver nanoparticles with antioxidant and surface enhanced Raman scattering activities[J]. *Food Bioscience*, 2020, 38: 100792.
- [31] 张泸文, 余婉松, 夏苏捷, 等. 基于表面增强拉曼光谱的养殖水中五氯酚残留检测[J]. *食品与机械*, 2019, 35(12): 82-86. ZHANG L W, YU W S, XIA S J, et al. Detection of pentachlorophenol in fishery water using surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Food & Machinery*, 2019, 35(12): 82-86.
- [32] SINGH J P, NANDI T, GHOSH S K. Structure-property relationship of silver decorated functionalized reduced graphene oxide based nanofluids: Optical and thermophysical aspects and applications[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 542: 148410.
- [33] MASCARENHAS F C, SYKAM N, SELVAKUMAR M, et al. Green reduction of graphene oxide using Indian gooseberry (amla) extract for gas sensing applications [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(2): 103712.
- [34] AIN Q T, HAQ S H. Simple-chemical synthetic route for the preparation of Ag nanoparticles supported on reduced graphene oxide[J]. *Materials Express*, 2020, 10(6): 909-914.
- [35] DU P, ZHANG X, YIN H, et al. In situ surface-enhanced Raman scattering monitoring of reduction of 4-nitrothiophenol on bifunctional metallic nanostructure[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2018, 57(3): 030308.
- [36] LING Y, XIE W C, WANG W L, et al. Direct observation of 4-nitrophenyl disulfide produced from p-nitrothiophenol in air by Raman spectroscopy[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2018, 49(3): 520-525.
- [37] FU W L, ZHEN S J, HUANG C Z. Controllable preparation of graphene oxide/metal nanoparticle hybrids as surface-enhanced Raman scattering substrates for 6-mercaptopurine detection [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(31): 16 327-16 332.
- [38] FEI L, ZHANG S H, CAO H J, et al. Protein-decorated reduced oxide graphene composite and its application to SERS[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(6): 3 278-3 284.
- [39] KRISHNAN S K, CHIPATECUA GODOY Y. Deep eutectic solvent-assisted synthesis of Au nanostars supported on graphene oxide as an efficient substrate for SERS-based molecular sensing [J]. *ACS omega*, 2019, 5(3): 1 384-1 393.
- [40] ZHANG Z, TIAN Y, HUANG P, et al. Using target-specific aptamers to enhance the peroxidase-like activity of gold nanoclusters for colorimetric detection of tetracycline antibiotics [J]. *Talanta*, 2020, 208: 120342.
- [41] PARK T H, GALPERIN M. Charge-transfer contribution to surface-enhanced Raman scattering in a molecular junction: Time-dependent correlations [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(7): 075447.
- [42] XU H, AIZPURUA J, KÄLL M, et al. Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering[J]. *Physical Review E*, 2000, 62(3): 4 318.
- [43] KIRTLEY J, JHA S, TSANG J. Surface plasmon model of surface enhanced Raman scattering[J]. *Solid State Communications*, 1980, 35(7): 509-512.
- [44] LIU H, HAO C, NAN Z, et al. Fabrication of graphene oxide and silver nanoparticle hybrids for fluorescence quenching of DNA labeled by methylene blue [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 243: 118802.
- [45] PENG H, PAN B, WU M, et al. Adsorption of ofloxacin on carbon nanotubes: Solubility, pH and cosolvent effects [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211: 342-348.