

酶抑制分光光度法与表面增强拉曼散射在 农药检测中的进展

翁士状, 李淼*, 李华龙, 罗伟

(中国科学院合肥智能机械研究所, 合肥 230031)

摘要: 实现有机磷农药残留的快速检测, 对农产品质量安全和人民生命健康具有重要意义。本文针对有机磷农药快速检测中的酶抑制分光光度法和表面增强拉曼光谱技术(SERS)分别就研究进展、应用情况以及面临的问题进行综述, 旨在为后续有机磷农药快速检测的研究人员提供技术与应用参考。酶抑制分光光度法可对样品中有机磷农药残留总量做粗略估计, 主要应用于大量样品进行快速筛选, 但在检测过程中, 存在酶活性一致性差、易受检测对象干扰以及检测环境严格等缺点。SERS技术具有指纹特性、检测速度快、检测成本低以及检测精度高等优点, 可对样品中的有机磷农药残留进行快速定性定量分析, 具有巨大的应用潜力。当然, 作为新兴分析手段, 在重复与稳定性上仍面临一些问题。

关键词: 酶抑制分光光度法; 表面增强拉曼散射; 有机磷农药; 快速检测

Progress of enzyme inhibition spectrophotometry and surface enhanced Raman scatter for detection of pesticides

WENG Shi-Zhuang, LI Miao*, LI Hua-Long, LUO Wei

(Hefei Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

ABSTRACT: Rapid detection of organophosphorus pesticide is of great significance for the quality and safety of agricultural products and the people's health. This paper summarized the research progress, application situation and problems of enzyme inhibition spectrometry and surface enhanced Raman scatter (SERS) technology, which aimed to provide the technology and application reference on the detection of organophosphorus pesticide for the subsequent researchers. The enzyme inhibition spectrophotometry is for the rough and total estimate of the organophosphorus pesticide residues and realizes to a large number of the samples. But it has the shortcomings of the poor consistency of the enzyme activity and stringent testing environment, and it is also susceptible to some objects. SERS has the advantages of fingerprint characteristics, high detection speed and precision, and low cost into consideration, it has great potential for the qualitative and quantitative analysis for pesticide residues in the samples. However, as a new analysis method, it is still faced with some problems of the repetition and stability.

KEY WORDS: enzyme inhibition spectrophotometry; surface enhanced Raman scatter; organophosphorus pesticide; rapid detection

基金项目: 国家高技术研究发展计划("863 计划") (2013AA102302)

Fund: Supported by National High-tech R&D Program of China (863 Program) (2013AA102302)

*通讯作者: 李淼, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为农业信息化。E-mail: mli@iim.ac.cn

*Corresponding author: LI Miao, Professor, Hefei Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China. E-mail: mli@iim.ac.cn

1 引言

农药是农业生产中不可或缺的生产资料,在保证农业产量、减少农业损失方面发挥重要作用。但随着农药的大量不合理使用,其所造成的环境污染以及对人体身体健康的危害,越来越受到人们的高度关注和重视,探索合适的农药检测技术是现阶段亟需解决的。农药施用中,有机磷农药所占比重最大^[1],本文将讨论有机磷农药残留的检测方法。

常见有机磷农药残留的实验室检测方法包括气相色谱法(GC)^[2]、高效液相色谱法(HPLC)^[3,4]、气相色谱串联质谱法(GC-MS)^[5]、液相色谱串联质谱(LC-MS)^[6]等。它们具有分离效能高、灵敏度高、重复性好、选择性高等优点,发展成熟,现已被国家规定为标准检测方法。当然,上述方法也存在一些缺点,比如说前处理繁琐、分析具有破坏性、试剂消耗大、耗时长、成本高,同时分析所用的仪器昂贵且庞大、笨重,只适用于抽样检测。

我国农业生产中,种植基地、批发市场、超市、海关等生产流通环节,都需要进行有机磷农药残留的检测。因此,如何实现有机磷农药残留的快速检测是研究工作重点方向。在农药快速检测中,酶生物与光谱检测技术^[7]显示出独特的优越性,具体包括酶制剂速测卡法、酶抑制分光光度法、酶联免疫法^[8]、酶生物传感器法^[9,10]、近中红外光谱法^[11,12]、荧光光谱法^[13,14]和拉曼光谱法等^[15-17]。现阶段,酶抑制分光光度法是应用最为广泛的有机磷农药快速检测方法;而在拉曼光谱基础上发展而来的表面增强拉曼散射(SERS)技术由于其高探测灵敏度、高分辨率、水干扰小、可猝灭荧光等优点,在农药残留快速检测方面拥有巨大的应用潜力。本文将针对上述2种方法检测原理、应用情况及面临问题方面进行综述,为有机磷农药残留检测技术的发展和提供一定参考。

2 酶抑制分光光度法

2.1 酶抑制分光光度法检测原理

酶抑制法检测有机磷农药是基于有机磷农药对乙酰胆碱酯酶活性的抑制作用,通过测量酶促反应速率(酶活性)的变化进而获知农药残留量。与分光光度法相结合则是具体来测定溶液的显色反应来间接得到酶活性变化。合适情况下,乙酰胆碱酯酶水解底物-碘化硫代乙酰胆碱(BTCI)或者硫代乙酰胆碱(AsCh),产生硫代胆碱和乙酸,然后,硫代胆碱和显色剂-二硫代二硝基苯甲酸(DTNB)产生显色反应,使得反应溶液呈现黄色,然后用分光光度计测定412 nm处的吸光度变化值。对样品中的农药残留的检测具体过程是将乙酰胆碱酯酶和样品提取液相混合,并加入显色剂,在适合水浴温度下静置一段时间后,加入底物混匀

后,测量固定时间内的吸光度变化值。与此同时,需要检测空白样品(只含有提取液)的相同时间内吸光度变化。利用下式计算出抑制率,根据抑制率的大小判断样品中有机磷农药残留的情况。

$$IR = \frac{\Delta A_1 - \Delta A_2}{\Delta A_1} \times 100\%$$

IR为抑制率(inhibition rate); ΔA_1 为空白样品吸光度的变化值; ΔA_2 为被测样品吸光度的变化值。

2.2 酶抑制分光光度法在有机磷农药检测的应用

利用酶抑制分光光度法来检测有机磷农药,相关学者展开许多研究工作。侯明迪等^[18]采用植物酯酶测定有机磷农药-敌敌畏(DDVP)和甲基对硫磷的条件方法,并采用酶促反应速率替代原来的反应平衡时的吸光值来表示酶的活性,通过活化剂使甲基对硫磷对酶活性的抑制提高50~100倍,其最小检出浓度分别为0.01 mg/kg和0.166 mg/kg。邱朝坤等^[19]对酶抑制法快速检测有机磷农药残留进行研究,以鲫鱼脑、肝脏和肌肉乙酰胆碱酯酶为检测用酶,对5种蔬菜中有机磷农药残留进行检测,根据AChE酶活抑制率和农药抑制方程,判断农药残留情况。当AChE酶活抑制率大于35%时,可判断该样品中农药残留超标,该方法的回收率在80%~120%之间。此外,Jin等^[20]用酶抑制法测定有机磷和氨基甲酸酯类农药含量,酶活力的抑制率与农药的浓度呈正相关,检测方法对呋喃丹、西维因、对氧磷、敌敌畏的检测限分别是3.5、50、12和25 $\mu\text{g/L}$,该检测方法已用于蔬菜汁中呋喃丹的测定,含不同浓度呋喃丹大白菜汁的回收率在93.2%~107%之间,油菜汁的回收率在108%~118%之间。

现阶段,我国农业生产中农民专业知识匮乏、农药过量以及不合理施用频率高,导致国内农产品农药残留问题日益突出。酶抑制分光光度法由于检测成本低、快速及简单易操作,被国家、农业部规定为有机磷农药残留的标准速测手段。使用酶抑制分光光度法检测有机磷农药,具有以下优点:样品前处理简单,检测过程快速,每份样品从前处理到确认最终检测结果只需要30 min左右,能很快确认高残留的果蔬,有效防止其流入市场造成中毒事件,适用于基层农产品质量安全监管机构;单次检测的费用较低,可以对大范围的果蔬样品进行初筛,与实验室精确分析手段-气相色谱等方法结合可构建完善的农药残留监控网络。

不可避免地,该方法也存在一些问题。首先,检测过程中酶试剂的活性不易精确控制,检测结果差异明显,重复性差。其次,由于酶抑制方法是针对有机磷和氨基甲酸酯2大类农药,不具有选择性,对农药种类与具体含量方面就无法确认。再者,基于本方法对各种农药的检出限偏高,多数情况下,无法达到国家对果蔬中最大农药残留量的限定值。此外,在检测过程中,芹菜、韭菜、洋葱、番茄

及菌类等蔬菜汁液中, 含有对酶有影响的植物次生物质, 如氯代烟碱类, 易造成假阳性结果, 建议采用整株(或大块蔬菜)浸提的前处理。当然, 一些颜色比较深的样品, 在检测中也存在干扰, 宜多次过滤或使用活性炭吸附去除色素干扰^[21]。实验试剂的保存条件严格, 除缓冲液外, 乙酰胆碱酯酶、显色剂、底物都必须在合适的温度下储存, 一般建议是在 0~4 °C 左右, 而且不宜长时间放置或反复冻化^[22]。

3 表面增强拉曼散射技术

3.1 表面增强拉曼散射技术检测原理

表面增强拉曼散射技术是源自于拉曼散射光谱。拉曼散射光谱是印度物理学家 Raman 于 1928 年发现的^[23]。单色光照射在分子表面会发生散射, 部分散射光由于与物质分子间发生非弹性碰撞, 进行能量交换。散射光与原始激发的单色光的波长发生改变, 所形成的就是拉曼光谱。光谱中尖锐的峰表征了物质分子间的振动与转动信息, 拉曼光谱具有指纹特征, 不同物质具有不同拉曼光谱特征峰, 因此, 拉曼光谱可用于物质的分析与检测。但常规拉曼散射截面较小, 拉曼散射的灵敏度较低, 严重制约拉曼光谱在物质分析检测中的应用。1974 年 Fleischmann 首次在吡啶吸附的粗糙银电极上观察到拉曼散射效应得到极大的增强, 此种现象被称为表面增强拉曼散射(SERS)^[24]。SERS 现象的发现有效地解决拉曼散射在分析检测中低灵敏度问题, 极大拓展其应用领域。

SERS 增强效应体系非常复杂, 体系表面形貌和表面电子结构、光和粗糙表面的互相作用、光和分子的互相作用、分子在表面的取向、成键作用以及分子和表面的周边环境、入射光的强度、频率、偏振度和偏振方向等因素对 SERS 图谱都存在较大影响, 这种复杂性导致人们对 SERS 效应增强机理还没有一个统一而精确的认识^[25]。目前, 大部分研究人员比较认可的是电磁增强(EM)^[26]和化学增强(CT)^[27]共同导致 SERS 效应的出现。电磁增强机理一般认为是入射激光与金属粒子之间的互相作用形成等离子共振, 共振又会大大提高其表面局域电场强度, 继而使入射光和散射光电场都得到放大。化学增强则是认为是金属、分子、入射激光在近距离上的互相作用而引起的类共振, 使得散射信号得到增强。

想获取高质量的 SERS 信号, 增强基底的材料与结构是其中关键。一般来说, 较强的表面增强拉曼散射效应只存在于一些粗糙化贵金属、碱性金属或过渡金属表面上出现。其中, 贵金属包括金、银、铜等, 碱性金属如锂、钠、钾等以及过渡金属像铁、钴、镍等。大量实验表明, 银的拉曼散射增强能力最强, 金和铜次之。同时, SERS 效应对金属表面的粗糙度、衬底表面形貌和介电常数等也有着特殊要求。因此, 选择合适的表面增强基底制备方法是至关重要

的。目前, 主要制备方法包括电化学氧化还原法^[28]、沉积法^[29]、化学刻蚀法^[30]、金属溶胶法^[31]、平板印刷法、金属/氧化物核壳法^[32,33]等, 上述方法制备的基底材料在增强性能与重复性上仍存在一定问题。因此, 制备出增强性能优良且重复性好基底材料是需要大力探索与研究的。

3.2 SERS 光谱在有机磷农药检测的应用

国内外利用 SERS 光谱检测有机磷农残检测方面取得一定的进展。吉芳英等^[34]以金银核壳粒子为基底获得了不同浓度及其酸碱条件下氧化乐果的 SERS 光谱, 发现在酸性环境下信号更好, 检测限达到 2×10^{-10} mol/L。叶冰等^[35]使用共焦显微拉曼光谱仪采集脐橙表皮氧乐果的 SERS 光谱, 并用不同的光谱预处理方法结合偏最小二乘法(PLS)建立分析模型, 分析 RMSEP 为 6.424 mg/L。笔者^[36-38]在纳米银溶胶颗粒基础上, 同时结合化学计量学方法实现了对乙基对氧磷、敌瘟磷及甲基对硫磷的定性与定量分析, 检测限达到 0.1 mg/L。Liu 等^[28]采用外壳厚度不同的 Au@Ag 核壳纳米粒子, 检测出水果表皮上的福美双、毒死蜱、甲基对硫磷等多种有机磷农药, 其中, 对水果表皮上福美双的检测限为 1.5 ng/cm²。Guerrini 等^[39]测量了乐果和氧化乐果的 SERS 光谱, 最低可检出的浓度达到 10^{-5} mol/L。Li 等^[40]利用动态 SERS 检测技术完成对对氧磷、杀螟硫磷检出限为 0.026、0.011 mg/L, 同时也测试了对上述 2 种农药的量化检测限为 0.042、0.016 mg/L。

SERS 光谱的检测速度快、实际检测成本低以及由于光谱信号的极大增强后所形成的超高检测精度, 使得其在物质检测中凸显出特别的优势, 非常适合有机磷农药超低残留的检出应用。同时, SERS 技术还可与其他技术互补联用, 比如毛细管电泳^[41]或色谱^[42]联用技术, 来满足农残检测中的复杂要求。一些研究人员还将 SERS 增强材料组装到光纤上, 作为高灵敏度的检测传感器^[43,44]。现在, 光谱仪生产厂家如 HORIBA Scientific, Ocean Optics 已经开发出手持或光纤拉曼光谱仪, 为 SERS 技术在农药现场检测创造了条件。在实际检测中, SERS 技术也面临一些问题与挑战。SERS 技术是依靠增强衬底对拉曼散射的极大增强来达到的, 在检测中被检测样就需要与增强基底进行接触, 这就使其丧失光谱检测中的非接触与侵入的优点。而且, 处于基底不同位点上的增强作用存在差异, 同时信号强度易受到激发波长、共振效应、测量环境等外部条件影响^[45], 检测中 SERS 信号的重复性与稳定性较差, 不利于其在定量分析中的应用。虽然化学计量学方法的引入会在一定程度上提高 SERS 光谱的定量分析能力, 问题并未从根本上解决。但随着 SERS 机理的深入探索、纳米材料的不断发展、光学组件性能的提升及化学计量学方法的持续研究, 未来 SERS 光谱的重复性与稳定性将会得到大大的提高, 在有机磷农药以及其他物质的定量检测方面必将焕发新的活力。

4 结 论

本文主要讨论了有机磷农药残留的2种快速检测方法:酶抑制分光光度法、SERS技术。酶抑制分光光度法应用于样品中有机磷农药残留总量的粗略估计,可对大量样品进行快速筛选,应用最为广泛。SERS技术具有指纹特性、检测速度快、实际检测成本低以及检测精度高等优点,可对样品中的有机磷农药残留进行快速定性定量分析,具有巨大的应用潜力。作为新兴分析手段,在重复与稳定性上仍面临一些问题,需要进一步深入研究与探索。当然,2种方法也可通过联用来拓展在有机磷农药检测中的应用范围。

参考文献

- [1] 马瑾,潘根兴,万洪富,等.有机磷农药的残留、毒性及前景展望[J].生态环境,2003,12(2):213-215.
Ma J, Pan G X, Wan H F, *et al.* The toxicity, residues and the prospect of organic phosphorus pesticide [J]. *Ecol Environ*, 2003, 12(2): 213-215.
- [2] Yue Y, Li L, Liang Y, *et al.* Effects of co-existed proteins on measurement of pesticide residues in blood by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr B*, 2010, 878(30): 3089-3094.
- [3] Li L, Zhou SS, Jin LX, *et al.* Enantiomeric separation of organophosphorus pesticides by high-performance liquid chromatography, gas chromatography and capillary electrophoresis and their applications to environmental fate and toxicity assays [J]. *J Chromatogr B*, 2010, 878: 1264-1276.
- [4] Ye J, Wu J, Liu W. Enantioselective separation and analysis of chiral pesticides by high-performance liquid chromatography [J]. *TRAC Trend Anal Chem*, 2009, 28(10): 1148-1163.
- [5] Ferrer C, Gomez MJ, Reyes JF, *et al.* Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1069(2): 183-194.
- [6] Soler C, Pico Y. Recent trends in liquid chromatography-tandem mass spectrometry to determine pesticides and their metabolites in food [J]. *TRAC Trend Anal Chem*, 2007, 26(2): 103-115.
- [7] 李晓婷,王纪华,朱大洲,等.果蔬农药残留快速检测方法研究进展[J].农业工程学报,2011,27(2):263-370.
Li XT, Wang JH, Zhu DZ, *et al.* Research progress of fast detection methods of fruits and vegetables pesticide residues [J]. *T CSAE*, 2011, 27(2): 263-370.
- [8] Kolosova AY, Park JH, Eremin SA, *et al.* Comparative study of three immunoassays based on monoclonal antibodies for detection of the pesticide parathion-methyl in real samples [J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 511(2): 323-331.
- [9] Albareda-Sirvent M, Merkoçi A, Alegret S. Pesticide determination in tap water and juice samples using disposable amperometric biosensors made using thick-film technology [J]. *Anal Chim Acta*, 2001, 442(1): 35-44.
- [10] Halánek J, Přibyl J, Makower A, *et al.* Sensitive detection of organophosphates in river water by means of a piezoelectric biosensor [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2005, 382(8): 1904-1911.
- [11] Xiang YZ, Chung ZL, Xiang NH, *et al.* Rapid identification of organophosphorus pesticide residues in leaf-vegetable by FT-NIR [J]. *Food Sci*, 2004, 5: 034.
- [12] Sánchez MT, Flores RK, Guerrero JE, *et al.* Measurement of pesticide residues in peppers by near - infrared reflectance spectroscopy [J]. *Pest Manage Sci*, 2010, 66(6): 580-586.
- [13] Viveros L, Paliwal S, McCrae D, *et al.* A fluorescence-based biosensor for the detection of organophosphate pesticides and chemical warfare agents [J]. *Sensor Actuat B: Chem*, 2006, 115(1): 150-157.
- [14] Kolosova AY, Park JH, Eremin SA, *et al.* Fluorescence polarization immunoassay based on a monoclonal antibody for the detection of the organophosphorus pesticide parathion-methyl [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(5): 1107-1114.
- [15] Vongsvivut J, Robertson EG, McNaughton D. Surface-enhanced Raman spectroscopic analysis of fonofos pesticide adsorbed on silver and gold nanoparticles [J]. *J Raman Spectrosc*, 2010, 41(10): 1137-1148.
- [16] Li X, Chen G, Yang L, *et al.* Multifunctional au - coated TiO₂ nanotube arrays as recyclable SERS substrates for multifold organic pollutants detection [J]. *Adv Funct Mater*, 2010, 20(17): 2815-2824.
- [17] Lee D, Lee S, Seong GH, *et al.* Quantitative analysis of methyl parathion pesticides in a polydimethylsiloxane microfluidic channel using confocal surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Appl Spectrosc*, 2006, 60(4): 373-377(5).
- [18] 侯明迪.植物酯酶法快速测定有机磷农药残留的研究[J].食品科学,2002,23(7):111-115.
Hou MD. Plant enzymatic rapid determination of organophosphate pesticide residues [J]. *Food Sci*, 2002, 23(7): 111-115.
- [19] 邱朝坤,刘晓宇,任红敏,等.酶抑制法检测蔬菜中有机磷农药残留[J].食品与机械,2010,26(2):40-42.
Qiu CK, Liu XY, Ren HM, *et al.* Study on detection of organophosphorus pesticide residue in vegetables by enzyme inhibition method [J]. *Food Mach*, 2010, 26(2): 40-42.
- [20] Jin SY, Xu ZC, Liang XM, *et al.* Determination of organophosphate and carbamate pesticides based on enzyme inhibition using a pH - sensitive fluorescence probe [J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 523(1): 117-123.
- [21] 李治祥.2002年浅析安徽省蔬菜农药残留检测特点[J].农药科学与管理,2003,24(4):35-37.
Li ZY. The detection characteristics of vegetable pesticide residue in Anhui province (2002) [J]. *Pest Sci Admin*, 2003, 24(4): 35-37.
- [22] 潘建文.酶抑制分光光度法在蔬果农残检测中的应用探讨[J].福建农业科技,2013,(12):53-55.
Pan JW. Study on application of enzyme inhibition spectrophotometry in the detection of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *Fujian Agric Sci Technol*, 2013, (12): 53-55.
- [23] Raman CV, Krishnan KS. A new type of secondary radiation [J]. *Nature*, 1928, 121(3048): 501-502.
- [24] Fleischmann M, Hendra PJ, Mcquillan AJ. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. *Chem Physics Letters*, 1974, 26(2): 163-166.
- [25] 欧阳思怡,叶冰,刘燕德.表面增强拉曼光谱法在农药残留检测中的研究进展[J].食品与机械,2013,29(1):067.
Ouyang SY, Ye B, Liu YD. Progress on surface enhanced Raman

- spectroscopy in pesticide residue detection research [J]. Food Mach, 2013, 29(1): 067.
- [26] Kreibig U, Genzel L. Optical absorption of small metallic particles [J]. Surface Sci, 1985, 156 (Part 2): 678–700.
- [27] Otto A. Surface-enhanced Raman scattering [J]. J Physics Cond Matter, 1992, 33(5): 797–802.
- [28] 陈燕霞, 黄开启, 田中群. 银电极在 Na_2SO_4 溶液中氧化还原过程的原位拉曼光谱研究[J]. 电化学, 1998, 4(2): 135–141.
Chen YX, Huang KQ, Tian ZQ. In-situ Raman spectroscopic study of the oxidation and reduction of Ag electrode in Na_2SO_4 solution [J]. J Electrochem, 1998, 4(2): 135–141.
- [29] Ren B, Liu GK, Lian XB, *et al.* Raman spectroscopy on transition metals [J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 388(1): 29–45.
- [30] Saito Y, Wang JJ, Smith DA, *et al.* A simple chemical method for the preparation of silver surfaces for efficient SERS [J]. Langmuir, 2002, 18(8): 2959–2961.
- [31] Kneipp K, Kneipp H, Itzkan I, *et al.* Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy [J]. Chem Rev, 1999, 99(10): 2957–2976.
- [32] Li JF, Huang YF, Ding Y, *et al.* Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy [J]. Nature, 2010, 464(7287): 392–395.
- [33] Liu B, Han G, Zhang Z, *et al.* Shell thickness-dependent Raman enhancement for rapid identification and detection of pesticide residues at fruit peels [J]. Anal Chem, 2011, 84(1): 255–261.
- [34] 吉芳英, 黎司, 虞丹尼, 等. 氧化乐果的振动光谱及其表面增强拉曼散射研究[J]. 分析化学, 2010, 38(8): 1127–1132.
Ji FY, Li S, Yu DN, *et al.* Study of omethoate by vibrational and surface enhanced Raman spectroscopy [J]. Chin J Anal Chem, 2010, 38(8): 1127–1132.
- [35] Liu Y, Ye B, Wan C, *et al.* Quantitative detection of pesticides by confocal microscopy Raman spectroscopy [J]. Sensor Lett, 2013, 11(6–7): 1383–1388.
- [36] Weng SZ, Chen S, Li M, *et al.* Quantitative analysis of thiram based on SERS and PLSR combined with wavenumber selection [J]. Anal Method, 2014, 6(1): 242–247.
- [37] Weng S, Li M, Chen C, *et al.* Fast and accurate determination of organophosphate pesticides using surface-enhanced Raman scattering and chemometrics [J]. Anal Method, 2015, 7(6): 2563–2567.
- [38] 翁士状, 陈晟, 曾新华, 等. 基于 SERS 与 PCA-SLR 实现乙基对氧磷定量检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(9): 2438–2442.
- Weng SZ, Chen S, Zeng XH, *et al.* Quantitative detection of ethyl-oaraoxon based on SERS and PCA-SLR [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2013, 33(9): 2438–2442.
- [39] Guerrini L, Sanchez-Cortes S, Cruz VL, *et al.* Surface-enhanced Raman spectra of dimethoate and omethoate [J]. J Raman Spectrosc, 2011, 42(5): 980–985.
- [40] Li P, Dong R, Wu Y, *et al.* Polystyrene/Ag nanoparticles as dynamic surface-enhanced Raman spectroscopy substrates for sensitive detection of organophosphorus pesticides [J]. Talanta, 2014, 127: 269–275.
- [41] Seifar RM, Altelaar MAF, Dijkstra RJ, *et al.* Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy as an identification tool in column liquid chromatography [J]. Anal Chem, 2000, 72(22): 5718–5724.
- [42] Nirode WF, Devault GL, Sepaniak MJ, *et al.* On-column surface-enhanced Raman spectroscopy detection in capillary electrophoresis using running buffers containing silver colloidal solutions [J]. Anal Chem, 2000, 72(8): 1866–1871.
- [43] 任斌, 田中群. 表面增强拉曼光谱的研究进展[J]. 现代仪器, 2004, 10(5): 1–8, 13.
Ren B, Tian ZQ. The progress in surface -enhanced Raman spectroscopy [J]. Mod Instrum, 2004, 10(5): 1–8, 13.
- [44] Polwart E, Keir RL, Davidson CM, *et al.* Novel SERS-active optical fibers prepared by the immobilization of silver colloidal particles [J]. Appl Spectrosc, 2000, 54(4): 522–527.
- [45] SE B, NM S. Quantitative surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Chem Soc Rev, 2008, 37(5): 1012–1024.

(责任编辑: 李振飞)

作者简介



翁士状, 博士研究生, 主要研究方向为农业污染物检测。
E-mail: 710382229@qq.com



李 淼, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为农业信息化。
E-mail: mli@iim.ac.cn