

表面增强拉曼散射基底的制备及其在农药残留检测中的应用

王世芳^{1,2}, 韩平^{1,2*}, 刘珊珊^{1,2}, 罗娜^{1,2}

(1. 北京农业质量标准与检测技术研究中心, 北京 100097;

2. 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(北京), 北京 100097)

摘要: 表面增强拉曼散射光谱技术是探测界面特性、分子间相互作用和分子结构的一种高灵敏度的分析检测技术。近年来, 此项检测技术在农药残留检测中得到广泛应用, 其中增强基底发挥重要作用。本研究分析了表面增强拉曼散射增强基底制备方法的优缺点, 并对表面增强拉曼散射光谱在农药残留检测中的应用进行综述。选择稳定性高的增强基底, 结合样品前处理技术和融合其他光谱技术, 提升农药残留的检测效率, 提高检测准确度和灵敏度将是表面增强拉曼光谱技术在农药残留检测方面的发展方向。

关键词: 表面增强拉曼散射; 增强基底; 农药残留; 快速检测

Preparation and application of surface enhanced Raman scattering substrates in pesticide residue detection

WANG Shi-Fang^{1,2}, HAN Ping^{1,2*}, LIU Shan-Shan^{1,2}, LUO Na^{1,2}

(1. *Beijing Research Center for Agriculture Standards and Testing, Beijing 100097, China*; 2. *Risk Assessment Lab for Agro-products (Beijing), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100097, China*)

ABSTRACT: Surface enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy is a highly sensitive analytical technology for detecting interfacial properties, intermolecular interactions and molecular structures. In recent years, this detection technique has been widely used in pesticide residue detection, in which strengthening the substrates play an important role. This study analyzed the advantages and disadvantages of enhanced substrates preparation methods, and reviewed application of SERS in pesticide residue detection. The development direction of surface enhanced Raman spectroscopy in pesticide residue detection will be to select the strengthened substrate with high stability, combine the sample pretreatment technology with other spectral technologies, improve the detection efficiency of pesticide residue, and improve the detection accuracy and sensitivity.

KEY WORDS: surface enhanced Raman scattering; enhanced substrate; pesticide residue; rapid detection

基金项目: 科技新星交叉课题(Z181100006218122)、北京市农林科学院所级科技创新团队建设项目(JNKST201620)

Fund: Supported by the Beijing Nova Programme Interdisciplinary Cooperation Project (Z181100006218122) and the Special Item of Scientific and Technological Innovation Ability of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Science (JNKST201620)

*通讯作者: 韩平, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: hanp@brcast.org.cn

*Corresponding author: HAN Ping, Associate Professor, Beijing Research Center for Agriculture Standards and Testing, Risk Assessment Lab for Agro-products (Beijing), Ministry of Agriculture, Beijing 100097, China. E-mail: hanp@brcast.org.cn

1 引言

印度著名物理学家 Raman CV 于 1928 年发现拉曼散射效应, 该项发现于 1930 年获得诺贝尔物理学奖。拉曼散射光谱可以检测待测物质化学及结构信息, 是一种理想的探测结构及浓度水平的分析手段。然而, 大多数分子通常只有极小的散射截面, 导致拉曼散射的信号都非常弱, 需要较高的浓度才能获得清晰的拉曼图谱, 极大地限制了拉曼光谱在低浓度靶物质水平分析的实际应用。表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman scattering, SERS)效应最初是在 20 世纪 70 年代发现的^[1], 可以实现拉曼信号的增强, 克服了常规拉曼信号弱的缺点, 可在低浓度待测物质甚至是单分子水平上获得高灵敏度的结构信息, 是一种快速发展的散射光谱技术^[2], 受到广大研究者的关注, 是现阶段的研究热点之一。

在表面增强拉曼散射光谱研究中, SERS 信号的强度对基底上的耦合结构敏感性要求高。常用的化学方法制备的 SERS 基底多为无序结构, 制备方法简单, 可获得较高的增强因子, 但稳定性和重复性差; 常用的物理方法可制备重复性好的有序结构, 但制备成本高, 且难以制备大面积微纳结构。随着增强材料和微纳制造技术的发展, 增强基底多样性和可控性有显著提高。因此制备高活性、重复性好的 SERS 基底一直是 SERS 应用的关键^[3]。

农药作为重要的农业生产资料, 在农业发展中发挥着重要作用, 但农药的不合理使用和超量使用, 造成农产品中农药残留, 危害人类健康。保障农产品质量安全, 对终端农产品中农药残留的检测至关重要。常规的农药残留检测方法成本高, 检测时间长, 而表面增强拉曼光谱技术无损、快速、受水环境干扰小。随着研究的深入, 表面增强拉曼光谱技术的基底呈现多样性和可控性, 痕量农药残留的拉曼效应得到增强, 能够满足低浓度待测物质定量分析的需求。因此表面增强拉曼光谱技术在农药残留检测分析中得到广泛应用。

2 表面增强拉曼散射增强基底的制备

表面增强拉曼散射光谱在材料、表面过程、生化、药物、催化、电化学、防腐、分析化学及传感器等科学领域获得了广泛应用^[4-7]。表面增强拉曼散射可在低浓度待测物质上获得高灵敏度的信号, 而获取高质量拉曼信号的前提条件是 SERS 活性基底的质量。20 世纪 90 年代, 纳米技术的迅速发展, 光子学和纳米科学的融合加速了 SERS 基底的发展, 对 SERS 技术的进一步发展提供机遇和挑战。表面增强拉曼散射光谱技术在实际应用中的成功离不开基底的增强活性和良好的重现性。

表面增强拉曼散射强度依赖于分析物与纳米基底表面的相互作用, 最典型的 SERS 基底是金(Au)、银(Ag)^[8]

和铜(Cu)等贵金属的纳米结构, 铂(Pt)^[9]和镍(Ni)等过渡金属也具有很弱的 SERS 活性, 也有研究将半导体材料^[10,11]引入到 SERS 基底的增强中, 提高 SERS 活性。金和银暴露在空气中比较稳定, 且增强效果远远高于其他金属, 是比较常用的制备 SERS 基底的材料。一个理想的 SERS 基底, 要具备以下几个条件: (1)高灵敏度, 需要基底有很好的增强效果, 获得丰富的拉曼光谱信息; (2)较好的均匀性, 即基底分布均匀; (3)较高的重现性和稳定性, 即放置一段时间后, 增强活性变化不大; (4)基底适用性强, 不仅可以对强吸附物进行检测, 也可以对弱吸附物和未知物质进行检测。对增强基底的不断深入研究, 大大扩展了 SERS 光谱技术的应用范围。因此, 具备以上条件的理想活性基底的制备和应用一直是 SERS 研究工作者努力的方向。

表面增强基底的粒子尺度、形状和排列与 SERS 活性密切相关。为了提高 SERS 活性, 国内外研究人员不断优化和改进表面增强基底的制备方法。目前, 主要的表面增强基底制备方法包括电化学氧化还原法、沉积法、化学刻蚀法、金属溶胶法、平板印刷法、金属/氧化物核壳法等。氧化还原法和金属溶胶法是最常用的表面增强基底制备方法。上述几种基底制备方法在实际应用中都有优缺点(见表 1)。选择合适的基底制备方法, 研制价格低廉、方便易用的表面增强拉曼基底, 为目标分析物的检测提供优质的增强基底, 本研究列举 3 种不同形式的增强基底制备流程(图 1), 分别作为表面增强拉曼光谱检测农药残留毒死蜱^[19]、亚胺硫磷^[2]、乐果^[2]、丙线磷^[27]等的增强基底。

3 表面增强拉曼散射光谱在农药残留检测中的应用

表面增强拉曼散射光谱在果蔬农药残留检测中应用广泛(见表 2), 为快速检测农药残留提供更有力的技术支撑。农药残留检测对分析方法的灵敏度和稳定性要求较高, 因此需要选择化学稳定性高的增强基底和结合样品前处理技术来提高表面拉曼散射光谱检测农药残留的准确度。

3.1 增强基底的选择

对于农药残留检测, 需要增强活性强、稳定性高、重现性好的 SERS 活性基底, 得到高的拉曼信号和表面分子丰度的结构信息, 使表面增强拉曼光谱检测农药残留信息得到改善。活性基底包括金属电极活性基底、金属溶胶活性基底、金属岛膜活性基底^[44]、化学刻蚀和化学沉积的活性基底、等离子体纳米结构基底^[45,46]、粗糙电极基底、金属树枝晶基底、薄膜基底、纳米颗粒基底、纳米阵列基底等, 其应用广泛, 增强基底的选择在农药残留的检测中起到关键性的作用。

3.2 样品处理技术

在农药残留检测中, 由于样品基质的复杂性, 目标物

的含量较低,表面增强拉曼光谱检测受到限制,通过样品处理技术消除基质干扰,实现拉曼信号的增强。样品处理技术包括化学分离技术(液液分离、固相萃取、分子印迹技术等)、比色筛选、微流体装置等^[47],以提高 SERS 的检测能力。将样品处理技术与高灵敏度的 SERS 技术相结合,开展稳定和通用的拉曼增强检测,将有力推动 SERS 技术的发展。

3.3 光谱融合技术

传统的拉曼光谱由于其受相对低的灵敏度限制,其主要与紫外光谱、红外光谱、电镜、原子显微镜相结合

用于分子结构的表征,在化合物检测分析方面应用较少。SERS 可以增强在低浓度下表征目标以及研究表面-分析物相互作用的能力。SERS 组合技术,特别是与 SERS 结合的协作工具的光谱学技术,如质谱、核磁共振、近红外^[48,49]、X 射线光电子能谱等,可以提供克服 SERS 表征缺陷的补充信息。拉曼光谱与其他光谱技术的融合将给出独特的振动光谱,有利于获取目标分析物构象信息和提高化合物检测分析的准确性,可以将光谱联用技术应用于农药残留的检测分析中,加快农药残留的检测速率和提高检测灵敏度。

表 1 表面增强拉曼散射基底制备方法对比分析
Table 1 Comparative Analysis of preparation methods for surface enhanced Raman scattering substrates

制备方法	原理	优点	缺点	参考文献
电化学氧化还原法	采用电化学方法在电极表面形成具有一定粗糙 SERS 活性的表面	强 SERS 效应的金属金、银、铜,和弱 SERS 效应的过渡金属 Pt、Ni,采用氧化还原法处理后可增强吸附在表面的分子拉曼信号	表面活性位移不够稳定、SERS 谱峰强度随时间增加而减小、目标分子自身可能发生氧化还原	[7,12,13]
沉积法	采用化学或电化学方法在基底上沉积一金属粗糙层,通常将金、银等沉积到过渡金属上,或者将过渡金属铂、镍等沉积到具有 SERS 活性的基底上,形成纳米结构的金属膜	原理简单,操作简单	反应时间、温度和试剂的配比等条件难以控制,导致金属表面的粗糙程度的难以控制	[14]
化学刻蚀法	使电极在溶液中发生化学反应,对电极表面部分分子原子溶解以得到粗糙表面	仪器设备低廉、操作简单,可以得到大面积的周期阵列结构	要求胶体颗粒尺寸的均匀性;需要选择合适的刻蚀度浓度、刻蚀时间和湿度	
金属溶胶法	采用具有强 SERS 效应的金、银胶体粒子,改进溶胶的制备条件,获得高灵敏度的 SERS 基底,甚至可直接在金、银表面获得单个分子的 SERS 信号	成本低、易合成,可以控制纳米颗粒的大小和形状,可以提高分析检测的灵敏度,不需要复杂的合成技术	溶胶过程所需时间长	[2,15-19]
有序组合法	采用末端含有-CN、-NH ₂ 、-SH 的有机物化学基因自组装单层或多层的纳米粒子体系,制成新型的具有高 SERS 活性的基底	简便、省时、低成本,具有良好的增强效果和信号重复性	往往需要使用一些化学试剂对结构单元进行修饰	[20-22]
平板印刷法	通过电子束印刷以及蒸馏技术制备具有不同大小、间距、深度的有序纳米金属结构作为 SERS 的活性基底	有较高的 SERS 活性和重现性,适合于定量或半定量分析的 SERS 基底	实际应用有难度	[23,24]
金属/氧化物壳法	以金和银为核,在其表面包裹磁性金属或氧化物,通过控制包裹厚度,获得较强的 SERS 信号	保护内核粒子不发生物理化学变化,提高化学稳定性	制备过程复杂	[12,23,25-30]
模板法	模板法广泛应用于各种纳米材料的制备 ^[35] ,不仅可以获得直接制备法难以得到的高度有序多维纳米材料,还可以合成得到具有空心或各向异性等新颖结构的纳米材料,一定程度上不受热力学的限制	具有规则有序结构、优异性能	制备过程繁琐耗时,成本高	[31-35]

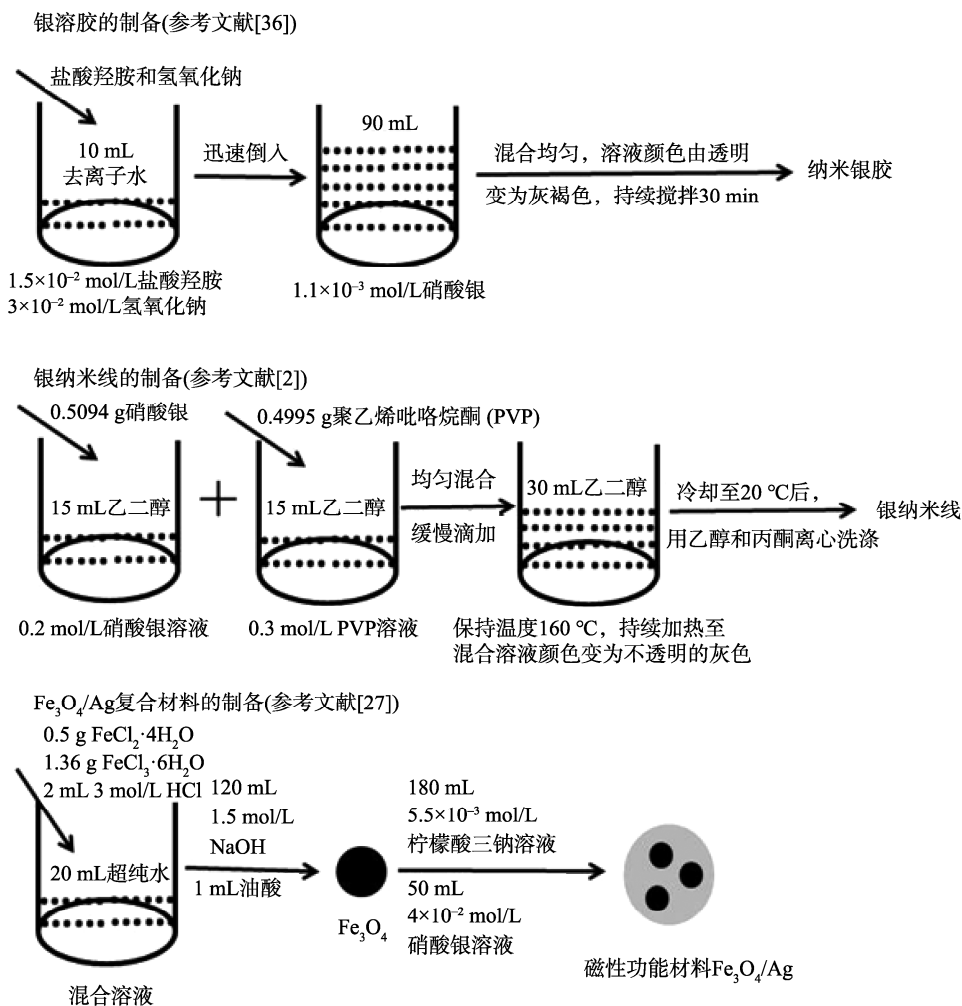


图 1 3 种增强基底的制备流程

Fig. 1 Preparation process of 3 kinds of enhanced substrates

表 2 表面增强拉曼散射光谱在农药残留检测中的应用

Table 2 Application of surface enhanced Raman scattering substrates in pesticide residue detection

检测物质	分析物	增强基底	分离技术	检出限	参考文献
大米	毒死蜱	金纳米颗粒	固相萃取	0.506 mg/L	[37]
茶叶表面	福美双	Fe ₂ O ₃ /Ag 纳米颗粒磁性复合材料	无	5 × 10 ⁻⁶ mol/L	[23]
水	甲基对硫磷	Al ₂ O ₃ /金/银纳米颗粒磁性复合材料	无	1 nmol/L	[26]
葡萄汁	福美双	树枝状银纳米颗粒	无	0.1 μmol/L	[38]
苹果汁	胺甲萘	立式金纳米棒阵列	无	2.5 μg/mL	[39]
甘蓝			乙腈-水	2.5 μg/mL	
苹果皮	福美双	银纳米壳	无	38 ng/cm ²	[40]
橙	甲基对硫磷	银膜	无	10 ⁻⁶ mol/L	[14]
苹果	毒死蜱	银溶胶	丙酮	0.064 mg/kg	[19]
脐橙	亚胺硫磷	银胶	乙腈-萃取	4.113 mg/L	[4]
	胺甲萘			5.35 μg/mL	
番茄	亚胺硫磷	金纳米颗粒	乙腈-水混合溶剂	2.91 μg/mL	[41]
	甲基谷硫磷			2.94 μg/mL	
西瓜	甲基异柳磷	纳米增强试剂(增强剂 CP-1 和稳定剂 pers1)	净化柱	0.01 μg/g	[42]
大豆	虫螨威	银纳米颗粒	乙醇	0.520 μg/mL	[43]
蜂蜜	乐果	Klarite-金纳米颗粒	无	2 μg/mL	[20]

4 结语与展望

表面增强拉曼光谱技术作为一种快速检测技术,在农药痕量检测,尤其是农产品中农药残留快速筛查方面有较大的技术优势。从农药残留 SERS 技术需求来看,需要满足市场监管部门对农产品中农药毒性的快速划分,消费者对果蔬表面混合农药是否超标等 2 个层次的技术需求。SERS 技术在农药残留检测应用过程中,表面增强基底材料的选择和结构设计直接影响拉曼光谱信号的稳定性和重现性。从本研究综述的文献来看,SERS 基底从金属胶体开始向比表面积大、结构稳定有序的 3D 纳米结构方向发展,基底纳米颗粒之间的空隙大小将形成更高密度的“热点”,能更好的实现检测结果的重现性;研制低成本、方便、易用的表面增强基底并不断提升其稳定性、灵敏度将是农药残留 SERS 的发展趋势;同时,结合样品前处理技术、融合其他光谱技术、建立常用农药拉曼光谱数据库等将能够加速提升农药残留 SERS 技术的发展与应用。

参考文献

- Mosier-Boss PA. Review of SERS substrates for chemical sensing [J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(6): 142.
- 王海阳, 刘燕德, 张宇翔. 表面增强拉曼光谱检测脐橙果皮混合农药残留[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(2): 291–296.
Wang HY, Liu YD, Zhang YX. Surface enhanced Raman scattering detection of mixing pesticide residual on orange peel [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2017, 33(2): 291–296.
- 徐莹, 杜一平, 汪宣, 等. 银修饰的氨基改性粉末多孔材料作为表面增强拉曼光谱基底用于检测有机磷农药的研究[J]. *光散射学报*, 2014, 2(26): 164–169.
Xu Y, Du YP, Wang X, *et al.* Silver decorated of amion-modified powdered porous materials as SERS substrate for detection of organophosphorus pesticide [J]. *J Light Scatt*, 2014, 2(26): 164–169.
- 刘燕德, 谢庆华, 王海阳, 等. 表面增强喇曼光谱研究脐橙中亚胺硫磷农药残留[J]. *激光技术*, 2017, 41(4): 545–548.
Liu YD, Xie QH, Wang HY, *et al.* Quantitative study on phosmet residues in navel oranges based on surface enhanced Raman spectra [J]. *Laser Technol*, 2017, 41(4): 545–548.
- 韩斯琴高娃, 包琳, 赵晓荣, 等. 基于 SERS 技术检测牛奶中氨苄西林的研究[J]. *中国抗生素杂志*, 2017, 42(9): 784–789.
Han SQGW, Bao L, Zhao XR, *et al.* Research on the detection of ampicillin in milk using surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chin J Antibiot*, 2017, 42(9): 784–789.
- 王红梅, 李玲玲, 陈海滨, 等. 表面增强拉曼光谱对西地那非类药物的快速检测[J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38(6): 1040–1045.
Wang HM, Li LL, Chen HB, *et al.* Application of surface-enhanced Raman spectroscopy in the fast screening of phosphodiesterase type 5 inhibitors [J]. *Chem J Chin Univ*, 2017, 38(6): 1040–1045.
- Li H, Dai H, Zhang Y, *et al.* Surface-enhanced Raman spectra promoted by a finger press in an all-solid-state flexible energy conversion and storage film [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56(10): 2805.
- Olson AP, Spies KB, Browning AC, *et al.* Chemically imaging bacteria with super-resolution SERS on ultra-thin silver substrates [J]. *Sci Report*, 2017, 7(1): 9135.
- Satheeshkumar E, Makaryan T, Melikyan A, *et al.* One-step solution processing of Ag, Au and Pd@MXene Hybrids for SERS [J]. *Sci Report*, 2016, 6: 32049.
- Xu M, Gao Y, Han XX, *et al.* Detection of pesticide residues in food using surface-enhanced raman spectroscopy: A review [J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65(32): 6719.
- Zheng Z, Cong S, Gong W, *et al.* Semiconductor SERS enhancement enabled by oxygen incorporation [J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 1993.
- Witkowska E, Jagielski T, Kaminska A, *et al.* Detection and identification of human fungal pathogens using surface-enhanced Raman spectroscopy and principal component analysis [J]. *Anal Method*, 2016, 8(48): 21–35.
- Li D, Duan H, Wang Y, *et al.* On-site preconcentration of pesticide residues in a drop of seawater by using electrokinetic trapping, and their determination by surface-enhanced Raman scattering [J]. *Microchim Acta*, 2018, 185(1): 10.
- Qian K, Yang L, Li Z, *et al.* A new-type dynamic SERS method for ultrasensitive detection [J]. *J Raman Spectrosc*, 2013, 44(1): 21–28.
- Ai YJ, Liang P, Wu YX, *et al.* Rapid qualitative and quantitative determination of food colorants by both Raman spectra and surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Food Chem*, 2018, 241: 427–433.
- Zhu J, Liu MJ, Li JJ, *et al.* Multi-branched gold nanostars with fractal structure for SERS detection of the pesticide thiram [J]. *Spectrochim Acta A*, 2017, 189: 586.
- Feng J, Hu Y, Grant E, *et al.* Determination of thiabendazole in orange juice using an MISPE-SERS chemosensor [J]. *Food Chem*, 2018, (239): 816–822.
- Zhu Y, Li M, Yu D, *et al.* A novel paper rag as ‘D-SERS’ substrate for detection of pesticide residues at various peels [J]. *Talanta*, 2014, 128: 117–124.
- 翟晨, 彭彦昆, 李永玉, 等. 基于表面增强拉曼光谱的苹果毒死蜱残留无损检测方法[J]. *化学学报*, 2015, 73(11): 1167–1172.
Zhai C, Peng YK, Li YY, *et al.* Nondestructive detection of chlproprifos in apples based on surface enhanced Raman scattering [J]. *Acta Chim Sin*, 2015, 73(11): 1167–1172.
- 孙旭东, 董小玲. 蜂蜜中乐果农药残留的表面增强拉曼光谱定量分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(6): 1572.
Sun XD, Dong XL. Quantitative analysis of dimethoate pesticide residues in honey by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2015, 35(6): 1572.
- Lin PY, Hsieh CW, Hsieh S. Rapid and sensitive SERS detection of bisphenol A using self-assembled graphitic substrates [J]. *Sci Report*, 2017, 7(1): 16698.
- Kasera S, Herrmann LO, Barrio JD, *et al.* Quantitative multiplexing with nano-self-assemblies in SERS [J]. *Sci Report*, 2014, (4): 6785.
- Tang X, Cai W, Yang L, *et al.* Highly uniform and optical visualization of SERS substrate for pesticide analysis based on Au nanoparticles grafted on dendritic α -Fe₂O₃ [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(22): 11193–11199.
- Tang X, Cai W, Yang L, *et al.* Fabrication of Au nanorods coated Fe₃O₄ microspheres as SERS substrate for pesticide analysis by near-infrared

- excitation [C]. National Conference on Light Scattering, 2013.
- [25] Liou P, Nayigiziki FX, Kong F, *et al.* Cellulose nanofibers coated with silver nanoparticles as a SERS platform for detection of pesticides in apples [J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 157: 643–650.
- [26] Hu X, Zheng P, Meng G, *et al.* An ordered array of hierarchical spheres for surface-enhanced Raman scattering detection of traces of pesticide [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(38): 384001.
- [27] 袁荣辉, 刘文涵, 滕渊洁, 等. 基于磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ 的表面增强拉曼光谱检测农药丙线磷[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, (5): 1276–1280.
- Yuan RH, Liu WH, Teng YJ, *et al.* Detection of ethoprophos using SERS coupled with magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ composite materials [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2015, (5): 1276–1280.
- [28] Dai H, Sun Y, Ni P, *et al.* Three-dimensional TiO_2 supported silver nanoparticles as sensitive and UV-cleanable substrate for surface enhanced Raman scattering [J]. *Sensors Actuator B*, 2017, 242: 260–268.
- [29] Jiang T, Wang X, Tang S, *et al.* Seed-mediated synthesis and SERS performance of graphene oxide-wrapped Ag nanomushroom [J]. *Sci Report*, 2017, 7(1): 9795.
- [30] Ma L, Huang Y, Hou M, *et al.* Silver nanorods wrapped with ultrathin Al_2O_3 layers exhibiting excellent sers sensitivity and outstanding SERS stability [J]. *Sci Report*, 2015, (5): 12890.
- [31] Liu C, Qing Z, Zheng J, *et al.* DNA-templated in situ growth of silver nanoparticles on mesoporous silica nanospheres for smart intracellular GSH-controlled release [J]. *Chem Commun*, 2015, 51(30): 6544–6547.
- [32] Sanzortiz MN, Sentosun K, Bals S, *et al.* Templated growth of surface enhanced Raman scattering-active branched gold nanoparticles within radial mesoporous silica shells [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(10): 10489–10497.
- [33] Fan Y, Cheng H, Zhou C, *et al.* Honeycomb architecture of carbon quantum dots: A new efficient substrate to support gold for stronger SERS [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(5): 1776.
- [34] Hu X, Meng G, Huang Q, *et al.* Nano-petri-dish array assisted glancing angle sputtering for Ag-NP assembled bi-nanoring arrays as effective SERS substrates [J]. *ACS Appl Mater Int*, 2014, 6(11): 7991.
- [35] Liu X, Osada M, Kitamura K, *et al.* Ferroelectric-assisted gold nanoparticles array for centimeter-scale highly reproducible SERS substrates [J]. *Sci Report*, 2017, 7(1): 3630.
- [36] Leopold N, Lendl B. A new method for fast preparation of highly surface-enhanced Raman scattering(SERS) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(24): 5723–5727.
- [37] Huang S, Hu J, Guo P, *et al.* Rapid detection of chlorpyrifos residue in rice by surface-enhanced Raman scattering [J]. *Anal Methods*, 2015, 7(10): 4334–4339.
- [38] Wang Q, Wu D, Chen Z. Ag dendritic nanostructures for rapid detection of thiram based on surface-enhanced Raman scattering [J]. *Rsc Adv*, 2015, 5(86): 70553–70557.
- [39] Zhang Z, Yu Q, Li H, *et al.* Standing gold nanorod arrays as reproducible SERS Substrates for measurement of pesticides in apple juice and vegetables [J]. *J Food Sci*, 2015, 80(2): N450–N458.
- [40] Yang JK, Kang H, Lee H, *et al.* Single-step and rapid growth of silver nanoshells as SERS-active nanostructures for label-free detection of pesticides [J]. *ACS Appl Mater Interface*, 2014, 6(15): 12541.
- [41] Liu B, Zhou P, Liu X, *et al.* Detection of pesticides in fruits by surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with gold nanostructures [J]. *Food Bioprocess Technol*, 2013, 6(3): 710–718.
- [42] 朱莉娅, 韩宇, 陈文, 等. 表面增强拉曼光谱快速检测西瓜中甲基异柳磷农药残留[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(20): 288–291.
- Zhu LY, Han Y, Chen W, *et al.* Rapid detection of isofen[hos-methyl in watermelon based on surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Sc Technol Food Ind*, 2017, 38(20): 288–291.
- [43] Sukmanee T, Wongravee K, Ekgasit S, *et al.* Facile and sensitive detection of carbofuran carbamate pesticide in rice and soybean using coupling reaction-based surface-enhanced Raman scattering [J]. *Anal Sci Int J Japan Soc Anal Chem*, 2017, 33(1): 89.
- [44] Shi GC, Wang ML, Zhu YY, *et al.* Dragonfly wing decorated by gold nanoislands as flexible and stable substrates for surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Sci Report*, 2018, 8(1): 6916.
- [45] Wu LA, Li WE, Lin DZ, *et al.* Three-dimensional SERS substrates formed with plasmonic core-satellite nanostructures [J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 13066.
- [46] Focsan M, Craciun AM, Potara M, *et al.* Flexible and tunable 3D gold nanocups platform as plasmonic biosensor for specific dual LSPR-SERS immuno-detection [J]. *Sci Report*, 2017, 7(1): 14240.
- [47] Zhang Y, Zhao S, He L, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) combined techniques for high-performance detection and characterization [J]. *Trac Trends Anal Chem*, 2017, 90: 1–3.
- [48] Bombalska A, Mularczyk-Oliwa M, Jankiewicz BJ, *et al.* Application of FTIR and SERS spectroscopy in analysis and discrimination of bacteria and their interferents [J]. *Biofeedback*, 2014, 3(2): 29–39.
- [49] 吴双, 王杰, 俞雅茹, 等. 基于拉曼和近红外光谱特征层融合的食用油 MUFA 和 PUFA 含量检测[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(11): 158–164.
- Wu S, Wang J, Yu YR, *et al.* Content detection of MUFA and PUFA integrated based on characteristic fusion of Raman and near infrared spectrum [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2017, 32(11): 158–164.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



王世芳, 实习研究员, 主要研究方向为光谱快速检测方法与模型研发。
E-mail: wangsf@brcast.org.cn



韩平, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。
E-mail: hanp@brcast.org.cn