

表面增强拉曼光谱法快速检测百合中的地虫硫磷

贾莉¹, 马俊², 李壮¹, 王淼¹, 潘凌屹¹, 杨艺玥¹,
王猛强¹, 焦逊¹, 肖明³, 余永新^{1*}

(1. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100081; 2. 国家毒品实验室北京分中心, 北京 100079; 3. 青海大学农林科学院, 青海 810016)

摘要: 目的 制备具有良好增强效果的 L-半胱氨酸功能化修饰的金纳米粒子(L-cysteine-Au nanoparticles, L-cys-AuNPs), 建立表面增强拉曼光谱法(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)快速检测百合中地虫硫磷的分析方法。**方法** 采用柠檬酸钠还原法制备 AuNPs, 然后用 L-半胱氨酸进行功能化修饰。通过单因素实验对增强基底添加量、地虫磷添加量、凝聚剂种类等实验条件进行优化, 以确定最佳实验条件。**结果** 该基底表现出优异的增强效果, 1071 cm⁻¹可作为其特征峰。地虫硫磷的检出限为 0.02 mg/L, 线性范围是 0.02~0.50 mg/L, 相关系数 $r^2=0.9667$, 回收率为 69%~112%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 7%~8%。**结论** 该方法灵敏度高、特异性、稳定性较好, 可用于百合中地虫硫磷的快速检测。

关键词: L-半胱氨酸; 金纳米粒子; 表面增强拉曼光谱法; 百合; 地虫硫磷

Rapid detection of fonofos in *Lilium brownii* var. *viridulum* Baker by surface enhanced Raman spectroscopy

JIA Li¹, MA Jun², LI Zhuang¹, WANG Miao¹, PAN Ling-Yi¹, YANG Yi-Yue¹,
WANG Meng-Qiang¹, JIAO Xun¹, XIAO Ming³, SHE Yong-Xin^{1*}

(1. Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology for Aro-products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. National Anti-drug Laboratory Beijing Regional Center, Beijing 100079, China; 3. Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Qinghai University, Qinghai 810016, China)

ABSTRACT: Objective To prepare L-cysteine functionalized gold nanoparticles (L-cysteine-Au nanoparticles, L-cys-AuNPs) with good enhancement effect, and establish a method for the rapid detection of fonofos in *Lilium brownii* var. *viridulum* Baker by surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). **Methods** AuNPs were prepared by sodium citrate reduction and then functionalized with L-cysteine. Then the single factor experiment was conducted to optimize the experimental conditions, such as the amount of enhanced substrate, the amount of fonofos and the type of coagulant, so as to determine the best experimental conditions. **Results** The substrate showed excellent enhancement effect, and 1071 cm⁻¹ could be used as its characteristic peak. The limit of detection was 0.02 mg/L, the linear range was 0.02–0.50 mg/L, the correlation coefficient (r^2) was 0.9667, the recoveries were 69%–112%, and the relative standard deviations (RSDs) were 7%–8%. **Conclusion** The method is sensitive, specific and stable, and can

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFD1600105)、中国农业科学院农业科技创新计划项目(Y2021XK21)、国家自然科学基金项目(31772071)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2021YFD1600105), the Agricultural Science and Technology Innovation Plan of Chinese Academy of Agricultural Sciences (Y2021XK21), and the National Natural Science Foundation of China (31772071)

***通信作者:** 余永新, 博士, 研究员, 主要研究方向为仿生识别材料合成与传感检测技术。E-mail: 0891syx@163.com

***Corresponding author:** SHE Yong-Xin, Ph.D, Professor, Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology for Aro-products Chinese Academy of Agricultural Sciences, No.12, Zhongguancun South Street, Haidian District, Beijing 100081, China. E-mail: 0891syx@163.com

be used for the rapid detection of fonofos in *Lilium brownii* var. *viridulum* Baker.

KEY WORDS: *L*-cysteine; Au nanoparticles; surface enhanced Raman spectroscopy; *Lilium brownii* var. *viridulum* Baker; fonofos

0 引言

有机磷农药是当前农业生产中广泛使用的一类农药。地虫硫磷(fonofos), 简称“地虫磷”, 是有机磷农药的一种, 兼具高效性和广谱性两大优点^[1-4], 但其毒性强, 使用不当易导致农作物中发生不同程度的残留, 对人体造成一定危害, 如导致人出汗、震颤、精神错乱、语言失常, 严重者会出现呼吸麻痹, 甚至死亡^[5-7]。因此, 中国药典 2020 版将 33 种农药残留限量写入了通则, 其中有 20 多种均为有机磷农药, 且限量很低, 在 0.01~0.05 mg/L 之间。同时, 在最新版农药残留标准 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中给出鳞茎类蔬菜中地虫磷的限量为 0.01 mg/L。百合(*Lilium brownii* var. *viridulum* Baker) 是一种药食兼用的保健食品, 亦作药用, 有润肺止咳、清热、安神和利尿等功效。但是, 对此类药食同源农产品的检测很少报道, 所以, 亟需建立高效、简便的方法对药食同源农产品中的有机磷农药进行检测, 以保证人们饮食安全。常见的有机磷农药的检测方法大多为气相色谱法^[8]、气相色谱-质谱法^[9]、液相色谱法^[10]、液相色谱-质谱法^[11]等, 这类方法灵敏度高, 但是仪器价格昂贵、操作烦琐, 需要专业人员操作完成, 无法实现快速检测。目前有有机磷的快速检测方法包括酶联免疫法、酶抑制法和表面增强拉曼光谱法(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)等。但是酶联免疫法^[12]需要的抗体难以制备, 而酶抑制法^[13]作用面比较窄, 只能对有机磷农药和氨基甲酸酯类农药发挥作用, 并且这两种方法都存在“假阳性”问题, 后续还需要大型仪器, 如液相色谱-质谱仪等进行确证。因此, 开展新型快速现场检测百合中地虫硫磷残留量的方法研究具有重要现实意义。

SERS 具有检测速度快、操作简单、指纹特性、无损检测等优点^[14-16]。其已在多个领域, 如农药残留检测^[17]、渔药检测^[18]、食品添加剂检测^[19]等方面得到了广泛应用。SERS 增强原理^[20-21]主要有两种, 一种是电磁增强, 基于局域电磁场产生的表面等离子体共振; 另一种是化学增强, 源于电荷转移。两种增强机制在很多增强体系中同时存在, 它们对增强效果的贡献值随系统变化而改变。HE 等^[22]开发了半胱胺改性的金纳米粒子(Au nanoparticles, AuNPs), 用于表面亲和力较弱的酸性色素的检测, 利用颜料与半胱胺分子之间形成的多氢键和静电相互作用, 使酸性颜料分子快速到达 AuNPs 表面, 可以检测限值为 1 mg/L 的 5 种酸性色素。MA 等^[23]采用半胱胺修饰的 AuNPs 制成的新型

SERS 底板用于五氯苯酚的高灵敏度检测, 通过静电相互作用将目标物吸附到基材表面, 可用于自来水中五氯苯酚检测, 检出限低至 1 nmol/L。ZHANG 等^[24]利用 AgNPs 改性滤纸和盐酸半胱胺的优势对水中双酚 A 进行了高灵敏度检测, 检出限低至 0.005 ng/mL。综上, 巯基改性后的基底可以通过化学键诱导目标物聚集到 AuNPs 表面, 大大提高目标物检测的灵敏度。在该体系中, 两种增强机制同时存在, 缺一不可。但是, 目前基于化学增强检测药食同源农产品中有机磷农药残留的方法鲜有报道。已报道用于地虫硫磷检测的基底仅为金溶胶^[25], 其通过电磁增强原理进行检测, 只有目标分子跟 AuNPs 靠的足够近时, 才能有信号输出。因此, 检出限仅为 0.2 mg/L, 无法满足最大残留限量的要求。基于功能化 AuNPs 通过二者间的氢键相互作用增强目标物的 SERS 信号的原理, 本研究合成了 *L*-半胱氨酸修饰的 AuNPs 增强基底, 对百合中的地虫硫磷进行检测, 该方法集中在如何制备高灵敏度和可重复性的基底以及如何解决基质干扰等方面^[26-27], 以期对有机磷农药的检测提供新的策略。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

百合购于北京超市。

地虫硫磷、对硫磷、治螟磷、硫环磷、特丁硫磷(纯度 98%, 北京坛墨质检科技有限公司); *L*-半胱氨酸、柠檬酸三钠(分析纯)、HAuCl₄·3H₂O(纯度 99%)[西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司]; 无水 MgSO₄、NaCl、NaOH、K₂SO₄、CaBr₂、HCl、NaNO₃、K₂CO₃(分析纯, 国药集团北京化学试剂有限公司); 乙腈(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 乙二胺-*N*-丙基硅烷化硅胶(primary secondary amine, PSA)(天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

RMS1000 拉曼光谱仪(上海如海光电科技有限公司); UV-2600 紫外可见分光光度计(日本岛津公司); SU8020 扫描电子显微镜(日本日立公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司); H-1850 高速离心机(湖南湘仪离心机有限公司); PL2001-L 电子天平(精度 0.1 g, 上海梅特勒-托利多仪器有限公司); VORTEX3 旋涡混匀器实验室振荡器混合仪(德国 IKA 公司); M258050 磁力电热套(英国 Electrothermal 公司); KQ218 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

百合提取液的制备: 称取 10 g 绞碎的百合于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈、4 g 无水 $MgSO_4$ 、1 g NaCl、0.5 g 柠檬酸钠振荡提取 5 min; 取出后将其放置于高速离心机 4200 r/min 离心 10 min。取 6 mL 上清液, 加入含有 900 mg 无水 $MgSO_4$ 、150 mg PSA 的 15 mL 离心管中, 涡旋 1 min, 4000 r/min 离心 10 min, 取上清液过膜待 SERS 测试。

1.3.2 试剂的制备

金溶胶的制备: 参考 LI 等^[28]方法。

L-cys-AuNPs 的制备: 参考朱文秀^[29]方法, 将上述金溶胶超声 10 min, 按照体积比 1:9 比例将 10^{-6} mol/L *L*-半胱氨酸水溶液加入上述溶液, 搅拌 90 min 即可得到新型探针 *L*-cys-AuNPs。

1.3.3 SERS 测试

激光光源波长为 785 nm, 激光光源功率为 400 mW, 扫描光谱范围功率为 400~1800 cm^{-1} , 积分时间为 6 s。测试方法: 将 500 μ L 增强基底, 60 μ L 地虫硫磷标准溶液, 60 μ L 饱和 K_2SO_4 溶液依次加入进样小瓶中, 混匀后上机测试, 扫描 3 次取平均值。

1.4 数据处理

通过 Uspectral 5.2.0 软件对光谱进行预处理, 采用 Origin 2021 软件进行数据分析和绘图。

2 结果与分析

2.1 *L*-cys-AuNPs 的制备和表征

本研究采用柠檬酸钠还原法制备 AuNPs。还原剂添加的越多, 制备的 AuNPs 粒径越小。不同粒径的粒子会产生不同的表面等离子共振, 因而产生不同的 SERS 信号。通过 *L*-半胱氨酸对 AuNPs 进行修饰, *L*-半胱氨酸巯基基团上的 S 会与 AuNPs 键合形成 Au-S 键, 而暴露的氨基通过氢键相互作用使得地虫硫磷能够到达 AuNPs 表面聚集下来, 产生更多的 SERS“热点”(图 1), 因此放大信号。

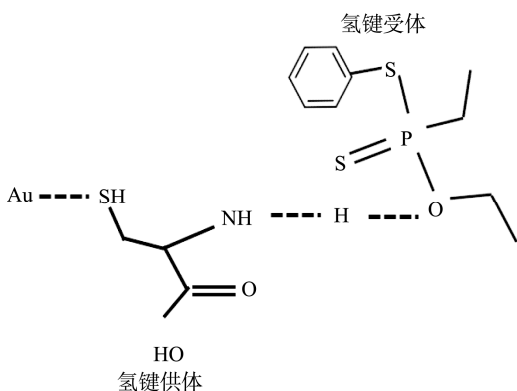


图1 反应原理图

Fig.1 Reaction schematic diagram

对制备的基底进行了紫外可见光谱(ultraviolet and visible spectrophotometry, UV-vis)和扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)的表征。如图 2a 所示, 可以看到该粒子在 520 nm 处有紫外吸收, 归属于其表面等离子体共振, 表明 AuNPs 制备成功。图 2b 中 SEM 表明该粒子分散均匀、大小均一, 证明其不会发生团聚现象, 粒径在 55 nm 左右^[30]。同时还对该基底进行了能谱(energy dispersive spectrometer, EDS)分析, 如图 3 发现, 该基底中含有 Au、S 元素, 最终确定 *L*-半胱氨酸成功修饰到 AuNPs 上^[31]。

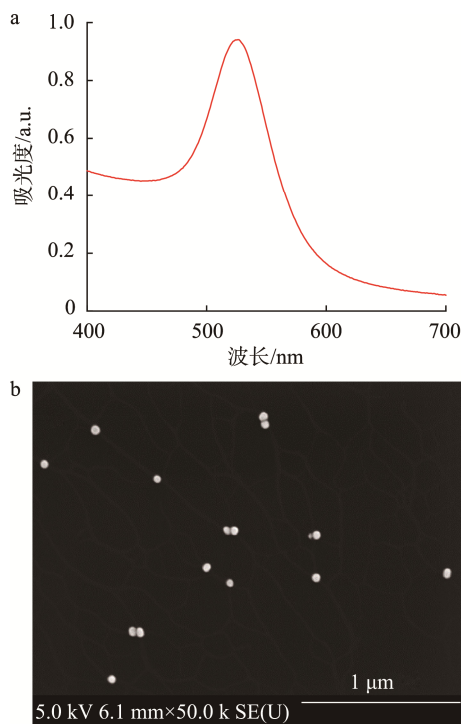


图2 *L*-cys-AuNPs 的紫外可见吸收光谱图(a)和扫描电镜图(b, $\times 50000$)

Fig.2 UV-Vis absorption spectra image (a) and SEM image (b, $\times 50000$) of *L*-cys-AuNPs

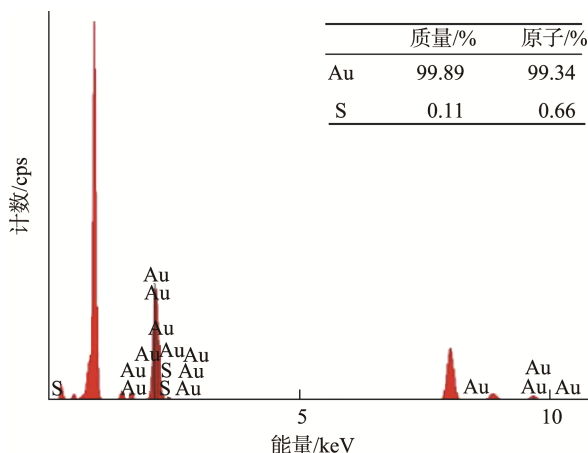


图3 *L*-cys-AuNPs 的能谱分析

Fig.3 EDS analysis of *L*-cys-AuNPs

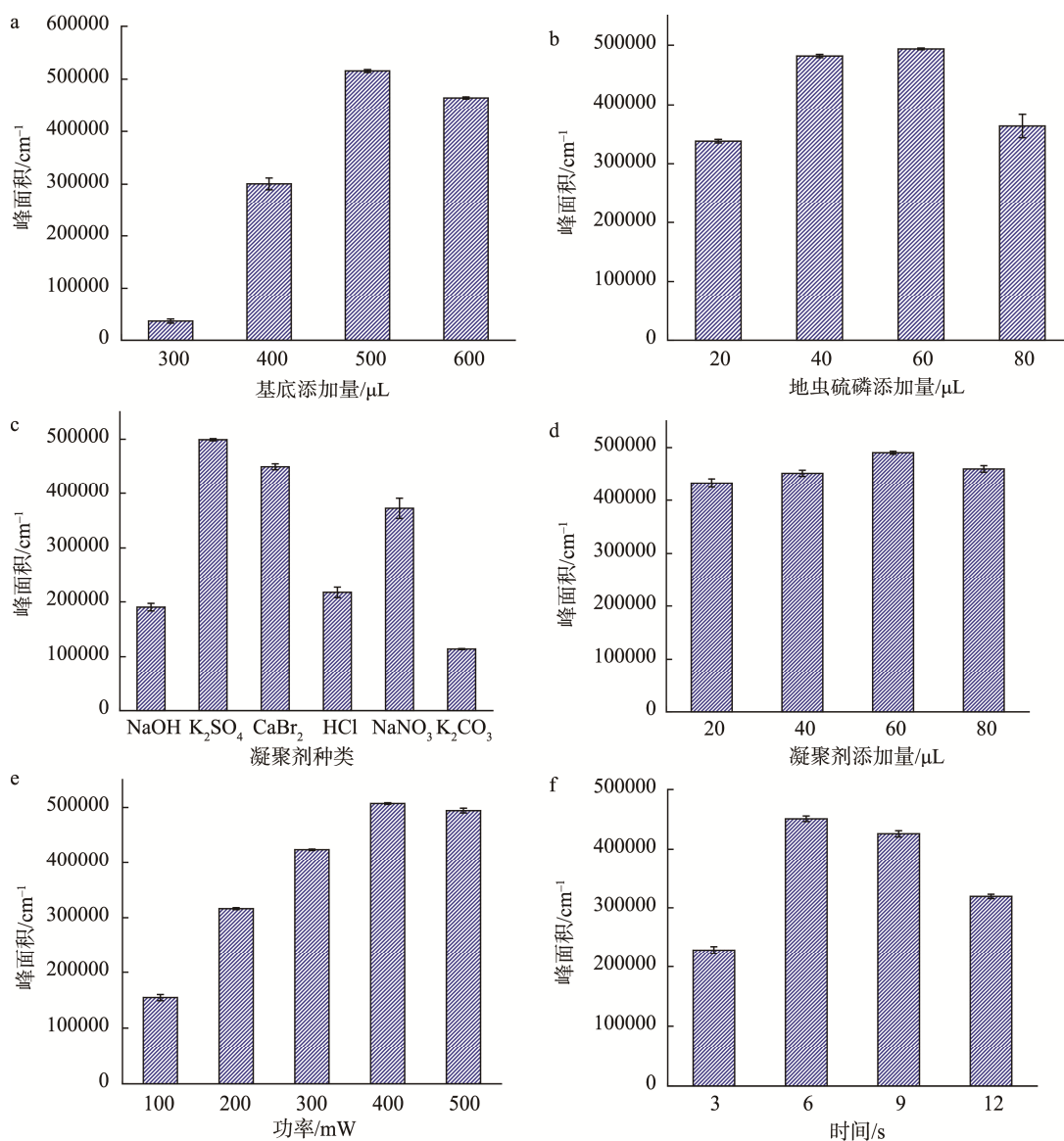
2.2 地虫硫磷农药的 SERS 分析

参考地虫硫磷的文献报道^[32], 对地虫硫磷的特征峰进行了归属。其中, 418 cm^{-1} 归因于 P-O-C 变形、扭曲; 997 cm^{-1} 归因于苯环骨架变形, 1021 cm^{-1} 归因于苯环 C-H 面内变形, 1071 cm^{-1} 归因于苯环上 C-S 伸缩, 1570 cm^{-1} 归因于苯环上 C=C 骨架伸缩, 可以通过上述地虫硫磷特征峰对其进行定性分析。其中, 1071 cm^{-1} 处的 SERS 信号最强, 可进行定量分析, 因此, 后续优化均在—拉曼位移处进行。

2.3 实验条件的优化

以 1071 cm^{-1} 处的峰强对地虫硫磷进行定量分析, 考察了基底的添加量、地虫硫磷的添加量、凝聚剂的种类及添加量、功率和积分时间对增强效果的影响, 如图 4 所示。

添加 *L-cys*-AuNPs 的量太多或太少都不利于“SERS”热点的产生。因此, 先是对 $300\sim 600\ \mu\text{L}$ 基底的添加量进行优化, 如图 4a 所示。添加 $300\ \mu\text{L}$ 时, 信号非常弱, 随着基底添加量的增加, SERS 信号呈现先增加后下降的趋势, 在 $500\ \mu\text{L}$ 时信号最强, 推测此时产生的“SERS”热点最多。因此选择 $500\ \mu\text{L}$ 作为最佳条件; 如图 4b, 对地虫硫磷的添加量进行优化, 同样也是存在先增后减的趋势, 在 $60\ \mu\text{L}$ 时最佳。此过程中 SERS 信号增强的原因可能是随着样液的增加, 地虫硫磷分子的数目增多, 与基底的吸附作用变强; 而 SERS 信号变弱很可能是因为随着样液的增加, 乙腈的含量也随之增加, 进而影响了地虫硫磷与基底的吸附作用。因此, 地虫硫磷的最佳添加量为 $60\ \mu\text{L}$ 。



注: a. 基底(*L-cys*-AuNPs)添加量; b. 地虫硫磷添加量; c. 凝聚剂种类; d. 凝聚剂添加量; e. 仪器功率; f. 积分时间。

图 4 不同实验条件的优化($n=3$)

Fig.4 Optimization of different experimental conditions ($n=3$)

纳米颗粒的间隙处会产生强烈的表面等离子体共振,也就是“SERS”热点。利用柠檬酸钠还原法制备的 AuNPs 表面会包裹柠檬酸根,影响胶体金对待测分子的吸附,降低检测的灵敏度。凝聚剂可以中和胶体金表面电荷,消除胶体金之间的静电排斥作用,使纳米颗粒适度聚集,从而增强 SERS 信号。基于此,考察了 NaOH、K₂SO₄、CaBr₂、HCl、NaNO₃ 和 K₂CO₃ 这 6 种常用的凝聚剂对 SERS 响应强度的影响,浓度均为 1 mol/L,结果如图 4c 所示。K₂SO₄ 的效果要优于其他 5 种,推测可能是因为 SO₄²⁻可结合在胶体金的外层,引起适度聚集,因此可以产生更多的“SERS”热点,从而提高待测物的检测信号,所以选择 K₂SO₄ 作为凝聚剂。然后对其体积进行优化,如图 4d 所示,添加不同体积 K₂SO₄ 时信号变化不大,但是在添加 60 μL 时信号最强。当凝聚剂太多时,纳米粒子会快速聚集,甚至产生沉淀;量太少时 SERS 信号的放大效果不够明显。因此,凝聚剂的添加量确定为 60 μL。由于 1 mol/L K₂SO₄ 已经达到饱和,因此不再对 K₂SO₄ 的浓度进行优化。

仪器功率和积分时间对 SERS 信号的影响也是不可忽视的。功率过大或者积分时间过长会使光谱图过饱和以致变形,不能得到正确的响应结果。而功率过小或者积分时间过短,不能得到最佳的测试结果。因此,经优化后得到了地虫硫磷测试的最佳条件如图 4e 和图 4f,功率为 400 mW,积分时间为 6 s。

综上,该方法的最佳检测条件确定为:基底添加 500 μL、地虫硫磷添加 60 μL、凝聚剂添加饱和 K₂SO₄ 60 μL、功率为 400 mW、积分时间为 6 s。

2.4 SERS 稳定性的考察

SERS 信号只有在一定范围内保持相对稳定才能证明

检测结果的可靠性,因此对该基底的稳定性进行测试。图 5a 给出了连续 10 次用所制备的 *L*-cys-AuNPs 对地虫硫磷进行测试的 SERS 图谱,在 1071 cm⁻¹ 处获得的峰强的相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 0.34%(图 5b),可证明其稳定性良好。

2.5 SERS 特异性研究

针对所开发的地虫硫磷的检测方法进行了特异性研究。选取与地虫硫磷相同体积和浓度的对硫磷、治螟磷、硫环磷、特丁硫磷进行测试,结果如图 6 所示。通过 SERS 响应结果可以发现,只有地虫硫磷信号较强,其他干扰物在 1071 cm⁻¹ 处的响应值远低于地虫硫磷,证明该检测方法对地虫硫磷具有良好的选择性。虽然这 4 种物质与地虫硫磷结构类似,但是可能其与 *L*-半胱氨酸的亲合力较弱,因此不能更好地结合以诱导 AuNPs 适度聚集,所以使得 *L*-cys-AuNPs 只能用于地虫硫磷的检测^[33]。

2.6 标准曲线线性范围及检出限

地虫硫磷的标准溶液图谱如图 7a 所示。由图 7b 可知,地虫硫磷的线性范围为 0.02~0.50 mg/L,检出限为 0.02 mg/L,满足药典中关于地虫硫磷的最大残留限量的要求(0.02 mg/L)。其中,1071 cm⁻¹ 处的信号最强,可将其作为定量依据。同时,使用 Origin 2021 软件对地虫硫磷在 1071 cm⁻¹ 处的浓度和响应值进行了线性拟合,其中,测试浓度的对数值与 SERS 强度呈现出良好的线性关系,方程为 $Y=477153.94X-541258.47$,相关系数 $r^2=0.9667$,因此可将该方法用于地虫硫磷的定量检测。

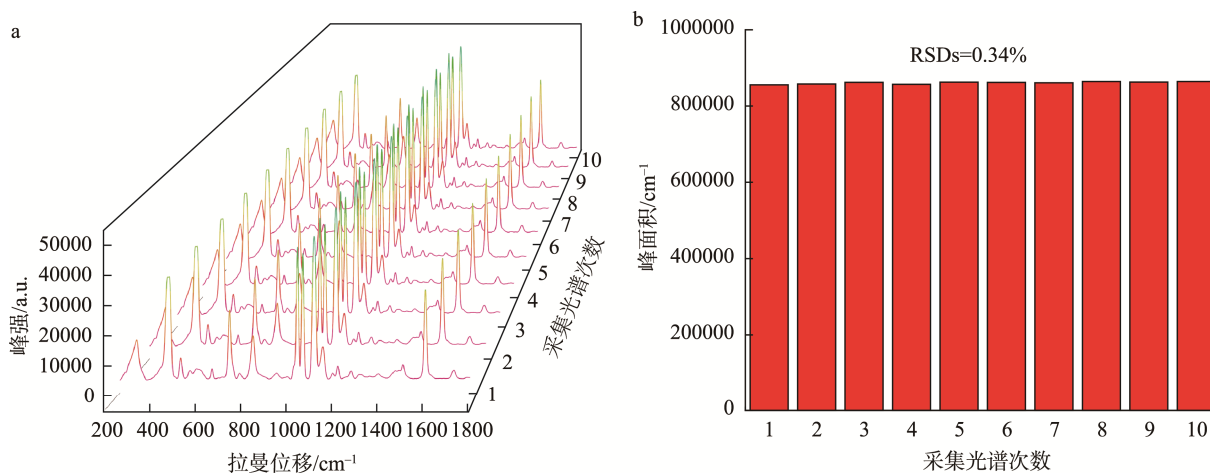


图 5 *L*-cys-AuNPs 基底连续进行 10 次测试所获得的地虫硫磷 SERS 谱图(a)和在拉曼位移 1071 cm⁻¹ 处的 SERS 峰面积相对应的直方图(b)

Fig.5 SERS spectra of fonofos obtained from 10 consecutive tests on *L*-cys-AuNPs base (a) and histogram corresponding to SERS peak area at Raman shift 1071 cm⁻¹ (b)

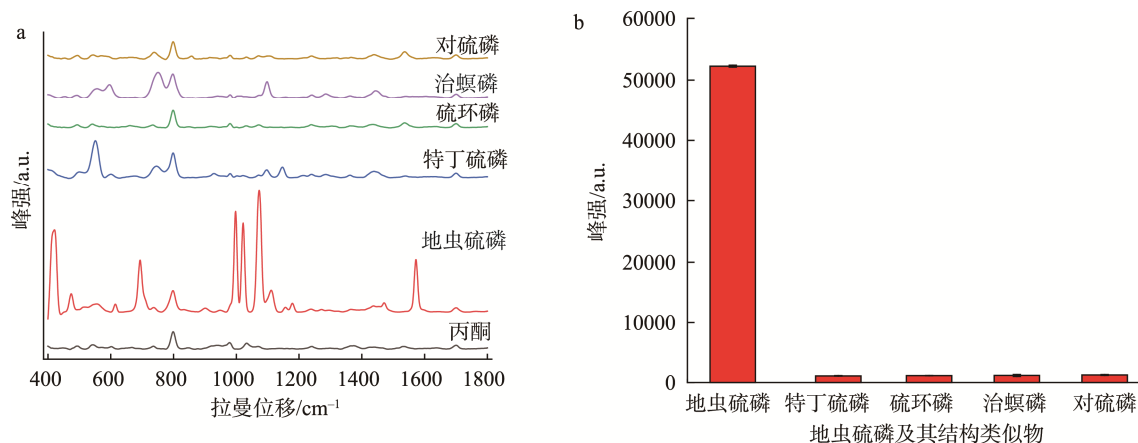
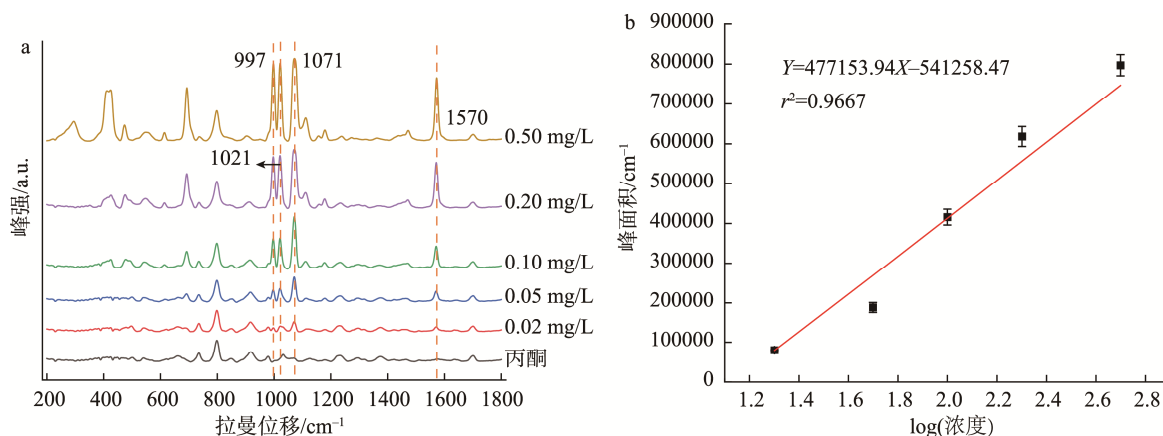


图 6 用相同方法检测地虫硫磷及其结构类似物的 SERS 谱图(a)和地虫硫磷及其结构类似物在 1071 cm⁻¹ 处的响应值(b)
Fig.6 SERS spectra of fonofos and its structural analogues were detected by the same method (a) and response values of fonofos and its structural analogues at 1071 cm⁻¹ (b)



注: a. 不同浓度地虫硫磷的 SERS 光谱图; b. 拉曼位移 1071 cm⁻¹ 处的 SERS 峰面积与地虫硫磷浓度的对数所绘制的线性图。

图 7 SERS 灵敏度检测结果

Fig.7 Detection results of SERS sensitivities

2.7 实际样品检测

为了确定建立方法在实际应用中的有效性和准确性, 配制了质量浓度分别为 20、40、80 μg/L 的百合加标样本进行回收率实验。结果得到, 百合中地虫硫磷的平均回收率在 69%~112%之间, RSDs 在 7%~8%之间, 表明利用本方法检测百合中的地虫硫磷具有较高的准确性。

3 结 论

本研究合成了对地虫硫磷具有较高 SERS 响应的增强基底 L-cys-AuNPs, 并对地虫硫磷特征峰进行归属, 选取了 1071 cm⁻¹ 处的特征峰作为定量依据, 同时对测试条件进行了优化。其方法学评价表明, 在 0.02~0.50 mg/L 浓度范围内其线性关系良好, 检出限为 0.02 mg/L, 符合药典残

留限量要求, 且重现性较好, 可为有机磷农药的检测提供参考。同时, 对百合样品进行了加标回收率的测定, 结果表明, 该方法用于检测百合中地虫硫磷具有较高的准确性。但是, 在色素含量较高的其他复杂基质中难以得到令人满意的回收率, 因此开发高效的样品前处理方法仍是今后研究的主要内容之一。

参考文献

[1] ZHANG JX, ZHU XJ, CHEN MM, *et al.* Hybridizing aggregated gold nanoparticles with a hydrogel to prepare a flexible SERS chip for detecting organophosphorus pesticides [J]. *Analyst*, 2022, 147(12): 2802-2808.
[2] PARK H, PARK J, LEE G, *et al.* Detection of chlorpyrifos using bio-inspired silver nanogress [J]. *Materials*, 2022, 15(10): 3454.

- [3] LI TJ, WEN BY, ZHANG YJ, *et al.* Au@ZrO₂ core-shell nanoparticles as a surface-enhanced Raman scattering substrate for organophosphorus compounds detection [J]. *J Raman Spec*, 2022, 53(8): 1386–1393.
- [4] LI JJ, SHI JL, LIANG AH, *et al.* Highly catalysis amplification of MOFNd-loaded nanogold combined with specific aptamer SERS/RRS assay of trace glyphosate [J]. *Analyst*, 2022, 147(11): 2369–2377.
- [5] DIAS SJM, OLIVEIRA HP. Silver-based surface enhanced Raman spectroscopy devices for detection of organophosphorus pesticides traces [J]. *Biotechnol Prog*, 2019, 35(4): 131584.
- [6] WANG X, YANG Y, YIN Y, *et al.* High-throughput aptamer microarrays for fluorescent detection of multiple organophosphorus pesticides in food [J]. *Anal Chem*, 2022, 94 (7): 3173–3179.
- [7] ZHANG XX, CHEN LL, FANG XJ, *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]. *Microchim Acta*, 2022, 189(5): 1-9.
- [8] 官金艳, 苏小路, 胡亦清, 等. QuEChERS-气相色谱法快速测定桃胶中 16 种有机磷农药残留[J]. *分析科学学报*, 2022, 38(2): 260–264.
- GUAN JY, SU XL, HU YQ, *et al.* Rapid determination of 16 organophosphorus pesticide residues in peach gum by QuEChERS-gas chromatography [J]. *J Anal Sci Technol*, 2022, 38(2): 260–264.
- [9] 王莎莎, 沈习习, 李曼曼, 等. QuEChERS-气相色谱-三重四级杆串联质谱法高通量检测生鲜肉中有机磷农药残留[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(5): 262–271.
- WANG SS, SHEN XX, LI MM, *et al.* High throughput determination of organophosphorus pesticide residues in raw meat by QuEChERS-gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *Food Ferment Ind*, 2022, 48(5): 262–271.
- [10] 李长成, 黄敏兴, 陈其钊, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱检测甘蔗中 15 种有机磷农药残留量的方法研究[J]. *甘蔗糖业*, 2021, 50(6): 25–30.
- LI CC, HUANG MX, CHEN QZ, *et al.* Determination of 15 kinds of organophosphorus pesticide residues in sugarcane by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Sugarcane Sugar Ind*, 2021, 50(6): 25–30.
- [11] 赵维良, 祝明, 陈碧莲, 等. PSA-LC-MS/MS 法测定菊花药材中 12 种农药残留[J]. *药物分析杂志*, 2014, 34(3): 447–452.
- ZHAO WL, ZHU M, CHEN BL, *et al.* Determination of 12 pesticide residues in chrysanthemum by PSA-LC-MS/MS [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2014, 34(3): 447–452.
- [12] 邹茹冰, 柳颖, 王双节, 等. 化学发光酶联免疫分析法同时检测 3 种有机磷农药残留[J]. *农药学报*, 2017, 19(1): 37–45.
- ZOU RB, LIU Y, WANG SJ, *et al.* Chemiluminescence enzyme-linked immunoassay was used to detect three organophosphorus pesticide residues simultaneously [J]. *Chin J Pest Sci*, 2017, 19(1): 37–45.
- [13] CAO J, WANG M, YU H, *et al.* An overview on the mechanisms and applications of enzyme inhibition-based methods for determination of organophosphate and carbamate pesticides [J]. *J Agric Food Chem*, 2020, 68(28): 7298–7315.
- [14] AHETO JH, HUANG XY, WANG CQ, *et al.* Fabrication and evaluation of chitosan modified filter paper for chlorpyrifos detection in wheat by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *J Sci Food Agric*, 2022, 102(15): 7323–7330.
- [15] CHADHA R, DAS A, LOBO J, *et al.* γ -cyclodextrin capped silver and gold nanoparticles as colorimetric and Raman sensor for detecting traces of pesticide “Chlorpyrifos” in fruits and vegetables [J]. *Colloid Surface A*, 2022, 641: 128558.
- [16] CHEN XJ, HHUANG XX, CHEN SL, *et al.* Alkali hydrolysis and Lewis acids assisted enhancement based highly sensitive and quantitative detection of malathion in tea using SERS and multivariate analysis [J]. *Sens Actuators B-Chem*, 2022, 359: 131584.
- [17] CHEN J, HUANG MZ, KONG LL, *et al.* Jellylike flexible nanocellulose SERS substrate for rapid *in-situ* non-invasive pesticide detection in fruits/vegetables [J]. *Carbohyd Polym*, 2018, 205(2019): 596–600.
- [18] SUN HB, HAI L, WU YY. A flexible and highly sensitive surface-enhanced Raman scattering film *in-situ* detection of malachite green on fish skin [J]. *Mater Lett*, 2017, 207: 125–128.
- [19] MENG J, QIN SH, ZHANG L, *et al.* Designing of a novel gold nanodumbbells SERS substrate for detection of prohibited colorants in drinks [J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 366: 181–186.
- [20] CHU CY, LIN PY, LI JS, *et al.* A novel SERS substrate based on discarded oyster shells for rapid detection of organophosphorus pesticide [J]. *Coatings*, 2022, 12(4): 506.
- [21] JI JH, ZHAO LG, LIU XH, *et al.* Green synthesis characterization of formononetin mediated AgNPs and its testing for formothion in typical fruit and vegetable samples [J]. *J Food Comp Anal*, 2022, 112: 104572.
- [22] HE H, LI P, TANG XH, *et al.* Developing cysteamine-modified SERS substrate for detection of acidic pigment with weak surface affinity [J]. *Spectrochim Acta A*, 2019, 212: 293–299.
- [23] MA Q, ZHANG HY, LIU WM, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering substrate based on cysteamine-modified gold nanoparticle aggregation for highly sensitive pentachlorophenol detection [J]. *RSC Adv*, 2016, 6(88): 85285–85292.
- [24] ZHANG L, ZHOU LH, JI WJ, *et al.* Cysteamine-assisted highly sensitive detection of bisphenol A in water samples by surface-enhanced Raman spectroscopy with Ag nanoparticle-modified filter paper as substrate [J]. *Food Anal Methods*, 2017, 10(6): 1940–1947.
- [25] 唐剑, 仲雪, 倪天瑞, 等. 分散固相萃取-表面增强拉曼联用法快速检测蔬菜中 10 种有机磷农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016,

- 7(12): 4870–4877.
- TANG J, ZHONG X, NI TR, *et al.* Rapid determination of 10 kinds of organophosphorus pesticide residues in vegetables by dispersive solid phase extraction-surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(12): 4870–4877.
- [26] LI HH, HASSAN MM, HE ZF, *et al.* A sensitive silver nanoflower-based SERS sensor coupled novel chemometric models for simultaneous detection of chlorpyrifos and carbendazim in food [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2022, 167: 113804.
- [27] LI ZR, LIN H, WANG L, *et al.* Optical sensing techniques for rapid detection of agrochemicals: Strategies, challenges, and perspectives [J]. *Sci Total Environ*, 2022, 838(3): 156515.
- [28] LI JF, TIAN XD, LI SB, *et al.* Surface analysis using shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Nat Prot*, 2013, 8(1): 52–65.
- [29] 朱文秀. 基于 SERS 敏感探针检测谷物籽粒中痕量有害物质的检测[D]. 合肥: 安徽大学, 2021.
- ZHU WX. Detection of trace harmful substances in grain based on SERS sensitive probes [D]. Hefei: Anhui University, 2021.
- [30] YIN L, YOU T, EL-SEEDI HR, *et al.* Rapid and sensitive detection of zearalenone in corn using SERS-based lateral flow immunosensor [J]. *Food Chem*, 2022, 396: 133707.
- [31] ZHANG WJ, TANG SS, JIN YP, *et al.* Multiplex SERS-based lateral flow immunosensor for the detection of major mycotoxins in maize utilizing dual Raman labels and triple test lines [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 393: 122348.
- [32] 陈洋. 表面增强拉曼光谱法在测定汞和地虫磷中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- CHEN Y. Application of surface-enhanced Raman spectroscopy in the determination of mercury and fonofos [D]. Changchun: Jilin University, 2013.
- [33] NDOKOYE P, KE J, LIU J, *et al.* L-cysteine-modified gold nanostars for SERS-based copper ions detection in aqueous media [J]. *Langmuir*, 2014, 30(44): 13491–13497.

(责任编辑: 于梦娇 郑 丽)

作者简介

贾 莉, 硕士, 主要研究方向为表面增强拉曼光谱。
E-mail: 1917551751@qq.com



余永新, 博士, 研究员, 主要研究方向为仿生识别材料合成与传感检测技术。
E-mail: 0891syx@163.com