

山药中有机农药残留的表面增强拉曼光谱检测

刘磊^{1,2}, 卞正兰^{1*}, 董作人^{2**}, 初凤红¹, 王远航³, 李婧临¹, 张露¹

¹上海电力大学电子与信息工程学院, 上海 201306;

²中国科学院上海光学精密机械研究所空间激光信息传输与探测技术重点实验室, 上海 201800;

³中国科学院上海光学精密机械研究所信息光学与光电技术实验室, 上海 201800

摘要 山药是一种富含多种物质的中药材, 确保山药的安全使用具有重要的意义。使用 Gaussview/Gaussian09w 软件对农药倍硫磷、三唑磷和福美双进行理论计算, 结合农药标准溶液的表面增强拉曼光谱(SERS), 确定了三种农药的拉曼特征峰。利用自组装共聚焦显微拉曼光谱仪, 以金纳米溶胶作为 SERS 的增强基底, 对中药材山药中倍硫磷、三唑磷、福美双农药残留进行了研究。实验优化了待测农药、盐酸、金溶胶粒子体积配比。实验结果表明: 倍硫磷农药的拉曼谱峰带在 717, 1050, 1221 cm^{-1} 附近, 最低检测限达到 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 且在 $5\sim 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内的拉曼峰强度与倍硫磷浓度的线性度(R)为 0.9762; 三唑磷的拉曼谱峰带在 611, 978, 1001, 1321, 1408, 1597 cm^{-1} 附近, 最低检测限达到 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 $5\sim 9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内的 R 为 0.9087; 福美双的拉曼谱峰带在 556, 865, 1146, 1506 cm^{-1} 附近, 最低检测限达到 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 且在 $0\sim 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内的 R 为 0.9905。以金纳米溶胶作为 SERS 增强基底的拉曼光谱检测技术有望实现对中药中农药残留的现场快速检测。

关键词 成像系统; 表面增强拉曼光谱; 拉曼特征峰; 金纳米粒子; 农药残留; 拉曼光谱仪

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202259.0417001

Detection of Residual Organic Pesticides in Yam by Surface Enhanced Raman Spectroscopy

Liu Lei^{1,2}, Bian Zhenglan^{1*}, Dong Zuoren^{2**}, Chu Fenghong¹, Wang Yuanhang³, Li Jinglin¹, Zhang Lu¹

¹College of Electronics and Information Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 201306, China;

²Key Laboratory of Space Laser Communication and Detection Technology, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

³Information Optics and Optoelectronic Technology Laboratory, Shanghai Institute of Optics and Compact Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract Yam is a kind of traditional Chinese medicine which contains many substances. It is of great significance to ensure the safe use of yam. In this article, the Raman peaks of the three pesticides, i. e., fenthion, triazophos, and thiram, were calculated by Gaussview/Gaussian09w. By combining with the surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) of the standard pesticide solutions, the Raman characteristic peaks of these three pesticides are determined. The pesticide residues of fenthion, triazophos, and thiram in yam were studied by using the self-assembled confocal Raman microscope as the detection device, and the gold nanosol was used as the enhanced

收稿日期: 2021-01-28; 修回日期: 2021-02-24; 录用日期: 2021-03-18

基金项目: 上海市科技成果转化和产业化项目(18511104500)

通信作者: bianzhenglan@163.com; **zrdong@siom.ac.cn

substrate of SERS. The volume ratio of pesticides, hydrochloric acid, and gold sol particles was optimized experimentally. The experimental results show that the Raman peak bands of fenthion pesticide are around 717, 1050, and 1221 cm^{-1} , the lowest detection limit is 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and the linearity R between the intensity of Raman peak and fenthion pesticide concentration is 0.9762 within the fenthion concentration range of 5–15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The Raman peak bands of triazophos are around 611, 978, 1001, 1321, 1408, and 1597 cm^{-1} , the minimum detection limit is 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and the linearity is 0.9087 within the concentration range of 5–9 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The Raman peak bands of thiram are around 556, 865, 1146, and 1506 cm^{-1} , the minimum detection limit is 0.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and the linearity is 0.9905 within the concentration of 0–20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. It is expected that the rapid *on-site* detection of pesticide residues in traditional Chinese medicines can be realized by using gold as the enhanced substrate for SERS.

Key words imaging systems; surface-enhanced Raman spectroscopy; Raman characteristic peak; gold nanoparticles; pesticide residue; Raman spectrometer

1 引言

中药材作为具有药用活性的特殊植物,在种植、储存、加工的过程中均有可能受到有机农药的污染^[1-3],而由其制成的中药饮片可能存在有机农药残留,严重危害人体的健康。基于日益严重的农药残留污染状况,国家药典委员会于2020年3月发布《0212药材和饮片检定通则公示稿》(第二次)^[4],该标准明确禁用包含有机磷在内的33种植物类中药材,限量种类和数量均大幅增加,为史上最严标准。山药是一种根茎类多年生的药用草本植物,其生长时间较长,易使农药蓄积,导致农药残留超标^[5]。张红伟等^[6]使用质谱法测定了38批山药样品,发现35批样品均有农药残留,检测率高达92.11%,这说明山药种植过程中农药使用较普遍。因此,建立快速、简便、有效的山药中有机农药残留的分析方法具有十分重要的现实意义。

农药残留的检测方法主要有气相色谱法^[7]、气相色谱-质谱联用法^[8-9]、液相色谱-质谱联用技术^[10]、毛细管电泳法^[11-12]、免疫分析法^[13]等。目前山药中农药残留的检测方法是质谱法和气相色谱-质谱法,虽然这些方法具有较高的精确度和较好的可重复性,但是设备昂贵、操作复杂、实验花费时间过长。表面增强拉曼光谱(SERS)技术作为一种新型、快速、简便的检测分析方法,可以实现类似色谱方法的指纹式图谱分析,相较于其他检测方法,SERS技术具有简单、快速、高效等特点,尤其为实际快速检测过程中难以解决的多种农药残留检测提供了强有力的分析手段^[14]。近年来,SERS技术因其高灵敏度、分子专一识别性、检测实时快速等特点,被广泛应用于生物医学分析^[15-16]、食品医药安全^[17-19]等众多领域。Chen等^[20]利用金纳米粒子作为SERS基

底,成功对百草枯、噻苯咪唑、三环唑和水胺硫磷4种农药进行了检测。应方等^[21]采用SERS技术实现了对菠菜中有机磷农药的检测,该技术具有方便、快速、高灵敏度等优点。

SERS技术在山药农药残留快速检测中拥有巨大潜力。但因山药成分较为复杂,含糖类、氨基酸、蛋白质、油脂、蜡、酶、色素、维生素、有机酸等^[22],其农药残留样本制作困难,目前尚未有SERS技术应用在中药材农药残留的检测研究。本研究采用泛函密度理论,使用Gaussview/Gaussian09w软件对农药倍硫磷、三唑磷和福美双进行理论计算,结合农药标准溶液的SERS检测,确定了三种农药的拉曼特征峰。本文采用纳米金作为表面增强拉曼光谱的增强剂,其能与农药分子相结合,且不影响生物活性,在活性匹配剂盐酸的促进作用下,农药分子和金溶胶加速结合,形成表面增强拉曼光谱效应,极大地增大了拉曼检测信号强度。基于共聚焦显微拉曼光谱技术,首次实现了山药中有机磷农药倍硫磷、三唑磷和福美双农药残留的SERS检测,其检测限分别达到了1,1,0.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 材料与方法

2.1 仪器及实验材料

实验所使用的仪器包括McPherson真空紫外光谱仪(美国McPherson有限公司)、785 nm连续光激光器(北京卓立汉光仪器设备有限公司)、三维位移台(德国Physik Instrumente公司)、恒温箱(标承仪器DHG9030A型)和电子秤(凯丰电子秤有限公司)。实验所使用的材料主要包括:样品山药(上海圆顺贸易有限公司);待检测农药标准品倍硫磷、福美双(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、三唑磷(南京简智仪器设备有限公司);相关辅助试剂乙腈、乙

醇、超纯水(色谱纯,国药集团化学试剂有限公司)、表面增强试剂金溶胶 N-2 与 N-4(纳米金粒径 50~60 nm)、混合除杂包(硫酸镁, C₆₀等混合)和 SERS 活性匹配剂盐酸(南京简智仪器设备有限公司)。

2.2 溶液配制与样品制作

农药标准溶液配制:准确称取 10 mg 农药标准品放置于 100 mL 容量瓶中,加入乙腈超声溶解后,定容至刻度线,得到浓度为 100 mg·L⁻¹的储备溶液,放于 4 °C 避光条件下储存备用。

山药农药残留样品制作:首先称取 1 g 的山药饮片,用剪刀将其剪碎,放于 5 mL 离心管中,加入 1.5 mL 浓度为 100 mg·L⁻¹的农药(倍硫磷、三唑磷、福美双)标准溶液,将其放于避风处干燥 6 h,向其中加入 1.5 mL 的乙腈,充分搅拌后过滤,加入混合除杂包除去杂物,将其放于离心机离心 1 min,静置后取上清液,用超纯水稀释至所需的浓度待用。

2.3 三种农药的理论拉曼光谱计算

应用密度泛函理论对三种农药的拉曼光谱进行理论计算。其分子构型用 Gauss View 6.0 构造,理论计算采用 Gaussian09w 量子化学软件,运用基于离散傅里叶变换(DFT)的 B3LYP/6-31+G(*d*,

p)(*d*,*p*均代表极化函数,*d*是非 H 原子的极化函数,*p*是 H 原子的极化函数),在 Gauss view 6.0 中得到计算结果,查阅文献[23-24],取修正因子为 0.962 进行修正。

2.4 表面增强拉曼光谱信号采集

实验采用共聚焦拉曼光谱仪,其测试原理如下:从 785 nm 连续光激光器(785CL)发出的一束激光经准直镜(CM1)准直和窄带滤波片(NBF)滤光后,在二向色镜(DM)处反射,经聚焦透镜(F)聚焦在待测样品上。被测样品产生的拉曼散射信号经聚焦透镜 F 和二向色镜 DM1、DM 2 后,到达 CMOS 计算机上成像,再由高通滤波片(HPF)滤除瑞利散射光,最后信号经准直透镜(CM2)进入光谱仪。其检测系统原理图如图 1 所示。样品表面拉曼光谱信号的获取过程如下:将 20 μL 待测液加入放有 200 μL 纳米金溶胶的离心管中,向其中加入活性匹配剂盐酸,混合均匀后进行测试。拉曼光谱仪的激发光波长为 785 nm,激发功率为 280 mW,采谱窗口为 400~2000 cm⁻¹,积分时间为 1 s,累计采集 5 次,取平均值。

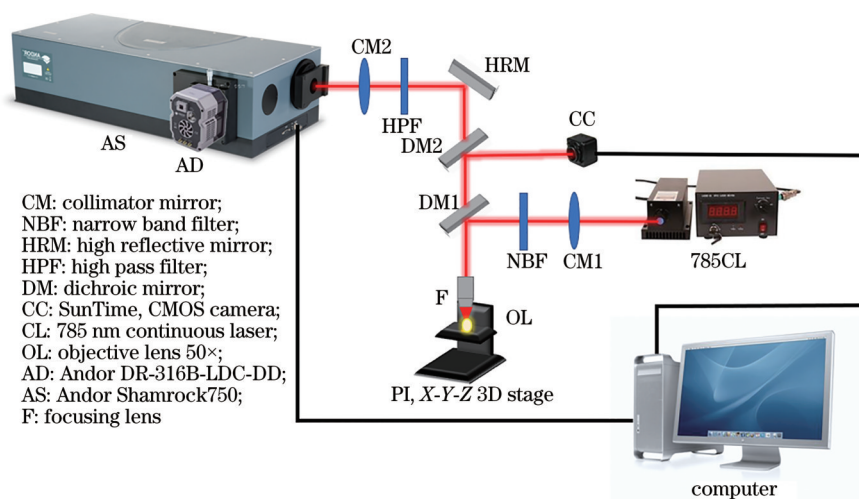


图 1 拉曼检测系统装置图

Fig. 1 Schematic diagram of Raman detection system

3 结果与讨论

3.1 三种单一农药的理论拉曼峰值计算与 SERS 分析

图 2 是 10 mg·L⁻¹倍硫磷的理论计算拉曼光谱(曲线 a)和倍硫磷标准溶液的 SERS(曲线 b)。从曲线 b 可以看出,在 717, 1050, 1216 cm⁻¹处,倍硫磷的 SERS 峰较强,且与理论计算基本一致。通过

与空白样本对比,可以得出倍硫磷的主要特征峰位于 717, 1050, 1216 cm⁻¹。Teng 等^[25]对倍硫磷的拉曼峰进行归属,其中位于 717 cm⁻¹处的拉曼峰是 S-C 键的对称伸缩振动峰,位于 1050 cm⁻¹处的拉曼峰可归属为邻位二取代苯的伸缩振动峰,而 1216 cm⁻¹处的拉曼峰对应于对位二取代苯伸缩振动峰。

运用相同的方法,得到 10 mg·L⁻¹三唑磷的理

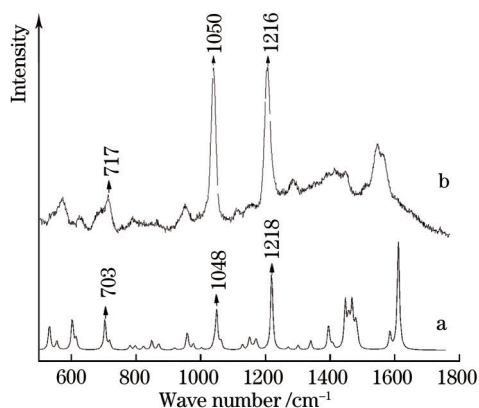


图 2 倍硫磷的理论计算拉曼光谱(曲线 a)和 10 mg·L⁻¹的倍硫磷标准溶液的 SERS(曲线 b)

Fig. 2 Theoretically calculated Raman spectra of fenthion (curve a) and SERS of 10 mg·L⁻¹ fenthion standard solution (curve b)

论计算拉曼光谱(图 3 中曲线 a)和三唑磷标准溶液的 SERS(图 3 中曲线 b)。从曲线 b 可以看出, 611, 978, 1001, 1321, 1408, 1597 cm⁻¹处拉曼信号明显, 其中 1408 cm⁻¹处信号强度最高, 这主要由三唑磷结构中三唑环上 C—N 键伸缩振动引起, 另外还伴随—CH₃/CH₂/CH 的弯曲振动峰; 978, 1001, 1597 cm⁻¹处信号强度次之, 978 cm⁻¹处弯曲振动峰为 C—N—N 键和苯环的弯曲振动引起, 1597 cm⁻¹处弯曲振动峰归属于苯环上 C=C 双键伸缩振动, 1321 cm⁻¹处弯曲振动峰归属于 C—N 键伸缩振动; 611 cm⁻¹处弯曲振动峰主要由 C—O—P 键弯曲振动伴有整个骨架的振动引起; 1001 cm⁻¹处弯曲振动峰由苯环的呼吸振动引起^[26]。

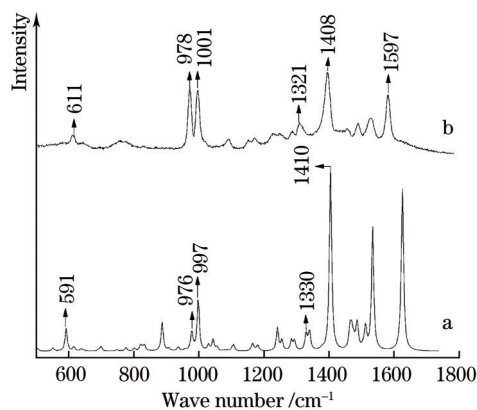


图 3 三唑磷的理论计算拉曼光谱(曲线 a)和 10 mg·L⁻¹的三唑磷标准溶液的 SERS(曲线 b)

Fig. 3 Theoretically calculated Raman spectra of triazophos (curve a) and SERS of 10 mg·L⁻¹ triazophos standard solution (curve b)

图 4 是 10 mg·L⁻¹福美双的理论计算拉曼光谱(曲线 a)和福美双标准溶液的 SERS(曲线 b)。从曲线 b 可以看出, 556, 865, 1146, 1506 cm⁻¹处拉曼信号明显, 且标准溶液的 SERS 峰与理论计算峰基本重合。其中, 962 cm⁻¹处信号峰是 C=S 双键和 CH₃N 的振动峰, 1506 cm⁻¹和 1146 cm⁻¹处信号峰是 C—N 键的振动和 CH₃的面内弯曲振动峰, 1377 cm⁻¹处信号峰是 C—N 的伸缩振动和 CH₃对称伸缩振动峰, 这些拉曼峰都可以作为福美双农药拉曼特征峰的判据。

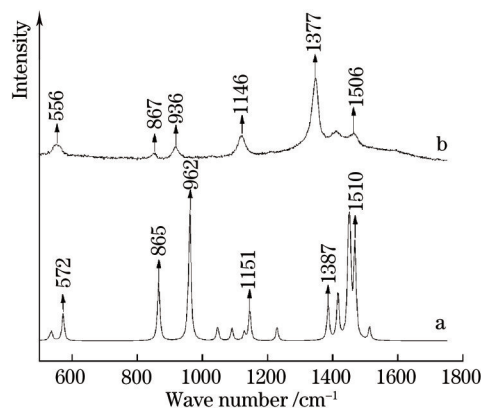


图 4 福美双的理论计算拉曼光谱(曲线 a)和 10 mg·L⁻¹的福美双标准溶液的 SERS(曲线 b)

Fig. 4 Theoretically calculated Raman spectra of thiram (curve a) and SERS of 10 mg·L⁻¹ thiram standard solution (curve b)

经过三种农药的理论计算和标准溶液 SERS 检测对比, 发现农药分子的计算峰和检测峰峰型基本一致, 峰的位置略有偏差, 其原因是: 理论计算仅考虑单个分子各个化学官能团的振动, 得出的拉曼光谱较为纯粹。而实际过程中的 SERS 检测要考虑农药分子与分子之间的相互作用以及农药分子和中药材成分分子之间的相互作用造成的拉曼峰值 10~20 cm⁻¹的偏移。

3.2 金溶胶的体积用量优化

图 5 是不同体积比的待测农药、盐酸和金纳米溶胶的 SERS 谱图。从图中可以看出, 随着金纳米溶胶用量的增多, 三种农药的 SERS 信号均逐渐增强。当待测农药、盐酸、金纳米溶胶的体积比为 1:1:15 时, 倍硫磷的拉曼信号最强; 当三者体积比为 1:1:10 时, 三唑磷和福美双的拉曼信号最强。实验发现, 上述比例下金纳米溶胶的热点达到饱和状态, 金溶胶的用量继续增加会促使纳米金发生聚集, 从而导致三种农药的 SERS 信号减弱^[24]。因此, 采用倍硫

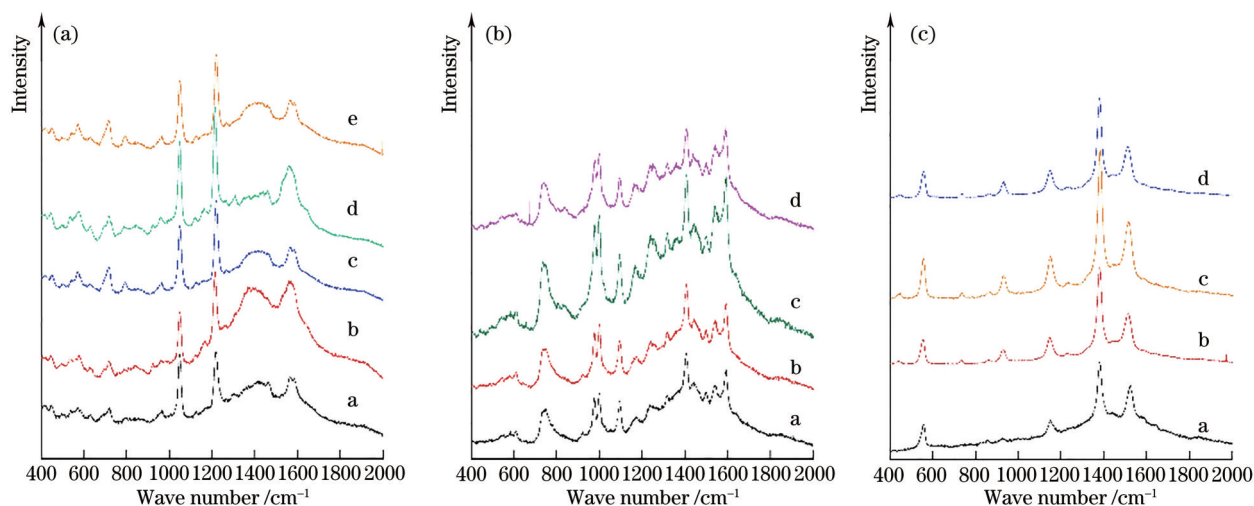


图 5 20 mg·L⁻¹ 农药、盐酸、不同体积的金纳米溶胶 SERS。(a) 农药倍硫磷; (b) 农药三唑磷; (c) 农药福美双
Fig. 5 SERS of 20 mg·L⁻¹ pesticide, hydrochloric acid, and gold nanosol with different volumes. (a) Fenthion; (b) triazophos; (c) pesticide thiram

磷、盐酸、金溶胶溶液的体积比为 1:1:15, 三唑磷 (或福美双)、盐酸、金溶胶溶液的体积比为 1:1:10。图 5 中 a 代表 20:20:100, b 代表 20:20:150, c 代表 20:20:200, d 代表 20:20:300, e 代表 20:20:400。

3.3 山药中农药检测及结果分析

3.3.1 倍硫磷的 SERS 分析

图 6 检测了倍硫磷浓度在 5, 8, 10, 13, 15 mg·L⁻¹

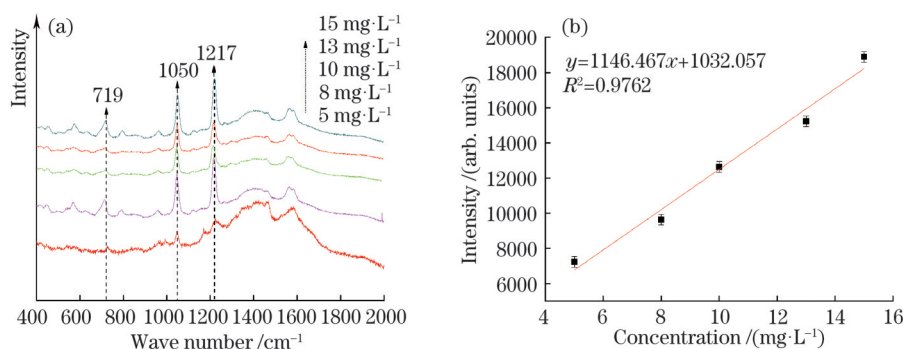


图 6 倍硫磷的 SERS 分析。(a) 山药中倍硫磷农药残留 SERS; (b) 倍硫磷浓度与 1050 cm⁻¹ 处 SERS 强度的线性关系
Fig. 6 SERS analysis of fenthion. (a) SERS of fenthion pesticide in yam; (b) linear relationship between concentration of fenthion and SERS intensity at 1050 cm⁻¹

3.3.2 三唑磷的 SERS 分析

图 7 为三唑磷浓度在 5, 6, 7, 8, 9 mg·L⁻¹ 时的表面增强拉曼光谱, 三唑磷在 611, 978, 1001, 1321, 1408, 1598 cm⁻¹ 处的拉曼特征峰均能在图中找到, 其检测限最低达到 1 mg·L⁻¹。同时, 三唑磷在 999 cm⁻¹ 处的拉曼特征峰与浓度有着良好的线性关系, 线性度 R² 达到 0.90874, 这表明该拉曼峰可以用于三唑磷的定量分析。

时的表面增强拉曼光谱。可以看出, 717, 1050, 1221 cm⁻¹ 处硫磷拉曼特征峰十分明显, 因此可成功检测山药中的倍硫磷农药残留, 且最低检测限达到 1 mg·L⁻¹。进一步研究表明, 在 5~15 mg·L⁻¹ 的浓度范围内, 倍硫磷在 1050 cm⁻¹ 处的拉曼特征峰与浓度有着良好的线性关系, 且其线性度 R² 达到 0.9762。该拉曼峰可用于倍硫磷的定量检测。

3.3.3 福美双的 SERS 分析

图 8 是福美双浓度在 1, 5, 10, 15, 20 mg·L⁻¹ 时的表面增强拉曼光谱, 从图中可以看出, 福美双在 556, 1144, 1377, 1506 cm⁻¹ 处的拉曼特征峰较明显, 其最低检测限能达到 0.1 mg·L⁻¹。进一步的研究还发现在 1150 cm⁻¹ 处的拉曼特征峰与浓度有着很强的线性关系, 线性度 R² 达到 0.9905, 这表明该拉曼峰可用于农药福美双的定量检测。

三种农药残留检测中部分拉曼峰有少许偏移,

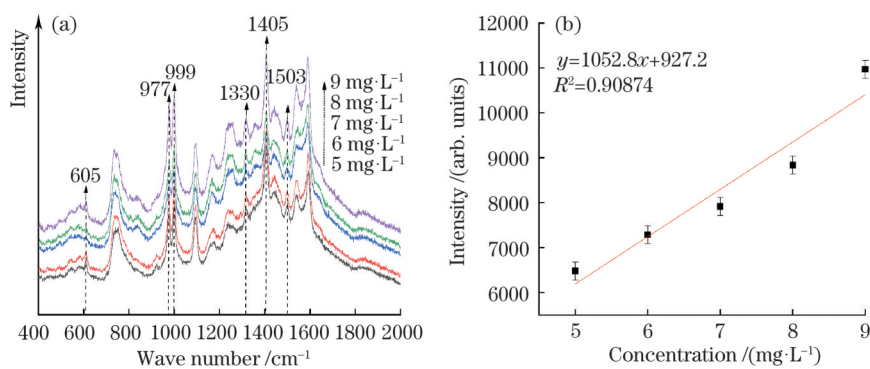


图 7 三唑磷的 SERS 分析。(a) 山药中三唑磷农药残留 SERS; (b) 三唑磷浓度与 999 cm^{-1} 处的 SERS 强度的线性关系
Fig. 7 SERS analysis of triazophos. (a) SERS of triazophos pesticide residue in yam; (b) linear relationship between triazophos concentration and SERS intensity at 999 cm^{-1}

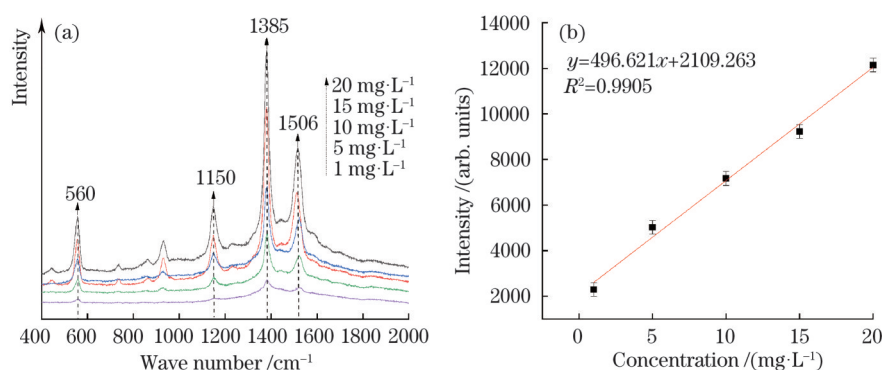


图 8 福美双的 SERS 分析。(a) 山药中福美双农药残留 SERS; (b) 福美双浓度与 1150 cm^{-1} 处 SERS 强度的线性关系
Fig. 8 SERS analysis of thiram pesticide. (a) SERS of thiram pesticide in yam; (b) linear relationship between concentration of thiram and SERS intensity at 1150 cm^{-1}

有些新的峰值在理论计算和 SERS 检测结果中不会同时出现。其原因是: 中药材样本中物质过多, 在样本制作过程中残留较多的杂质, 杂质与待检测的农药分子相互作用后导致其拉曼特征峰产生偏移。

4 结 论

采用密度泛函理论的 B3LYP/6-3G(d, p) 基组, 用 Gaussian09w 软件平台对三种有机磷农药进行了几何结构优化和频率计算, 得到其理论拉曼光谱。通过与有机磷农药的表面增强拉曼光谱相比较, 确定了三种农药的特征拉曼谱带, 对拉曼特征峰进行了归属。对三种农药的体积配比进行了优化, 当待测农药、盐酸、金纳米溶胶的体积比为 1:1:15 时, 倍硫磷的拉曼信号最强; 当三者体积比为 1:1:10 时, 三唑磷和福美双的拉曼信号最强。同时, 山药中倍硫磷和三唑磷农药残留的检测限达到 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 福美双的检测限可达到 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 且在一定浓度范围内三种农药的拉曼光谱某个峰值的拉曼强度和浓度有着良好的线性关系, 线性度最

高可达 0.9905。基于此实验平台和检测方法, 首次实现了中药材山药中的有机农药检测, 这为中药材山药农药残留检测提供了一种新的方法, 同时为其他中药材农药残留检测提供了参考, 有望实现对中药材农药残留的实时快速检测。

参 考 文 献

- [1] Wang L L, Kong W J, Yang M H, et al. Safety issues and new rapid detection methods in traditional Chinese medicinal materials[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 2015, 5(1): 38-46.
- [2] Xiao J J, Xu X, Wang F, et al. Analysis of exposure to pesticide residues from Traditional Chinese Medicine[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 857-867.
- [3] Liu C M, Qin J A, Dou X W, et al. Extrinsic harmful residues in Chinese herbal medicines: types, detection, and safety evaluation[J]. *Chinese Herbal Medicines*, 2018, 10(2): 117-136.
- [4] National Pharmacopoeia Commission. Public announcement on the 2015 edition of the Chinese

- Pharmacopoeia, PartIV 0212 General Rules for Verification of Medicinal Materials and Decoction Pieces, and Draft Revision of the 2341 Pesticide Residue Determination Method [EB/OL]. [2020-03-04]. <https://www.chp.org.cn/gjyjw/zy/2475.jhtml>.
- 国家药典委员会. 关于《中国药典》2015 年版四部 0212 药材和饮片检定通则、2341 农药残留量测定法修订草案的公示 [EB/OL]. [2020-03-04]. <https://www.chp.org.cn/gjyjw/zy/2475.jhtml>.
- [5] Wang J, Cao S R, Zhang L, et al. Simultaneous determination of 27 organochlorine and pyrethroid pesticides in Yam and Pueraria by gas chromatography[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2013, 32(2): 60-63.
- 王均, 曹淑瑞, 张雷, 等. 气相色谱法同时测定山药和葛根中 27 种有机氯及拟除虫菊酯农药残留量[J]. 分析实验室, 2013, 32(2): 60-63.
- [6] Zhang H W, Wang X Y, Li Z G, et al. Analysis of exogenous harmful residues in dioscoreae rhizoma decoction pieces[J]. Chinese Pharmaceutical Affairs, 2019, 33(7): 746-753.
- 张红伟, 王晓燕, 李振国, 等. 山药饮片中外源性有害物质残留情况分析[J]. 中国药事, 2019, 33(7): 746-753.
- [7] Szarka A, Turková D, Hrouzková S. Dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of pesticide residues in nutraceutical drops[J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1570: 126-134.
- [8] Jabali Y, Millet M, El-Hoz M. Optimization of a DI-SPME-GC-MS/MS method for multi-residue analysis of pesticides in waters[J]. Microchemical Journal, 2019, 147: 83-92.
- [9] Song L, Han Y T, Yang J, et al. Rapid single-step cleanup method for analyzing 47 pesticide residues in pepper, chili peppers and its sauce product by high performance liquid and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2019, 279: 237-245.
- [10] Careri M, Mangia A, Musci M. Applications of liquid chromatography-mass spectrometry interfacing systems in food analysis: pesticide, drug and toxic substance residues[J]. Journal of Chromatography A, 1996, 727(2): 153-184.
- [11] Cheng X, Wang Q J, Zhang S, et al. Determination of four kinds of carbamate pesticides by capillary zone electrophoresis with amperometric detection at a polyamide-modified carbon paste electrode[J]. Talanta, 2007, 71(3): 1083-1087.
- [12] Tang X Q, Zhang Q, Zhang Z W, et al. Rapid, on-site and quantitative paper-based immunoassay platform for concurrent determination of pesticide residues and mycotoxins[J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1078: 142-150.
- [13] El-Saeid M H, Al-Dosari S A. Monitoring of pesticide residues in Riyadh dates by SFE, MSE, SFC, and GC techniques[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2010, 3(3): 179-186.
- [14] Wang T, Wei J C, Wang Y T, et al. Recent advances in surface-enhanced Raman scattering technique for pollutant detection in Chinese medicinal material[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2021, 46(1): 62-71.
- 王婷, 魏金超, 王一涛, 等. 表面增强拉曼技术在中药污染物检测中的应用与展望[J]. 中国中药杂志, 2021, 46(1): 62-71.
- [15] Qi Y F, Liu Y H, Liu D M. Research progress on application of Raman spectroscopy in tumor diagnosis[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(22): 220001.
- 祁亚峰, 刘宇宏, 刘大猛. 拉曼光谱技术在肿瘤诊断上的应用研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(22): 220001.
- [16] Choi J, Lee J, Jung J H. Fully integrated optofluidic SERS platform for real-time and continuous characterization of airborne microorganisms[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2020, 169: 112611.
- [17] Fang X Q, Peng Y K, Li Y Y, et al. Rapid and quantitative detection method of sodium benzoate in carbonated beverage based on surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(9): 0930001.
- 房晓倩, 彭彦昆, 李永玉, 等. 基于表面增强拉曼光谱快速定量检测碳酸饮料中苯甲酸钠的方法[J]. 光学学报, 2017, 37(9): 0930001.
- [18] Chen J, Huang M Z, Kong L L. Flexible Ag/nanocellulose fibers SERS substrate and its applications for *in situ* hazardous residues detection on food[J]. Applied Surface Science, 2020, 533: 147454.
- [19] Yang Y A, Zhang D Q, Zhang C Y, et al. Surface enhanced Raman spectroscopy analysis of glyphosate solution volatiles[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(13): 133003.
- 杨永安, 张德清, 张川云, 等. 草甘膦溶液挥发物的表面增强拉曼光谱分析[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(13): 133003.
- [20] Chen W L, Long F, Song G F, et al. Rapid and

- sensitive detection of pesticide residues using dynamic surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2020, 51(4): 611-618.
- [21] Ying F, Liang M M, Li J F, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy rapid detection of organophosphorus pesticide residues[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2019, 31(2): 131-135.
应方, 梁苗苗, 李剑锋. 有机磷农药残留的表面增强拉曼光谱快速检测[J]. *光散射学报*, 2019, 31(2): 131-135.
- [22] Sun S Q, Zhang X, Qin Z, et al. Direct determination of raw plant drugs by FTIR[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1999, 19(4): 3-5.
孙素琴, 张宣, 秦竹, 等. FTIR 直接鉴别植物生药材[J]. *光谱学与光谱分析*, 1999, 19(4): 3-5.
- [23] Pramanik H A R, Das D, Paul P C, et al. Newer mixed ligand Schiff base complexes from aquo-N-(2'-hydroxy acetophenone) glycinatocopper(II) as synthon: DFT, antimicrobial activity and molecular docking study[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1059: 309-319.
- [24] Precomputed vibrational scaling factors[DB/OL]. [2021-01-25]. <https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp#opennewwindow>.
- [25] Teng Y J, Liu W H, Liu J M, et al. Surface-enhanced Raman scattering sensing of trace fenthion coupled with stable silver colloids and OH stretching band of water as an internal standard[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 71(9): 891-895.
- [26] Zhu Z Y, Gu R A, Lu T H. Applications of Raman spectroscopy in chemistry[M]. Shenyang: Northeast University Press, 1998.
朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹. 拉曼光谱在化学中的应用[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1998.