

叶菜中多类农药残留的 SERS 快速无损检测

吴燕^{1,2}, 彭芳¹, 赵进辉², 杨红云¹, 刘艳艳², 黄福钰², 童勇², 刘木华², 黄双根²

(1. 江西农业大学计算机信息与工程学院, 江西南昌 330045)

(2. 江西农业大学现代农业装备重点实验室, 江西南昌 330045)

摘要: 有机磷、有机硫和烟碱类农药常应用于叶菜的种植和生产中, 常规的检测方法前处理复杂、检测时间长、成本高等特点, 难以满足快速检测的需求, 为了实现农药残留的在线检测, 本文提出一个基于 SERS 技术进行定量和定性分析叶菜中农药残留的检测方法, 选取农药的特征拉曼峰作为校正峰, 制定农药残留的浓度与校正峰强度的线性校准方程, 将最低检测限对应 SERS 光谱的校正峰的强度代入线性校准方程, 计算出定量检测限。研究表明, 小白菜中亚胺硫磷农药的检测限能达到 0.5 mg/kg 以下, 相关系数 R^2 为 0.95273, 标准偏差为 2.89%~13.63%, 回收率为 96.00%~121.33%; 大白菜中福美双农药残留的检测限能达到 0.5 mg/kg 以下, 相关系数 R^2 为 0.8905, 标准偏差为 3.90%~8.39%, 回收率为 88.80%~112.44%; 空心菜中啉虫脒农药残留的检测限能达到 1 mg/kg 以下, 相关系数 R^2 为 0.93858, 标准偏差为 2.12%~9.29%, 回收率为 87.67%~107.17%。这些结果说明, 基于 SERS 技术进行定量和定性分析叶菜中农药残留的检测方法是一种有效的方法, 可以实现叶菜农药残留的快速无损检测。

关键词: 叶菜; 农药; SERS; 快速检测

文章编号: 1673-9078(2019)03-256-261

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.3.038

Rapid Nondestructive Detection of Pesticide Residues in Leaf Vegetables by SERS Technology

WU Yan^{1,2}, PENG Fang¹, ZHAO Jin-hui², YANG Hong-yun¹, LIU Yan-yan², HUANG Fu-yu², TONG Yong²,
LIU Mu-hua², HUANG Shuang-gen²

(1. Computer Information and engineering College, Jiangxi Agriculture University, Nanchang 330045, China)

(2. Key Laboratory of Modern Agricultural Equipment, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: Three kinds of pesticides, organic phosphorus, organosulfur and neonicotinoids were used widely in the cultivation and production of leaf vegetables. The chromatographic methods are difficult to realize *in situ* detection. In this work, a surface-enhanced Raman scattering (SERS) approach for qualitative and quantitative detection pesticide residues in leaf vegetables was developed. The characteristic Raman peaks of pesticides were selected as correction peaks. The linear calibration equations were established with pesticide residues concentration and correction peak intensity. The limit of quantitation (LOQ) was calculated by substituting the correction peak intensity of SERS spectrum corresponding to the limit of detection (LOD) into the linear calibration equation. The results showed that the LOD for phosmet residues in pakchoi reached below 0.5 mg/kg with the correction Raman peak of 604 cm^{-1} , and the correlation coefficient R^2 was 0.95273, and the standard deviation (SD) was 2.89%~13.63%, the recovery rate was 96.00%~121.33%. The LOD for thiram residues in Chinese cabbage reached below 0.5 mg/kg with the correction Raman peak of 1385 cm^{-1} , and R^2 was 0.8905, and SD was 3.90%~8.39%, the recovery rate was 88.80%~112.44%. The LOD for acetamiprid residues in swamp cabbage reached below 1 mg/kg with the correction Raman peak of 1111 cm^{-1} , and R^2 was 0.93858, and SD was 2.12%~9.29%, the recovery rate was 87.67%~107.17%. These showed that the SERS method might be an effective method for the rapid and reliable detection of pesticide residues in leaf vegetables.

Key words: leaf vegetables; pesticide; SERS; rapid detection

投稿日期: 2018-12-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31460419; 61562039); 江西省教育厅科学技术研究项目 (GJJ170270); 江西省教育厅科学技术研究重点项目 (GJJ170246)

作者简介: 吴燕 (1981-), 女, 讲师, 研究方向: 农产品品质无损检测

通讯作者: 黄双根 (1979-), 男, 副教授, 研究方向: 农产品品质无损检测

有机磷、有机硫和新烟碱类三类农药常应用于农产品的种植和生产中, 有触杀、胃毒和微弱的内吸作用, 会对人体免疫系统、神经中枢造成危害, 可用于水果、蔬菜等多种农作物。为确保无公害、绿色蔬菜, 农业部利用液相色谱和液质联用^[1]、气相色谱和质谱联用^[2]等方法制定了系列农药残留标准, 如 NY/T 761

-2008、GB 2763-2014 等,这些检测方法由于检测精度、灵敏度高特点已被广泛应用,但存在前处理复杂、检测时间长、成本高等缺点,难以实现在线检测,很有必要发展一些新颖的检测方法来弥补这些缺点。

研究人员发现吸附在金、银溶胶上的吡啶分子产生了强烈的拉曼光谱,且强烈程度取决于金、银溶胶尺寸和激发波长,比普通拉曼信号要强 $10^4 \sim 10^6$ 倍,被称为表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)效应。SERS 技术因其超高灵敏度已经应用于各种生物医学组织的体内和体外检测^[3,4]、有毒有害污染物质的残留检测^[5,6],对粮食、蔬菜和水果等食品中农药残留检测方面也取得了一定的进展,例如福美双^[7]、甲胺磷^[8]、噻菌灵^[9]、乙酰甲胺磷及其代谢物^[10]、西维因^[11]、混合农药^[12]。王晓彬^[13]等利用 SERS 技术对以菜汁为基质的噻菌灵溶液进行检测,最低检测浓度在 0.2 mg/L 以下。Hou^[14]等在鲜茶叶和苹果表面使用金纳米粒子 SERS 检测了 4 种农药(水胺硫磷、甲拌磷、吡虫啉和溴氰菊酯),最低检测限分别为 0.25、0.25、0.5 和 0.5 mg/kg。综上所述, SERS 技术有能力检测农产品中农药残留,可以满足农产品中农药残留快速痕量检测的需要。目前利用 SERS 技术检测叶菜中有机磷、有机硫和新烟碱类农药残留的文献还未见报道。

试验以叶菜(以小白菜、大白菜和空心菜为例)为载体,有机磷(亚胺硫磷)、有机硫(福美双)和新烟碱类(啉虫脒)农药为研究对象,采用 SERS 技术对叶菜农药残留进行快速无损定量检测。利用拉曼光谱仪和金纳米粒子采集叶菜中农药残留的 SERS 光谱,应用标准正态变量变换、归一化、多元散射校正等预处理方法对原始光谱数据进行预处理,选取农药的特征拉曼峰作为校正峰,用 Origin 软件对数据进行线性拟合,制定农药残留的浓度与校正峰强度的线性校准方程。

1 实验部分

1.1 试验仪器

便携式拉曼光谱仪(QE65pro), Ocean Optics Co., Ltd, USA; 拉曼显微平台(DAC151B785), UK; 高精密度电子天平(EST200-4), 沈阳天平仪器有限公司; 实验室超纯水机(P60-CY), Kertone Water Treatment Co., Ltd, UK; 涡漩混合器(Vortex-Genie 2/2T), 上海凌初环保仪器有限公司。

1.2 试验样品和试剂

亚胺硫磷、福美双和啉虫脒农药标准品购于上海

阿拉丁试剂公司; 分析纯、乙腈购于国药集团化学试剂北京有限公司; 分析纯、金纳米粒子(OTR202), 苏州欧普图斯光学纳米科技有限公司; 小白菜、大白菜和空心菜, 江西农业大学教学试验基地。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备

1.3.1.1 农药标准溶液配制

准确称量农药标准品 200 mg 于 200 mL 容量瓶中,用乙腈溶剂分别配制 1000 mg/L 的农药标准溶液,放置于 4 °C 避光环境中存放。再用乙腈将 1000 mg/L 的农药储备溶液分别稀释为 100、50、20、15、10、5、2、1、0.5、0.4、0.2 和 0.1 mg/L 的系列标准工作液。

1.3.1.2 叶菜中农药残留的模拟过程及提取

(1) 新鲜叶菜洗净晾干。准确称取叶菜样本,制备 30 份叶菜样本。空心菜样本的重量为 100 mg, 小白菜样本的重量为 200 mg, 大白菜样本的重量为 500 mg。(2) 将不同浓度的标准工作液使用移液器滴洒在叶菜的表面,每个样本滴洒 200 μ L 农药标准工作液,获得不同浓度农药残留的叶菜样本,常温晾干待用。

(3) 考虑到叶菜不同部位的差异,每份样本选取 3 个测试点,将 4 μ L OTR202 用移液枪滴在每份样本选取的测试点上,采集样本的 SERS 光谱,取平均。

1.3.2 拉曼光谱数据采集

拉曼光谱检测参数如下:激发波长为 785 nm,功率为 100 mW,积分时间为 10 s,分辨率为 2 cm^{-1} ,积分 3 次求平均,扫描范围 400~1800 cm^{-1} 。固体样品的采集:将农药固体标准品至于石英板上,利用载玻片将其压平后使用仪器自带固体探头直接检测。叶菜样品的采集:4 μ L OTR202 用移液枪滴在每份样本选取的测试点上,采集样本的 SERS 光谱,每份样本选取 3 个测试点,取平均。

1.3.3 数据处理

为了消除基线偏移、随机噪声和背景的干扰,采用预处理方法对原始光谱数据进行预处理。叶菜样本的 SERS 光谱中农药特征峰仍明显的最低浓度被认为是最低检测限(Limit of detection, LOD)。选取农药的特征拉曼峰作为校正峰,通过 Origin 软件对数据进行线性拟合,制定农药的浓度与校正峰强度的线性校准方程。将 LOD 对应 SERS 光谱的校正峰的强度代入线性校准方程,计算出定量检测限(Limit of quantitation, LOQ)。所有数据分析基于 Microsoft Excel 2003、MATLAB R2010a 和 OriginPro 8 平台完成^[15]。

2 结果与分析

2.1 农药的 SERS 拉曼光谱及其谱峰归属

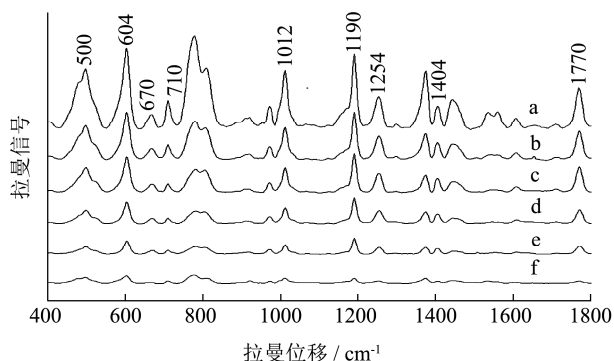


图1 不同浓度亚胺硫磷溶液的 SERS 光谱

Fig.1 SERS spectra of phosmet with different concentrations

注: a~f: 10、5、2、1、0.8、0.5 mg/L。图2、图3同。

图1a为10 mg/L 亚胺硫磷的表面增强拉曼光谱,有5个明显的拉曼峰,分别位于500、604、1012、1190和1770 cm^{-1} 处。604 cm^{-1} 处的拉曼峰比较明显,归属于C-S的伸缩振动,并伴有C=O基团的面内变形振动;1190 cm^{-1} 处特征峰由P-O-CH₃的面外变形振动引起;500 cm^{-1} 处特征峰由CH₂和PO₂面内弯曲振动引起;1012 cm^{-1} 处特征峰归属于C-O的不对称变形振动;1770 cm^{-1} 处特征峰归属于C=O的伸缩振动。图1可知,亚胺硫磷特征峰的强度随着标准溶液浓度的增大而增强。500、1012、1254、1404和1770 cm^{-1} 相对变化较快,604和1190 cm^{-1} 变化较慢,这些特征峰可用来定量分析亚胺硫磷农药残留。在图1f中,604和1190 cm^{-1} 处拉曼峰还能识别,说明利用SERS技术检测亚胺硫磷是可行的,且能够达到0.5 mg/L以下水平。

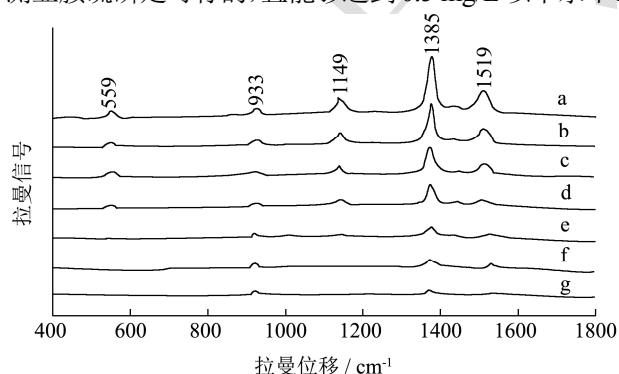


图2 不同浓度福美双溶液的 SERS 光谱

Fig.2 SERS spectra of thiram solution

图2a为10 mg/L 福美双的SERS光谱,有5个明显的拉曼峰,位于559、933、1149、1385和1519 cm^{-1} 处。1385 cm^{-1} 处的拉曼峰最强,归属于C-N基团的伸缩振动,并伴有CH₃基团的对称变形振动;559 cm^{-1} 处特征峰归属于S=S的伸缩振动;933 cm^{-1} 处特征峰由C=S和C-N的伸缩振动引起;1149 cm^{-1} 处特征峰

由C-N伸缩振动引起,并伴有CH₃基团的摇摆振动;1519 cm^{-1} 处特征峰也归属于C-N伸缩振动和CH₃基团的摇摆变形振动。由图2可看出,福美双拉曼特征峰的强度随着标准溶液浓度的增大而增强。559、1149和1519 cm^{-1} 相对变化较快,933和1385 cm^{-1} 变化较慢,这些特征峰可以用来定量分析福美双农药残留。在图1g中,发现933和1385 cm^{-1} 处拉曼峰依然能识别,由此说明,利用SERS技术检测福美双是可行的,且能够达到0.5 mg/L以下水平。

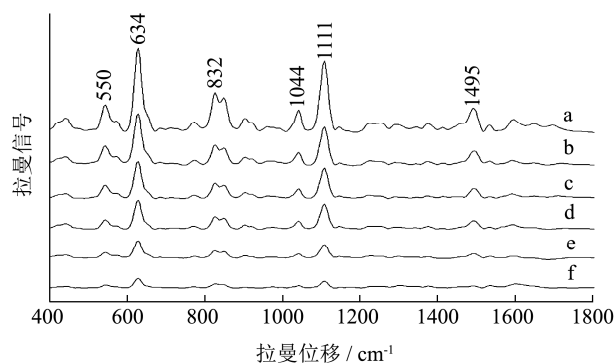


图3 不同浓度啉虫脒溶液的 SERS 光谱

Fig.3 SERS spectra of acetamiprid solutions

图3a为实验获得的啉虫脒的SERS光谱,有6个明显的拉曼峰,分别位于550、634、832、1044、1111和1495 cm^{-1} 处。634 cm^{-1} 处的拉曼峰比较明显,归属于C-Cl基团伸缩振动;832 cm^{-1} 处特征峰由苯环的呼吸振动引起;1044 cm^{-1} 处特征峰由苯环的伸缩振动引起;1111 cm^{-1} 处特征峰归属于N-C=N基团的伸缩振动;1495 cm^{-1} 处特征峰归属于苯环的伸缩振动。由图3可看出,啉虫脒拉曼特征峰的强度随着标准溶液浓度的增大而增强。550、832、1044和1495 cm^{-1} 相对变化较快,634和1111 cm^{-1} 变化较慢,这些特征峰可用来定量分析啉虫脒农药残留。在图3f中,634和1111 cm^{-1} 处拉曼峰还能识别,由此说明,利用SERS技术检测啉虫脒是可行的,且能够达到0.5 mg/L以下水平。

2.2 叶菜中农药残留的检测及标准曲线的制定与线性分析

图4a为小白菜中不同浓度亚胺硫磷农药残留的SERS光谱。从图4a中可看出,亚胺硫磷特征峰的峰强随农药残留的浓度降低而减弱,当浓度为mg/kg,604和1190 cm^{-1} 处比较微弱,但能识别,故小白菜中亚胺硫磷农药的检测限能达到0.5 mg/kg以下。图4a中,亚胺硫磷特征拉曼峰的强度随浓度的增加而增强,经过对比分析,最后选取604 cm^{-1} 处拉曼峰作为校正峰,制定小白菜中亚胺硫磷农药残留的浓度与校正峰

强度的曲线。图 4b 为 604 cm^{-1} 处小白菜中不同浓度亚胺硫磷农药残留的线性校准曲线。

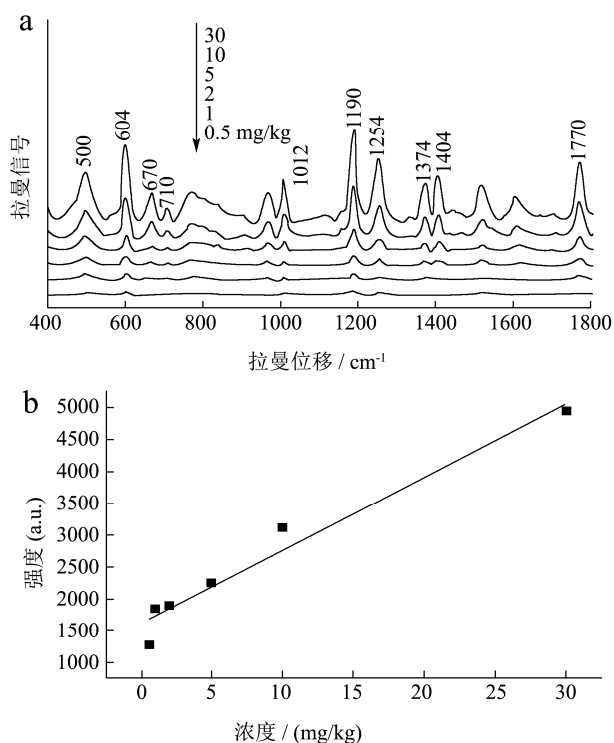


图4 小白菜中不同浓度亚胺硫磷农药的 SERS 光谱(a)和线性校准曲线(b)

Fig.4 SERS spectra of phosmet pesticide residues in pakchoi with different concentrations and linear calibration curves

图 5 为小白菜中不同浓度福美双农药的 SERS 光谱和线性校准曲线。从图 5a 可见,当浓度为 0.5 mg/kg , 559 和 1385 cm^{-1} 处比较微弱,但能识别,故小白菜中福美双农药的检测限能达到 0.5 mg/kg 以下。同时,在相同的农药用量条件下,在不同的叶菜表面能够获得不同强度的农药表面增强拉曼信号,这可能和叶菜表面的特性有关,如粗糙度、吸附性^[16,17]。经数据处理与对照,发现特征峰 1385 cm^{-1} 处的峰强与小白菜中福美双农药残留的浓度具有良好线性关系,故选 1385 cm^{-1} 处拉曼峰为校正峰,制定叶菜中福美双农药残留的浓度与校正峰强度的曲线。图 5b 为 1385 cm^{-1} 处小白菜中不同浓度福美双农药残留的线性校准曲线。

图 6a 为空心菜中不同浓度啶虫脒农药的 SERS 光谱,啶虫脒特征峰的峰强随着农药残留的浓度降低而减弱,当浓度为 1 mg/kg , 634 和 1111 cm^{-1} 处拉曼峰比较微弱,但能识别,故空心菜中啶虫脒农药的检测限能达到 1 mg/kg 以下。图 6a 中,啶虫脒特征拉曼峰强度随浓度增加而增强,对比后,选取 1111 cm^{-1} 处拉曼峰为校正峰,制定空心菜中啶虫脒农药残留浓度与表面增强拉曼信号强度曲线。图 6b 为 1111 cm^{-1} 处空心菜中不同浓度啶虫脒农药残留的线性校准曲线。

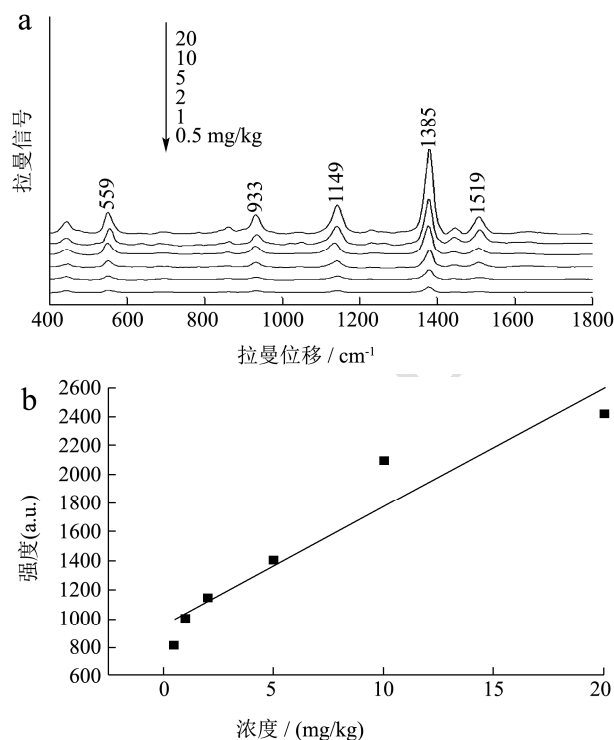


图5 小白菜中不同浓度福美双农药的 SERS 光谱(a)和线性校准曲线(b)

Fig.5 SERS spectra of thiram pesticide residues in Chinese cabbage with different concentrations and linear calibration curves

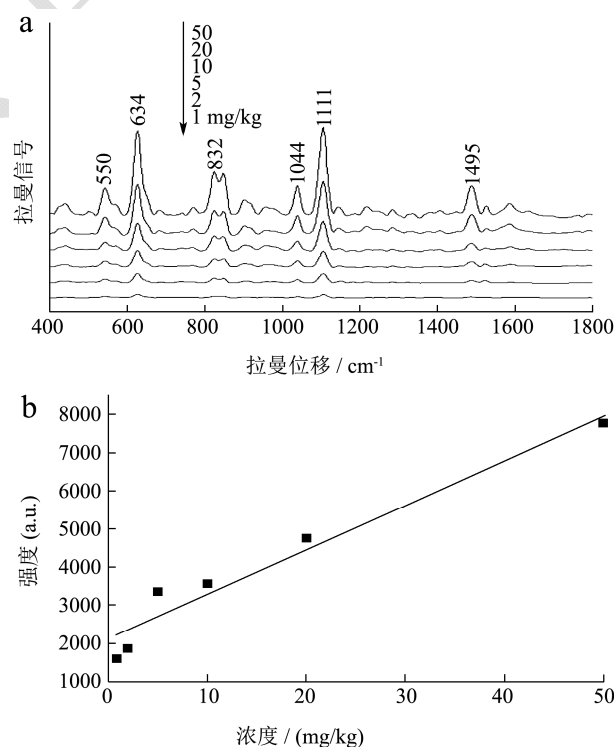


图6 空心菜中不同浓度啶虫脒农药的 SERS 光谱(a)和线性校准曲线(b)

Fig.6 SERS of acetamiprid residues in swamp cabbage with different concentrations and linear calibration curves

将最低检测限代入线性校准方程,计算出定量检测限。表1列出了曲线的线性校准方程、线性相关系数 R^2 、最低检测限、定量检测限。从图4、图5、图6和表1可看出,叶菜中亚胺硫磷、福美双和啉虫脒农药残留的线性校准曲线都显示了良好的线性关系,相

关系数 R^2 分别为0.95273、0.8905和0.93858,从表1可看出,计算出的定量检测限和最低检测限是不同的,但很接近,这进一步证明,在实际应用中SERS方法可以被用来定量分析检测叶菜中亚胺硫磷、福美双和啉虫脒的农药残留。

表1 叶菜中农药残留检测的结果

Table 1 The detection results of pesticide residues from Leafy vegetables

Calibration band/ cm^{-1}	Pesticides	Linear calibration curves	R^2	LOD/(mg/kg)	LOQ/(mg/kg)
604	phosmet	$y=1627+114.4x$	0.95273	0.5	0.82
1385	thiram	$y=953.6+82x$	0.8905	0.5	0.77
1111	acetamiprid	$y=2083+118x$	0.93858	1	1.23

表2 叶菜中农药残留的添加值与预测值对比结果

Table 2 Predicted and added value of pesticide residues in Leafy vegetables

Pesticides	Sample	Added value/(mg/kg)	Predicted value/(mg/kg)	Standard deviation/%	Recovery/%
phosmet	1	1.5	1.82	13.63	121.33
	2	3	3.13	3.00	104.33
	3	6	5.76	2.89	96.00
	4	12	12.52	3.00	104.33
	5	20	21.37	4.68	106.85
thiram	1	1.5	1.34	7.97	89.33
	2	3	3.19	4.34	106.33
	3	6	6.34	3.90	105.67
	4	9	10.12	8.28	112.44
	5	15	13.32	8.39	88.80
acetamiprid	1	3	2.63	9.29	87.67
	2	6	6.38	4.34	106.33
	3	18	19.29	4.89	107.17
	4	25	25.76	2.12	103.04
	5	30	28.44	3.78	94.80

2.3 模型的准确度验证

为了验证方法的准确度,分别对5个独立的已知浓度叶菜样本分别采集SERS信号,采用上述方法分别获得5个叶菜样本预测值。表2为叶菜中农药残留的添加值与预测值对比结果,小白菜中亚胺硫磷农药残留的添加值与预测值的标准偏差为2.89%~13.63%,回收率为96.00%~121.33%;大白菜中福美双农药残留的添加值与预测值的标准偏差为3.90%~8.39%,回收率为88.80%~112.44%;空心菜中啉虫脒农药残留的添加值与预测值的标准偏差为2.12%~9.29%,回收率为87.67%~107.17%,这些结果表明SERS方法可以用来检测叶菜中农药残留,且结果是可靠的。

3 结论

利用SERS技术对叶菜中亚胺硫磷、福美双和啉

虫脒农药残留进行快速无损检测。研究结果表明SERS技术能够实现叶菜中农药残留的快速无损检测,整个试验包括样品和光谱采集、光谱分析和定量预测等过程可在5 min内完成,远低于传统色谱检测方法所需要的时间。选取 604 cm^{-1} 处亚胺硫磷的拉曼信号、 1385 cm^{-1} 处福美双的拉曼信号和 1111 cm^{-1} 处啉虫脒的拉曼信号作为校正峰,利用线性回归建立预测模型分别为 $y=1627+114.4x$ 、 $y=953.6+82x$ 和 $y=2083+118x$,可以定量分析叶菜中亚胺硫磷、福美双和啉虫脒农药残留的参考模型。研究结果表明SERS技术能够实现叶菜中亚胺硫磷、福美双和啉虫脒农药残留的快速定量检测,为食品中其它农药的残留快速检测提供了一个可行方案。

参考文献

[1] 李朝静,李培培,陈敏,等.高效液相色谱-荧光法同时检测葡萄

- 萄汁中3种苯并咪唑类农药[J].食品科学,2016, 37(12):192-196
- LI Chao-jing, LI Pei-pei, CHEN Min, et al. Simultaneous determination of three benzimidazole fungicide residues in grape juice by high performance liquid chromatography with fluorescence detector [J]. Food Science, 2016, 37(12): 192-196
- [2] 李丽春,刘书贵,尹怡,等.气相色谱法检测水产品中拟除虫菊酯类农药的基质效应研究[J].现代食品科技,2018,34(4): 270-280
- LI Li-chun, LIU Shu-gui, YIN Yi, et al. Matrix effects of pyrethroid pesticides in aquatic products using gas chromatography [J]. Modern Food Science and Technology, 2018, 34(4): 270-280
- [3] Santos Elias De Barros, Lima Elaine Cristina Nogueira Lopes, Oliveira Cristine Santos De, et al. Fast detection of paracetamol on a gold nanoparticle-chitosan substrate by SERS [J]. Analytical Methods, 2014, 6(11): 3564-3658
- [4] Trouvé Pascal, Calvez Marie-Laure, Moisan Stéphanie, et al. Rapid detection of the mature form of cystic fibrosis transmembrane regulator by surface plasmon resonance [J]. Anal. Methods, 2015, 7(1): 226-236
- [5] Satheeshkumar Elumalai, Karuppaiya Palaniyandi, Sivashanmugan Kundan, et al. Biocompatible 3D SERS substrate for trace detection of amino acids and melamine [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 181: 91-97
- [6] Liou Polly, Nayigiziki Francois Xavier, Kong Fanbin, et al. Cellulose nanofibers coated with silver nanoparticles as a SERS platform for detection of pesticides in apples [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 643-650
- [7] Wang Kehui, Huang Meizhen, Chen Jie, et al. A “drop-wipe-test” SERS method for rapid detection of pesticide residues in fruits [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2018, 49(3): 493-498
- [8] Clauson Susan L., Sylvia James M., Arcury Thomas A., et al. Detection of pesticides and metabolites using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Acephate [J]. Applied Spectroscopy, 2015, 69(7): 785-793
- [9] Liou Polly, Nayigiziki Francois Xavier, Kong Fanbin, et al. Cellulose nanofibers coated with silver nanoparticles as a SERS platform for detection of pesticides in apples [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 643-650
- [10] Clauson Susan L., Sylvia James M., Arcury Thomas A., et al. Detection of pesticides and metabolites using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Acephate [J]. Applied Spectroscopy, 2015, 69(7): 785-793
- [11] Sivashanmugan Kundan, Lee Han, Syu Chiu-Hua, et al. Nanoplasmonic Au/Ag/Au nanorod arrays as SERS-active substrate for the detection of pesticides residue [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 75: 287-291
- [12] Wang Mingli, Shi Guochao, Zhu Yanying, et al. Au-decorated dragonfly wing bioscaffold arrays as flexible surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate for simultaneous determination of pesticide residues [J]. Nanomaterials, 2018, 8(5): 289
- [13] 王晓彬,吴瑞梅,刘木华,等.叶菜中噻菌灵农药的 SERS 快速检测研究[J].核农学报,2014,28(10):1874-1879
- WANG Xiao-bin, WU Rui-mei, LIU Mu-hua, et al. Rapid detection of thiabendazole residues in vegetable leaves by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2014, 28(10): 1874-1879
- [14] Hou Ruyan, Pang Shintaro, He Lili. In situ SERS detection of multi-class insecticides on plant surfaces [J]. Anal. Methods, 2015, 7(15): 6325-6330
- [15] 黄双根,吴燕,胡建平,等.大白菜中马拉硫磷农药的表面增强拉曼光谱快速检测[J].农业工程学报,2016,6:296-301
- HUANG Shuang-gen, WU Yan, HU Jian-ping, et al. Rapid detection of malathion residues in chinese cabbage by surface enhanced Raman spectroscopy [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 6: 296-301
- [16] Zhu Yiqun, Li Minqiang, Yu Daoyang, et al. A novel paper rag as ‘D-SERS’ substrate for detection of pesticide residues at various peels [J]. Talanta, 2014, 128: 117-124
- [17] Tao Wenyu, Zhao Aiwu, Sun Henghui, et al. Periodic silver nanodishes as sensitive and reproducible surface-enhanced Raman scattering substrates [J]. RSC Adv., 2014, 4(7): 3487-3493