

# 基于表面增强拉曼光谱快速检测 苹果汁中亚胺硫磷

Rapid detection of imidan in apple juice with surface  
enhanced Raman spectroscopy

徐念薇<sup>1</sup>

黄轶群<sup>2</sup>

赖克强<sup>1</sup>

XU Nian-wei<sup>1</sup> HUANG Yi-qun<sup>2</sup> LAI Ke-qiang<sup>1</sup>

(1. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306; 2. 长沙理工大学化学与食品工程学院, 湖南 长沙 410114)

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. School of Chemistry and Food Engineering, Changsha University of Science and Technology,  
Changsha, Hunan 410114, China)

**摘要:**利用种子生长法合成不同大小(35~91 nm, 金核 19 nm; 66~127 nm, 金核 43 nm)的金核银壳纳米粒子(Au-Ag NPs), 对其形貌和光学特性进行表征, 并将其作为表面增强拉曼散射(SERS)基底, 探究不同粒径和金银比例对亚胺硫磷检测的影响。试验结果显示: 42 nm Au-Ag NPs(金核 19 nm)和 78 nm Au-Ag NPs(金核 43 nm)对亚胺硫磷标准溶液具有最佳的 SERS 增强效果, 最低检出浓度可低至 0.05 mg/L。但 Au-Ag NPs 基底应用于苹果汁中亚胺硫磷的 SERS 快速检测效果存在较大差异, 以 42, 78 nm Au-Ag NPs 作为增强基底时, 苹果汁中的亚胺硫磷最低检出浓度分别为 5.0, 0.5 mg/L。研究表明通过筛选出合适的粒径及金银比例的 Au-Ag NPs 有望实现对果汁中亚胺硫磷的现场快速检测。

**关键词:**表面增强拉曼; 金核银壳纳米粒子; 亚胺硫磷; 苹果汁; 快速检测

**Abstract:** Au-Ag nanoparticles (NPs) varying in size (35~91 nm, Au core 19 nm; 66~127 nm, Au core 43 nm) were synthesized via a typical seed growth method and characterized for their morphology and optical properties. The Au-Ag NPs were then applied as surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates for imidan analysis and the influences of particle size and gold-silver ratio for SERS detection were investigated. The

results showed that 42 nm Au-Ag NPs with 19 nm Au core and 78 nm Au-Ag NPs with 43 nm Au core had the highest SERS enhancement effect for imidan standard solutions, and could be used to detect the imidan solution at as low as 0.05 mg/L. However, the SERS enhancement effects of Au-Ag NPs for imidan in apple juice were quite different. The minimum detectable concentrations of imidan in apple juice were 5.0 mg/L and 0.5 mg/L, respectively, with the use of 42 nm Au-Ag NPs and 78 nm Au-Ag NPs as SERS substrates. This study indicated that it is possible for rapid SERS detection of imidan in fruit juices by selecting Au-Ag NPs with suitable particle size and the ratio of Au to Ag.

**Keywords:** surface enhanced Raman scattering; Au-Ag nanoparticles; imidan; fruit juice; rapid analysis

亚胺硫磷是一种有机磷农药, 广泛应用于棉花、水稻、果蔬等作物的病虫害防治, 过多使用会对环境和人体造成危害<sup>[1]</sup>。相较于高效液相色谱法<sup>[2]</sup>、气相色谱法<sup>[3-4]</sup>、气相色谱-串联质谱<sup>[5-7]</sup>、酶联免疫法<sup>[8-9]</sup>等, 表面增强拉曼光谱(Surface enhanced Raman scattering, SERS)技术对样品前处理及仪器操作的要求简单, 且对痕量物质检测的灵敏度高, 具有良好的农药残留检测应用前景<sup>[10-15]</sup>。SERS 增强效果与纳米基底的材质、结构、形状、尺寸等因素有关<sup>[16-17]</sup>。金和银纳米粒子(nanoparticles, NPs)是常用的 SERS 基底, 但在 SERS 增强效果和稳定性等方面各有利弊<sup>[18-19]</sup>, 金核银壳纳米粒子(Au-Ag NPs)兼具金纳米粒子稳定性好和银纳米粒子增强效应高的优良性能, 且形状结构可调控, 是一种较为理想的 SERS 基底, 具有良好的应用前景<sup>[20-21]</sup>。

由于 SERS 技术在农药残留检测领域呈现巨大的潜

**基金项目:**十三五国家重点研发计划项目(编号: 2016YFD0401501); 国家自然科学基金项目(编号: 31871733)

**作者简介:**徐念薇, 女, 上海海洋大学在读硕士研究生。

**通信作者:**赖克强(1976—), 男, 上海海洋大学教授, 博士。

E-mail: kqlai@shou.edu.cn

**收稿日期:**2018-12-28

力,近年来关于亚胺硫磷残留的 SERS 检测已有相关报道。如刘江美等<sup>[22]</sup>将亚胺硫磷吸附于银溶胶表面,建立了浓度与特征峰高强度的线性回归方程,结果表明峰强度与亚胺硫磷浓度在  $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.2 \times 10^{-5}$  mol/L 范围内具有良好的线性关系。汪宣等<sup>[23]</sup>基于金纳米颗粒修饰的粉末状聚甲基丙烯酸缩水甘油酯-二甲基丙烯酸乙二酯材料对橙子表面的亚胺硫磷进行检测,能够检测到  $8.25 \mu\text{g/kg}$  的 SERS 信号。Luo 等<sup>[24]</sup>使用金纳米溶胶快速检测苹果提取液中的亚胺硫磷,最低检出浓度为  $1 \mu\text{g/g}$ 。上述研究对象多为标准溶液或水果提取液,关于 Au-Ag NPs 作为增强基底直接检测实际样品中的亚胺硫磷残留未有报道。本研究拟通过改变 Au-Ag NPs 金核大小及银层厚度,探究不同粒径和金银比例对亚胺硫磷 SERS 检测效果的影响,以及 Au-Ag NPs 用于快速检测未经样品预处理的果汁中亚胺硫磷的可能性。旨在为快速分析水果和蔬菜中的亚胺硫磷农药残留提供了一种可行的方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

汇源 100% 苹果汁:购买于上海市浦东新区古棕路农工商超市;

氯金酸(纯度 99.99%),柠檬酸三钠(纯度 99%),L-抗坏血酸(纯度 > 99.99%),亚胺硫磷标准品(纯度 100%);百灵威科技有限公司;

硝酸银:纯度 > 99%,美国 Sigma-Aldrich 公司;

超纯水: $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ,美国 Millipore 公司。

### 1.2 仪器与设备

显微共聚焦拉曼光谱仪:Nicolet DXR 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

场发射透射电子显微镜:JEM-2100F 型,日本 JEOL 公司。

### 1.3 金核银壳纳米粒子基底制备

1.3.1 金核制备 2 种尺寸的金纳米粒子溶胶 根据 Frens<sup>[25]</sup>方法修改如下:取 0.01% 氯金酸溶液 100 mL 置于 250 mL 烧瓶中,加热至沸腾,迅速加入 1% 柠檬酸三钠溶液 1.8 mL,1 100 r/min 剧烈搅拌并保持沸腾 5 min,随后采用冰浴结束反应,即可得到粒径为  $(19 \pm 2)$  nm 小金核纳米溶胶。若加入 1% 柠檬酸三钠溶液 1.0 mL 并保持沸腾 15 min,则可得到  $(43 \pm 4)$  nm 大金核纳米溶胶。

1.3.2 金核银壳纳米粒子制备 根据文献<sup>[26-27]</sup>,分别选用上述合成的 2 种金溶胶作为金种,进一步合成 Au-Ag NPs 溶胶。具体方法如下:将 1.2 mL 0.1 mol/L L-抗坏血酸分别加入到 0.45, 0.90, 1.50, 3.00 mL 金种中,混匀后边搅拌边逐滴加入 1 mmol/L  $\text{AgNO}_3$  溶液 2.7 mL,持续搅拌 5 min 后终止反应。对应于每种金核,

分别合成了 4 种不同银壳厚度的 Au-Ag NPs 溶胶,共合成 8 种 Au-Ag NPs 溶胶。保存于  $4^\circ\text{C}$  冰箱中待用。

### 1.4 Au-Ag NPs 的透射电镜图

利用透射电镜,对纳米粒子的分散性、粒子形状、核壳结构等进行表征,根据电镜图中 50 个纳米粒子的直径的平均值计算出粒子的平均粒径及标准偏差。

### 1.5 标准溶液的制备

称取 0.010 0 g 亚胺硫磷固体粉末,用甲醇溶解,定容至 100 mL,配制成浓度为 100 mg/L 母液, $-20^\circ\text{C}$  保存备用。用移液管分别取一定体积的母液,然后用甲醇水溶液(1:1, 体积比)稀释成浓度为 0.01, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00, 5.00 mg/L 的标准溶液,保存于  $4^\circ\text{C}$  冰箱备用。

### 1.6 样品溶液的制备

将 1 mL 100 mg/L 亚胺硫磷标准溶液加入至 9 mL 苹果汁中,充分摇匀制备成浓度为 10 mg/L 亚胺硫磷苹果汁母液,然后取一定量的母液,加入到苹果汁中,分别配制含有 0.05, 0.10, 0.50, 1.00, 5.00 mg/L 亚胺硫磷的苹果汁样品溶液。

### 1.7 光谱采集

亚胺硫磷常规拉曼以及 SERS 图谱的采集均采用 633 nm He-Ne 激光源,2 mW 激光功率。

1.7.1 常规拉曼谱图采集 取少量亚胺硫磷粉末置于载玻片上并挤压成薄膜,10× 显微镜物镜,狭缝宽度  $50 \text{ cm}^{-1}$ ,曝光时间 5 s,曝光次数 2 次。

1.7.2 SERS 谱图采集 将 100  $\mu\text{L}$  Au-Ag NPs 溶胶与 100  $\mu\text{L}$  亚胺硫磷标准溶液或苹果汁样品溶液充分混合后,移取 5  $\mu\text{L}$  混合物,滴于载玻片上, $55^\circ\text{C}$  下待溶剂至干后,用于 SERS 分析。采用 20× 显微镜物镜,狭缝宽度  $50 \text{ cm}^{-1}$ ,曝光时间 5 s,曝光次数 2 次。为提高 SERS 谱图的重复性,每个样品测试过程中,随机在基底上采集 10 个不同的点获得 10 条谱图,在不同批次合成的基底上重复采集 SERS 谱图 2 次,共获得 20 条谱图取其平均值进行分析。

### 1.8 数据处理

采用 OriginPro 8 对试验数据进行分析,以拉曼强度(Raman Intensity)为 y 轴,拉曼位移(Wavenumber)为 x 轴作图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Au-Ag NPs 的透射电镜图

图 1、2 为制备的 8 种 Au-Ag NPs 的 TEM 图,除图 2(d)外,Au-Ag NPs 的核壳结构都比较明显,处于中心位置的一个黑色球形为金核,围绕中心金核外的较亮的一圈环状物可被区分出来为 Ag 壳,说明  $\text{Ag}^+$  离子在还原剂抗坏血酸的作用下被还原,沉积到金核表面形成银壳,得到 Au-Ag NPs。随着金种添加量从 3.00 mL 降

至 1.50, 0.90, 0.45 mL, Au—Ag NPs 的直径逐渐增大。含小 Au 核 $[(19 \pm 2) \text{ nm}]$ 的 4 种 Au—Ag NPs(图 1)的平均直径分别为 $(35 \pm 5)$ ,  $(42 \pm 6)$ ,  $(59 \pm 10)$ ,  $(91 \pm 15) \text{ nm}$ , 而较大 Au 核 $[(43 \pm 4) \text{ nm}]$ 的 Au—Ag NPs(图 2)的平均直径为 $(66 \pm 5)$ ,  $(78 \pm 8)$ ,  $(91 \pm 9)$ ,  $(127 \pm 13) \text{ nm}$ 。由于在制备 Au—Ag 双金属纳米溶胶期间使用的  $\text{AgNO}_3$  溶液的量固定, Au 胶体的量越少, 相同物质的量的 Ag 沉积在越来越少的 Au 种表面, 导致形成的银壳越来越厚, 最终合成的 Au—Ag NPs 直径也越大<sup>[26]</sup>。

## 2.2 亚胺硫磷常规拉曼光谱以及 Au—Ag NPs 的筛选

从图 3 可以看出, 亚胺硫磷最强的特征峰出现于  $650 \text{ cm}^{-1}$ , 主要是由于  $\text{P}=\text{S}$  的变形伸缩振动引起的, 其余的主要特征峰分别对应于  $\text{P}-\text{O}$  弯曲振动( $501 \text{ cm}^{-1}$ ),

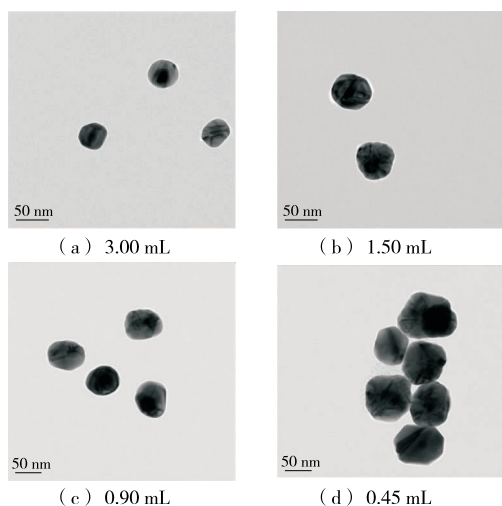


图 1 Au—Ag NPs 金核(19 nm)的透射电镜图  
Figure 1 Transmission electron microscopy images of Au—Ag NPs Au seeds (19 nm)

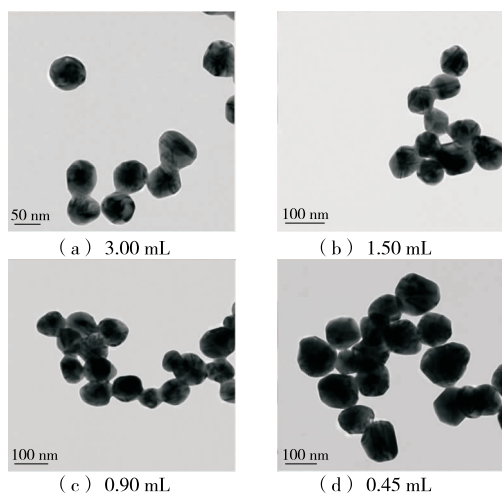


图 2 Au—Ag NPs 金核(43 nm)的透射电镜图  
Figure 2 Transmission electron microscopy images of Au—Ag NPs Au seeds (43 nm)

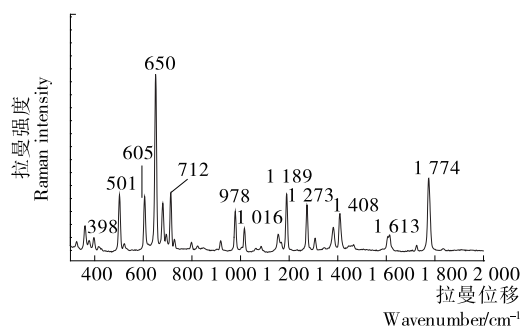


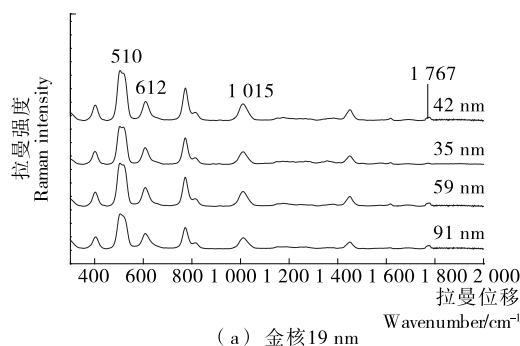
图 3 亚胺硫磷拉曼谱图

Figure 3 Molecular Raman spectra of imidan

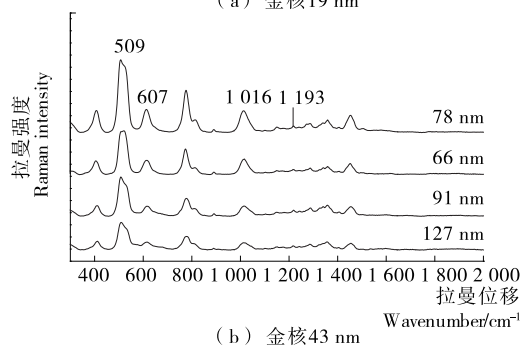
$\text{C}=\text{O}$  变形弯曲振动( $605 \text{ cm}^{-1}$ ), 苯环内振动( $712 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  伸缩振动( $1016 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{N}$  变形振动( $1189 \text{ cm}^{-1}$ ), 反对称  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动( $1174 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[28]</sup>。

图 4 为 0.5 mg/L 亚胺硫磷标准溶液的 SERS 谱图。这些谱图中的主要特征峰( $510, 612, 1015, 1767 \text{ cm}^{-1}$ )与亚胺硫磷常规拉曼谱图的特征峰( $501, 605, 1016, 1774 \text{ cm}^{-1}$ )基本一致, 但有些特征峰的强度和位置发生了变化。例如, 对应于常规拉曼谱图中  $650, 1174 \text{ cm}^{-1}$  处的特征峰的相对强度大为降低, 但在  $501 \text{ cm}^{-1}$  处的特征峰的相对强度得到了极大的增强。可能是 Au—Ag NPs 与亚胺硫磷分子之间的结合方式和相互作用等原因所造成的<sup>[29-30]</sup>。

4 种粒径的小金核(19 nm)Au—Ag NPs 对 0.5 mg/L



(a) 金核 19 nm



(b) 金核 43 nm

图 4 0.5 mg/L 亚胺硫磷标准溶液 SERS 谱图  
Figure 4 SERS spectra of 0.5 mg/L imidan standards solution

亚胺硫磷标准溶液均有良好的增强效果,图中各个主要特征峰均清晰可见,但其 SERS 增强效果仍有一些差别。从图 4(a)可以看出:纳米粒子的直径由 35 nm 增加到 42 nm,亚胺硫磷的 SERS 信号增强,但随着银壳厚度的继续增加,SERS 信号反而减弱,表明 Au-Ag NPs 的银壳厚度并非越大越好;当小金种(19 nm)Au-Ag NPs 的尺寸为 42 nm 时,基底对亚胺硫磷的 SERS 增强效果最好。图 4(b)为 4 种粒径的大金种(43 nm)Au-Ag NPs 对 0.5 mg/L 的亚胺硫磷标准溶液的 SERS 增强效果由高到低依次为 78 nm>66 nm>91 nm>127 nm。因此,选用 42 nm Au-Ag NPs(金核 19 nm)和 78 nm Au-Ag NPs(金核 43 nm)作为 SERS 基底,作为进一步分析标准溶液和苹果汁中亚胺硫磷残留的 SERS 基底。

2.3 亚胺硫磷标准溶液检测

图 5 为不同浓度的亚胺硫磷标准溶液 SERS 谱图,当亚胺硫磷浓度为 0.05 mg/L 时,采用 42 nm Au-Ag 基底可以观察到 510,612,1 015  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰,78 nm Au-Ag 基底可以观察到对应的 3 个特征峰的强度分别约为前者的 12.00,11.25,23.00 倍,说明 78 nm Au-Ag 基底的 SERS 增强效果更好。

由图 5 中可知,随着浓度的增高,亚胺硫磷的主要 SERS 特征峰(510,612,1 015  $\text{cm}^{-1}$ )的强度也相应增大。亚胺硫磷浓度与其 SERS 特征峰强度之间的线性函数关系式及相关系数如表 1 所示, $R^2$  在 0.767~0.905,其中,在 2 种基底上所获得的亚胺硫磷系列浓度 SERS 图谱中,

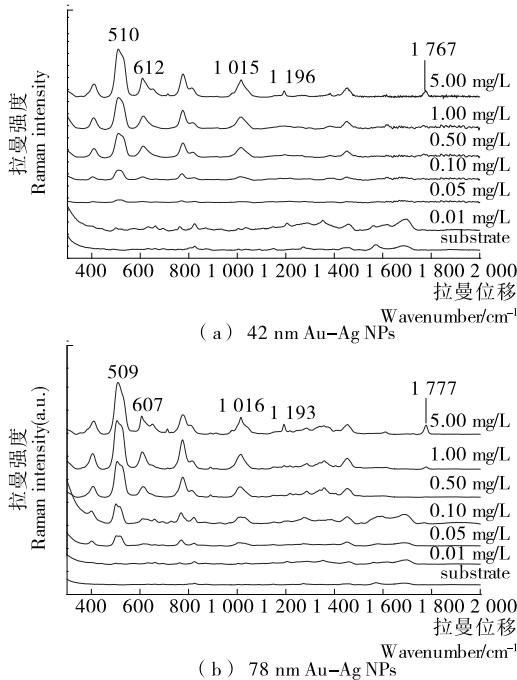


图 5 不同浓度亚胺硫磷标准溶液的 SERS 谱图  
Figure 5 SERS spectra of imidan standards

表 1 不同浓度亚胺硫磷标准溶液与特征峰强度之间的线性关系

Table 1 Linear relationship between the concentration of imidan and the corresponding intensities of each of the primary characteristic peaks in the SERS spectra

| 基底                            | 特征峰/<br>$\text{cm}^{-1}$ | 线性函数                  | $R^2$ |
|-------------------------------|--------------------------|-----------------------|-------|
| 42 nm Au-Ag NPs<br>(19 nm 金核) | 510                      | $y=351.65x+491.90$    | 0.827 |
|                               | 612                      | $y=132.01x+182.43$    | 0.767 |
|                               | 1 015                    | $y=122.43x+167.37$    | 0.895 |
| 78 nm Au-Ag NPs<br>(43 nm 金核) | 509                      | $y=761.02x+1\ 920.20$ | 0.878 |
|                               | 607                      | $y=289.39x+491.11$    | 0.905 |
|                               | 1 016                    | $y=246.25x+578.49$    | 0.902 |

位于 1 015  $\text{cm}^{-1}$  附近的特征峰强度与浓度之间的线性相关系数  $R^2$  分别为 0.895,0.905,表明该 SERS 方法有望应用于亚胺硫磷的定量分析检测。

2.4 苹果汁中亚胺硫磷直接检测

图 6 为基于两种 Au-Ag 纳米粒子未做任何前处理直接检测苹果汁中添加的亚胺硫磷的 SERS 谱图。以 42 nm Au-Ag 作为 SERS 基底时,可以检测到的亚胺硫磷的浓度为 5 mg/L,远远高于亚胺硫磷标准溶液最低检测浓度(0.05 mg/L)。而以 78 nm Au-Ag 纳米粒子作为

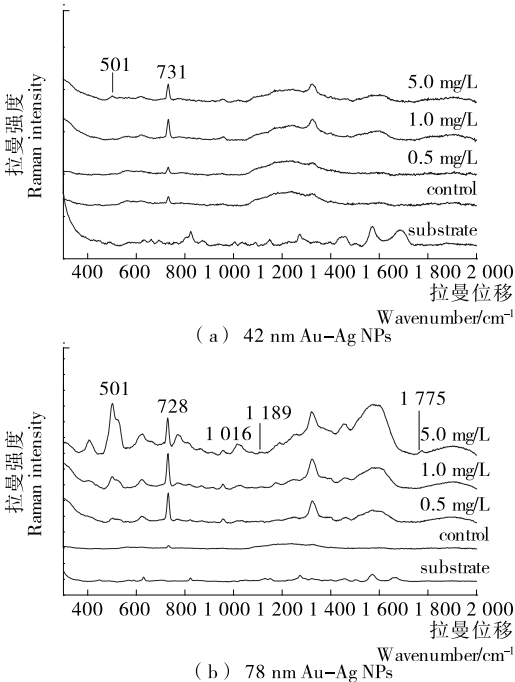


图 6 不同浓度亚胺硫磷苹果汁溶液 SERS 谱图  
Figure 6 SERS spectra of apple juice contaminated with imidan solutions

SERS 基底时,即使在浓度低至 0.5 mg/L 时,特征峰 501  $\text{cm}^{-1}$  依然清晰可见,因此 78 nm Au—Ag NPs 更适宜苹果汁中亚胺硫磷的直接检测。值得注意的是,这个苹果汁中亚胺硫磷的最低检出浓度仍然是相应的标准溶液检出浓度的 10 倍,说明苹果汁中基质效应对 SERS 检测的影响极大。

位于 730  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰同时出现在 2 个基底的苹果汁的 SERS 谱图中(包括空白对照,control),但在基底(substrate)的 SERS 谱图中无此峰,因此 730  $\text{cm}^{-1}$  是苹果汁基质的特征峰,可能为苹果汁中的多酚类物质引起的<sup>[31]</sup>。此外,试验结果表明 2 种 Au—Ag NPs 的 SERS 增强效应受到的苹果汁中非目标化合物的影响是不同的,42 nm Au—Ag NPs 的 SERS 增强效果受非目标化合物的负面影响较大,仅能检测出 5 mg/L 苹果汁中的亚胺硫磷,远远高于标准溶液 0.05 mg/L 的检测浓度,因此必须对苹果汁溶液进行必要的提取和净化才能达到满意的检出效果。使用 78 nm Au—Ag NPs(43 nm Au 核)作为 SERS 基底时苹果汁中非目标化合物的干扰相对较小,可检测低至 0.5 mg/L 苹果汁中的亚胺硫磷,可以用于快速筛选亚胺硫磷超标的苹果汁。

### 3 结论

在所合成的 8 种不同大小的 Au—Ag NPs(35~91 nm,金核 19 nm;66~127 nm,金核 43 nm)中,42 nm Au—Ag NPs(19 nm Au 核)和 78 nm Au—Ag NPs(43 nm Au 核)对于亚胺硫磷标准溶液的 SERS 检测效果最佳,均可检测到低至 0.05 mg/L 亚胺硫磷标准溶液。苹果汁中非目标化合物对 Au—Ag NPs 基底的 SERS 增强效应的影响极大,且对不同基底的影响不同,其中采用 42 nm Au—Ag NPs 仅能检测到苹果汁中浓度为 5 mg/L 的亚胺硫磷,采用 78 nm Au—Ag NPs(43 nm Au 核)对低可检测到苹果汁中 0.5 mg/L 亚胺硫磷。本研究表明筛选出合适的粒子尺寸和组成的纳米基底对于 SERS 检测结果是非常重要的,同时显示了应用 SERS 快速分析果蔬中亚胺硫磷农药残留的可行性。但采用 Au—Ag NPs 对不经样品预处理的苹果汁中亚胺硫磷检测的灵敏度有待提高,未来研究方向需探明苹果汁及其它果汁的样品基质对 SERS 检测效果的影响及消除方法,以实现多种果汁的快速及超灵敏现场检测。

### 参考文献

[1] 宋洋,姚迪,李梦朦.食品中亚胺硫磷残留分析研究[J].食品研究与开发,2014,35(4):121-124.  
[2] 叶江雷,弓振斌,林芳,等.茶叶中水胺硫磷、亚胺硫磷、甲基对硫磷和伏杀硫磷农药残留的高效液相色谱法测定[J].厦门大学学报:自然科学版,2007,46(3):441-444.  
[3] 韩梅,易盛国,杨晓风,等.蔬菜、水果中杀扑磷、伏杀硫磷、亚胺硫磷、蝇毒磷的气相色谱法测定[J].现代科学仪器,

2010(5):99-102.

[4] 李晓晶,陈安,黄聪,等.分散液液微萃取—气相色谱法快速测定水中 23 种有机磷农药[J].分析测试学报,2011,30(3):326-329.  
[5] CUNHA S C, FERNANDES J O, BEATRIZ M, et al. Determination of phosmet and its metabolites in olives by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Talanta, 2007, 73(3): 514-522.  
[6] 胡小钟,储晓刚,余建新,等.气相色谱—质谱法快速筛选测定浓缩苹果汁中 105 种农药残留量[J].分析测试学报,2003,22(6):26-31.  
[7] MARTINEZ VIDAL J L, ARREBOLA LIBANAS F J, GONZALEZ RODRIGUEZ M J, et al. Validation of a gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry based method for the quantification of pesticides in food commodities[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2006, 20(3): 365-375.  
[8] 杨丽,生威,谷传玲,等.酶联免疫法检测 6 种中草药中亚胺硫磷的残留[J].食品研究与开发,2012,33(3):113-114.  
[9] SONG Yang, GE Yu, ZHANG Yan, et al. Hapten synthesis and enzyme-linked immunosorbent assay for phosmet residues: assay optimization and investigation of matrix effects from different food samples[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 393(8): 2 001-2 008.  
[10] LI Xiao-zhou, YU Zhuang, YANG Tian-yue, et al. Detection of organophosphorus pesticide residue on the surface of apples using SERS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(10): 2 711-2 714.  
[11] XU Meng-lei, GAO Yu, HAN Xiao-xia, et al. Detection of pesticide residues in food using surface-enhanced Raman spectroscopy: a review[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2017, 65(32): 6 719-6 726.  
[12] ZHANG Yi-zhi, WANG Zhu-yuan, WU Lei, et al. Rapid simultaneous detection of multi-pesticide residues on apple using SERS technique[J]. The Analyst, 2014, 139(20): 5 148-5 154.  
[13] ZHAO Qi, LIU Cui-ling, SUN Xiao-rong, et al. Qualitative and quantitative analyzing on pesticide residue in apple using SERS[J]. Journal of Light Scattering, 2016, 28(1): 6-11.  
[14] ZHU Yi-qun, LI Ming-qiang, YU Dao-yang, et al. A novel paper rag as 'D-SERS' substrate for detection of pesticide residues at various peels[J]. Talanta, 2014, 128: 117-124.  
[15] 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): 243-246.  
[16] ZHANG Jian-hui, LIU Huai-yong, WANG Zhen-lin, et al. Synthesis of gold regular octahedra with controlled size and plasmon resonance[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(16): 163122.  
[17] JIJI S G, GOPCHANDRAN K G. Au—Ag hollow nano-

- structures with tunable SERS properties[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 171(2 017): 499-506.
- [18] GRABAR K C, FREEMAN R G, HOMMER M B, et al. Preparation and characterization of Au colloid monolayers[J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67(4): 735-743.
- [19] LARMOUR I A, FAULDS K, GRAHAM D. SERS activity and stability of the most frequently used silver colloids[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43(2): 202-206.
- [20] PEI Lu, OU Yi-ming, YU Wan-song, et al. Au-Ag core-shell nanospheres for surface-enhanced Raman scattering detection of sudan I and sudan II in chili powder[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 16(1): 1-8.
- [21] WANG Zhe-zhe, WEN Xin, FENG Zhuo-hong, et al. Highly ordered Au-Ag alloy arrays with tunable morphologies for surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345(1): 389-394.
- [22] 刘江美, 严丽萍, 刘文涵, 等. 表面增强拉曼光谱内标法测定亚胺硫磷农残含量[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(5): 605-608.
- [23] 汪宣, 杜一平, 徐莹, 等. 金纳米颗粒修饰的粉末状多孔材料用于固相萃取及原位超灵敏度表面增强拉曼光谱检测[J]. *光散射学报*, 2014, 26(3): 224-228.
- [24] FAN Yu-xia, LAI Ke-qiang, RASCO B, et al. Analyses of phosmet residues in apples with surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Food Control*, 2014, 37: 153-157.
- [25] FRENS G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions[J]. *Nature Physical Science*, 1973, 241(105): 20-22.
- [26] PEI Lu, HUANG Yi-qun, LI Chun-ying, et al. Detection of triphenylmethane drugs in fish muscle by surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with Au-Ag core-shell nanoparticles[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 2 014: 731-747.
- [27] OLSON T Y, SCHWARTZBERG A M, ORME C A, et al. Hollow gold-silver double-shell nanospheres: structure, optical absorption, and surface-enhanced Raman scattering [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(16): 6 319-6 329.
- [28] ALI H R H, EDWARDS H G M, KENDRICK J, et al. Vibrational spectroscopic study of terbutaline hemisulphate[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 72(4): 715-719.
- [29] CSILLA M, LEONTIN D, VASILE C, et al. Detection of thiabendazole applied on citrus fruits and bananas using surface enhanced Raman scattering[J]. *Food Chemistry*, 2014, 145(15): 814-820.
- [30] JOO S W, CHUNG T D, JANG W C, et al. Surface-enhanced Raman scattering of 4-cyanobiphenyl on gold and silver nanoparticle surfaces[J]. *Langmuir*, 2002, 18(23): 8 813-8 816.
- [31] FERNANDEZ-GONZALEZ A, MONTEJO-BERNARDO J M, RODRIGUEZ-PRIETO H, et al. Easy-to-use analytical approach based on ATR-FTIR and chemometrics to identify apple varieties under protected designation of origin (PDO)[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2014, 108: 166-172.
- (上接第 60 页)
- [15] 陈志刚. 钙和赤霉处理对糙米发芽过程中生理生化及主要物质变化的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2003: 30-31.
- [16] OH S H. Stimulation of gamma-aminobutyric acid synthesis activity in brown rice by a chitosan/glutamic acid germination solution and calcium/calmodulin[J]. *Journal of Biochemistry & Molecular Biology*, 2003, 36(3): 319.
- [17] YOUN Y S, PARK J K, JANG H D, et al. Sequential hydration with anaerobic and heat treatment increases GABA ( $\gamma$ -aminobutyric acid) content in wheat [J]. *Food Chemistry*, 2011, 129(4): 1 631-1 635.
- [18] YIN Yong-qi, YANG Run-qiang, GUO Qiang-hui, et al. NaCl stress and supplemental  $\text{CaCl}_2$ , regulating GABA metabolism pathways in germinating soybean [J]. *European Food Research and Technology*, 2014, 238(5): 781-788.
- [19] 蒋振辉.  $\text{Ca}^{2+}$  和通气处理对糙米发芽过程中主要物质变化的影响及  $\gamma$ -氨基丁酸富集技术研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2003: 36-43.
- [20] 李晓丹, 王莉, 王韧, 等. 金属盐离子对苦荞萌发及其总黄酮含量的影响[J]. *中国粮油学报*, 2012, 27(10): 26-31.
- [21] 温坤芳, 林亲录, 吴跃, 等. 浸泡工艺对糙米发芽率的影响[J]. *粮食与饲料工业*, 2012, 12(2): 5-9.
- [22] 张继红, 康绍英. 高效液相色谱法测定发芽米胚芽中的  $\gamma$ -氨基丁酸[J]. *食品与机械*, 2011, 27(4): 82-83.
- [23] 李勇, 刘建伟, 袁娇, 等. HPLC 柱前衍生法测定发芽糙米中  $\gamma$ -氨基丁酸的含量[J]. *食品与机械*, 2014, 30(4): 119-121.
- [24] 陆勇伟, 陈生良, 汪毛毛, 等. 单季晚稻种子通气催芽技术研究[J]. *农业与技术*, 2018, 38(14): 27.
- [25] WATCHARAPARPAIBOON W, LAOHAKUNJIT N, KERDCHOECHUEN O. An improved process for high quality and nutrition of brown rice production[J]. *Food Science & Technology International*, 2010, 16(2): 147-158.
- [26] 王玉萍, 韩永斌, 蒋振辉, 等. 通气处理对发芽糙米生理活性及主要物质含量影响[J]. *扬州大学学报: 农业与生命科学版*, 2005, 26(4): 91-94.
- [27] 韩永斌, 顾振新, 蒋振辉.  $\text{Ca}^{2+}$  浸泡处理对发芽糙米生理指标和 GABA 等物质含量的影响[J]. *食品科学*, 2006, 27(10): 58-61.
- [28] KHWANCHAI P, CHINPRAHAST N, PICHYANGKURA R, et al. Gamma-aminobutyric acid and glutamic acid contents, and the GAD activity in germinated brown rice (*Oryza sativa* L.): Effect of rice cultivars[J]. *Food Science & Biotechnology*, 2014, 23(2): 373-379.