

实验技术与方法

基于检测概率模型的表面增强拉曼光谱法快速筛查果蔬中多菌灵残留

陈念念¹,古淑青¹,任硕¹,赵超敏¹,邓晓军¹,赵志慧²

(1. 上海海关动植物与食品检验检疫技术中心,上海 200135;2. 上海如海光电科技有限公司,上海 201209)

摘要:目的 建立一种水果蔬菜中多菌灵残留的表面增强拉曼光谱(SERS)快速筛查方法。方法 样品经乙醇提取、二氯甲烷净化、氮吹浓缩和乙醇溶液复溶四步获取待测液,通过单因素实验,优化金纳米粒子、提取液、萃取试剂及促凝剂的加入量,确定拉曼光谱仪的仪器测试条件。结果 多菌灵的拉曼特征位移为 $630\pm 5\text{ cm}^{-1}$ 、 $728\pm 5\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,002\pm 5\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,224\pm 5\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,264\pm 5\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,316\pm 5\text{ cm}^{-1}$,根据其拉曼光谱特征峰及其强度,对多菌灵进行定性快速测定。结合检出概率模型(POD),确定出多菌灵在苹果、柑橘等水果中的检出限为 0.5 mg/kg ,在辣椒等蔬菜中的检出限为 1.0 mg/kg 。结论 本方法操作简单、快速准确,从样品前处理到结果显示仅需 40 min ,结合使用 POD 模型,验证了该方法的有效性,可应用于水果蔬菜中多菌灵的现场快速检测。

关键词:多菌灵;筛查;表面增强拉曼光谱技术;检出概率模型;现场快速检测

中图分类号:R155

文献标识码:A

文章编号:1004-8456(2022)04-0700-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2022.04.011

Rapid screening of carbendazim residues in fruits and vegetables using surface enhanced Raman spectroscopy based on the model of probability of detection

CHEN Niannian¹, GU Shuqing¹, REN Shuo¹, ZHAO Chaomin¹, DENG Xiaojun¹, ZHAO Zhihui²

(1. Technical Center for Animal Plant and Food Inspection and Quarantine, Shanghai Customs, Shanghai 200135, China;2. Shanghai Oceanhood Opto-electronics Tech Co., LTD, Shanghai 201209, China)

Abstract: Objective To develop a detection method for rapid screening of carbendazim residues in fruits and vegetables using surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) based on the model of probability of detection. **Methods** The test solution was obtained after ethanol extraction, purification using dichloromethane, nitrogen blowing concentration and ethanol re-dissolution. The parameters including the addition amount of gold nanoparticles, extraction solution, extraction reagent and coagulant were optimized by single factor experiment, and the instrument test conditions of Raman spectrometer were determined. **Results** The displacement of carbendazim was $630\pm 5\text{ cm}^{-1}$, $728\pm 5\text{ cm}^{-1}$, $1,002\pm 5\text{ cm}^{-1}$, $1,224\pm 5\text{ cm}^{-1}$, $1,264\pm 5\text{ cm}^{-1}$ and $1,316\pm 5\text{ cm}^{-1}$. According to its Raman spectrum characteristic peak and its intensity, carbendazim was determined qualitatively and rapidly. With the probability of detection (POD), the detection limit of carbendazim in apple, citrus and other fruits was 0.5 mg/kg , and that in pepper and other vegetables was 1.0 mg/kg . **Conclusion** This method is simple, fast and accurate. It takes only 40 min from sample pretreatment to the results. Combined with POD model, the effectiveness of the method is verified. And the method can be used for field rapid detection of carbendazim residues in fruits and vegetables.

Key words: Carbendazim; screening; surface enhanced Raman spectroscopy technology; probability of detection; field rapid detection

多菌灵,是一种内吸性杀菌剂,低毒,可有效防治由真菌引起的多种作物病害,具有高效、广谱、持

效期长等特点,广泛用于果蔬病害防治领域中^[1]。过量与不合理的施用会造成多菌灵在果蔬上积累。这些残留对人体具有毒害作用,经口食用中毒会出现头昏、恶心、呕吐等症状^[2],因此,许多国家对食品中多菌灵的用量有严格规定,例如多菌灵在美国是禁用的,但在中国及欧盟等多个国家(地区)均允许使用。在我国,多菌灵在水果、蔬菜中的残留限量是 $0.02\sim 5\text{ mg/kg}$ ^[3],欧盟的限量为 $0.2\sim 0.7\text{ mg/kg}$,要求相对较高。

收稿日期:2021-12-31

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1603503);长三角科技合作项目(19395810100);上海市农业领域项目(19391901500)

作者简介:陈念念 女 工程师 研究方向为食品检测

E-mail: n_smily@163.com

目前水果蔬菜中多菌灵的检测方法已非常成熟,常规的多菌灵检测方法有高效液相色谱法(High performance liquid chromatography, HPLC)^[4]、液相色谱-串联质谱法(Liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)^[5]等。这些方法虽然准确性高,但存在样品前处理复杂、试剂消耗大、检测速度慢、大型仪器昂贵等缺点。为了满足口岸现场监管的需求,快检方法就是针对这些缺点提出的新的解决思路。

表面增强拉曼光谱(Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)^[6]是近年来新型流行的快速检测方法,它利用金属表面所具有的光学增强效应,使吸附在金属材料表面上的拉曼信号显著增强,得到分子振动信息,从而实现对低浓度物质的高灵敏结构检测。该技术具有物质信息丰富、操作简便、快速有效、可无损分析等优点。在口岸现场快速筛查和常规监测方面,结合手持式、便捷式拉曼光谱仪,能做到现场即到即检,无需样品实验室送检,从而大幅减少抽样量,缩短实验室检测和通关时间,让商家、海关监管和消费者多方收益。因此,为了满足日益增多的现场快速检测需求,表面增强拉曼光谱技术具有重大的现实意义。目前多菌灵的快速检测方法集中在胶体金快速检测试纸条^[7]、可视化微阵列芯片^[8]以及基于多孔材料的纳米检测棒^[9]等技术路线上,尚未查询到基于检出概率模型的SERS方法应用于果蔬中多菌灵快速检测。

本文采取了一种操作简便又快速有效的SERS前处理方法,通过乙醇提取、二氯甲烷净化、氮吹浓缩和乙醇溶液复溶等四步获取待测液,并通过单因素实验,优化了金纳米粒子、萃取试剂及促凝剂的加入量,确定仪器测试条件。根据SERS特征峰及其强度,对多菌灵进行快速定性。同时,创新性地采用检出概率模型(Probability of detection, POD)^[10]来验证该方法的有效性。本方法通过POD模型,确定了苹果、柑橘等水果中0.5 mg/kg和辣椒等蔬菜中1.0 mg/kg的检出限。该方法操作简单、快速准确,耗时40 min以内,可用于口岸、市场监管等领域的初筛检测,为快速通关节约了时间,提供了便利。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

便携式拉曼光谱仪(SEED 3000,上海如海光电科技有限公司);紫外-可见分光光度计(UV-2600,日本岛津公司);透射电子显微镜(JEM-1400,日本电子株式会社);离心机(5810R,德国Eppendorf公司);涡旋混合器(VORTEX-GENIE2,美国Scientific

Industries公司);超声震荡器(Elmasonic P,德国Elma公司);全自动氮吹仪(Rotavapor R-215,美国Caliper公司);纯水仪(美国Millipore)。

多菌灵(标准品,CAS号:10605-21-7,纯度≥99%,Dr. Ehrenstorfer);金纳米粒子购自上海安谱实验科技股份有限公司;氯化钠、无水乙醇、二氯甲烷、氯金酸、柠檬酸三钠均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司(上海)。水果、蔬菜等样品采购于当地超市。

1.2 方 法

1.2.1 标准溶液配制

多菌灵标准溶液的配制:称取约10 mg(精确至0.000 1 g)标准品于10 mL容量瓶中,无水乙醇溶解,定容至刻度线,摇匀,配制成浓度为1 000 μg/mL的标准储备液。

1.2.2 金纳米粒子合成

金纳米粒子的合成参考Frens法^[11],以柠檬酸钠作为还原剂,加热还原氯金酸,制备好的金纳米粒子呈紫红色,装入棕色试剂瓶中,0~4 °C冷藏保存,待用。

1.2.3 样品前处理

称取2.0 g试样,于15 mL具塞离心管中,加入5 mL 5%乙醇溶液,混匀,于超声仪中超声3 min,在4 000 r/min下离心5 min,取上清液2 mL于5 mL离心管中,待净化。

在提取液中加入2 mL二氯甲烷,涡旋振荡混匀30 s,取下层溶液1 mL于洁净玻璃瓶中,使用氮吹仪下吹干,准确加入0.6 mL 20%乙醇溶液,振荡摇匀,静置后取适量上层清液于玻璃衬管中待测。

阳性样品的制备:即将标准储备液稀释成相应浓度,加入待测样品,制成相应阳性样品。

1.2.4 拉曼光谱分析

在玻璃衬管瓶中依次加入400 μL金纳米粒子,50 μL促凝剂,50 μL待测液,快速摇晃均匀,立即进行检测。设置仪器参数为:中心波长785 nm,激光功率500 mW,数据采集时间3 s,平均次数2次。运行分析软件,获取待测样品拉曼光谱图。

1.2.5 定性POD模型建立

POD定义为“在给定的分析物水平或浓度下,给定矩阵的定性方法的阳性结果比例”^[12-13]。以此建立的POD模型用于评价拉曼定性方法。因此,用一个POD模型可以直观展示“灵敏度”、“特异性”、“假阳性”、“假阴性”这些性能指标的随浓度变化情况,如图1所示。

采用POD模型验证时,具体实验操作过程为:首先,选择典型的样品基质;其次,设计浓度梯度,包括基质空白、检出限(Limit of detection, LOD)、1/2

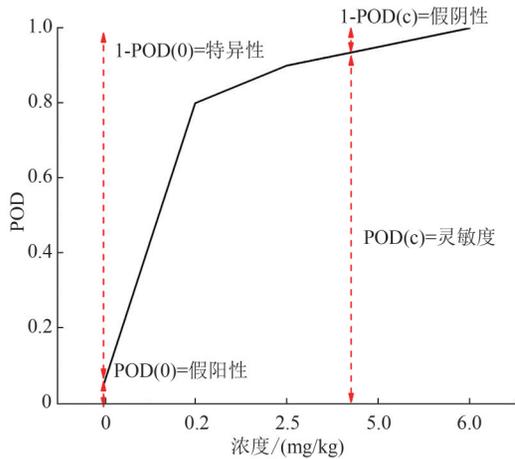


图1 POD模型涉及的术语

Figure 1 Terms involved in POD model

法规限量、法规限量等至少4个浓度梯度,各浓度梯度样品不少于50例,确定好检出概率后制作POD图,即可得到可视化的多性能指标图形。

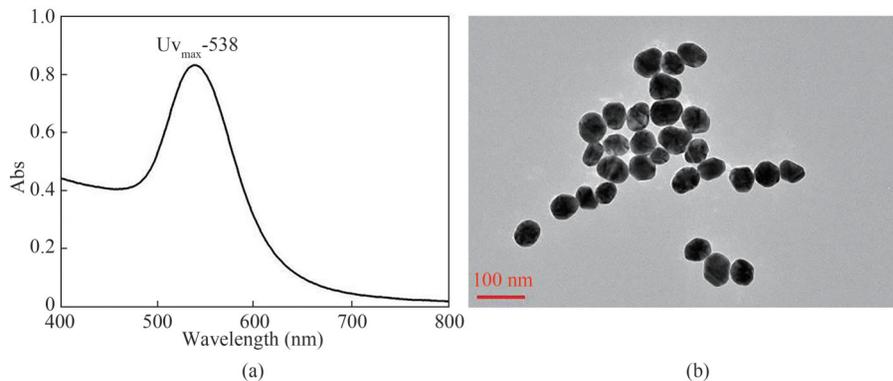


图2 金纳米粒子紫外-可见吸收光谱图(a)及金纳米粒子透射电镜图(b)

Figure 2 UV-Vis absorption spectra of Au nanoparticles (a) and transmission electron micrograph of Au nanoparticles (b)

2.2 测试条件优化

2.2.1 增强粒子用量

为了获得多菌灵测试时的金纳米粒子最佳用量,实验中对其添加量进行了研究,如图3所示。结果表明,添加量为5 mg/kg的多菌灵阳性苹果样品里,金纳米粒子加入量在100~400 μL 范围内,随着金纳米粒子用量的增加,多菌灵的SERS响应越强(图3a);当金纳米溶胶添加量为400~500 μL 时,SERS响应差别不大,但当金纳米粒子添加量>500 μL 时,SERS强度反而有降低,这可能是由于金纳米粒子添加量过多,待测样液被稀释,多菌灵的SERS信号随之下降,因此确定金纳米粒子的添加量为400 μL 。

2.2.2 促凝剂的优化

加入无机盐粒子,特别是氯离子能促进纳米粒子的聚集,有效增强多菌灵的拉曼信号,因此,在确定金纳米粒子体积为400 μL ,复溶液为50 μL 的前

2 结果

2.1 增强基底的表征

SERS的增强基底是增强拉曼信号的关键,可以使拉曼信号增强 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ 倍^[6]。本实验中采用SERS基底是金纳米粒子,该溶胶外观呈现酒红色,澄清透明。紫外-可见吸收光谱测试结果显示,该金纳米粒子的最大吸收峰为538 nm,如图2a所示。

透射电镜对金纳米粒子的形貌结构进行表征,如图2b所示,该金纳米粒子外貌形态基本一致,粒径分布具有良好的均一性,无团聚现象,分散性较好。经统计分析,该金纳米粒子尺寸分布在55~60 nm之间,为椭球状,表面具有一定粗糙度,具有较强表面等离子体共振(Surface plasmon resonance, SPR)效应,可有效增加待测分子的拉曼信号,适合作为SERS基底。

前提下,在玻璃衬管中分别加入10、20、50、70、100 μL ,考察促凝剂(1 mol/L氯化钠溶液)的体积对拉曼信号的影响,结果如图4所示。结果表明,在10~40 μL 范围内,随着氯离子体积增大,拉曼信号强度显著提升,而在50~100 μL 范围内,随着氯离子的增强,SERS强度变化不显著,因此选择50 μL 作为检测时的促凝剂体积。

2.2.3 拉曼测试条件的参数确认及优化

实验研究中发现,在确定激光功率为785 nm的前提下,积分时间的大小影响拉曼信号强度。故实验中对积分时间的设置进行了优化,如图5a所示,结果表明,在添加量为5 mg/kg的多菌灵阳性苹果样品里,在0~3 000 ms范围内,随着积分的增加,多菌灵的拉曼信号响应越强;但当积分时间4 000~5 000 ms范围时,随着积分时间的增大,多菌灵的拉曼信号响应随之降低,甚至在积分时间5 000 ms时,拉曼信号峰消失(图5b),这可能是由于激光曝

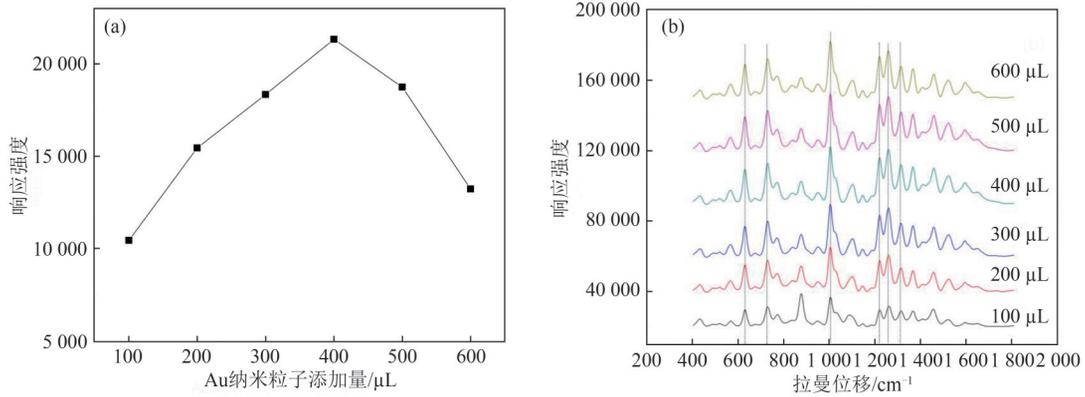


图3 拉曼信号强度随 Au 纳米粒子添加量变化趋势图(a)及不同 Au 纳米粒子添加量对应的拉曼谱图(b)
Figure 3 SERS intensity of carbendazim on different amount of Au nanoparticles (a) and SERS spectra of carbendazim on different amount of Au nanoparticles (b)

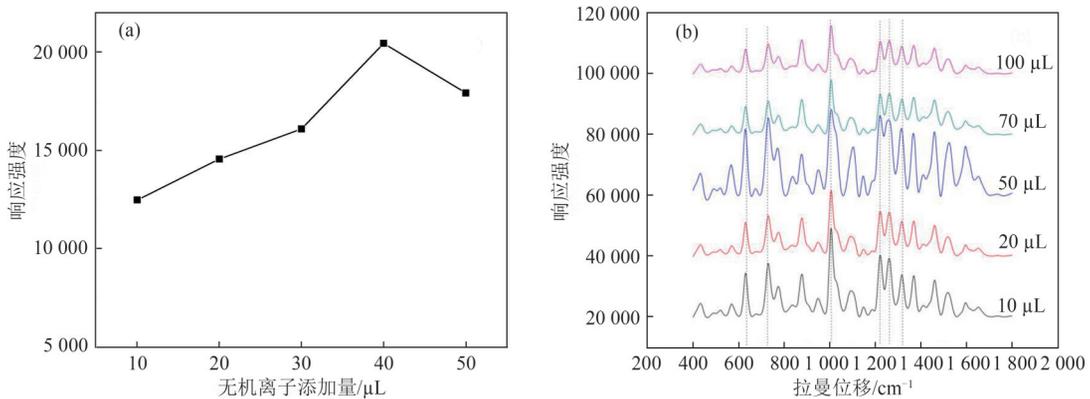


图4 拉曼信号强度随无机盐离子体积变化趋势图(a)及不同体积的无机盐离子对应的拉曼光谱图(b)
Figure 4 SERS intensity of carbendazim on different volume of inorganic salt ions (a) and SERS spectra of carbendazim on different volumes of inorganic salt ions (b)

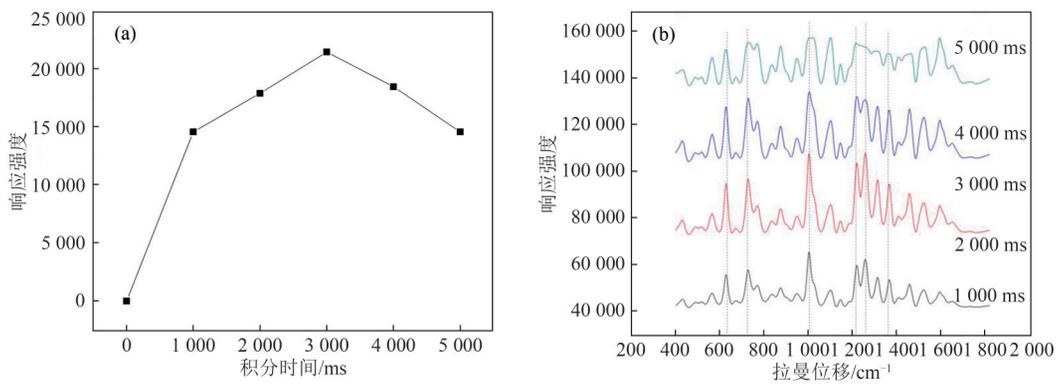


图5 拉曼信号强度随积分时间变化趋势图(a)及不同积分时间对应的拉曼光谱谱图(b)
Figure 5 SERS intensity of carbendazim on different integration time (a) and SERS spectra of carbendazim on different integration time (b)

光时间过长,聚焦激光会导致很高的热积累,破坏 SERS 基底的纳米粒子结构,从而导致 SERS 基底增强效应的减弱甚至消失,因此,实验中确定积分时间为 3 000 ms。

2.3 快速检测前处理条件优化

2.3.1 提取剂的选择及浓度优化

水果、蔬菜样品类别多,基质复杂,提取试剂的选择是影响检测结果的重要因素。本实验分析对

象是多菌灵,分子结构由苯并咪唑、氨基和甲酸甲酯组成,其中含有 C—H、C=C、C—N、C—C—C、N—H、C=O 等多个官能团,难溶于水,易溶于丙酮、甲醇、乙醇等有机试剂。实验中分别以 5% 丙酮、5% 乙腈、5% 甲醇、5% 乙醇的水溶液作为提取试剂对苹果中多菌灵进行提取,结果如图 6 所示。结果表明,丙酮、乙腈、甲醇、乙醇的水溶液均可以作为其提取试剂,其中 5% 乙醇和 5% 甲醇的水溶液提

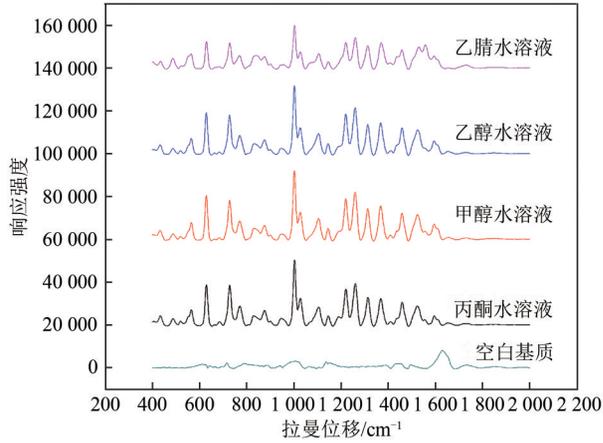


图6 不同提取试剂对苹果中多菌灵测试的SERS光谱

Figure 6 SERS spectra of carbendazim on different extractant

取效果最好,其次为5%丙酮水溶液;而且相较于丙酮、甲醇和乙腈,乙醇更加绿色环保,对环境的危害较小,因此选用5%乙醇水溶液作为提取试剂。

图7研究了有机相浓度对多菌灵提取的影响,当乙醇浓度为1%~5%时,多菌灵SERS信号响应值呈上升趋势,当乙醇浓度≥5%~20%时,最终测试信号与5%浓度时差别不大,实验中选用5%的乙醇水溶液进行提取。

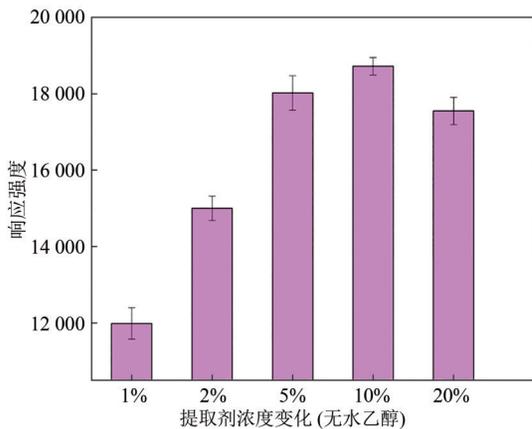


图7 提取剂浓度对苹果中多菌灵的SERS强度影响

Figure 7 SERS intensity of carbendazim on different extractant concentration

2.3.2 反萃取试剂的选择

由于农药在水果蔬菜的残留允许量较低,为解决部分农药在测试过程中信号较低的问题,需要在样品上机前对提取液中目标物进行富集,因此选择合适的反萃取试剂对农药富集至关重要。图8显示了反萃取剂对多菌灵萃取的影响,其中乙酸乙酯对多菌灵的反萃取效果最差,SERS信号峰几乎不见。石油醚作为反萃取剂时,多菌灵SERS信号略微优于乙酸乙酯,隐约可见特征峰,但与二氯甲烷相比,其SERS响应值明显较弱。因此,二氯甲烷作为多菌灵反萃取剂具有最佳的实验效果。

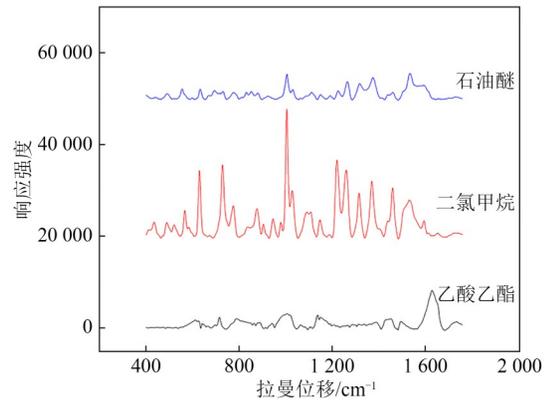
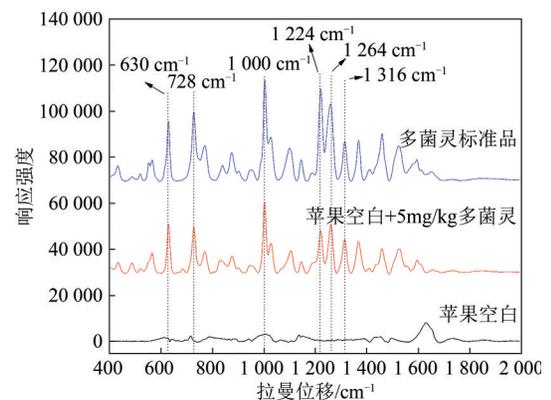


图8 反萃取剂对苹果中多菌灵测试的影响

Figure 8 SERS intensity of carbendazim on different back extractant

2.4 定性方法、检出限及POD图

阳性样品与空白样品的峰型进行对照,得出分析物的特征拉曼位移。如图9所示,对比多菌灵标准品、添加5mg/kg多菌灵的苹果基质和空白苹果基质的拉曼信号,630、728、1000、1218、1260和1315 cm⁻¹六个拉曼位移峰在多菌灵标准品及加标的苹果中均有显著的SERS响应强度,而在空白基质中未检测到以上六种拉曼位移峰。由此可见,以上六个拉曼特征峰是多菌灵中特有的“指纹”谱。对这六处特征峰进行归属分析,630 cm⁻¹归属于C-C的面内弯曲振动,728 cm⁻¹归属于苯环中C-H的面外弯曲振动,1000 cm⁻¹归属于C-O的拉伸振动,1218 cm⁻¹归属于N-H的面内弯曲振动,1260 cm⁻¹归属于C-H的面内弯曲振动,1315 cm⁻¹归属于C-N的伸缩振动。



注:从上自下依次为:多菌灵标准品5 mg/kg;添加多菌灵5 mg/kg的苹果基质;苹果空白基质

图9 苹果中多菌灵表SERS谱图

Figure 9 SERS spectra of carbendazim in apple

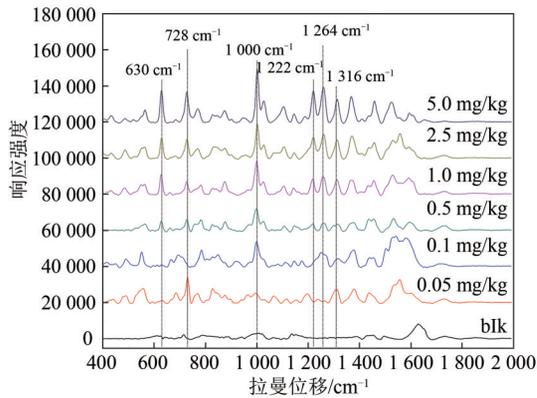
选择2~6个水果、蔬菜中典型基质,如苹果、柑橘、番茄和辣椒等,识别不同基质中拉曼特征峰位移(表1)。

由图10可知,空白样品无任何可见的SERS

表1 标准品及不同样品基质中拉曼特征峰位移

Table 1 SERS shift in standard and different sample matrices

序号	标准品 特征峰/cm ⁻¹	样品基质特征峰/cm ⁻¹				偏移 范围	偏移率 /%
		苹果	柑橘	番茄	辣椒		
1	628	630	634	627	635	630±5	0.79
2	727	728	730	724	729	728±5	0.69
3	1 003	1 000	1 001	1 005	999	1 000±5	0.50
4	1 220	1 218	1 221	1 224	1 226	1 220±6	0.49
5	1 256	1 260	1 264	1 258	1 261	1 260±4	0.32
6	1 313	1 315	1 316	1 314	1 316	1 315±4	0.30



注:从上至下,添加浓度依次是5.0、2.5、1.0、0.5、0.1、0.05和0 mg/kg

图10 苹果中不同多菌灵含量的阳性样品的SERS图谱

Figure 10 SERS spectra of different concentrations of carbendazim in apples

峰,当多菌灵加标量为0.05 mg/kg,仅隐约可见728、1 316 cm⁻¹,而其他峰趋近于无;当多菌灵加标量为0.1 mg/kg时,仅隐约可见1 000、1 264 cm⁻¹,其他峰趋近于无;当多菌灵加标量为0.5 mg/kg,可见630、728、1 000、1 224、1 264、1 315 cm⁻¹等所有的特征峰。随着加标浓度的增加,即加标量从1.0到5.0 mg/kg范围内变化时,特征峰响应强度越来越大,从特征峰响应强度的变化,可初步判定LOD为0.5 mg/kg。

利用POD模型对苹果中多菌灵的拉曼定性方法进行检出限、灵敏度、特异性、假阳性率、假阴性率等的评价。制备以上7种浓度的多菌灵阳性苹果样品各50个,对其进行拉曼检测,统计定性结果(表2),制作POD图(图11)。

如表2所示,当添加浓度为0 mg/kg时,检出5个阳性样品,POD=10%,假阳性率为10%,则特异性为90%;当添加浓度为0.1 mg/kg时,POD=80%,灵敏度区间为(0.67, 0.89),区间范围<95%,不满足快检方法^[14]灵敏度≥95%的要求;当添加浓度为0.5 mg/kg时,POD=96%,灵敏度区间为(0.87, 0.99),区间满足快检方法灵敏度≥95%,假阴性率≤5%的要求,由此确定该方法在水果中的LOD为0.5 mg/kg,同样,确定了辣椒、番茄等蔬菜的LOD为1.0 mg/kg。

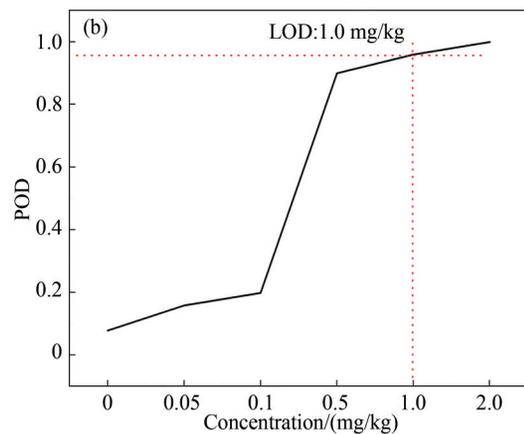
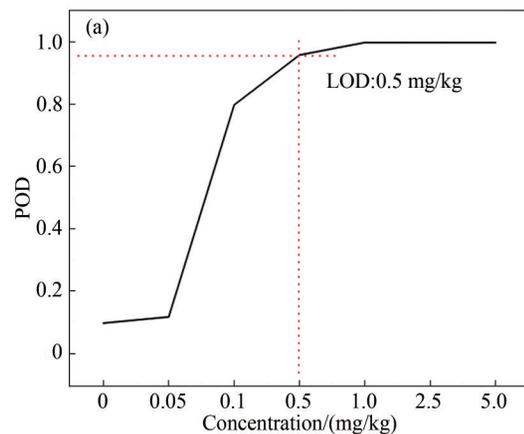
*(1) x=0时,

表2 苹果中多菌灵拉曼定性方法的灵敏度、特异性和检出限计算

Table 2 Calculation of sensitivity, specificity and detection limit of carbendazim in apple

浓度/(mg/kg)	x	N	P	LCL	UCL	代表参数
0	5	50	0.1	0.04	0.21	假阳性率(1-特异性)
0.05	6	50	0.12	0.06	0.24	灵敏度(1-假阴性率)
0.1	40	50	0.8	0.67	0.89	灵敏度(≤0.95)
0.5	48	50	0.96	0.87	0.99	灵敏度(≥0.95, 设为检出限)
1	50	50	1	0.93	1	灵敏度
2.5	50	50	1	0.93	1	灵敏度
5	50	50	1	0.93	1	灵敏度

注:x为检出阳性结果的阳性样品数;N为总样品数;P为检出概率;LCL为95%置信区间下限;UCL为95%置信区间上限



注:a:苹果;b:辣椒

图11 不同基质中多菌灵的POD图

Figure 11 POD map of carbendazim in different substrates

POD=0,
LCL=0,
UCL=3.8415/(N+3.8415);
(2)x=N时,
POD=1,
LCL=N/(N+3.8415),
UCL=1;
(3)0<x<N时,
POD=x/N,

$$LCL = \frac{x + 1.9207 - 1.9600 \sqrt{x - \frac{x^2}{N} + 0.9604}}{N + 3.8415},$$

$$UCL = \frac{x + 1.9207 + 1.9600 \sqrt{x - \frac{x^2}{N} + 0.9604}}{N + 3.8415}。$$

3 结论

本文开发了一种基于SERS技术快速检测水果、蔬菜中多菌灵的方法。实验中选择金纳米粒子作为增强基底,通过优化前处理实验和上机测试条件,确定多菌灵的6个拉曼特征位移,从而实现定性识别。同时,本实验中创新性地结合使用POD模型,从检测概率角度对检出限、灵敏度、特异性等指标进行验证,精准有效地证明了该方法的适用性。综上,该方法具有操作简便、快速有效、耗时短、易于推广等优点,非常适合在口岸食品安全监管中的现场快速检测。

参考文献

- [1] SHARIFZADEH M S, ABDOLLAHZADEH G, DAMALAS C A, et al. Determinants of pesticide safety behavior among Iranian rice farmers[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 2953-2960.
- [2] 徐信燊, 施春雷. 多菌灵的毒性及风险评估研究进展[J]. *南方农业*, 2019, 13(34): 40-44, 47.
XU X Y, SHI C L. Research progress on toxicity and risk assessment of carbendazim[J]. *South China Agriculture*, 2019, 13(34): 40-44, 47.
- [3] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
National Health Commission, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, State Administration for Market Regulation. National food safety standard—Maximum residue limits for pesticides in food: GB 2763—2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 水果、蔬菜中多菌灵残留的测定 高效液相色谱法: GB/T 23380—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of carbendazim residues in fruits and vegetables—HPLC method: GB/T 23380—2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.
- [5] 中华人民共和国农业部. 蔬菜及水果中多菌灵等16种农药残留测定液相色谱-质谱-质谱联用法: NY/T 1453—2007[S]. 北京: 中国农业出版社, 2008.
Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Determination of 16 pesticide residues in fruits and vegetables by LC-MS/MS: NY/T 1453—2007[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2008.
- [6] 彭彦昆. 食用农产品品质拉曼光谱无损快速检测技术[M]. 北京: 科学出版社, 2019: 16-17.
PENG Y K. Nondestructive and rapid Raman spectral detection technology for edible agro-food quality [M]. Beijing: Science Press, 2019: 16-17.
- [7] 万宇平, 吴小胜, 贾芳芳, 等. 一种多菌灵胶体金快速检测试纸条的研制[J]. *食品工业*, 2021, 42(6): 279-282.
WAN Y P, WU X S, JIA F F, et al. Study on gold immunochromatography assay for rapid detection of carbendazim [J]. *The Food Industry*, 2021, 42(6): 279-282.
- [8] 万宇平, 富成研, 崔廷婷, 等. 6种农药多残留快速检测芯片的研制[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(7): 2841-2848.
WAN Y P, FU C Y, CUI T T, et al. Development of immunochip for multi-residue rapid detection of 6 kinds of common pesticides[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(7): 2841-2848.
- [9] 张旭, 陈阳, 严霞, 等. 基于SERS技术的果蔬表皮农药残留快速检测方法研究[J]. *中国海洋大学学报: 自然科学版*, 2021, 51(2): 127-134.
ZHANG X, CHEN Y, YAN X, et al. Study on rapid detection of pesticide residues on fruit and vegetable surfaces based on SERS technology[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2021, 51(2): 127-134.
- [10] WEHLING P, LABUDDE R A, BRUNELLE S L, et al. Probability of detection (POD) as a statistical model for the validation of qualitative methods[J]. *Journal of AOAC International*, 2011, 94(1): 335-347.
- [11] FRENS G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions [J]. *Nature Physical Science*, 1973, 241(105): 20-22.
- [12] AOAC INTERNATIONAL. Guidelines for validation of qualitative binary chemistry methods[J]. *Journal of AOAC international*, 2019, 97(5): 1492-1495.
- [13] DE SOUZA GONDIM C, JUNQUEIRA R G, DE SOUZA S V C, et al. Determining performance parameters in qualitative multivariate methods using probability of detection (POD) curves. Case study: Two common milk adulterants[J]. *Talanta*, 2017, 168: 23-30.
- [14] 国家食品药品监管总局. 总局办公厅关于印发食品快速检测方法评价技术规范的通知: 食药监办科[2017]43号[Z]. 2017.
National Food and Drug Administration. Zongju bangongting guanyu yinfa shipin kuaisu jiance fangfa pingjia jishu guifan de tongzhi: shiyan jianbanke[2017]43 hao[Z]. 2017.