

表面增强拉曼技术在茶叶农药残留检测中的研究进展

张 德¹, 陈金磊¹, 倪德江¹, 陈玉琼¹, 梁 培^{2*}, 余 志^{1*}

(1. 华中农业大学园艺林学学院, 园艺植物生物学教育部重点实验室, 武汉 430070;

2. 中国计量大学光学与电子科技学院, 杭州 310018)

摘 要: 茶叶是世界上重要的经济作物, 其消费和饮用遍布全球各地, 因此, 茶叶的质量安全备受人们的关注。农药残留是茶叶质量安全最重要的问题之一。传统的检测方法往往具有步骤复杂, 耗费时间长, 成本高且不能现场检测的缺点而无法完全满足现实检测的需求。愈来愈高的贸易壁垒迫切需求新的检测方法的出现。表面增强拉曼光谱技术(surface enhanced Raman scattering, SERS)因其选择性强、灵敏度高、无损检测等优点吸引着研究者的目光。茶叶农药残留的 SERS 检测前处理技术是非常重要的一步, 不同的茶叶农药需要不同的前处理方法。良好的衬底能够大大提高拉曼增强检测的灵敏度。先进的算法可以优化拉曼光谱的处理, 提高检测准确度。因此, 本文主要总结了 SERS 技术在茶叶农药残留检测方面的概况, 阐述相关技术难点、解决方案及发展趋势, 为茶叶农药残留的快速检测技术提供新的思路 and 方向。

关键词: 茶叶; 农药残留; 表面增强拉曼; 纳米颗粒

Advances in detection of pesticide residues in tea products by surface enhanced Raman scattering

ZHANG De¹, CHEN Jin-Lei¹, NI De-Jiang¹, CHEN Yu-Qiong¹, LIANG Pei^{2*}, YU Zhi^{1*}

(1. Key Laboratory of Horticultural Plant Biology, Ministry of Education, College of Horticulture & Forestry Sciences, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2. College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

ABSTRACT: Tea is an important cash crop in the world, which is consumed and drunk all over the world. Therefore, the quality and safety of tea products attract human's attention. Pesticides residues is one of the most significant problem of tea products. Traditional detection methods often have the disadvantages of complicated steps, long time consuming, high cost and no on-site detection, so they cannot fully meet the requirements of practical detection. Increasingly high trade barriers call for new testing methods. Surface enhanced Raman scattering (SERS) is so attractive to researchers because of its strong selectivity, high sensitivity, and non-destructive inspection. It is a very

基金项目: 茶叶初制精制智能生产线研制与示范项目(2018YFD0700505)、高校自主创新基金项目(2662017JC035)

Fund: Supported by the Development and Demonstration of Intelligent Production Line for Preliminary Tea Refining (2018YFD0700505), and Fundamental Research Funds for the Central Universities (2662017JC035)

***通讯作者:** 余志, 博士, 副教授, 主要研究方向为茶叶加工与安全品质快速检测技术。E-mail: yuzhi@mail.hzau.edu.cn

梁培, 博士, 副教授, 主要研究方向为光学与电子科技。E-mail: pliaghust@126.com

***Corresponding author:** YU Zhi, Ph.D, Associate Professor, College of Horticulture & Forestry Sciences, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China. E-mail: yuzhi@mail.hzau.edu.cn

LIANG Pei, Ph.D, Associate Professor, College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China. E-mail: pliaghust@126.com

important step to apply the SERS detection and pretreatment technology for tea residue. Different tea pesticides require different pretreatment methods. A good substrate can greatly improve the sensitivity of Raman enhanced detection. The advanced algorithm can optimize the processing of Raman spectrum and improve the detection accuracy. This paper mainly summarized the general situation of SERS technology in the detection of pesticide residues in tea and elaborated the technical difficulties, solutions and development trends, providing new ideas and directions for the rapid detection technology of tea pesticide residues.

KEY WORDS: tea; pesticides residues; surface enhanced Raman scattering; nano particles

1 引言

茶是当今世界的三大无酒精饮料之一。目前全球有 54 个国家和地区种植茶叶, 160 多个国家有茶叶消费的习惯。茶叶中有很多有益物质, 比如茶多酚、茶色素、茶多糖、氨基酸等, 具有抗氧化、抗肿瘤、防辐射、提高记忆力等功效^[1]。但由于茶园病虫害和杂草的增加, 化学农药的过量使用, 导致茶叶农药残留现象的出现。茶叶农药残留的隐患会影响消费者的身体健康和消费态度, 从而影响茶叶经济的发展。因此, 茶叶农药残留状况和相应的检测技术备受人们关注。自 2004 年以来, 我国茶叶出口一直遭遇着严重的“绿色壁垒”, 尤其是农药残留含量壁垒。因此, 在农药残留的管控方面, 我国一直在不断加强相关法律标准的规范, 由国家食品药品安全监督总局发布的 GB 2763.1-2018《食品安全国家标准 食品中百草枯等 43 种农药最大残留限量》已经于 2018 年 12 月 21 日正式实施^[2]。这份标准是 2016 版的增补版, 可以配套使用, 对比 2016 版, 新增 1 种农药和 17 类农药最大残留量要求, 对农药残留的限制标准更加严格。但欧、美、日等国家每年不断添加更严苛的标准, 使我国茶叶出口量增长率出现下滑。因此, 严峻的形势迫切需要一套快速、有效、可靠的现场检测技术来控制农药的最高残留量。

传统的检测方法, 如高效液相色谱法, 气相色谱-质谱法, 液相色谱-质谱法等, 虽然检测灵敏度高, 但是检测方法复杂, 耗时长, 成本高, 无法满足现场检测的需求^[3,4]。光谱技术因其快速灵敏的特点在检测领域得到空前的发展, 其中发展较好的是红外光谱技术。但红外光谱检测分子只能局限于研究同原子的非极性键振动, 对于很多物质, 尤其是含水的样品, 红外光谱会受到水分子的干扰^[5]。近年来, 表面增强拉曼散射技术(surface enhanced Raman scattering, SERS)因其选择性强、灵敏度高、无损等检测优点在化学分析、质量安全和生命科学等各个领域引起了越来越多的关注。《中国药典》2020 年版增修订内容(第二次征求意见稿)中也特别地肯定了拉曼光谱快速现场检测的优势, 同时新增多项拉曼检测方法^[6]。药典的这一重大修订也充分说明 SERS 技术在食品、药品安全检测领域的巨大潜力。

拉曼光谱, 是 1928 年由印度科学家发现的一种光散

射效应。当光照射到物质上, 入射光频率和散射光频率不相同, 说明光子和分子发生了能量交换, 称之为非弹性散射, 即拉曼散射。对这种散射光谱进行分析可以得到分子振动、转动等信息, 能够成为分子结构研究的一种分析方法。表面增强散射(SERS)是指当光照射时, 待测分子会吸附在一些固体贵金属表面(金、银、铜等)或溶胶上, 使金属表面的局部电场增强, 此时获得的拉曼光谱强度比普通拉曼光谱要高 $10^4\sim 10^6$ 倍, 这就大大克服了普通拉曼的强度微弱、灵敏度低的缺点^[7]。SERS 不仅具有高灵敏性、高准确度、能够提供指纹光谱以及不受水分子干扰等特点, 而且能够实现单分子的检测^[8]。随着激光技术和纳米材料制备技术的日益成熟, SERS 不仅能够在化学反应机制^[9]、单晶表面分子吸附^[10]等方面取得较大的进步, 并在生物体内的细胞行为^[11]等科学研究中也发挥着重要的作用, 同时也可应用到食品安全^[12]、艺术品鉴^[13]和环境保护^[14]等实际生活当中。SERS 在茶叶农药残留检测方面表现优良, 也已经有很多学者走在了研究的前列。因此, 本文主要总结 SERS 技术在茶叶农药残留检测方面的概况, 阐述相关技术难点、解决方案及发展趋势, 以期对茶叶农药残留快速检测技术提供新的思路和方向。

2 茶叶农药残留 SERS 检测的前处理技术

前处理是样品检测的必要步骤, 其主要目的在于消除基体或共存物质的干扰, 将待测物质进行浓度调节, 便于检测。但样品前处理步骤也是整个检测过程中最耗时的一步。随着检测样品的复杂性, 传统的液液萃取和液固萃取已经不能满足检测需要, 20 世纪 80 年代中后期, 逐渐出现了固相萃取^[15]和超临界流体萃取技术^[16]; 90 年代至今, 又先后出现基质固相分散萃取技术^[17]、液相微萃取^[18]、固相微萃取技术^[19]、免疫亲和色谱技术^[20]等。根据化学结构, 农药种类主要包括有机磷类、有机氯类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类和新烟碱类农药^[21]。农药化学结构多样, 特性也不相同, 需要不同的前处理方法。目前, 已经有很多文献对这些前处理技术进行了研究报道。本文主要关注茶叶农药残留的 SERS 检测过程中所运用的前处理技术。

由于茶叶内含物质的复杂特性, SERS 检测的前处理技术并不能完全脱离传统前处理技术的要点。因此, 茶叶农药

残留的 SERS 检测前处理技术通常是在传统前处理技术的基础上进一步的改进和优化, 以适应 SERS 检测的特性。茶叶农药残留检测的前处理过程主要分为提取和净化两个步骤。提取方法主要包括匀质提取、振荡提取、超声提取和涡旋提取等^[22]。提取剂的选择主要遵循“相似相容”原则。从表 1 可以看出, 大部分提取剂选择的是乙腈, 因为乙腈是极性溶剂, 和非极性物质不易相容, 对茶叶中的非极性杂质如叶绿素、油脂和蜡质等提取较少, 而能够把极性的农药分子提取出来。大部分的有机磷农药是极性农药, 因此, 乙腈有着广阔的应用空间; 个别学者采用乙酸乙酯提取, 乙酸乙酯能够更好的在有机糖等高糖物质中提取农药, 因为糖类物质不溶于乙酸乙酯; 甲醇对于一些氨基甲酸酯类农药的提取效果较好, 但会受到糖类物质的干扰, 增加过滤的难度; 丙酮作为提取剂, 既能够提取极性农药, 也能够提取非极性农药, 但会有大量的色素和油脂等杂质的干扰, 需要做分离处理。相对于其他园艺产品, 茶叶属于低水分含量的农产品样本, 一般需要加入含有一定量的水或者盐溶液, 促使水溶性较强的农药释放出来, 便于提取。从表 1 可以看出, 茶叶中常用的净化方法主要包括 PSA(N-丙基乙二胺)净化、C₁₈ 净化、Carb 柱净化等, 这些均属于 SPE(solid phase extraction) 柱净化材料的一部分。PSA 可以吸附有机酸、色素以及一些脂肪酸、糖类和酚类物质; C₁₈ 具有疏水作用, 能富集水溶液中非极性或者弱极性的农药分子; Carb 柱子的填料主要是石墨化碳, 对茶叶的色素物质有较强的吸附能力, 但是属

于非极性的不可逆吸附, 适用于极性农药的净化。

茶叶农药残留的 SERS 检测中, 有的是在鲜叶上直接涂抹农药, 待溶剂挥发之后, 再涂上有机溶剂提取鲜叶表面的残留农药, 加入衬底或者直接继续涂抹溶胶衬底在鲜叶表面进行拉曼检测。这种方法比较简单, 适合非渗透性或内非吸性农药的检测。另外一种是不含农药残留的样品, 进行相应的前处理, 获得上清液后再添加农药进行检测。蔺磊等^[23]分别将一定量的江西婺源茶样品进行重复的乙腈超声振荡和离心, 提取上清液之后, 加入农药, 再经过 Fe₃O₄ 和石墨化碳去除色素, 最后以金银溶胶作为衬底定量地检测出噻菌灵、毒死蜱和溴氰菊酯 3 种农药。其中, Fe₃O₄ 以纳米颗粒形态存在, 其价电子结构为不饱和状态, 容易吸附色素等物质。李凌^[41]采用乙腈处理经过苯醚甲环唑浸泡过的武夷茶, 然后用 PSA 和纳米竹炭(nano bamboo charcoal, NBC)吸附茶叶中的色素和有机酸, 成功建立农药检测的预测模型。但是这种常规的物理吸附就会使检测限大打折扣。含有农药残留的茶样的 SERS 检测研究相对较少, 主要还是因为茶叶的内含成分复杂以及茶树生存环境的影响, 检测中会有荧光干扰。但有学者对生长中的茶树叶片进行不同浓度的多菌灵喷施处理, 分晴天和雨天且间隔不同的时间, 检测不同环境下多菌灵农药在茶叶上的浓度变化, 这是对此类样品检测的一种简单尝试^[42]。其检测前处理方法简易快速, 只需将溶胶颗粒在叶片表面混匀提取检测, 但是忽略了多菌灵的内吸作用, 会造成检测误差。

表 1 国内外茶叶农药残留的 SERS 检测技术要点总结
Table 1 Summary of SERS detection techniques for pesticide residues in tea product at home and abroad

被检农药	前处理方法	衬底类型	检测仪器	数据处理方法	检测限	参考文献
噻菌灵	乙腈-超声-离心-上清液-添加农药-Fe ₃ O ₄ 和石墨化碳	金银纳米球溶胶	便携式拉曼	单峰线性拟合	0.5 mg/L	蔺磊 ^[23,24]
毒死蜱					1.0 mg/L	
溴氰菊酯					1.0 mg/L	
苯醚甲环唑	提取: 乙腈-涡旋振荡-离心-上清液 净化: 无水 MgSO ₄ 、PSA、NBC- 涡旋振荡-离心-上清液-过有机滤膜- 滤液	金纳米增强试剂 OTR202 和 OTR103	便携式拉曼	标准正态变量变换 (standard normal variable, SNV)、 多元散射校正 (multiplicative scatter correction, MSC)、一阶 导数和二阶导数; 偏最小二乘法(partial least squares, PLS)	5.0 mg/kg	熊俊飞 ^[25]
毒死蜱	茶叶基质: 茶叶-乙腈-涡旋-超声- 离心-上清液 农药加入: 加入农药-涡旋-振荡 净化: MgSO ₄ 、Fe ₃ Cl ₄ 、石墨化碳 -振荡-离心-上清液	金纳米增强试剂 OTR202 和 OTR103	便携式拉曼	单峰线性拟合	8.6 mg/kg	吴燕 ^[26,27]
乐果					1.0 mg/L	
多菌灵					2.0 mg/L	
苯醚甲环唑	PSA\NBC	金纳米增强试剂 OTR202 和 OTR103	普通拉曼	PLS	10.0 mg/mL	李凌 ^[24]

续表 1

被检农药	前处理方法	衬底类型	检测仪器	数据处理方法	检测限	参考文献
毒死蜱	干茶喷药-二氯甲烷-超声-过滤 提取-旋蒸-干燥-乙醇-离心- 上清液-萃取柱-滤液	金核银壳纳米合金	微型拉曼	区间组和总体分析- 最小冗余最大相关性	10^{-8} mol/L	Zhu ^[28,29]
毒死蜱	干茶喷药-乙酸乙酯/水-振荡- 过滤-滤液-PSA、MgSO ₄ 、C ₁₈ - 离心-上清液-过滤-滤液	金核银壳纳米合金	微型拉曼	SNV, 一阶导数, 二阶 导数; 邻近算法, 主成 分分, 人工神经网络; PLS	3×10^{-9} mol/L	
多菌灵	鲜叶-农药喷施-溶胶涂抹	金纳米颗粒	普通拉曼	单峰线性拟合	0.1 mg/kg	Ma ^[30]
水胺硫磷				二阶导数; 主成分 分析-偏最小二乘法	0.25 mg/kg	
甲拌磷	鲜叶-农药喷施-溶胶涂抹	金纳米颗粒	原位拉曼	(principal component analysis - partial least square, PCA-PLS)	0.25 mg/kg	Hou ^[31]
溴氰菊酯					0.5 mg/kg	
吡虫啉					0.5 mg/kg	
福美双	涂抹鲜叶渗透	金纳米颗粒	拉曼 mapping	—	—	Hou ^[32]
地虫磷	绿茶汤	银纳米镜	普通拉曼	单峰线性拟合	0.5 mg/kg	Qu ^[33]
亚胺硫磷	喷药-干燥-甲醇/水-超声-过滤- 滤液	银纳米溶胶	便携式拉曼	单峰线性拟合	0.5 mg/kg	Pan ^[34]
啶虫脒	二氯甲烷-超声-过滤-滤液-添加 农药-旋蒸-水和乙醇稀释	结晶紫适配子修饰 的金纳米颗粒	普通拉曼	单峰线性拟合	1.76×10^{-8} mol/L	Li ^[35,36]
啶虫脒	干茶喷药-二氯甲烷-超声-过滤- 滤液--旋蒸-水/乙醇溶解离心- 上清液	还原氧化石墨烯 -金纳米星	普通拉曼	SNV; 遗传- 偏最小二乘法 (GA-PLS)	1.4×10^{-4} μg/mL	Md ^[37]
杀扑磷	茶叶-乙酸乙酯-丙酮-过滤-滤液- 干燥-丙酮稀释	金银溶胶	TLC-SERS	单峰线性拟合	0.1 mg/kg	Yao ^[38]
福美双	干茶-乙腈-离心-四氧化三铁、 石墨化碳-滤液	金核银壳纳米合金	微流控纸芯片 -SERS	单峰线性拟合	1×10^{-9} mol/L	Zhu ^[39]
吡虫啉	茶叶-乙腈和水-聚乙烯吡咯酮 -Carb-PSA-乙醇和水稀释	花状银纳米颗粒	普通拉曼	GA-PLS	4.55×10^{-5} μg/mL	Chen ^[40]

3 茶叶农药残留 SERS 检测

3.1 衬底制备技术

SERS 效应主要是由于吸附在衬底上的分子与金属表面等离子体发生共振所引起的增强现象。自然界中的贵金属(金、银、铜等)和部分氧化物金属拥有这种特殊的光学性质^[43]。贵金属的感应电荷并不能沿着金属表面传播出去,而是会被局限在金属表面,即发生局部等离子共振。此外,发生在纳米颗粒间隙之间的局部等离子共振往往比其他地方的要强的多,它又被称为“热点”。优良的衬底具备较多的热点、高增强因子、良好均一性、高稳定性、简单的制备方法且较低的成本等特点。目前常用的纳米颗粒制备方法在我们之前的综述中有过详细的阐述^[44],主要包括液相还原法、水热法、模板法、光刻法等。

大量的研究发现,局部等离子共振的效果主要与衬底的形貌、尺寸、物质组成和聚集状态等因素有关。Zheng 等^[44]通过液相还原法制备具有良好粗糙度的花状银纳米颗粒,这种纳米颗粒具有多个小的突起,能够增加比表面积,吸附较多待测物,在颗粒间形成大量的“热点”,不仅可以应用在有害色素的检测,也适用于农药残留的检测;钟洁等^[45]制备不同大小的 SiO₂@Au 球形纳米颗粒(200~310 nm),并相继应用于多氯联苯的 SERS 检测,发现 200 nm 的 SiO₂@Au 颗粒效果最好;也有研究表明,在一定范围内,颗粒之间的间距越小,其 SERS 效果越好。Yang 等^[46]通过时域有限差分法模拟仿真不同纳米颗粒的电磁增强,结果显示金、银、铜 3 种纳米颗粒的 SERS 效果会随着颗粒间距的减小而增大,最佳间距为 3 nm 左右;增加热点的数量、位置和强度有助于提高待测物的检测限。也有研究发现,在溶胶中加入一些卤素盐离子,能够促使纳米颗粒相互

聚集, 获得较好的拉曼增强效果, 提高检测的灵敏度^[47]。

3.2 农药与衬底的相互作用

强的表面等离子共振只有在分子与金属纳米颗粒足够近甚至吸附在颗粒表面的情况下才会产生。农药分子与衬底能够发生相互作用往往与农药分子的一些化学基团有关, 如巯基、氨基、羟基、羧基等^[48]。但并不是所有的农药分子都能够吸附在金属纳米颗粒的表面, 有的农药分子, 尤其是一些有机氯农药分子, 与金属纳米颗粒表面亲和性比较弱, 就需要一些技术或特定的分子参与进来达到检测的目的。Jana 等^[49]用烷基二硫醇制备功能化的纳米金属表面, 能够缩小颗粒间的距离, 创造一种特殊的微环境来俘获有机氯分子, 达到良好的检测效果。以双吡啶二钠光泽精作为分子装配器, Guerrini 等^[50]有效地缩小了农药分子与纳米颗粒表面的距离, 成功地检测出硫丹等有机氯农药。

3.3 SERS 光谱处理

SERS 光谱的数据处理主要包括光谱数据的预处理和光谱定性定量模型的建立。茶叶内含物质繁多, 一旦前处理不够完全, 难免会出现各类荧光干扰。光谱预处理的目的是为了减弱或消除非目标因素对光谱的影响, 为定量模型奠定基础。光谱预处理的方法有平滑处理、基线扣除、求导、归一化处理等。

定量模型最终将应用于未知样品的定性定量检测。目前在茶叶的农药残留检测中, 建立定量模型方法有单峰(一元)线性拟合、双峰(二元)线性拟合、主成分分析法(principal component analysis, PCA)以及偏最小二乘法(partial least squares regression, PLS)等。通常情况下, 以不同浓度的标准物质的 SERS 光谱作为定量模型的数据来源, 固体标准物质的拉曼光谱或密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算所得的数据作为参考, 进行峰值归属, 鉴定出待测物质的特定峰, 执行线性拟合。PCA 的思想主要是将数据从高维降至低维。如果数据的行数小于列数, 即选择的拉曼峰位数小于浓度梯度数时, 或者数据各浓度之间相关性并不明显, 这时候 PCA 分析效果并不好。PLS 是结合 PCA 法和多元线性回归的双重优点, 能够解决上述的问题。

此外, 随着计算机技术的不断发展, 很多新型算法开始涌现出来, 比如神经网络、机器学习和深度学习等。这些算法在拉曼光谱的信噪比提高、峰位重叠区分、定量检测等方面表现出色。如段凌风等^[51]基于 PCA-BP 神经网络对色素的 SERS 光谱进行深度解析, 实现了同类型色素高度重叠谱峰的区别。

4 未来的趋势和前景

4.1 多技术联用与集成

SERS 技术是一个发展中的分析技术, 不是分离技术,

也具有一些局限性。因此, 为弥补这些不足, 以后可能会结合一些更便捷的分离技术, 如微量提取技术、结果验证技术以及人工智能化检测技术等。如 Chen 等^[40]将 SERS 技术和微流控技术联用, 发挥微流控技术较高的微型分析效率, 提高了 SERS 检测的可重复性, 将茶叶中的福美双农药成功地检测到 10^{-9} mol/L 的检测限。

4.2 检测方法的简化和便携式仪器一起发展

将来用于茶叶农药残留检测的样品量可能会大大减小甚至达到无损检测状态。随着技术的不断革新, 便携式拉曼仪器的体积和成本将会继续下降, 适应检测市场的需求。新技术, 例如微流控样品前处理, 先进算法固化芯片等技术的发展将有益于仪器化和程序化检测。

4.3 方法标准化

目前茶叶农药残留的 SERS 检测研究中, 前处理技术纷繁复杂, 各不相同。应用检测的拉曼仪器也有差异。技术和设备的不同, 误差率和准确度也会各不相同, 数据的处理方法各有偏重, 相应的结果也会有差异。随着拉曼检测技术的逐步成熟和药典中拉曼检测方法的不断规范, 茶叶农药残留的 SERS 检测也将会更加趋于标准化和归一化。

4.4 形成云端数据库

随着 SERS 检测农药种类的逐渐扩大, 农药分子基团和化学键的峰位归属的丰富, 庞大的数据将会被分类划分进数据库里, 成为云端大数据的一部分。未来要检测茶叶中某种农药残留, 就可以随时调出该农药残留的光谱数据进行参照。

5 总 结

SERS 技术在茶叶农药残留的检测中有着巨大的应用潜力。因茶叶内涵成分的复杂特性, 茶叶农药残留的 SERS 检测前处理技术的好坏直接关系到检测的效果。根据农药的性质, 合理选择相应的提取与净化的试剂、方法能够有效提高农药残留前处理效果。衬底是 SERS 热点产生的基础, 良好的衬底和先进的光谱处理方法, 有助于提高检测灵敏度和稳定性。不断扩大 SERS 技术在茶叶农药残留检测的应用研究, 将推动 SERS 检测趋向于多技术联用与集成、方法标准化、仪器便携化和云端大数据方向发展。总之, SERS 检测技术在茶叶农药残留检测中具有较好的发展和应用前景, 将为食品安全的检测技术注入新的活力。

参考文献

- [1] Jiménez AM, Cabanes J, Gandía HF, *et al.* Kinetic analysis of catechin oxidation by polyphenol oxidase at neutral pH [J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 2004, 319: 902–910.
- [2] GB 2763.1-2018 食品安全国家标准 食品中百草枯等 43 种农药最大残留限量[S].

- GB 2763.1-2018 National food safety standard-Maximum residue limits of 43 pesticides in food [S].
- [3] European Commission. Health and food safety [DB/OL]. [2017-4-20]. https://ec.europa.eu/info/departments/health-and-food-safety_en
- [4] 蒋大强, 周勇, 杨莉. 农产品、食品安全检测方法与仪器发展[J]. 分析仪器, 2006, (3): 1-6.
Jiang DQ, Zhou Y, Yang L. Development of agricultural products, food safety testing methods and instruments [J]. Anal Instrum, 2006, (3): 1-6.
- [5] 王升. 近红外分析技术在中药检测体系中的应用[J]. 中国科技纵横, 2011, (5): 339-339.
Wang S. Application of near infrared spectroscopy in the detection system of traditional Chinese medicine [J]. Sci Technol China, 2001, (5): 339-339.
- [6] 关于《中国药典》2020年版四部通则增修订内容的公示[EB/OL]. [2018-8-23]. <http://www.chp.org.cn/view/ff80808164eede7e01656995f153286c?a=BZFL>.
Notification of the additional and revised contents of the four general principles of the 2020 edition of the *Chinese Pharmacopoeia* [EB/OL]. [2018-8-23]. <http://www.chp.org.cn/view/ff80808164eede7e01656995f153286c?a=BZFL>.
- [7] Fleischmann M, Hendra PJ, Mcquillan AJ. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. Chem Phys Lett, 1974, 26(2): 163-166.
- [8] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, *et al.* Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. Phys Rev Lett, 1997, 78(9): 1667.
- [9] Qin S, Meng J, Tang X, *et al.* Monitoring the inorganic chemical reaction by surface-enhanced Raman spectroscopy: A case of Fe³⁺ to Fe²⁺ conversion [J]. Talanta, 2016, 146: 452-456.
- [10] Liu Z, Wang X, Dai K, *et al.* Tip-enhanced Raman spectroscopy for investigating adsorbed nonresonant molecules on single-crystal surfaces: tip regeneration, probe molecule, and enhancement effect [J]. J Raman Spectrosc, 2010, 40(10): 1400-1406.
- [11] Fujita K, Ando J, Smith NI, *et al.* Dynamic SERS imaging with gold nanoparticles transported in a living cell [J]. Proc Spie, 2013, 8597(17): 7.
- [12] Xie X, Pu H, Sun DW. Recent advances in nanofabrication techniques for SERS substrates and their applications in food safety analysis [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2018, 58(16): 2800-2813.
- [13] Chen K, Leona M, Vodinh KC, *et al.* Application of surface-enhanced Raman scattering (SERS) for the identification of anthraquinone dyes used in works of art [J]. J Raman Spectrosc, 2010, 37(4): 520-527.
- [14] Makam P, Shilpa R, Kandjani AE, *et al.* SERS and fluorescence-based ultrasensitive detection of mercury in water [J]. Biosens Bioelectron, 2018, 100: 556-564.
- [15] 张莘民, 杨凯. 固相萃取技术在我国环境化学分析中的应用[J]. 环境监测, 2000, 16(6): 53-57.
Zhang SM, Yang K. Application of solid phase extraction in environmental chemistry analysis in China [J]. Environ Monit China, 2000, 16(6): 53-57.
- [16] 陈浩, 田景振. 超临界流体萃取技术[J]. 山东中医杂志, 1999, (11): 509-511.
Chen H, Tian JZ. Supercritical fluid extraction technology [J]. Shandong J Tradit Chin Med, 1999, (11): 509-511.
- [17] 乌日娜, 李建科. 基质固相分散在食品安全分析中的应用[J]. 食品科学, 2005, 26(6): 266-268.
Wu RN, Li JK. Application of matrix solid dispersion in food safety analysis [J]. Food Sci, 2005, 26(6): 266-268.
- [18] Sarafraz A. Liquid-phase microextraction [J]. Trends Anal Chem, 2010, 29(1): 1-14.
- [19] Lord H, Pawliszyn J. Evolution of solid-phase microextraction technology [J]. J Chromatogr A, 2000, 885(1): 153-193.
- [20] Hage DS. Survey of recent advances in analytical applications of immunoaffinity chromatography [J]. J Chromatogr B, 1998, 715(1): 3-28.
- [21] 张洪昌. 农药质量鉴别[M]. 北京: 金盾出版社, 2014.
Zhang HC. Pesticide Quality Identification [M]. Beijing: Golden Shield Publishing House, 2014.
- [22] 吴民富. 茶叶农药残留检测前处理新技术研究进展[J]. 广东茶业, 2015, (3): 12-14.
Wu MF. Advances in new pretreatment technologies for pesticide residues in tea [J]. Guangdong Tea Ind, 2015, (3): 12-14.
- [23] 蔺磊, 吴瑞梅, 郭平, 等. 鲜茶叶中噻菌灵农药的 SERS 快速检测方法研究[J]. 现代食品科技, 2015, (5): 291-296.
Lin L, Wu RM, Guo P, *et al.* Study on SERS rapid detection of thiabendazole pesticides in fresh tea [J]. Mod Food Sci Technol, 2015, (5): 291-296.
- [24] 熊俊飞. 茶叶中农药残留的光谱快速检测研究[D]. 南昌: 江西农业大学, 2016.
Xiong JF. Rapid spectral detection of pesticide residues in tea [D]. Nanchang: Jiangxi Agricultural University, 2016.
- [25] 吴燕, 彭芳, 吴斌, 等. 基于 SERS 技术的茶叶中乐果农药残留的快速检测[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(14): 160-163.
Wu Y, Peng F, Wu B, *et al.* Rapid detection of dimethoate pesticide residues in tea based on SERS technology [J]. Jiangsu Agric Sci, 2017, 45(14): 160-163.
- [26] 吴燕, 吴瑞梅, 黄双根, 等. 茶叶中多菌灵残留的 SERS 快速检测[J]. 江苏农业科学, 2015, (9): 338-340.
Wu Y, Wu RM, Huang SG, *et al.* Rapid detection of carbendazim residues in tea by SERS [J]. Jiangsu Agric Sci, 2015, (9): 338-340.
- [27] Zhu J, Ahmad W, Xu Y, *et al.* Development of a novel wavelength selection method for the trace determination of chlorpyrifos on Au@Ag NPs substrate coupled surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Analyst, 2019, 144: 1167-1177.
- [28] Jia JZ, Akomeah AA, Kutsanedzie FY, *et al.* Qualitative and quantitative analysis of chlorpyrifos residues in tea by surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) combined with chemometric models [J]. LWT, 2018: S0023643818306388.
- [29] Ma CH, Zhang J, Hong YC, *et al.* Determination of carbendazim in tea using surface enhanced Raman spectroscopy [J]. Chin Chem Lett, 2015, 26: 1455-1459.
- [30] Hou R, Pang S, He L. In situ SERS detection of multi-class insecticides on plant surfaces [J]. Anal Methods, 2015, 7: 6325-6330.
- [31] Hou R, Zhang Z, Pang S, *et al.* Alteration of the nonsystemic behavior of the pesticide ferbam on tea leaves by engineered gold nanoparticles [J]. Environ Sci Technol, 2016, 50(12): 6216-6223.
- [32] Qu Y, Tan C, Zhang Z, *et al.* A facile solvent mediated self-assembly silver nanoparticle mirror substrate for quantitatively improved surface enhanced Raman scattering [J]. Analyst, 2017: 10.1039.C7AN00784A.
- [33] Pan Y, Guo X, Zhu J, *et al.* A new SERS substrate based on silver

- nanoparticle functionalized polymethacrylate monoliths in a capillary, and its application to the trace determination of pesticides [J]. *Microchim Acta*, 2015, 182(9): 1775–1782.
- [34] Li H, Hu W, Hassan MM, *et al.* A facile and sensitive SERS-based biosensor for colorimetric detection of acetamiprid in green tea based on unmodified gold nanoparticles [J]. *J Food Measur Characteriz*, 2019, 13(1): 259–268.
- [35] 胡薇薇. 茶叶中啉虫脒农药的纳米生物传感器检测方法研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
- Hu WW. Detection of acetamiprid pesticide in tea by nano-biosensor [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017.
- [36] Hassan MM, Chen Q, Kutsanedzie FY, *et al.* rGO-NS SERS-based coupled chemometric prediction of acetamiprid residue in green tea [J]. *J. Food Drug Anal*, 2019, 27: 145–153.
- [37] 尧超平. 表面增强拉曼散射基底的研发及其在食品安全中的应用[D]. 成都: 电子科技大学, 2014.
- Yao CP. Development of surface enhanced raman scattering substrate and its application in food safety [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology, 2014.
- [38] Zhu J, Chen Q, Kutsanedzie F, *et al.* Highly sensitive and label-free determination of thiram residue using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) coupled with paper-based microfluidics [J]. *Anal Methods*, 2017, 9(43): 6186–6193.
- [39] Chen Q, Hassan MM, Xu J, *et al.* Fast sensing of imidacloprid residue in tea using surface-enhanced Raman scattering by comparative multivariate calibration [J]. *Spectr Acta A*, 2019, 211: 86–93.
- [40] 蔺磊. 表面增强拉曼光谱(SERS)定性定量分析茶叶中农药残留的方法研究[D]. 南昌: 江西农业大学, 2014.
- Lin L. Method for qualitative and quantitative analysis of pesticide residues in tea by surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) [D]. Nanchang: Jiangxi Agricultural University, 2014.
- [41] 李凌. 武夷茶中苯醚甲环唑的残留检测[J]. *山东农业大学学报(自然科学版)*, 2017, 48(6): 57–900.
- Li L. Residual detection of difenoconazole in Wuyi tea [J]. *J Shandong Agric Univ*, 2017, 48(6): 57–900.
- [42] Ma CH, Zhang J, Hong YC, *et al.* Determination of carbendazim in tea using surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chin Chem Lett*, 2015, 26(12): 1455–1459.
- [43] 郑华军, 王骏, 倪德江, 等. 表面增强拉曼散射中贵金属纳米材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2016, (S1): 17–23.
- Zheng HJ, Wang J, Ni DJ, *et al.* Progress of noble metal nanomaterials in surface-enhanced Raman scattering [J]. *Materials Report*, 2016, (S1): 17–23.
- [44] Zheng H, Ni D, Yu Z, *et al.* Preparation of SERS-active substrates based on graphene oxide/silver nanocomposites for rapid detection of l-theanine [J]. *Food Chem*, 2017, 217: 511–516.
- [45] 钟洁, 黄青. 基于不同大小 SiO₂@Au 纳米粒子的 SERS 技术检测多氯联苯[J]. *光散射学报*, 2018, 30(4): 325–331.
- Zhong J, Huang Q. Detection of polychlorinated biphenyls by SERS based on SiO₂@Au nanoparticles of different sizes [J]. *J Light Scatt*, 2018, 30(4): 325–331.
- [46] Yang C, Liang P, Tang L, *et al.* Synergistic effects of semiconductor substrate and noble metal nano-particles on SERS effect both theoretical and experimental aspects [J]. *Appl Surf Sci*, 2017: S0169433217336620.
- [47] 刘传朴, 朱静. 卤素离子对啉啉啉酸 SERS 光谱的影响[J]. *中国化学物理杂志*, 1991, (3): 204–208.
- Liu CP, Zhu J. Effect of halogen ions on SERS spectra of quinazolinic acid [J]. *Chin J Chem Phys*, 1991, (3): 204–208.
- [48] Xu ML, Gao Y, Han XX, *et al.* Detection of pesticide residues in food using surface-enhanced Raman spectroscopy: A review [J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65(32): 6719.
- [49] Kubackova J, Fabriciova G, Miskovsky P, *et al.* Sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) detection of organochlorine pesticides by alkyl dithiol-functionalized metal nanoparticles-induced plasmonic hot spots [J]. *Anal Chem*, 2015, 87(1):663–669.
- [50] Guerrini L, Aliaga AE, Cárcamo J, *et al.* Functionalization of Ag nanoparticles with the bis-acridinium lucigenin as a chemical assembler in the detection of persistent organic pollutants by surface-enhanced Raman scattering [J]. *Anal Chim Acta*, 2008, 624(2): 286–293.
- [51] 段凌凤, 徐璐, 王李冬. 基于 PCA-BP 神经网络的合成色素 SERS 信号判别[J]. *电脑知识与技术*, 2017, 13(11): 196–198.
- Duan LF, Xu L, Wang LD. SERS signal discrimination of synthetic pigments based on PCA-BP neural network [J]. *Computer Knowl Technol*, 2017, 13(11): 196–198.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



张 德, 博士研究生, 主要研究方向为茶叶加工与安全品质快速检测技术。
E-mail: zdybfq@163.com



余 志, 副教授, 主要研究方向为茶叶加工与安全品质快速检测技术。
E-mail: yuzhi@mail.lzau.edu.cn



梁 培, 副教授, 主要研究方向为光学与电子科学技术。
E-mail: plianghust@126.com