◆ 综述与专论 ◆

表面增强拉曼光谱检测技术在农药 残留检测中的应用

邱琦珍^{1,2},潘兴鲁²,刘振江^{2,3},吴小虎²,徐 军²,董丰收^{1,2*},郑永权²

(1. 天津农学院园艺园林学院, 天津 300384; 2. 中国农业科学院植物保护研究所, 植物病虫害生物学国家重点实验室, 北京 100193; 3. 江苏大学环境与安全工程学院, 江苏镇江 212013;)

摘要:农药残留影响食品安全和人类健康,建立高效、快捷的农药残留检测方法对保障食品安全至关重要。表面增强拉曼光谱(SERS)技术是一种基于拉曼散射效应,通过把目标有机物吸附在金属表面,使有机物的拉曼散射信号增强的分析技术。其具有检测精度高、前处理简单、选择性好、快速、无损检测等优点,在实现微量污染物测定方面优势明显,目前已运用于食品安全、生命科学、环境及化工等多个领域,并在农药残留快速检测领域的应用潜力巨大。本文重点介绍了SERS检测技术在农药残留中的研究进展以及几种农药残留SERS检测分析技术,总结了近年来农药残留SERS检测技术的应用及其存在的若干问题,并对农药残留SERS分析技术的未来发展进行了展望。

关键词:农药残留;表面增强拉曼光谱;快速检测;研究进展

中图分类号: TQ 450.7 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2022.02.004

Application of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Detection Technology in Pesticide Residue Detection

QIU Qizhen^{1,2}, PAN Xinglu², LIU Zhenjiang^{2,3}, WU Xiaohu², XU Jun², DONG Fengshou^{1,2*}, ZHENG Yongquan² (1. College of Horticulture and Landscape, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China; 2. Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, State Key Laboratory for Biology of Plant Diseases and Insect Pests, Beijing 100193, China; 3. School of Environment and Safety Engineering, Jiangsu University, Jiangsu Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Pesticide residue is related to food safety and human health issues. Therefore, the establishment of efficient and rapid pesticide residue detection methods are very important to ensure food safety. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) is an analytical technique based on Raman scattering effect, which enhances the Raman scattering signal of organic matter by adsorbing the target organic matter on the metal surface with the advantages of high detection accuracy, simple pre-treatment, good selectivity, rapid and non-destructive detection, etc. It has obvious advantages in the determination of trace pollutants, and has been applied in various fields, including food safety, life science, environment and chemical industry. Meanwhile, its application in the field of rapid detection of pesticide residues has great potential. This study focused on research progress of applying SERS detection technology and several analytical techniques for SERS detection of pesticide residues, summarizing the application and problems in the field of rapid detection of pesticide residues in recent years. In addition, the study also carried on the forecast to the future development trend of SERS detection technology for pesticide residues.

Key words: pesticide residue; surface-enhanced Raman spectroscopy; rapid detection; research progress

收稿日期:2021-12-31

作者简介:邱琦珍(1997—),女,河南许昌人,硕士研究生,研究方向为农药残留检测。E-mail:qiuqizhen97@126.com

通信作者:董丰收(1974—),男,河南沁阳人,博士,研究员,主要从事农药应用风险评估及控制研究。E-mail:dongfengshou@caas.cn

在农业生产过程中,农药在病虫草害有效防治 方面发挥着关键作用。然而,农药的大量或不合理 施用给环境及农产品安全造成严重影响[1-2]。因此, 实现农产品中痕量农药残留的准确快速检测具有 重要的意义。传统的农药残留分析方法主要以仪器 分析技术为主,其中包括气相色谱分析技术四、高效 液相色谱分析技术[4]和超高效液相色谱-串联质谱 分析技术[5]等。上述分析方法虽然具有较高的灵敏 度和精密度,但往往需要复杂的前处理过程(如样 品破碎处理、化学提取过程和净化富集等) [0和专业 技术人员,且检测过程时间较长,通常需要昂贵的 大型仪器设备,不能适应现场快速、实时检测的 需求四。因此,发展快速检测农药残留的技术是非常 必要的。目前,农药残留快速检测技术中的酶抑制 法可实现对某类农药的快速筛查,但无法实现农药 准确定性和定量分析,而酶联免疫法可实现农药的 特异性快速检测,其定性准,但需针对不同农药开 发与集成多个试剂盒,成本高且缺乏普适性[8]。

拉曼光谱检测法因具有对农药快速、无损的检测特征而受到广泛关注。然而,农产品中表面农药残留的含量在整个农药残留含量占比率较低,产生相对比较低的光谱信号,所以检测结果需要大型仪器进行测定,这不利于现场测定使用。随着便携式拉曼光谱仪的发展,采用表面增强拉曼光谱(SERS)检测技术不仅能够极大增强相关污染物分子的特异性拉曼光谱峰,还可以现场无损地检测微量甚至更低水平的污染物残留,因此该技术被应用于食品安全、环境检测等众多领域,在农药残留检测方面也有相关报道[9-12]。

本文重点介绍了SERS检测技术的原理,并从农药残留表面增强拉曼基底研究、SERS与其他技术相结合的应用2个方面总结了近年来其在农药残留快速检测领域的研究进展,探讨了该技术存在的主要问题,并展望了SERS技术在农药残留快速检测应用方面的发展趋势,以期为SERS技术在农产品生产、收获、储存和运输等全过程中农药残留污染的有效监测和安全控制提供理论参考。

1 农药残留SERS检测技术研究进展

1.1 SERS检测技术原理

印度物理学家Raman最早发现拉曼散射现象[13] 并由此获得了诺贝尔物理学奖。随着激光器激发效 率大幅度提高,检测光源更为理想,有关拉曼散射 的研究进入全新时期。目前,拉曼光谱技术已被广 泛应用于石油化工、高分子材料、有机污染物残留分析、环保等行业[14]。有机污染物SERS检测技术原理是基于拉曼散射效应。当一定频率的入射光照射到有机污染物分子表面时,其造成不同结构的污染物分子具有不同的分子运动方式(包括振动方式和转动方式),不同结构的分子将会产生相对应频率的散射光谱,故可以通过测定特异性拉曼光谱来实现对不同结构污染物的定性、定量分析[15]。然而,检测农药等有机小分子的拉曼散射效应非常弱,只能达到入射光的10⁻⁸~10^{-6[8]},且SERS检测技术易受噪声和荧光背景的干扰,存在灵敏度较低的缺点,难以达到对农药痕量检测需求,在一定程度上制约着该技术在农药残留检测领域中的应用[16]。

Fleischmann等[17]发现吸附在粗糙金属银电极表 面上的吡啶分子的拉曼信号获得极大增强,这种现 象归因于粗糙银电极有较大比表面积,可以吸附大 量吡啶分子,从而导致信号增强。随后,Jeanmaire和 Albrecht等[18-19]重复Fleischmann的实验方案发现,与 游离于溶液中的相等数量吡啶比较,吸附在粗糙银 电极上的吡啶分子的拉曼散射信号提高了4~6个 数量级,故将这种现象命名为"增强拉曼散射效 应",简称SERS效应。农药残留SERS检测技术是一 种基于农药分子与粗糙金属(金、银、铜或少数碱金 属等) 或半导体表面相互作用后使拉曼光谱强度极 大增强的表面光谱技术[20]。相比于常规的拉曼光谱检 测技术,SERS检测技术不仅克服了常规拉曼光谱中 存在的不足[21-22],而且具有显著的增强效果。据文献 报道,拉曼基底可实现1014~1015的增强效果[23]。为了 扩大农药检测范围和提高农药测定的准确性,SERS 检测技术结合其他技术(不同类型的材料技术、适 配体技术和酶抑制法等)引起了广泛关注,这对食 品安全的保障具有重要的应用价值。

1.2 基于金属纳米材料的SERS农药残留检测技术

基底是SERS农药残留检测技术极其重要的一部分,也是影响SERS信号强弱的关键因素^[24],能显著提高农残检测的灵敏度和重现性。随着纳米技术的发展,利用纳米基底的组成、尺寸、形貌、聚集状态制备出的各种高活性SERS基底已引起许多科研工作者的广泛关注。

(1)金和银纳米材料由于制备方法简单和增强效果好,常用于制备SERS活性基底,颗粒尺寸一般在10~100 nm。一般来说,金纳米粒子粒径均一可控、稳定性好、易于储存,而银纳米粒子则制备工艺

现代农药 第21卷第2期

更简单,且具有较好的提升SERS信号的功能。如Xu等^[25]以毒死蜱(Chlorpyrifos)的分子特定基团(磷酸盐或氯基团)与金纳米棒的特异性作用为基础,利用金纳米棒作为SERS活性基底,构建了毒死蜱的SERS分析方法,发现其检出限达到了1.0 μmol/L;Zhao等^[26]首先将碳点与银纳米颗粒通过化学反应制备Ag NPs/CDs复合物,然后利用Ag NPs/CDs作为SERS活性基底构建了氨基苯硫酚的分析方法,发现氨基苯硫酚检测限可达到10⁻⁹ mol/L。

(2)利用核壳型贵金属纳米复合材料制备的SERS基底也被广泛应用,其优点是外壳与内核粒子的相互作用使其呈现出分散性好、稳定性高的优良性能。其中,金银核壳纳米粒子(Au-Ag NPs)兼具金纳米粒子的良好稳定性和银纳米粒子的高增强效应,且形状可控,结构可调,应用范围更加广泛。徐念薇^[24]报道了78±8 nm的金银纳米颗粒Au-Ag NPs(43 nm金核)对苹果汁中亚胺硫磷的检测具有很好的增强效果,受到非目标成分的干扰较小,可检测至浓度为0.05 mg/L。该研究还发现,Au和Au-Ag NPs的粒径大小、金银比例对SERS的影响显著,显示了筛查具有适当粒径和组成的纳米粒子基底应用于SERS的重要性。

(3) 贵金属纳米材料与其他材料复合制备的基底显示出优于单一贵金属纳米材料增强基底的特性。Zhang等[27]首先将金纳米颗粒与多孔材料硅藻有机结合,制备高效、易商业化的贵金属纳米材料复合基底,然后以此作为SERS信号增强基底发展了一种拉曼光谱分析方法,其检测限达到了0.2 mg/kg。Li等[28]通过将金纳米颗粒和氧化锌进行复合,制备了一种双功能贵金属纳米复合材料,用于SERS拉曼信号增强基底。这种新型的双功能贵金属纳米复合材料实现了对分析物的检测和降解一体化,不仅能直接测定吸附的污染物样品,检测限可达0.241 nmol/L,而且在紫外光照射下,还能够利用光照实现有机污染物的氧化降解。

(4) 阵列SERS结构由于检测结果具有均匀性、一致性与准确性等优点,也被应用于农药残留检测。具有强电磁场耦合效应的银纳米棒簇有序阵列的SERS增强效果极高,增强因子可达到10⁸。同时,其分析特性在信号均匀性和重现性方面也极其显著,可以同步检测甲基对硫磷和2,4-二氯苯氧乙酸等多种农药残留¹⁰。因此,开发低成本、便携快速、制备方法简单、高灵敏度的增强基底以及多种结构阵列化耦合技术是进一步研究SERS检测技术的目标和方向。

1.3 基于适配体的SERS农药残留检测技术

适配体是体外筛选出来的一小段寡核苷酸序列,其能与相应的农药等配体较强地特异性结合,为农药等污染物高效快速检测提供了一种创新性的手段。适配体SERS农药残留检测技术原理:随着待测农药浓度升高,农药分子与适配体特异性结合增多,导致适配体的构型发生相应变化,SERS的信号也随之发生对应变化。基于SERS的信号变化量即可计算待测农药的浓度,如Nie等[29]基于上述原理,利用马拉硫磷与其适配体特异性结合导致SERS的信号变化,开发了一种检测马拉硫磷的SERS分析技术;Li等[30]同样利用上述原理,发展了一种检测啶虫脒的适配体SERS分析方法,利用不同浓度啶虫脒农药,导致适配体的构象发生不同程度的变化,进而影响金颗粒聚集程度的变化,从而实现绿茶中啶虫脒的测定,其检出限是1.76×10°8 mol/L。

1.4 基于酶抑制法的SERS农药残留检测技术酶抑制法和SERS相结合可实现有机磷农药残留的快速筛查、定性与定量分析,达到快速、大批量检测的要求^[8]。Alami等^[3]将拉曼光谱技术与酶抑制法有机结合,开发了一种新型的分析技术,用于有机磷农药的检测。首先将待测农药与乙酰胆碱酯酶反应,导致乙酰胆碱酯酶的活性降低,进一步降低乙酰胆碱酯酶对反应底物乙酰胆碱的催化含量;然后以金纳米颗粒作为信号增强基底,测定乙酰胆碱的特征拉曼光谱;最后确定待测农药的含量。其中,对氧磷的检测限达到了0.04 pmol/L。基于以上试验结果,王冬伟等^[3]认为利用这种生物传感器,未来可以用于非选择性检测乙酰胆碱酯酶氨基甲酸酯类农药和有机磷类农药。

2 农药残留SERS检测技术存在的问题

(1) SERS检测技术基底组装过程复杂。目前已有研究将金属纳米材料基底成功用于果蔬表面 SERS农残的检测,但这些基底的制作过程都比较复杂且成本较高,不利于普及和推广。制备结构、分布和稳定性较高的金属纳米材料用于SERS基底,对于提高检测的灵敏度和可重复性至关重要。因此,发展一种灵活和便捷制备SERS基底的技术具有十分重要的意义。

(2) 定量检测结果精度不高。目前SERS检测技术 对果蔬表面农残的定量分析大多数都是基于对农 药的单个特征峰进行线性定量,但在实际检测过程 中,农药污染物的拉曼特征峰易受到仪器和环境噪 声等非线性因素的影响发生少量偏移。所以,基于 单个特征峰进行分析会影响定量精度,为此需要借 助多变量模型以及非线性建模手段进行定量分析。

3 结论与展望

相对于其他快速检测方法,SERS检测技术以其优异的特性引起人们广泛关注,包括检测效率较高,可实现现场测定,灵敏度和重现性得到极大提升等。因此,SERS检测技术在农药残留检测中越来越受到研究者的青睐。然而,该技术仍然存在一些问题亟需解决。发展一种灵活便捷制备SERS基底的技术和借助多变量模型以及非线性建模手段进行定量分析,对推进拉曼光谱技术在农药残留检测领域的应用发展具有重要意义,也为监测农药残留污染提供检测技术支持。

参考文献

- MOSTAFALOU S, ABDOLLAHI M. Pesticides: an update of human exposure and toxicity[J]. Archives Toxicology, 2017, 91(2): 549-599.
- [2] 潘兴鲁, 董丰收, 刘新刚, 等. 中国农药七十年发展与应用回顾[J]. 现代农药, 2020, 19(1): 1-5.
- [3] 郭明程, 郑尊涛, 聂东兴, 等. 气相色谱法测定噻虫嗪在稻田中的 残留[J]. 现代农药, 2019, 18(6): 31-34.
- [4] 石妍, 肖顺, 周挺, 等. 高效液相色谱法测定烟田土壤中二氯喹啉酸残留量[J]. 现代农药, 2020, 19(5): 31-35.
- [5] 刘倩宇, 刘颖超, 董丰收, 等. 超高效液相色谱-串联质谱检测桃中 吡唑醚菌酯和啶酰菌胺残留和消解[J]. 现代农药, 2020, 19(1): 40-43: 56
- [6] 张文强, 李容, 许文涛. 农药残留的表面增强拉曼光谱快速检测技术研究现状与展望[J].农业工程学报, 2017, 33(24): 269-276.
- [7] SAMSIDAR A, SIDDIQUEE S, SHAARANI S M. A review of extraction, analytical and advanced methods for determination of pesticides in environment and foodstuffs[J]. Trends in Food Science and Technology, 2018, 71: 188-201.
- [8] 翁士状. 基于光谱吸收/表面增强拉曼光谱的有机磷农药残留快速分析检测研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2015.
- [9] 李树平, 解启文, 杨良保, 等. 基于便携式拉曼光谱仪的疑似吸毒人员尿液中毒品的SERS快速检测[J]. 光散射学报, 2018, 30(2): 116-119.
- [10] 周侠, 张莉, 杨良保, 等. Au-Ag合金纳米海胆结构用于农药残留的SERS检测[J]. 光散射学报, 2017, 29(4): 310-313.
- [11] 徐莹, 杜一平, 吴婷, 等. 银修饰的氨基改性粉末多孔材料作为表面增强拉曼光谱基底用于检测有机磷农药的研究[J]. 光散射学报, 2014, 26(2): 165-169.
- [12] 靳美会, 宋宛营, 蔡红星, 等. 农药草甘膦的拉曼光谱计算及分析 [J]. 光散射学报, 2013, 25(2): 164-169.
- [13] RAMAN C V, KRISHINAN K S. A new type of secondary radiation[J]. Nature, 1928, 121 (3048): 501-502.
- [14] 褚小立. 化学计量学方法与分子光谱分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [15] KAIS D, MOUNIR G, SOUMYA C, et al. Hierarchically assembled silver nanoprism-graphene oxide-silicon nanowire arrays for ultra-

- sensitive surface enhanced Raman spectroscopy sensing of atrazine [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2022, 138: 106288.
- [16] 蔺磊. 表面增强拉曼光谱(SERS) 定性定量分析菜叶中农药残留的方法研究[D]. 南昌: 江西农业大学, 2014.
- [17] FLEISCHMANN M, HENDRA P J, MCQUILLAN A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2): 163-1666.
- [18] JEANMAIRE D. Surface Raman spectroelectrochemistry Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1977, 84(1): 1-20.
- [19] ALBRE CHT M G, CREIGHTON J A. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode[J]. Chemischer Informationsdienst, 1977, 84(1): 1-20.
- [20] JIANG Y F, SUN D W, PU H B, et al. Surface enhanced Raman spectroscopy(SERS): a novel reliable technique for rapid detection of common harmful chemical residues[J]. Trends in Food Science and Technology, 2018, 75: 10-22.
- [21] 刘翠玲, 胡莹, 邢瑞芯, 等. 菠菜表面农残的SERS无损检测方法研究[J]. 食品工业科技, 2017(17): 245-249.
- [22] 王晓彬, 曾海龙, 吴瑞梅, 等. 基于SERS技术的脐橙果肉中三唑磷农药残留快速检测研究[J]. 食品工业科技, 2015(10): 83-85.
- [23] 曹晓林, 江泽军, 洪思慧, 等. 利用拉曼光谱识别新烟碱类农药 [J]. 分析试验室, 2017(9): 1007-1010.
- [24] 徐念薇. 基于表面增强拉曼光谱技术检测苹果汁中农药残留 [D]. 上海: 上海海洋大学, 2019.
- [25] XU Q, GUO X Y, XU L, et al. Template-free synthesis of SERS-active gold nanopopcorn for rapid detection of chlorpyrifos residues[J].Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 241: 1008-1012
- [26] ZHAO H Y, GUO Y, ZHU S J, et al. Facile synthesis of silver nanoparticles/carbon dots for a charge transfer study and peroxidase-like catalytic monitoring by surface-enhanced Raman scattering[J]. Applied Surface Science, 2017, 410: 42-50.
- [27] ZHANG H, SUN L, ZHANG Y, et al. Production of stable and sensitive SERS substrate based on commercialized porous material of silanized support[J]. Talanta, 2017, 174: 301-306.
- [28] LI B, SHI Y E, CUI J C, et al. Au-coated ZnO nanorods on stainless steel fiber for self-cleaning solid phase microextraction-surface enhanced raman spectroscopy[J]. Analytica Chimica Acta, 2016, 923: 66-73.
- [29] NIE Y H, TENG Y J, LI P, et al. Label-free aptamer-based sensor for specific detection of malathion residues by surface-enhanced Raman scattering[J]. Spectrochim Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 191: 271-276.
- [30] LI H H, HU W W, HASSAN M M, et al. A facile and sensitive SERS-based biosensor for colormetric detection of acetamiprid in green tea based on unmodified gold nanoparticles[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2019, 13(1): 259-268.
- [31] ALAMI A E, LAGARDE F, TAMER U, et al. Enhanced Raman spectroscopy coupled to chemometrics for identification and quantification of acetylcholinesterase inhibitors[J]. Vibrational Spectroscopy, 2016, 87: 27-33.
- [32] 王冬伟, 刘畅, 周志强, 等. 新型农药残留快速检测技术研究进展 [J]. 农药学学报, 2019, 21(5-6): 852-864.

(责任编辑:高蕾)