

茶叶中多菌灵的SERS快速检测

葛美红^{1,2,3} 徐慧聪¹ 杨志萍² 付明臣³

1. 黄山学院化学化工学院, 中国·安徽 黄山 245041

2. 黄山华惠科技有限公司, 中国·安徽 黄山 245900

3. 合肥工业大学化学化工学院, 中国·安徽 合肥 230009

摘要: 多菌灵是一种光谱杀菌剂, 常用于茶叶种植中防治真菌病害, 但其在茶叶残留可能会对人体造成伤害, 因此需要检测茶叶中残留的多菌灵含量以确保茶叶安全性。表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术具有超高灵敏度、无复杂样品前处理以及快速实时检测等优点。本论文采用柠檬酸钠还原法制备银纳米粒子作为基底, 能够实现 10^{-4} ~ 10^{-6} mol/L 多菌灵高灵敏检测, 以多菌灵 1262cm^{-1} 处特征峰强度计算 RSD 值分别为 5.47%、6.38%、7.64%, 基于此开展多菌灵的模拟实际检测, 成功实现茶叶表面多菌灵的 SERS 快速检测。本论文探索了 SERS 技术在农残快检中应用, 为 SERS 应用于其他场景痕量物质快检奠定基础。

关键词: 茶叶; 表面增强拉曼光谱; 多菌灵; 银纳米粒子; 快检

Rapid Determination of Carbendazim in Tea by Surface – Enhanced Raman Spectroscopy

Ge Meihong^{1,2,3}, Xu Huicong¹, Yang Zhiping², Fu Mingchen³

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huangshan University, China Anhui Huangshan 245041

2. Huangshan Huahui Technology Co., Ltd., China Anhui Huangshan 245900

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, China Anhui Hefei 230009

Abstract: Carbendazim is a spectral fungicide, which is often used in tea planting to prevent and control fungal diseases, but its residue in tea may cause harm to the human body, so it is necessary to detect the residual carbendazim content in tea to ensure the safety of tea. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) technology has the advantages of ultra-high sensitivity, no complex sample preparation, and fast real-time detection. In this paper, silver nanoparticles were prepared by sodium citrate reduction method as substrate to detect carbendazim standard solution, which could achieve a highly sensitive detection of 10^{-4} ~ 10^{-6} mol/L carbendazim, and the RSD values calculated by the characteristic peak intensity at 1262cm^{-1} were 5.47%, 6.38% and 7.64%, respectively. This paper explores the application of SERS technology in the rapid detection of pesticide residues, and lays a foundation for the application of SERS in the rapid detection of trace substances in other scenarios.

Keywords: Tea; Surface-enhanced Raman spectroscopy; Carbendazim; Silver nanoparticles; Quick test

0 引言

“名山胜景育珍茗, 黄山茶叶甲天下”。黄山的地形地貌复杂多样, 为茶树的生长提供了充足的养分供给。在种植茶叶过程中, 为了防治病虫害, 基本上茶农都会使用相关农药, 其中多菌灵是一种广谱杀菌剂, 被广泛应用。针对茶叶中多菌灵检测方法主要有太赫兹光谱技术、免疫分析法、液相色谱-质谱联用法等。但是这些方法都需要复杂的前处理, 并且仪器价格昂贵不便携带^[1-3]。因此, 建立一种快速、准确检测茶叶中多菌灵残留的方法显得尤为重要。

表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术是利用增强原理精准检测微量物质, 灵敏度可达到单分子水平, 检测目标样品无需复杂的前处理、单次检测成本较低, 并且 10 分钟

内可以完成检测, 适用于现场快速筛查。本研究旨在利用 SERS 技术, 以纳米银粒子 (Cit-AgNPs) 为基底, 建立一种快速检测茶叶中多菌灵的方法, 为检测茶叶中残留的各种农药提供一点技术参考。

1 实验部分

1.1 柠檬酸钠银纳米粒子 (Cit-AgNPs) 的合成

(1) 向三口烧瓶中加入 99 mL 超纯水, 开始搅拌, 再加入 1 mL、0.1 mol/L AgNO_3 溶液, 将水和 AgNO_3 在仪器中混合搅拌, 加热, 保持冷凝回流;

(2) 待溶液沸腾时 (有气泡形成), 一次性快速加入 4 mL 质量分数为 1% 的柠檬酸钠溶液, 保持加热状态;

(3) 1 h 后停止加热, 继续保持搅拌、冷凝回流;

(4) 待溶液冷却至室温时, 停止仪器搅拌, 留存备用。

1.2 多菌灵的 SERS 检测

在干净的硅片上, 滴加 1 μL 银基底和 1 μL 10^{-4} mol/L 多菌灵溶液, 互相混合。把硅片便携式拉曼光谱仪激光探头下, 打开 Uspectral 软件, 设置参数为中心波长 785 nm, 功率 100 mW。建立对应文件夹, 测 20-30 条数据。同上述方法一致, 分别测定其他浓度的多菌灵溶液。

1.3 模拟实际样品检测

取一片新鲜采摘的茶叶, 在其叶片表面滴加 0.25 μL 多菌灵标准溶液, 模拟茶叶表面多菌灵残留, 将茶叶片置于便携式拉曼光谱仪激光探头下, 打开 Uspectral 软件, 进行茶叶表面多菌灵 SERS 快检分析。

2 实验结果与讨论

2.1 多菌灵标准溶液 SERS 快检

2.1.1 SERS 检测多菌灵灵敏度

由上述可知, 银纳米粒子作为 SERS 基底具有良好的检测灵敏度与稳定性, 进一步将其应用于多菌灵标准溶液的快速检测。取制备的标准多菌灵溶液, 分别测定浓度 10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-6} mol/L 的溶液, 得到 SERS 光谱图。多菌灵在 630、730、1004、1221、1262、1368、1462、1528 cm^{-1} 处有较强的 SERS 信号, 对这些峰进行归属^[4]。这些峰归因于 C-C-C 面的弯曲振动 (630 cm^{-1})、苯环中 C-H 的面外弯曲振动 (730 cm^{-1})、C-O 的拉伸运动 (1004 cm^{-1})、N-H 的面弯曲振动 (1221 cm^{-1})、C-H 面弯曲振动 (1262 cm^{-1})、C-N 的伸缩振动 (1368 cm^{-1})、-CH₃ 的形变振动 (1462 cm^{-1})、C-C 的伸缩运动 (1528 cm^{-1})^[5]。如图 1 所示, 为银纳米粒子作为 SERS 基底检测不同浓度多菌灵的光谱图, 从图中可以看出, 成功检测到多菌灵分子在 630 cm^{-1} 、730 cm^{-1} 、1004 cm^{-1} 、1221 cm^{-1} 、1262 cm^{-1} 、1368 cm^{-1} 、1462 cm^{-1} 、1528 cm^{-1} 处特征峰, 当多菌灵浓度增高时, 其特征峰强也随之增加, 浓度为 10^{-4} mol/L 时 SERS 信号很强, 能检测到较高的 SERS 信号。因此银纳米基底对多菌灵溶液有较好的灵敏性, 能够有效增强该溶液

的 SERS 光谱信号。

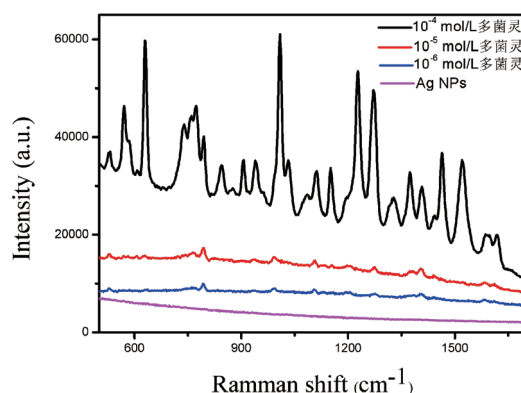


图1 不同浓度多菌灵溶液的SERS光谱图

2.1.2 SERS 检测多菌灵稳定性

图 2 中 (a) (b) (c) 分别是浓度为 10^{-4} mol/L、 10^{-5} mol/L、 10^{-6} mol/L 的多菌灵溶液 RSD 图, 在多菌灵 1262 cm^{-1} 特征峰处, 分别选取 30 条光谱, 统计特征峰强度, 经计算得到, RSD 值分别是 5.47%、6.38%、7.64%。根据数据图可以观察到不同浓度的多菌灵溶液 SERS 强度的峰值虽然会有一定变化, 但是相对偏差较小, 都在合理的误差范围之内, 因此以银纳米粒子作为基底检测多菌灵具有良好的稳定性。基于检测结果对标准多菌灵溶液灵敏性和稳定性分析可知, 银纳米粒子为基底非常适合快速检测茶叶中多菌灵残留。

2.2 模拟茶叶表面多菌灵残留 SERS 快检

取一片新鲜的茶叶, 在其表面滴加 0.25 μL 多菌灵标准溶液, 模拟茶叶表面多菌灵残留的快速检测。如图 3a 所示, 为在野外采摘的新鲜茶叶图片。图 3b 为模拟茶叶表面多菌灵检测实际场景, 利用便携式拉曼光谱仪, 直接将检测激光探头聚焦在滴有多菌灵的茶葉表面, 激光功率为 100 mW, 积分时间为 1 s, 进行多菌灵残留检测。如图 3c 所示, 为检测茶叶的 SERS 光谱图, 从图中可以看出, 在 630、730、1004、1221、1262、1368、1462、1528 cm^{-1} 处有较强的 SERS 信号, 与多菌灵理论 SERS 峰位相对应, 因此成功实现以银纳米粒子作为 SERS 基底对茶叶表面多

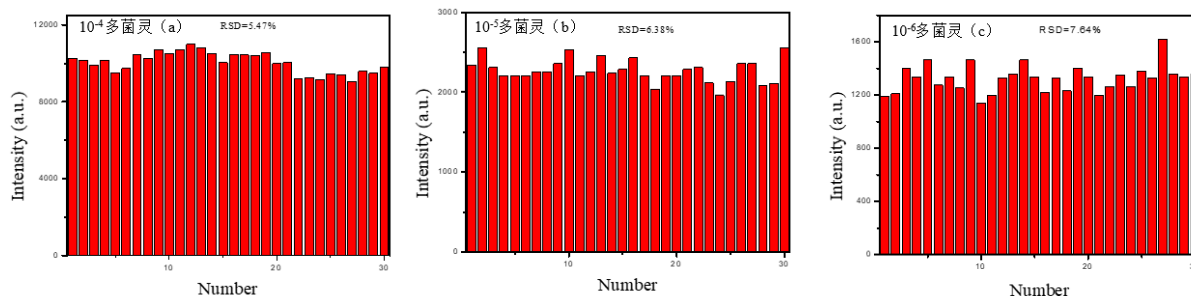


图2 不同浓度多菌灵在特征峰位1262 cm^{-1} 峰位处的RSD图。a. 10^{-4} mol/L多菌灵, b. 10^{-5} mol/L多菌灵, c. 10^{-6} mol/L多菌灵

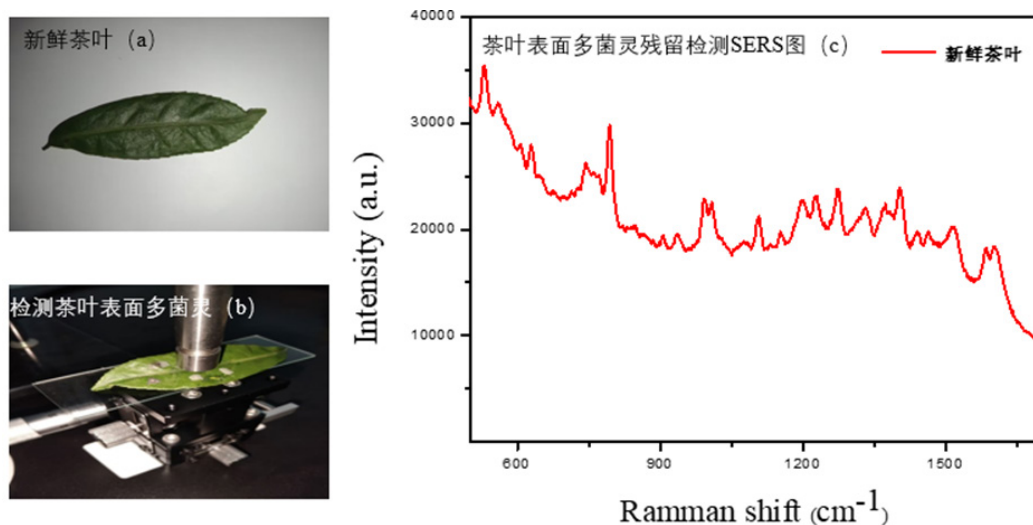


图3 茶叶实际快检。a.新鲜茶叶,b.检测茶叶表面多菌灵,c.茶叶表面多菌灵残留检测SERS图

菌灵残留快检模拟。

3 实验结论

基于 SERS 技术的超高灵敏度、无复杂样品前处理以及快速实时检测等优点, 实现模拟茶叶表面多菌灵残留快检。主要结论如下:

(1) 本论文采用柠檬酸钠还原法制备银纳米粒子为基底, 实现 10^{-4} ~ 10^{-6} mol/L 多菌灵高灵敏检测; 以不同浓度多菌灵溶液 1262 cm^{-1} 处特征峰位作 RSD 图, 通过计算到 10^{-4} mol/L、 10^{-5} mol/L、 10^{-6} mol/L 的多菌灵溶液 RSD 值分别是 5.47%、6.38%、7.64%, 不同浓度的 RSD 值均小于 20%, 相对偏差较小, 在合理范围内, 具有较好的稳定性。

(2) 模拟茶叶表面多菌灵残留快检, SERS 光谱在 630、730、1004、1221、1262、1368、1462、1528 cm^{-1} 处都有较为明显的信号峰, 与多菌灵特征峰重叠, 成功实现茶叶表面多菌灵残留模拟快检。

本研究应用 SERS 技术实现农残快检, 为 SERS 进一步应用于其他场景痕量物质快检奠定基础。

参考文献:

- [1] 高海荣, 黄振旭, 李华敏. 16 种中国茶叶中茶多酚含量对比研究[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(07): 33-36.
 - [2] Mukhtar H, Ahmad N. Tea polyphenols: prevention of cancer and optimizing health. American Journal of Clinica Nutrition, 2000, 71(6 Suppl): 1698S.
 - [3] 李文敏, 张健玲, 柳映青等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定大豆中多菌灵残留量[J]. 中国口岸科学技术, 2020, 27(11): 20-24.
 - [4] 王晓彬, 吴瑞梅, 刘木华等. 多菌灵农药的激光拉曼光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(6): 1566-1570.
 - [5] 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, 43(9): 338-340.
- 基金项目: 黄山学院人才启动项目 (2023xkj009)。
- 作者简介: 葛美红 (1993-), 女, 安徽黄山, 博士, 讲师, 研究方向: 表面增强拉曼检测应用研究。