

# 表面增强拉曼光谱快速检测香蕉中的 苯醚甲环唑和毒死蜱残留

杜文瑜<sup>1,2</sup>, 马迪<sup>2</sup>, 李备<sup>1</sup>, 尹青春<sup>1</sup>, 曹宁<sup>2</sup>, 谭梦男<sup>2</sup>,  
宋焱<sup>2</sup>, 郑晓冬<sup>2\*</sup>, 赵恒<sup>3\*</sup>

- [1. 海南省食品检验检测中心/国家市场监督管理总局重点实验室(热带果蔬质量与安全), 海口 570314;  
2. 中华全国供销合作总社济南果品研究所/山东省果蔬贮藏加工技术创新中心, 济南 250220;  
3. 山东本然生物技术有限公司, 济南 250014]

**摘要: 目的** 基于双重基底的表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)对香蕉中苯醚甲环唑与毒死蜱进行定性和定量检测。**方法** 采用银溶胶作为柔性衬底, 增强芯片作为固体基底, 实现双信号放大策略。选用香蕉这种常见的热带水果作为基质, 向香蕉基质中加入不同浓度苯醚甲环唑和毒死蜱标准溶液, 利用 QuEChERS 法对香蕉中农药残留进行提取, 通过 SERS 技术对两种农药进行定量分析。**结果** 在 0.10~5.00  $\mu\text{g/mL}$  范围内, 苯醚甲环唑和毒死蜱的特征峰强度和浓度之间均满足线性关系, 相关系数分别为 0.9794、0.9773, 方法检出限分别为 0.16 mg/kg、0.032 mg/kg。**结论** 本研究建立了一种基于双重基底的 SERS, 为香蕉中苯醚甲环唑和毒死蜱农药残留快速检测提供了依据, 也为热带水果中农药残留的快速检测提供了方法支持。

**关键词:** 表面增强拉曼光谱; 有机磷农药; 苯醚甲环唑; 毒死蜱; 快速检测; 香蕉

## Rapid detection of difenoconazole and chlorpyrifos residues in banana by surface-enhanced Raman spectroscopy

DU Wen-Yu<sup>1,2</sup>, MA Di<sup>2</sup>, LI Bei<sup>1</sup>, YIN Qing-Chun<sup>1</sup>, CAO Ning<sup>2</sup>, TAN Meng-Nan<sup>2</sup>,  
SONG Ye<sup>2</sup>, ZHENG Xiao-Dong<sup>2\*</sup>, ZHAO Heng<sup>3\*</sup>

- (1. Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety for State Market Regulation, Hainan Institute for Food Control, Haikou 570314, China; 2. Fruit and Vegetable Storage and Processing Technology Innovation Center of Shandong Province, Jinan Fruit Research Institute, All China Federation of Supply and Marketing Co-operatives, Jinan 250220, China; 3. Shandong Benran Biotechnology Co., Ltd., Jinan 250014, China)

**ABSTRACT: Objective** To detect the difenoconazole and chlorpyrifos in banana qualitatively and quantitatively by surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) based on double substrate. **Methods** Using silver sol as a flexible substrate and chip as a solid substrate to achieve a dual-signal amplification strategy. The standard solution of difenoconazole and chlorpyrifos in different concentrations was added to banana, a common tropical fruit, as the substrate. Pesticide residues in bananas were extracted by QuEChERS and quantitatively analyzed by SERS

**基金项目:** 国家市场监督管理总局重点实验室(热带果蔬质量与安全)基础应用研究课题项目(KF-2022002)

**Fund:** Supported by the Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety for State Market Regulation (KF-2022002)

\***通信作者:** 郑晓冬, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全控制与标准化。E-mail: zhxd1106@163.com

赵恒, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为拉曼光谱的研究与应用。E-mail: zhaoheng1224@163.com

\***Corresponding author:** ZHENG Xiao-Dong, Master, Associate Professor, Jinan Fruit Research Institute, All China Federation of Supply and Marketing Co-operatives, Jinan 250220, China. E-mail: zhxd1106@163.com

ZHAO Heng, Master, Senior Engineer, Shandong Benran Biotechnology Co., Ltd., Jinan 250014, China. E-mail: zhaoheng1224@163.com

technology. **Results** In the range of 0.10–5.00  $\mu\text{g/mL}$ , the correlation coefficients were 0.9794 and 0.9773 for difenoconazole and chlorpyrifos, and the limits of detection were 0.16 mg/kg and 0.032 mg/kg, respectively.

**Conclusions** In this study, a dual-substrate-based SERS has been developed for the rapid detection of difenoconazole and chlorpyrifos residues in banana, it also provides the method support for the rapid detection of pesticide residues in tropical fruits.

**KEY WORDS:** surface-enhanced Raman spectroscopy; organophosphorus pesticides; difenoconazole; chlorpyrifos; rapid detection; banana

## 0 引言

随着经济全球化的不断推进, 热带水果在国际贸易中的需求量大幅度增加<sup>[1]</sup>。但病虫害、农药残留和一些外部因素使得目前国外市场并未完全打开<sup>[2]</sup>。农药残留一直是食品安全领域面临的一个重要问题, 对人们的生命安全有严重危害<sup>[3–5]</sup>。日本、欧美等国家对进口的热带水果农药残留都制定了严格的限量标准<sup>[6]</sup>。我国在 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中对果蔬中农药残留限量也有较为完善的规定。目前农药残留检测技术主要包括大型精密仪器检测和快速检测两种方式<sup>[7]</sup>。大型仪器检测主要依靠色谱仪和质谱仪等精密分析仪器来完成<sup>[8]</sup>, 目前在农药残留检测中常用到的仪器分析方法包括气相色谱法<sup>[9]</sup>、高效液相色谱法<sup>[10]</sup>及二者与质谱仪联用等方法<sup>[11–12]</sup>。以上方法检测精度高, 但是同时存在样品处理过程烦琐、检测耗时长、试剂用量大等问题<sup>[13]</sup>。随着消费者对农产品质量安全的日益关注, 以及各级检测部门的重视, 快速检测技术由于检测速度快、成本低等优点得到了人们的关注<sup>[14]</sup>。

表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)技术作为一种高效的光谱检测方法, 已经在农产品检测领域、食品安全检测领域、医药及生物安全领域等多个领域实现了广泛应用<sup>[15]</sup>。激光拉曼是在一定激发光照射到样品表面时, 不同物质的分子振动方式不同, 产生不同频率的散射光光谱, 也称为“指纹光谱”。每种农药会产生其特有的拉曼特征峰, 因此利用这种指纹特性可实现待测物的定性或定量分析<sup>[16]</sup>。例如, LIN 等<sup>[17]</sup>以金纳米星为衬底, 利用 SERS 实现了绿茶中的百草枯残留的检测; 刘磊等<sup>[18]</sup>利用 SERS 实现了对山药中倍硫磷、三唑磷、福美双农药残留的检测, 该研究为山药中农药残留的现场快速检测提供了技术支持。

在现代农业中, 毒死蜱和苯醚甲环唑被广泛应用于农作物病虫害的防治。毒死蜱作为一种常见的有机磷农药被广泛使用<sup>[19–20]</sup>。有机磷农药通过抑制昆虫体内乙酰胆碱酯酶活性从而达到杀灭害虫的目的<sup>[21]</sup>, 但其有一定的蓄积性, 在人体内的积累会造成对人体神经的破坏, 引发神经紊乱等疾病<sup>[22–23]</sup>。在农业使用过程中, 有机磷农药的有效使用率仅有 35%<sup>[24]</sup>, 多数的有机磷农药因喷洒、遗漏等原因暴露在环境中<sup>[25]</sup>。翟晨等<sup>[26]</sup>以银溶胶作为表面增强剂, 利用 SERS 对苹

果表面毒死蜱残留量进行了测定, 在 15.52~0.064 mg/kg 范围内拉曼光谱强度与毒死蜱含量呈现良好的线性关系。苯醚甲环唑是三唑类杀菌剂的一种, 广泛应用于果树、蔬菜等作物<sup>[27]</sup>, 可用于香蕉枯萎病、叶斑病的防治<sup>[28–30]</sup>。熊俊飞等<sup>[31]</sup>利用 SERS 测定了芹菜中苯醚甲环唑的残留量, 结果表明, 1192  $\text{cm}^{-1}$  特征峰强度与以芹菜汁为基质的苯醚甲环唑溶液浓度在 1~10 mg/L 范围内具有良好的线性关系, 相关系数为 0.9622。

目前激光拉曼光谱检测研究通常只用一种基底进行信号放大, 前期发现, 只用一种基底对峰强度的增强效果远不如双重增强, 且农药的诸多特征峰易被弱化, 甚至无法分辨, 对物质定性造成影响, 例如, 熊俊飞等<sup>[31]</sup>用金胶纳米颗粒作为表面增强试剂对芹菜中苯醚甲环唑进行定性定量分析时, 发现芹菜基质中苯醚甲环唑的多数特征峰被弱化, 无法辨别。因此本研究采用一种新的增强方式, 利用银溶胶作为柔性衬底, 增强芯片作为固体基底, 通过 SERS 对毒死蜱、苯醚甲环唑两种高风险农药进行定性分析, 并对常见水果香蕉中的毒死蜱、苯醚甲环唑进行定量检测, 以期对香蕉中苯醚甲环唑和毒死蜱农药残留快速检测提供了方法支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

芒果、香蕉、荔枝等样品为本实验室自行购买。

柠檬酸钠、抗坏血酸、盐酸羟胺、葡萄糖(分析纯, 德国艾本德股份公司); 硝酸银、氯化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 毒死蜱标准品(纯度 98.9%)、苯醚甲环唑标准品(纯度 98.7%)、乙腈(色谱纯)(上海市农药研究所有限公司); 甲醇(色谱纯, 美国天地有限公司); 乙二胺-N-丙基硅烷(分析纯, 上海谱振生物有限公司); 石墨化炭黑(天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

### 1.2 仪器与设备

BR-410 手持式拉曼光谱仪(山东本然生物科技有限公司); MS204S 电子分析天平[精密度 0.0001 g, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; KS-1053 破壁料理机(广州市祁和电器有限公司); Sorvall ST16 高速离心机[赛默飞世尔科技(中国)有限公司]; VORTEX 3 涡旋混合器(艾卡仪器设备有限公司)。

限公司); FA25 高剪切分散乳化机(上海弗鲁克流体机械制造有限公司); TU-1810 紫外分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); SHINS 增强芯片(厦门塞纳斯科技有限公司); HT-7800 透射电子显微镜(日本日立公司)。

### 1.3 溶液配制与样品制备

#### 1.3.1 苯醚甲环唑和毒死蜱农药标准溶液的配制

分别精密称取 0.01 g 的苯醚甲环唑和毒死蜱标准品, 用甲醇定容至 10 mL, 分别得到 1000  $\mu\text{g/mL}$  农药标准溶液, 继续稀释依次配制出不同梯度(0.10、0.25、0.50、1.00、2.50、5.00  $\mu\text{g/mL}$ )的农药标准溶液, 于 4°C 避光条件下储存备用。

#### 1.3.2 香蕉样品中农药的提取

称取 10.0 g 匀浆后的香蕉样品于 50 mL 的离心管中, 加入不同浓度的农药标准品, 加入 20 mL 乙腈和适量的饱和氯化钠, 11000 r/min 均质 2 min, 然后在 4500 r/min 下离心 5 min, 得到上层有机相。取 6 mL 的有机相于离心管中, 加入 50 mg 的乙二胺-N-丙基硅烷、50 mg 石墨化炭黑净化材料对有机相进行除杂净化, 振荡, 离心后取上层有机相进行拉曼测试。

### 1.4 SERS 液体基底银溶胶制备及表征

#### 1.4.1 银溶胶制备

银溶胶的制备参照 LEE 等<sup>[32]</sup>的方法, 并稍作修改。将 194 mL 超纯水加热至沸腾, 在剧烈搅拌下迅速加入 2 mL 150 mg/L 的硝酸银溶液和 4 mL 1%柠檬酸钠水溶液, 用 1 mol/L 盐酸溶液和 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节 pH 至 6.5, 在微沸状态下搅拌回流后, 停止加热, 搅拌冷却至室温, 定容至 200 mL, 得到银纳米颗粒。

#### 1.4.2 银溶胶纳米颗粒表征

采用紫外分光光度计在 421 nm 下对 SERS 基底银纳米颗粒进行表征。采用透射电子显微镜观察银溶胶纳米颗粒的微观形态。

### 1.5 标准品表面增强拉曼光谱信号采集

准确移取 50  $\mu\text{L}$  标准品溶液, 加入银溶胶增强试剂, 滴落在增强芯片表面, 采用手持式拉曼光谱仪采集农药的拉曼光谱。采集参数为: 激发波长 785 nm, 激光功率 350 mW, 光谱范围 200~3200  $\text{cm}^{-1}$ , 积分时间 2 s, 分辨率 4.3  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.6 香蕉样品增强拉曼光谱信号采集

移取 50  $\mu\text{L}$  上层有机相, 按照 1.5 中的方法进行后续实验, 得到香蕉中不同浓度的农药提取液的表面增强拉曼光谱。

### 1.7 数据处理

所有实验设置 3 次平行, 数据并采用 Origin 8.6 软件对数据进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 热带水果农药残留风险筛查评估

在对芒果、香蕉、荔枝等几种典型热带水果中 180 余项农药残留的检测筛查与风险评估中发现, 香蕉中咪鲜胺、吡虫啉、苯醚甲环唑等 20 余种农药残留被检出, 由图 1A 可以看出, 超标样本中超标频次最多的农药残留为吡虫啉(国家标准限值为 0.05 mg/kg)。芒果中苯醚甲环唑、啉菌环胺、螺螨酯等 40 余种农药残留被检出, 检出频次前 3 的农药残留为苯醚甲环唑、吡虫啉、吡唑醚菌酯, GB 2763—2021 中的限值分别为 0.2、0.2、0.05 mg/kg, 检出样本中含量范围分别为 0.011~1.46、0.01~1.99、0.01~1.95 mg/kg。由图 1B 可知, 吡唑醚菌酯是超标样本中超标频次最多的农药残留, 含量最高达 1.95 mg/kg, 具有较高的风险。荔枝样本较少, 但在有限的样本中, 多菌灵、啉菌酯、咪鲜胺仍有被检出, 但均未超标。综合考虑到样本类型、检出频次、超标情况及国标限量值要求范围等因素, 最后选定苯醚甲环唑、毒死蜱两种农药为研究对象。

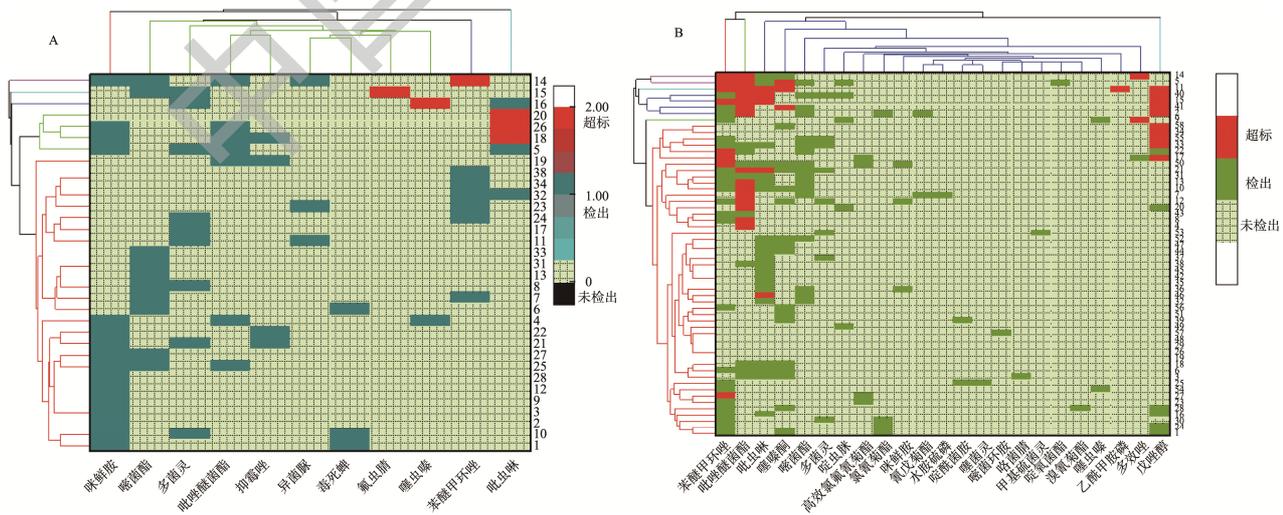


图 1 有农药残留检出的 38 批次香蕉(A)和 58 批次芒果(B)中农药残留热图  
Fig.1 Heat maps of pesticide residues in 38 batches of banana (A) and 58 batches of mango (B)

## 2.2 SERS 液体基底银溶胶表征

如图 2A 所示, 在 421 nm 处观察到了明显的银纳米粒子等离子体共振吸收峰, 且吸收峰较单一。通过图 2B 的透射电镜图可以观察到银纳米颗粒粒径较小, 形状较规则且分散性较好。

## 2.3 热带水果中高风险农药残留拉曼光谱定性光谱采集建库研究

采用银溶胶作为柔性衬底, 增强芯片(硅片、银纳米粒子)作为固体基底实现双信号放大策略, 可降低外界因素对农药残留检测带来的干扰, 提高两种有机磷农药检测的灵敏度。图 3 为毒死蜱和苯醚甲环唑在增强试剂、增强芯片及二者协同作用时的 SERS 谱图, 单独使用银溶胶和增强芯片进行信号放大时, 对信号的增强作用较弱, 银溶胶和增强芯片协同作用时对激光拉曼光谱峰的放大效果更好。因此, 本研究采用双重增强信号的方式进行研究。

为消除拉曼光谱信号采集过程中由于外界环境和系统自身的稳定性等产生的无关信息和噪声, 保证光谱和农药浓度之间具有良好的相关性, 本研究对原始光谱进行了

预处理。采用基于蚁群算法改进的拉曼特征寻峰方法, 将多次采集的梯度浓度范围的农药拉曼光谱进行统计分析, 用于特征峰识别定性农药种类, 通过前向递进和后向递进的方法得误差最小即最优估计的真实值, 从而最大程度上去除光谱信号的噪声, 提高分析精度。

### 2.3.1 苯醚甲环唑 SERS 分析

对不同浓度的苯醚甲环唑标准品的 SERS 分析发现, 在 696、808、1087、1159、1194  $\text{cm}^{-1}$  处有较为明显的特征峰, 如图 4 所示。对以上几个特征峰进行归属: 808  $\text{cm}^{-1}$  处峰最强, 在质量浓度低至 0.10  $\mu\text{g/mL}$  时仍然可以看到该峰的存在, 这个峰可能是氯苯基醚的呼吸振动引起的; 696  $\text{cm}^{-1}$  处的峰可能是由于 3-氯-4-苯基-4-氯苯基醚的呼吸振动引起的; 1087  $\text{cm}^{-1}$  处的峰归属于 4-氯苯基的伸缩振动和呼吸振动, 该峰随着苯醚甲环唑浓度的降低逐渐消失; 1159  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为 4-氯苯基中 C-O 的伸缩振动和面内弯曲振动引起; 1193  $\text{cm}^{-1}$  处的峰归属于 C-O-C 的对称伸缩振动和 3-氯-4-苯基-4-氯苯基醚的呼吸拉伸振动<sup>[31]</sup>, 这些峰可以作为判断苯醚甲环唑的特征峰。

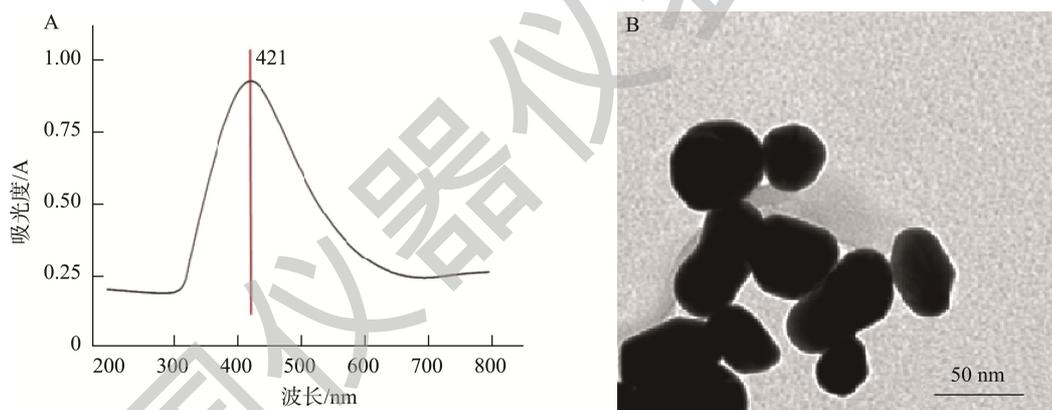


图 2 银溶胶的紫外可见吸收光谱图(A)和透射电镜图(B)

Fig.2 Ultraviolet-visible absorption spectroscopy (A) and transmission electron microscopy (B) of silver sol

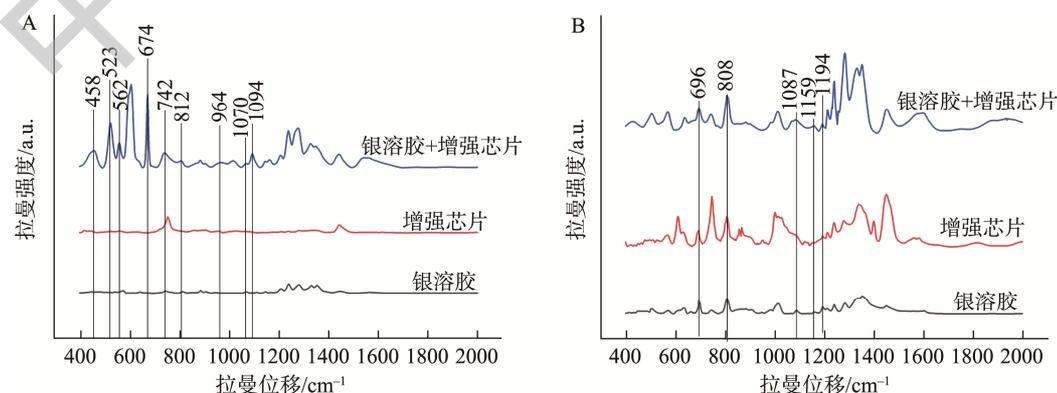


图 3 毒死蜱(A)和苯醚甲环唑(B)标准溶液的表面增强拉曼光谱

Fig.3 Surface-enhanced Raman spectra of chlorpyrifos (A) and difenoconazole (B) standard solution

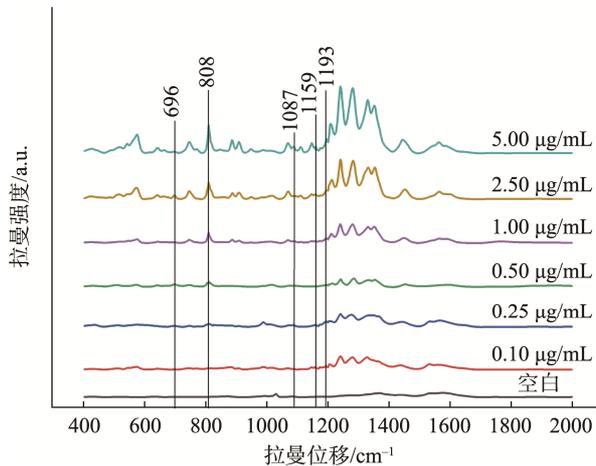


图 4 不同质量浓度苯醚甲环唑标准溶液的表面增强拉曼光谱  
Fig.4 Surface-enhanced Raman spectra of difenoconazole standard solutions at different mass concentrations

通过对苯醚甲环唑标准溶液表面增强拉曼的检测发现, 苯醚甲环唑在  $808\text{ cm}^{-1}$  处的峰增强最大。选择该峰对苯醚甲环唑进行定量分析, 以  $808\text{ cm}^{-1}$  处峰强度-苯醚甲环唑浓度建立校正曲线。结果显示, 苯醚甲环唑质量浓度为  $0.10\sim 5.00\text{ }\mu\text{g/mL}$  的范围内, 峰强度( $Y$ )与苯醚甲环唑质量浓度( $X_{\text{苯醚甲环唑}}, \mu\text{g/mL}$ )具有良好的线性关系, 线性方程为  $Y=47302X_{\text{苯醚甲环唑}}+25739$ , 相关系数  $r^2$  为  $0.9756$ , 可用于苯醚甲环唑的定量分析。

### 2.3.2 毒死蜱 SERS 分析

由图 5 可知, 毒死蜱标准品在  $458$ 、 $523$ 、 $562$ 、 $674$ 、 $742$ 、 $812$ 、 $964$ 、 $1070$ 、 $1094\text{ cm}^{-1}$  处有较为明显的特征峰。对以上几个特征峰进行归属: 其中在  $674\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰最为明显, 在  $0.10\text{ }\mu\text{g/mL}$  时消失, 这个峰产生的原因可能是由于环结构变形振动与 C-Cl 面内摆动简并的结果;  $523\text{ cm}^{-1}$  处的峰归属于 P-O 的面内弯曲振动;  $742\text{ cm}^{-1}$  处为 P=S 伸缩振动引起的;  $1094\text{ cm}^{-1}$  处为环状结构的剧烈变形振动<sup>[33]</sup>, 这些峰可以作为判断毒死蜱的特征峰。

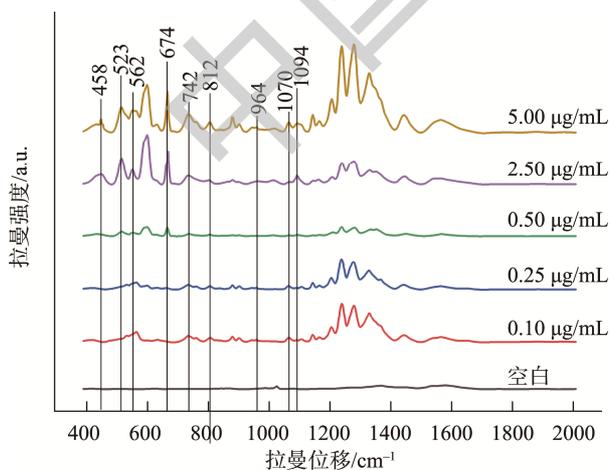


图 5 不同质量浓度毒死蜱标准溶液的表面增强拉曼光谱  
Fig.5 Surface-enhanced Raman spectra of chlorpyrifos standard solutions at different mass concentrations

通过对毒死蜱标准溶液表面增强拉曼的检测发现, 毒死蜱在  $674\text{ cm}^{-1}$  处的峰增强的最为明显, 选择该峰对毒死蜱进行定量分析。结果显示, 毒死蜱质量浓度为  $0.10\sim 5.00\text{ }\mu\text{g/mL}$  的范围内, 峰强度( $Y$ )与毒死蜱质量浓度( $X_{\text{毒死蜱}}, \mu\text{g/mL}$ )之间具有良好的线性关系。线性方程为  $Y=88005X_{\text{毒死蜱}}+19908$ , 相关系数  $r^2$  为  $0.9826$ , 可用于毒死蜱的定量分析。

## 2.4 香蕉样品中农药检测及结果分析

### 2.4.1 香蕉样品中苯醚甲环唑的 SERS 结果分析

图 6 是以香蕉为基质的不同浓度苯醚甲环唑的表面增强拉曼光谱图。除了在  $696$ 、 $808$ 、 $1087\text{ cm}^{-1}$  处有较为明显的特征峰以外, 其他特征峰均消失,  $696\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰在苯醚甲环唑质量浓度为  $0.50\text{ }\mu\text{g/mL}$  时已经不能辨别出;  $1087\text{ cm}^{-1}$  的峰在  $0.25\text{ }\mu\text{g/mL}$  时消失; 随着苯醚甲环唑浓度的降低, 在质量浓度为  $0.10\text{ }\mu\text{g/mL}$  时,  $808\text{ cm}^{-1}$  处拉曼信号仍然可以被检测到, 因此本方法对苯醚甲环唑的检出浓度低于  $0.10\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。在  $808\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰强度相对较高, 在  $0.10\sim 5.00\text{ }\mu\text{g/mL}$  的质量浓度范围内, 以该峰的强度和浓度之间建立标准曲线。在  $808\text{ cm}^{-1}$  处的峰强度( $Y$ )与质量浓度( $X_{\text{苯醚甲环唑}}, \mu\text{g/mL}$ )之间具有良好的线性关系, 线性方程为  $Y=45136X_{\text{苯醚甲环唑}}+9584$ , 相关系数  $r^2$  为  $0.9794$ , 方法检出限为  $0.16\text{ mg/kg}$ , 低于 GB 2763—2021 中香蕉苯醚甲环唑最大残留量( $1\text{ mg/kg}$ ), 可满足对香蕉中苯醚甲环唑检测的精度要求。

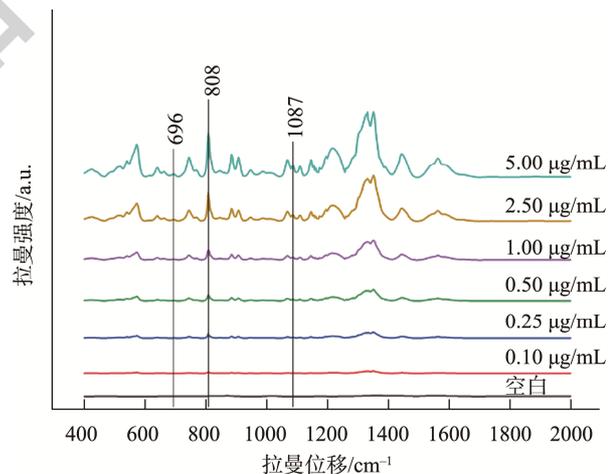


图 6 香蕉基质中不同质量浓度苯醚甲环唑标准溶液的表面增强拉曼光谱

Fig.6 Surface-enhanced Raman spectra of difenoconazole standard solutions at different mass concentrations in banana matrix

### 2.4.2 香蕉样品中毒死蜱的 SERS 结果分析

图 7 是以香蕉为基质的不同浓度毒死蜱的表面增强拉曼光谱图。在  $523$ 、 $674$ 、 $742$ 、 $812\text{ cm}^{-1}$  处有较为明显的特征峰。随着毒死蜱浓度的降低, 拉曼特征峰强度也随之减弱。  $523\text{ cm}^{-1}$  处特征峰在  $0.50\text{ }\mu\text{g/mL}$  时消失;  $742$ 、 $812\text{ cm}^{-1}$  处特征峰在  $0.10\text{ }\mu\text{g/mL}$  时仍然可以被检测到, 但峰相对较

小;  $674\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰相对较明显, 但在  $0.10\text{ }\mu\text{g/mL}$  时消失; 因此本方法对毒死蜱的检出质量浓度低于  $0.10\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。选择  $674\text{ cm}^{-1}$  处的峰强度与香蕉样品中的毒死蜱的浓度建立校正曲线, 在毒死蜱  $0.10\sim 5.00\text{ }\mu\text{g/mL}$  质量浓度范围内, 线性方程为  $Y=771812X_{\text{毒死蜱}}-6471.2$ , 相关系数  $r^2$  为  $0.9773$ , 方法检出限为  $0.032\text{ mg/kg}$ , 低于 GB 2763—2021 中香蕉毒死蜱最大残留量( $2\text{ mg/kg}$ ), 可满足对香蕉中毒死蜱检测的精度要求。

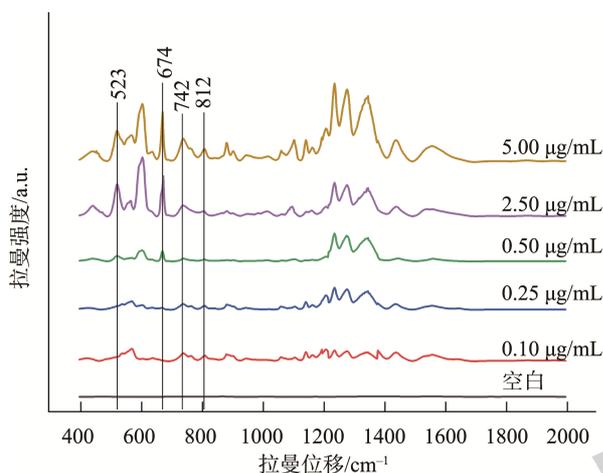


图 7 香蕉基质中不同质量浓度毒死蜱标准溶液的表面增强拉曼光谱  
Fig.7 Surface-enhanced Raman spectra of chlorpyrifos standard solutions at different mass concentrations in banana matrix

### 3 结 论

本研究采用银溶胶作为柔性衬底, 以增强芯片作为固体基底, 通过双重信号增大策略, 利用 SERS 实现对香蕉中苯醚甲环唑、毒死蜱两种高检出率的有机磷农药的检测。在对苯醚甲环唑标准溶液建库过程中找到了其 5 处特征峰, 利用特征峰对香蕉样品中的苯醚甲环唑进行了定量分析, 在测定范围  $0.10\sim 5.00\text{ }\mu\text{g/mL}$  内具有良好的线性关系, 相关系数  $r^2$  为  $0.9794$ , 方法检出限为  $0.16\text{ mg/kg}$ ; 在对毒死蜱建库时找到 9 个特征峰, 对香蕉样品中毒死蜱定量分析发现, 在  $0.10\sim 5.00\text{ }\mu\text{g/mL}$  范围内具有良好的线性关系, 相关系数  $r^2$  为  $0.9773$ , 方法检出限为  $0.032\text{ mg/kg}$ 。本方法单个样品检测时间在  $20\text{ s}$  以内, GB 2763—2021 中对香蕉中苯醚甲环唑、毒死蜱的最大残留限量分别为  $1.0$ 、 $2.0\text{ mg/kg}$ , 本研究的方法检出限均低于国标中的限量值。可为香蕉中苯醚甲环唑和毒死蜱农药残留快速检测提供技术支持。

### 参考文献

- [1] 梁伟红, 叶露, 李玉萍, 等. “一带一路”倡议背景下中国与东南亚国家热带水果贸易现状与展望[J]. 中国果树, 2022, (11): 101–105.  
LIANG WH, YE L, LI YP, *et al.* Current status and prospects of tropical

- fruit trade between China and Southeast Asian countries in the context of the “Belt and Road” initiative [J]. *China Fruit*, 2022, (11): 101–105.
- [2] 李玉萍. 海南热带高效农产品出口面临的技术性贸易壁垒分析[J]. 世界热带农业信息, 2007, (2): 4–7.  
LI YP. Analysis of technical barriers to trade in the export of Hainan tropical efficient agricultural products [J]. *World Trop Agric Inf*, 2007, (2): 4–7.
- [3] BAI F, DONG JC, WANG TC, *et al.* Controllable assembly of high sticky and flexibility surface-enhanced Raman scattering substrate for on-site target pesticide residues detection [J]. *Food Chem*, 2022, 405(A): 134794.
- [4] LEONG WH, TEH SY, HOSSAIN MM, *et al.* Application, monitoring and adverse effects in pesticide use: The importance of reinforcement of Good Agricultural Practices (GAPs) [J]. *J Environ Manage*, 2020, 260(C): 109987.
- [5] 郭艳国, 刘振江, 潘兴鲁, 等. 我国农药残留快速检测技术研究进展及其发展趋势[J]. 现代农药, 2022, 21(6): 1–5, 18.  
GUO YG, LIU ZJ, PAN XL, *et al.* Research progress and development trend of rapid detection technology for pesticide residues in China [J]. *Mod Agrochem*, 2022, 21(6): 1–5, 18.
- [6] 李玉萍, 方佳. 海南热带农产品出口技术壁垒分析与对策研究[J]. 农业质量标准, 2008, (4): 42–44.  
LI YP, FANG J. Analysis and countermeasures of technical barriers to export of Hainan tropical agricultural products [J]. *Qual Saf Agro-Prod*, 2008, (4): 42–44.
- [7] 邱琦珍, 潘兴鲁, 刘振江, 等. 表面增强拉曼光谱检测技术在农药残留检测中的应用[J]. 现代农药, 2022, 21(2): 22–25.  
QIU QZ, PAN XL, LIU ZJ, *et al.* Application of surface-enhanced Raman spectroscopy detection technology in pesticide residue detection [J]. *Mod Agrochem*, 2022, 21(2): 22–25.
- [8] 孙克喜. 表面增强拉曼散射技术在果蔬表面农残检测中的应用进展[J]. 电子质量, 2021, (2): 73–75.  
SUN KX. Application of surface-enhanced Raman scattering for the detection of agricultural residues on fruits and vegetables [J]. *Electron Qual*, 2021, (2): 73–75.
- [9] SZARKA A, TURKOVA D, HROUZKOVA S. Dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of pesticide residues in nutraceutical drops [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1570: 126–134.
- [10] MARKOVSKA LV, ILIEVSKA BP, JANKULOVSKA MS. Development and validation of high-performance liquid chromatography method for determination of some pesticide residues in table grape [J]. *Acta Chromatogr*, 2018, 30(4): 250–254.
- [11] CHEN L, CHEN GQ, SHENG JL, *et al.* Determination of multiple pesticides in *Eucommia ulmoides* followed by gas chromatography mass spectrometry based on a solid-phase extraction method [J]. *Environ Monit Assess*, 2022, 194(10): 686–686.
- [12] MA LL, CAO LH, FENG YC, *et al.* Automatic multi-plug filtration cleanup tip-filtration with ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry detection for 22 pesticide residues in typical vegetables [J]. *J Chromatogr Sci*, 2022. DOI:10. 1093/chromsci/bmac104
- [13] 覃重阳, 张媛媛, 邓薪睿, 等. 表面增强拉曼光谱法快速检测茶叶中百草枯与敌百虫农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(14): 4439–4446.  
TAN CY, ZHANG YY, DENG XR, *et al.* Rapid detection of paraquat and trichlorfon pesticide residues in tea by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(14): 4439–4446.
- [14] 支晓洁, 孙蕾, 王春峰. 快速检测技术在基层食品安全监管中的应用[J]. 现代食品, 2022, 28(14): 125–127.  
ZHI XJ, SUN L, WANG CF. Application of rapid detection technology in

- grass-roots food safety supervision [J]. *Mod Food*, 2022, 28(14): 125–127.
- [15] 张克禄, 董培培. 表面增强拉曼光谱技术在食品安全检测中的应用研究[J]. *食品界*, 2021, (7): 108.  
ZHANG KL, TONG PP. Application of surface enhanced Raman spectroscopy in food safety detection [J]. *Food Ind*, 2021, (7): 108.
- [16] 邱梦情, 徐青山, 郑守国, 等. 农药残留检测中表面增强拉曼光谱的研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(11): 3339–3346.  
QIU MQ, XU QS, ZHENG SG, *et al.* Research progress of surface-enhanced Raman spectroscopy in pesticide residue detection [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2021, 41(11): 3339–3346.
- [17] LIN MH, SUN L, KONG FB, *et al.* Rapid detection of paraquat residues in green tea using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) coupled with gold nanostars [J]. *Food Control*, 2021, 130: 108280.
- [18] 刘磊, 卞正兰, 董作人, 等. 山药中有机农药残留的表面增强拉曼光谱检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(4): 355–362.  
LIU L, BIAN ZL, DONG ZR, *et al.* Detection of residual organic pesticides in yam by surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Laser Optoelectron Prog*, 2022, 59(4): 355–362.
- [19] 杨琳琳. 浅析毒死蜱农药残留检测方法[J]. *农业开发与装备*, 2022, (8): 170–171.  
YANG LL. Analysis of chlorpyrifos pesticide residue detection methods [J]. *Agric Dev Equip*, 2022, (8): 170–171.
- [20] 林志钦, 庄心悦, 张芳, 等. 果蔬中毒死蜱残留的检测与降解方法研究进展[J]. *中国果菜*, 2021, 41(7): 3329–3341.  
LIN ZQ, ZHUANG XY, ZHANG F, *et al.* Research progress on detection and degradation methods of chlorpyrifos residues poisoned fruits and vegetables [J]. *China Fruit Veg*, 2021, 41(7): 3329–3341.
- [21] 丁浩东, 万红友, 秦攀, 等. 环境中有机磷农药污染状况、来源及风险评估[J]. *环境化学*, 2019, 38(3): 463–479.  
DING HD, WAN HY, QIN P, *et al.* Occurrence, sources and risk assessment of organophosphorus pesticides in the environment, China [J]. *Environ Chem*, 2019, 38(3): 463–479.
- [22] 唐志超. 蔬菜种植中农药残留问题的探讨[J]. *种子科技*, 2022, 40(17): 102–104.  
TANG ZC. Discussion on pesticide residues in vegetable cultivation [J]. *Seed Sci Technol*, 2022, 40(17): 102–104.
- [23] 安小兰. 果蔬中有机磷农药检测技术应用研究[J]. *中国果菜*, 2020, 40(6): 97–100.  
AN XL. Application of detection technologies for organophosphorus pesticide of fruit and vegetable [J]. *China Fruit Veget*, 2020, 40(6): 97–100.
- [24] 何小玲, 聂艳, 王念, 等. 有机磷农药污染现状与防治对策[J]. *环境生态学*, 2021, 3(10): 38–43.  
HE XL, NIE Y, WANG N, *et al.* The current situation of organophosphorus pesticides pollution and its countermeasures [J]. *Environ Ecol*, 2021, 3(10): 38–43.
- [25] 陈芒, 籍龙杰, 杨顺美, 等. 有机磷农药污染土壤降解修复研究进展[J]. *环境化学*, 2023, 42(5): 1–8.  
CHEN M, JI LJ, YANG SM, *et al.* The research of organophosphorus pesticide degradation and remediation in soil [J]. *Environ Chem*, 2023, 42(5): 1–8.
- [26] 翟晨, 彭彦昆, 李永玉, 等. 基于表面增强拉曼光谱的苹果毒死蜱残留无损检测方法[J]. *化学学报*, 2015, 73(11): 1167.  
ZHAI C, PENG YK, LI YY, *et al.* Nondestructive detection of chlorpyrifos in apples based on surface enhanced Raman scattering [J]. *Acta Chim Sin*, 2015, 73(11): 1167.
- [27] 张亮, 付岩, 王全胜, 等. 枇杷苯醚甲环唑和多菌灵残留分析方法的探[J]. *浙江农业科学*, 2020, 61(12): 2615–2617, 2621.  
ZHANG L, FU Y, WANG QS, *et al.* Study on the analytical methods of difenoconazole and carbendazim residues in loquat [J]. *J Zhejiang Agric Sci*, 2020, 61(12): 2615–2617, 2621.
- [28] 栾炳辉, 高一凤, 姜法祥, 等. 12%苯醚甲环唑·氟唑菌酰胺悬浮剂对黄瓜白粉病田间药效评价[J]. *黑龙江农业科学*, 2019, (1): 45–47.  
LUAN BH, GAO YF, JIANG FX, *et al.* Field efficacy evaluation of 12% difenoconazole-fluzobactam SC on cucumber powdery mildew [J]. *Heilongjiang Agric Sci*, 2019, (1): 45–47.
- [29] 陈丽霞, 陈歆, 许丽建, 等. 冷冻储藏下三唑类杀菌剂在香蕉中的残留稳定性研究[J]. *热带农业科学*, 2021, 41(5): 64–69.  
CHEN LX, CHEN X, XU LJ, *et al.* Residue stabilization of triazole fungicides in banana fruit samples under frozen storage [J]. *Chin J Trop Agric*, 2021, 41(5): 64–69.
- [30] 周维, 李佳林, 黄素梅, 等. 广西香蕉枯萎病发生现状及防控措施[J]. *福建农业科技*, 2020, (5): 46–50.  
ZHOU W, LI JL, HUANG SM, *et al.* Occurrence status of banana wilt in Guangxi and its prevention and control measures [J]. *Fujian Agric Sci Technol*, 2020, (5): 46–50.
- [31] 熊俊飞, 吴瑞梅, 郭平, 等. 芹菜中苯醚甲环唑农药残留表面增强拉曼光谱的快速检测[J]. *现代食品科技*, 2016 (4): 283–287.  
XIONG JF, WU RM, GUO P, *et al.* Rapid detection of difenoconazole residues in celery by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2016, (4): 283–287.
- [32] LEE PC, MEISEL D. Surface-enhanced Raman scattering of colloid-stabilizer systems [J]. *Chem Phys Lett*, 1983, 99(3): 262–265.
- [33] 谈爱玲, 赵荣, 孙嘉林, 等. 基于表面增强拉曼光谱及密度泛函理论的农药毒死蜱检测研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(11): 3462–3467.  
TAN AIL, ZHAO R, SUN JL, *et al.* Detection of Chlorprifos based on Surface-enhanced Raman spectroscopy and density functional theory [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2021, 41(11): 3462–3467.

(责任编辑: 郑丽 韩晓红)

## 作者简介



杜文瑜, 硕士, 初级助理工程师, 主要研究方向为农药残留快速检测技术的研究与应用。

E-mail: 825573408@qq.com



郑晓冬, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全控制与标准化。

E-mail: zhxd1106@163.com



赵恒, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为拉曼光谱的研究与应用。

E-mail: zhaoheng1224@163.com