DOI:10.12441/spyswjs.20240503001 [文章编号] 1673-1689(2025)01-0154-11

表面增强拉曼光谱法同时测定茶叶中2种新烟碱类农药

疏小惠[1] 徐 丽[3] 赵 翔[1] 袁少锋[1] 于 航[1] 马 宁[2] 常化仿[2] 章 祥[2] 姚卫蓉[1*]

(1. 江南大学食品学院,江苏 无锡 214122; 2. 普拉瑞思科学仪器(苏州)有限公司,江苏 苏州 215163; 3. 通标标准技术服务(青岛)有限公司,山东 青岛 266100)

摘要:【目的】建立一种可以同时检测茶叶中2种新烟碱类农药(噻虫啉、啶虫脒)残留的方法。【方法】首先通过高斯软件计算噻虫啉和啶虫脒的理论拉曼光谱,结合普通拉曼光谱对2种农药进行峰位归属分析,分别以585、626 cm^{-1}处的拉曼峰作为特征峰。进一步制备银包金纳米粒子(Au@AgNPs),将其作为表面增强拉曼光谱(SERS)的增强基底,并建立噻虫啉和啶虫脒同时检测标准曲线。【结果】确定最佳促凝剂为1.0 mol/L的Na_2SO_4溶液;以茶叶作为实际样品时,噻虫啉和啶虫脒的检测限分别为0.5 mg/kg和1.0 mg/kg,均低于国家标准规定的茶叶中残留限量;噻虫啉和啶虫脒的回收率为85.0%~106.9%,满足检测方法要求。【结论】该方法实现了茶叶中噻虫啉和啶虫脒的同时检测。

关键词:新烟碱类农药;表面增强拉曼光谱;同时检测;茶叶;噻虫啉;啶虫脒

Simultaneous Detection of Two Neonicotinoid Pesticides in Tea by Surface-enhanced Raman Spectroscopy

SHU Xiaohui[1] *XU Li*[3] *ZHAO Xiang*[1] *YUAN Shaofeng*[1] *YU Hang*[1] *MA Ning*[2] *CHANG Huafang*[2] *ZHANG Xiang*[2] *YAO Weirong*[1*]

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Porlaris (Suzhou) Scientific Instruments Company, Suzhou 215163, China; 3. SGS-CSTC Standards Technical Services Co., Ltd., Qingdao 266100, China)

Abstract: [**Objective**] The aim of the study is to establish a method for the simultaneous detection of residues of two neonicotinoid pesticides (thiacloprid and acetamiprid) in tea. [**Method**] Firstly, the theoretical Raman spectra of thiacloprid and acetamiprid were calculated with the Gaussian, and the chemical groups corresponding to the peaks of the two pesticides were determined by comparison with the conventional Raman spectra, with Raman peaks at 585 cm^{-1} and 626 cm^{-1} as the characteristic peaks, respectively. Silver-coated gold nanoparticles (Au@AgNPs) were further prepared as the enhanced substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). The standard curves for simultaneous detection of thiacloprid and acetamiprid were established. [**Result**] The optimal coagulant was 1.0 mol/L Na_2SO_4. The limits of detection of thiacloprid and acetamiprid in tea samples were 0.5 mg/kg and 1.0 mg/kg, respectively, which were lower than the residue limit in tea that was specified in the national standard. The recovery rates of thiacloprid and acetamiprid were within 85.0%~106.9%, which met the requirements of the detection method. [**Conclusion**] The established method achieves the simultaneous detection of thiacloprid and acetamiprid in tea.

Keywords: neonicotinoid pesticides; surface-enhanced Raman spectroscopy; simultaneous detection; tea; thiacloprid; acetamiprid

---

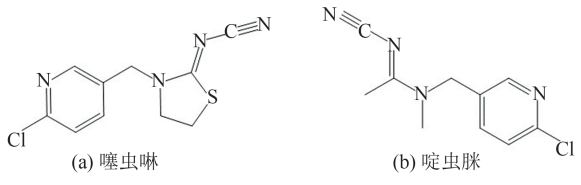
基金项目:国家自然科学基金面上项目(32372421)。

通信作者:姚卫蓉(1970—),女,博士,教授,博士研究生导师,主要从事食品安全与质量控制研究。yaoweirongcn@jiangnan.edu.cn

收稿日期:2024-05-03 **修回日期:**2024-05-23

新烟碱类农药是一类神经活性杀虫剂，对无脊椎害虫具有极高的致死率。作为世界上应用最广泛的杀虫剂，其对哺乳动物的毒性较低，且具有良好的环境相容性[1]。然而，这类农药水解稳定性好、降解速度慢，能够在土壤中持续存在，可能对生态环境构成威胁[2]。新烟碱类农药普遍存在于环境和食品中[3]，可通过饮水、摄食和呼吸等途径使人体暴露，对人体健康造成潜在的危害[4]。已有研究表明，国内这类农药的使用比例以及人体中的检出率逐渐升高[5]。

我国有很多茶园使用新烟碱类杀虫剂防治病虫害，其中啶虫脒和噻虫啉这2种农药较为常见，用以防治小绿叶蝉等害虫[6]。啶虫脒和噻虫啉的分子结构式见图1，这2种农药均为内吸性杀虫剂，易长期残留在茶树中且难以降解[7]。在实际农业生产中，为了提高经济效益，农业生产者通常采用多种农药来控制疾病和虫害，甚至还会增加农药的使用量，并进行多次喷洒。由于不同农药的半衰期各不相同，导致在农作物上残留多种农药[8-10]。有研究者按照欧盟标准对来源于贵州、福建、湖北等茶区的146个初制茶样品进行农药残留检测，结果显示啶虫脒和噻虫啉这2种新烟碱类农药被同时检出[11]。因此，为了保障人民的食品安全，建立一种能够快速、便捷且有效地同时检测茶叶中多种新烟碱类农药的方法具有重要意义。



(a) 噻虫啉　　(b) 啶虫脒

图1　噻虫啉和啶虫脒的分子结构式

Fig. 1　Molecular structures of thiacloprid and acetamiprid

目前，对茶叶中啶虫脒和噻虫啉的检测研究多集中在高效液相色谱技术及高效液相色谱串联质谱技术[12-15]。但这些方法的检测设备昂贵，需结合复杂的前处理方法，检测耗时，无法实现现场快速筛查的目的。目前，SERS技术以其快速、无损等优点使其在化学、生物、环境等领域中得到广泛应用[16-19]。SERS技术在农残检测的研究越来越多，Augustine等[20]重点研究了光束能量调谐纹波波长控制等离子体共振波长优化银纳米颗粒阵列的SERS强度，并将其用于检测敌敌畏，最低检测限为1 mg/L。Zhang等[21]基于Ag@ZIF-8@Au纳米粒子测定环境中啶虫脒的残留。这些研究只是对单一农药检测或者多种农药分别检测，但实际样品中通常有多种农药残留，利用SERS技术同时检测混合农药的研究较少。Hu等[22]采用界面自组装法制备了高密度AuNRs阵列衬底，同时检测苹果、梨和番茄表面的噻虫胺和噻苯达唑，并对农药混合物光谱中的单个组分进行定性和定量分析。Xu等[23]以空心Au@AgNFs嵌入4-巯基苯甲酸（4-MBA）为标记，以磁性纳米球为富集探针，实现了茶和牛奶中2，4-二氯苯氧乙酸的痕量检测，检测限为0.11 ng/mL。然而，多种农药的同时检测还需进一步研究。金核银壳纳米结构具有良好的稳定性和SERS活性[24]，其显著的信号强度在降低待测物质的检测限上有很大的优势。因此，作者以Au@AgNPs为SERS基底，拟建立一种可同时检测茶叶中噻虫啉和啶虫脒残留的SERS方法。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

绿茶：无锡市华庄菜市场；噻虫啉、啶虫脒：天津阿尔塔科技有限公司；甲醇（色谱纯）、盐酸（分析纯）、乙醇（色谱纯）、乙腈（色谱纯）、乙酸乙酯（色谱纯）、四氯金酸（Au质量分数≥52%）、柠檬酸三钠、硝酸银等：国药集团化学试剂有限公司；抗坏血酸：上海阿拉丁生化科技股份有限公司；固相萃取小柱（C18）：比克曼生物科技有限公司。

1.2　仪器与设备

紫外-可见分光光度计：T9型，北京普析通用仪器有限责任公司；激光粒度仪：Zetasizer NanoZS90型，英国马尔文公司；电子分析天平：ME204E/02型，瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司；磁力加热油浴锅：ZNCL-GS型，上海越众仪器设备有限公司；超声波清洗机：PS-20型，东莞市洁康超声波设备有限公司；透射电子显微镜（TEM）：JEM-2100Plus型，日本电子株式会社；拉曼光谱仪：Megrez10型，普拉瑞思科学仪器（苏州）有限公司。

1.3　试验方法

1.3.1　制备SERS基底

将97.5 mL超纯水加入250 mL的圆底烧瓶中，在120 ℃的磁力加热油浴锅中进行磁力搅拌加热。快速将1.0 mL质量分数为1%的氯金酸水溶液添加

到沸腾水中，再次沸腾后，迅速加入 1.5 mL 质量分数为 1% 的柠檬酸三钠水溶液。保持沸腾并搅拌约 15 min，当烧瓶内溶液呈现酒红色时停止加热，冷却至常温后补超纯水至原体积。加入 55 μL 0.1 mol/L 盐酸，调节溶液 pH 至 4 左右，再加入 2.5 mL 0.1 mol/L 抗坏血酸，混匀。边振荡边逐滴分别加入 5.0、7.5、10.0、12.5、15.0 mL 的 0.1 mol/L 硝酸银溶液，振荡 30 min 混合均匀，得到不同银壳厚度的 Au@AgNPs，置于 4 ℃避光条件下储存。

SERS 基底 Au@AgNPs 表征：取适量 Au@AgNPs，超纯水稀释后，用紫外分光光度计测定其光学特性，扫描范围为 300~700 nm；使用粒度分析仪对粒度分布进行分析；采用透射电子显微镜对其表面形貌和尺寸进行表征。

SERS 基底的增强性能与稳定性评价：分别对 1×10^{-2} mol/L 的 4-MBA 溶液、Au@AgNPs 作为增强基底条件下 1×10^{-6} mol/L 的 4-MBA 溶液进行拉曼检测，根据式（1）计算其增强因子。将制备的 Au@AgNPs 基底材料置于 4 ℃黑暗条件下储存 30 d，每隔 3 d 用 1×10^{-3} mol/L 的 4-MBA 溶液进行一次 SERS 检测，以评估 SERS 基底的稳定性。

$$E=\frac{I_{SERS}/N_{SERS}}{I_{Raman}/N_{Raman}} \quad (1)$$

式中：

E——增强因子；

I_{SERS}——4-MBA 溶液 SERS 中特征峰的强度；

I_{Raman}——4-MBA 溶液普通拉曼光谱中特征峰的强度；

N_{SERS}——对 SERS 有贡献的探针分子数，用 4-MBA 的浓度表示，mol/L；

N_{Raman}——对普通拉曼光谱有贡献的探针分子数，用 4-MBA 的浓度表示，mol/L。

1.3.2 理论拉曼光谱的计算

用 Gaussian 09 软件优化 2 种农药分子结构，工作类型选择 Opt+Freq，Freq=Raman，采用密度泛函理论（DFT）中的 B3LYP 混合泛函联合 6-311G（d，p）基函数组[25-26]，计算得到 2 种农药分子的理论拉曼光谱。通过 Gaussview 5.0 查看优化后的分子结构以及理论拉曼光谱，结合 2 种农药的拉曼光谱对其振动峰归属进行指认。

1.3.3 农药标准品溶液的配制

分别称量 10 mg 啶虫脒和噻虫啉标准品加到 20 mL 的样品瓶中，用甲醇补足体积至 10 mL，得到 1 000 mg/L 的 2 种农药标准品储备液。用甲醇稀释，配制不同质量浓度的农药标准品溶液，于 4 ℃冰箱中避光保存备用。

1.3.4 茶叶样品前处理

称取 1.0 g 茶叶样品，粉碎后放入 10 mL 离心管中。加入 5 mL 乙腈，振荡混匀后于 5 000 r/min 离心 5 min，取上清液于另一离心管中。残渣中再加入 5 mL 乙腈，振荡混匀后离心，收集 2 次离心后的上清液。将合并后的上清液过萃取小柱，氮吹除去乙腈，然后加入 1 mL 乙酸乙酯备用。

样品加标处理：称取 1.0 g 茶叶样品，粉碎后放入 10 mL 离心管中。加入 5 mL 乙腈，再加入噻虫啉和啶虫脒混合标准品溶液，其中噻虫啉的加标质量分数分别为 0.5、1.0、5.0 mg/kg，啶虫脒的加标质量分数分别为 1.0、2.0、10.0 mg/kg。振荡混匀后于 5 000 r/min 离心 5 min，取上清液于另一离心管中。残渣中再加入 5 mL 乙腈，振荡混匀后离心，收集 2 次离心后的上清液。将合并后的上清液过萃取小柱，氮吹除去乙腈，然后加入 1 mL 乙酸乙酯，即得到待测样品提取液。

1.3.5 拉曼光谱检测

将 100 μL 待测液、400 μL Au@AgNPs 和 100 μL 促凝剂 Na_2SO_4 混合于检测瓶中进行 SERS 测试。仪器参数设置为：激发波长 785 nm，功率 200 mW，平滑系数 4，积分时间 3 s，积分 2 次。

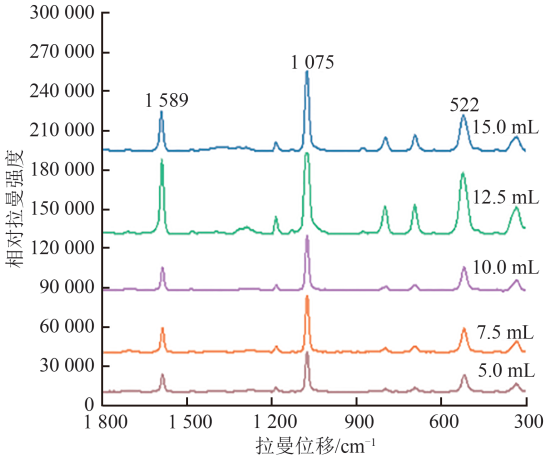
2 结果与讨论

2.1 SERS 基底 Au@AgNPs 的制备与表征

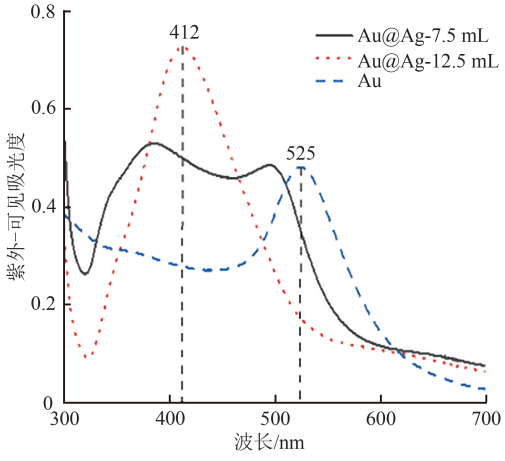
采用柠檬酸三钠还原法制备金纳米粒子[27]，然后在其表面包覆银壳层以增强其性能。在制备 Au@AgNPs 增强材料时，首先使用 4-MBA 作为拉曼探针分子来测试基底材料的增强信号[28]。硝酸银体积对拉曼信号的影响见图 2（a），当加入 12.5 mL 0.1 mol/L 硝酸银时增强效果最佳。另外，加入 7.5 mL 和 12.5 mL 硝酸银溶液得到的 Au@AgNPs 的紫外-可见吸收光谱图见图 2（b），金纳米粒子的紫外吸收峰位于 525 nm 处，加入硝酸银溶液后，其紫外吸收峰发生红移。当加入 7.5 mL 硝酸银溶液时，出现 2 个紫外吸收峰；当加入 12.5 mL 硝酸银溶液时，形成 1 个位于 412 nm 处的紫外吸收峰，表现出了银纳米粒子的光吸收特性[29]。这可能是由于加入 12.5 mL 硝酸银溶液的金纳米粒子已经

完全被银壳层包覆，形成了Au@AgNPs，其表面已经是完整的银壳层。因此，作者采用12.5 mL的0.1 mol/L硝酸银溶液包覆金纳米粒子制备Au@AgNPs。

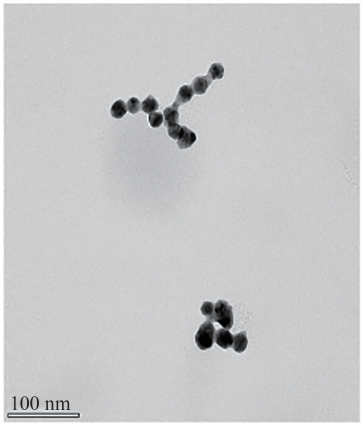
进一步用TEM观察了Au@AgNPs的外观和结构，发现金纳米粒子外表面确实被包覆了一层银壳，见图2(c)。为了表征纳米颗粒整体的粒径分布情况，利用激光粒度仪得到了Au@AgNPs的粒径分布图，见图2(d)。发现粒径在5~50 nm处均有分布，但主要集中在10 nm左右，平均粒径为10 nm。



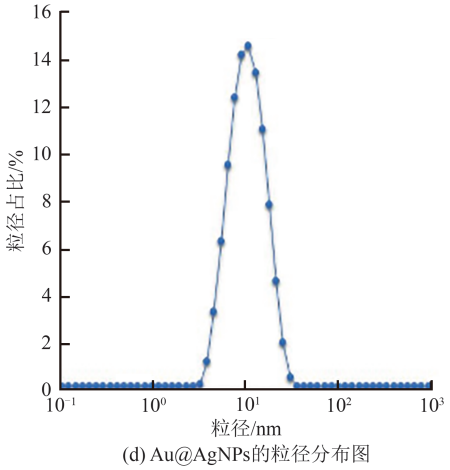
(a) 硝酸银体积对Au@AgNPs增强效果的SERS图



(b) Au@AgNPs的紫外−可见吸收光谱图



(c) Au@AgNPs的TEM表征图



(d) Au@AgNPs的粒径分布图

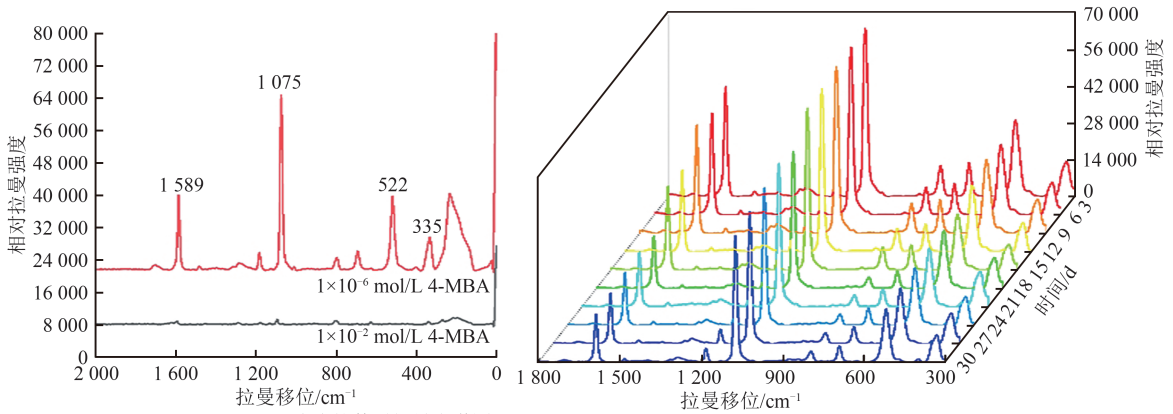
图2　Au@AgNPs的表征

Fig. 2　Characterization of Au@AgNPs

2.2　SERS基底的增强性能与稳定性

为考察SERS基底的增强性能，分别对2种溶液进行拉曼检测：一种是浓度为1×10^{-2} mol/L的4-MBA溶液；另一种是以Au@AgNPs作为增强基底、1×10^{-6} mol/L的4-MBA溶液，结果见图3(a)。在浓度为1×10^{-2} mol/L 4-MBA溶液的普通拉曼光谱图中，观察到335、1 075、1 589 cm^{-1}位移处有特征峰；而在浓度为1×10^{-6} mol/L 4-MBA溶液的SERS中，可以明显观察到4-MBA在335、522、1 075、1 589 cm^{-1}位移处有特征峰。在1 075 cm^{-1}处的增强因子为3.38×10^{5}，表明制备的SERS基底具有良好的增强性能。

为探究Au@AgNPs基底的稳定性，将Au@AgNPs基底材料置于4 ℃黑暗条件下储存30 d，每隔3 d用1×10^{-3} mol/L的4-MBA溶液进行一次SERS检测，结果见图3(b)。随着储存时间的延长，Au@AgNPs的颜色发生明显变化并有聚集沉淀现象。在15 d内，制备的Au@AgNPs对4-MBA溶液的特征峰峰强度降低幅度很小，增强效果几乎保持一致，表明制备的基底具有良好的稳定性。在第30天时，4-MBA溶液的特征峰峰形和峰强度仍可清晰辨别，表明本研究中制备的Au@AgNPs在储存30 d仍能使用，但储存时间越短，SERS增强效果越好。



(a) 1×10⁻² mol/L 4-MBA溶液的普通拉曼光谱图和1×10⁻⁶ mol/L 4-MBA溶液的SERS图

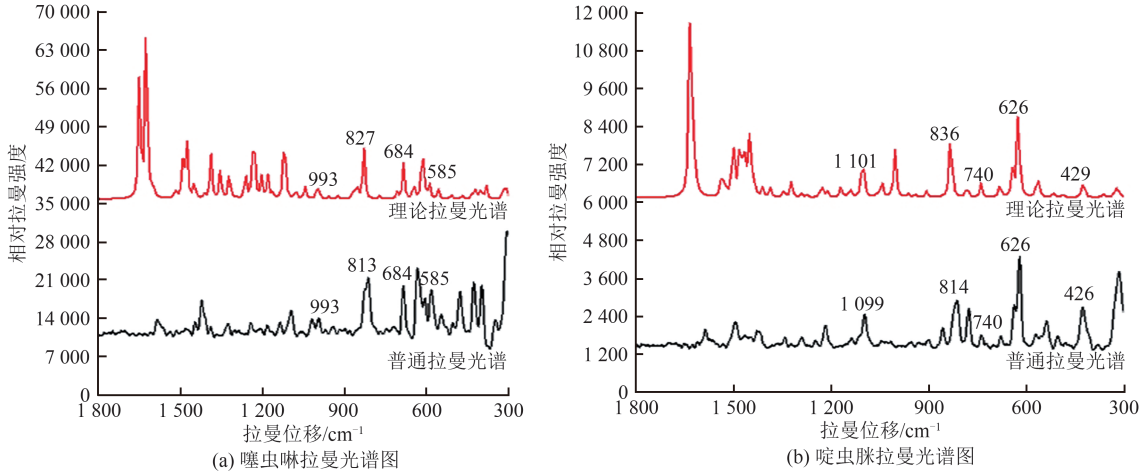
(b) 1×10⁻³ mol/L 4-MBA溶液的普通拉曼光谱图

图 3　SERS 基底的增强性能与稳定性

Fig. 3　Enhanced performance and stability of SERS substrate

2.3　2 种新烟碱类农药特征峰的归属指认

为了探究 2 种农药在 SERS 检测体系中的增强机理，采集噻虫啉、啶虫脒标准品的固体拉曼光谱。将标准品噻虫啉和啶虫脒的固体粉末置于干净的载玻片上并压平，然后使用便携式拉曼光谱仪进行拉曼光谱采集，结果见图 4。与固体分子的普通拉曼光谱图相比，理论拉曼光谱图略有偏差。这种偏差一方面是源于基于理想化模型的理论计算，可能无法捕捉到实际样品中的复杂环境和相互作用；另一方面，理论计算是针对单个分子在理想状态下的拉曼光谱进行的[30]，而实际检测固体样品时，多个分子聚集在一起的状态难以计算模拟，导致普通拉曼光谱与理论拉曼光谱之间存在一定的位移差异。尽管理论计算与试验光谱之间存在差异，但本研究的差异较小，通过理论计算可以对试验结果进行合理解释，并为进一步的研究提供重要指导。



(a) 噻虫啉拉曼光谱图

(b) 啶虫脒拉曼光谱图

图 4　噻虫啉和啶虫脒的拉曼光谱图

Fig. 4　Raman spectra of thiacloprid and acetamiprid

表 1 记录了图 4 中主要理论拉曼光谱峰和固体拉曼光谱峰的峰位及其归属。对 1 800~300 cm⁻¹ 的拉曼光谱峰进行指认，对比普通拉曼光谱和理论计算结果发现，噻虫啉的特征峰位置主要有 993、813、684、620、585、397 cm⁻¹，其中 585 cm⁻¹ 位移处的振动峰归属为噻虫啉分子结构中 N—C≡N 摇摆振动、C—S 拉伸振动和苯环呼吸振动，后续试验可将其作为噻虫啉的定性峰。啶虫脒在 904、814、626、580、539、426 cm⁻¹ 等位移处存在拉曼特征峰，其中 626 cm⁻¹ 位移处拉曼峰强度最大，该峰

表1　噻虫啉和啶虫脒的固体拉曼光谱峰位和理论拉曼光谱峰位的振动归属

Table 1　Vibration assignment of peaks in solid-state Raman spectra and theoretical Raman spectra of thiacloprid and acetamiprid

农药	普通拉曼位移/cm^{-1}	理论拉曼位移/cm^{-1}	峰位归属
噻虫啉	397	400	C—Cl拉伸振动、CH_2摇摆振动、C≡N摇摆振动、C—S拉伸振动
	585	585	N—C≡N摇摆振动、C—S拉伸振动、苯环呼吸振动
	620	620	苯环呼吸振动、C≡N扭转振动
	684	684	C≡N摇摆振动、C—S—C拉伸振动
	813	827	苯环呼吸振动、CH_2摇摆振动
	993	993	CH摇摆振动
啶虫脒	426	429	CH_2摇摆振动
	539	558	C≡N扭转振动
	580	572	CH_2摇摆振动、C≡N扭转振动
	626	626	苯环呼吸振动、C≡N扭转振动、C—Cl拉伸振动
	814	836	苯环呼吸振动、C—Cl拉伸振动
	904	907	CH_2摇摆振动、C≡N扭转振动

主要由苯环呼吸振动、C≡N扭转振动和C—Cl拉伸振动产生，后续可将其作为啶虫脒的定性峰。

2.4　促凝剂对2种新烟碱类农药SERS增强效果的影响

在以Au@AgNPs作为增强基底建立2种新烟碱类农药的拉曼检测方法时，首先以噻虫啉为研究对象，考察在检测体系中加入不同促凝剂（$MgSO_4$、NaCl、Na_2SO_4、NaBr）后SERS信号强度的变化，结果见图5。4种促凝剂对噻虫啉特征信号均有明显增强作用，其中Na_2SO_4使噻虫啉特征信号的强度提高了10.25倍。在试验过程中发现，检测体系的颜色由橙黄色变为灰绿色，说明Au@AgNPs发生了凝聚，该凝聚现象表明促凝剂对SERS信号增强具有明显促进作用。有研究指出，在促凝剂的作用下，金纳米粒子可发生凝聚并形成等离子体热点，热点中的等离子体增强电磁场将显著提高农药的拉曼信号强度，并且不同促凝剂作用下会形成不同的金纳米粒子凝聚态[31]。在无机盐的作用下，Au@AgNPs的分散状态发生改变，从而产生更多的SERS热点，显著提高了目标分子的拉曼信号强度。

促凝剂对2种新烟碱类农药拉曼信号的影响见图6。当使用NaCl和NaBr作为促凝剂时，噻虫啉和啶虫脒的特征峰并不明显，并且存在甲醇溶剂的背景峰干扰；当使用$MgSO_4$和Na_2SO_4作为促凝剂时，2种农药的特征峰均得到增强。但以$MgSO_4$作为促凝剂时，有甲醇溶剂的背景峰干扰。因此，选用Na_2SO_4溶液作为SERS检测体系中的促凝剂。张美玲[32]研究3种促凝剂（KI、NaBr、Na_2SO_4）对金溶胶和银溶胶SERS的增强效果，发现NaBr对金溶胶的增强效果最佳，而银溶胶基底的最佳促凝剂为KI，说明不同促凝剂对不同SERS基底与目标物具有不同的增强效果。本研究中Au@AgNPs基底的最佳促凝剂为Na_2SO_4。

Na_2SO_4浓度对2种新烟碱类农药拉曼信号的影响见图7。随着Na_2SO_4浓度的不断增大，噻虫啉和啶虫脒的特征峰强度呈先增大后减弱趋势。当浓度达到1.0 mol/L时，2种农药的特征峰增强程度明显；当浓度达到1.2 mol/L时，2种农药的特征峰信号强度有下降趋势，同时检测体系中出现聚集现象。一方面由于高浓度的促凝剂体系会发生自聚集[33]，形成大尺寸的团簇或沉淀物，这些团簇或沉淀物可能会干扰光的传播路径；另一方面，高浓度的无机盐可能会通过表面电荷效应[34]竞争性吸附在金属表面上，减少金属表面可用于产生表面增强效应的活性区域[35]。因此，无机盐浓度越大，目标分子的拉曼信号不一定越强。本研究选择浓度为1.0 mol/L的Na_2SO_4溶液作为SERS检测体系中的促凝剂。

2.5　单个新烟碱类农药的SERS检测

不同质量浓度的2种新烟碱类农药的SERS图和标准曲线见图8。随着噻虫啉质量浓度C（mg/mL）的降低，其主要拉曼特征峰的强度也随之下降，最低检测质量浓度为0.05 mg/L，在585 cm^{-1}位移处的相对拉曼强度与其质量浓度在0.05~25.00 mg/L时呈线性相关（y_1=4 444.69x_1+5 698.7，R^2=0.982 7），线性关系良好。啶虫脒的最低检测质量浓

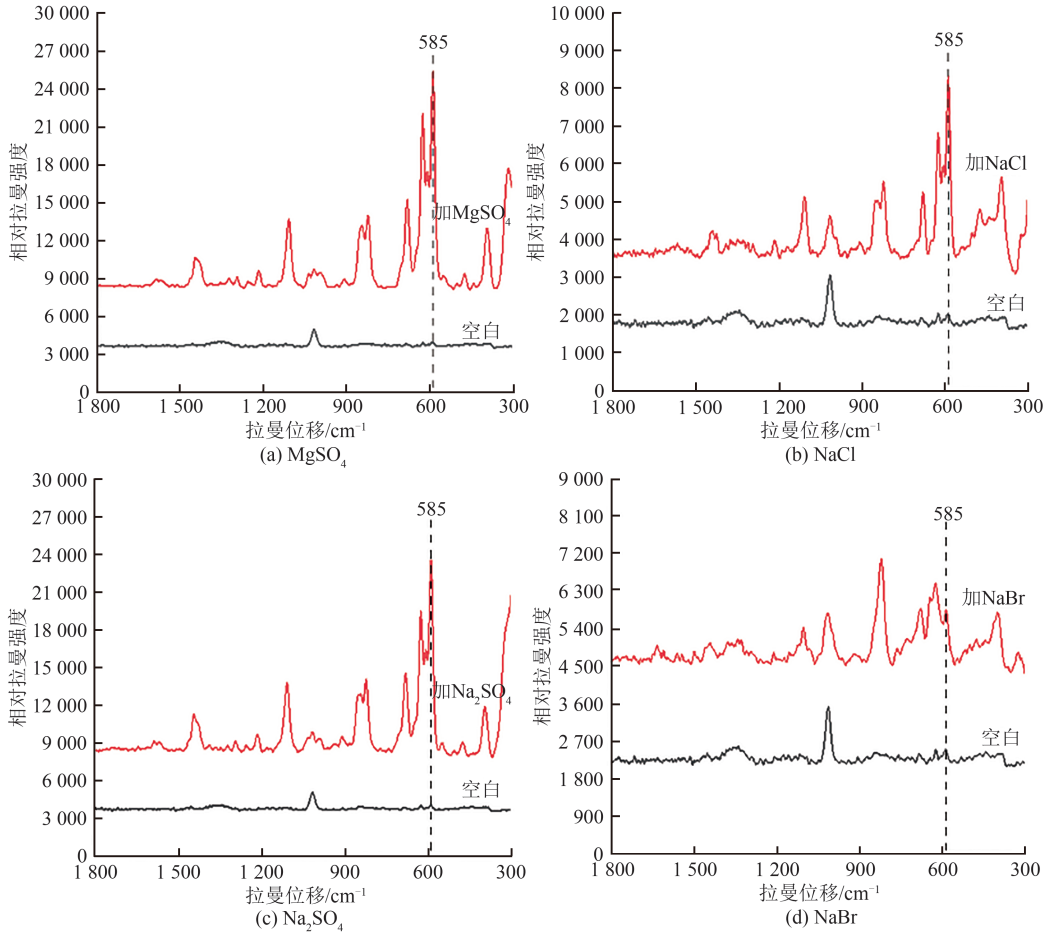


图 5　促凝剂对噻虫啉拉曼信号的影响

Fig. 5　Effects of coagulants on Raman signals of thiacloprid

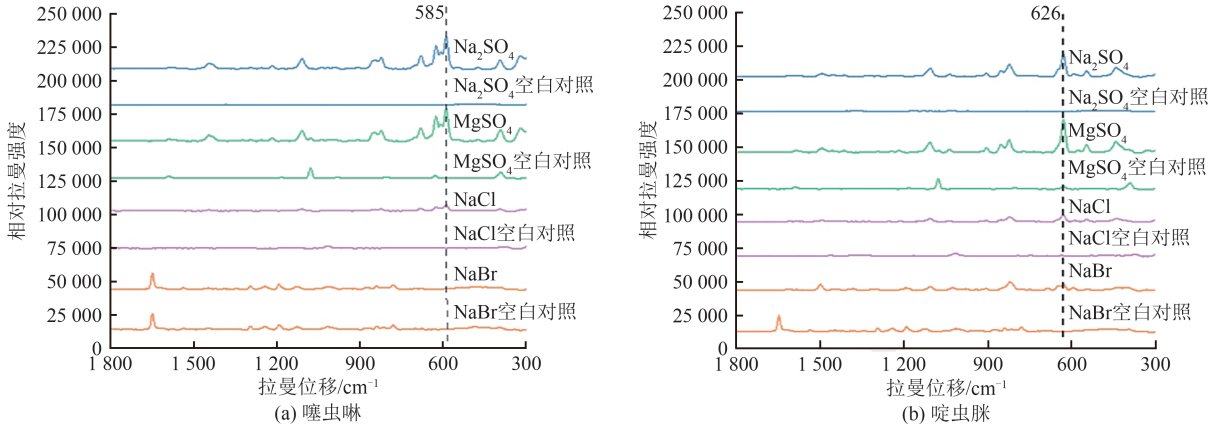


图 6　促凝剂对 2 种新烟碱类农药拉曼信号的影响

Fig. 6　Effects of coagulants on the Raman signals of two neonicotinoid pesticides

度为 0.05 mg/L，在 626 cm^{-1}位移处的相对拉曼强度与其质量浓度在 0.05~100.00 mg/L 时呈线性相关（y_2=13 229.55x_2+5 489.86，R^2=0.980 8），线性关系良好。噻虫啉和啶虫脒的拉曼光谱具有不同的 SERS 特征峰，且各自的最强峰（噻虫啉：585 cm^{-1}；啶虫脒：626 cm^{-1}）间隔较远，因此具有同时检测的可能性。

2.6　2 种新烟碱类农药同时检测方法的建立

2.6.1　最低检测质量浓度及线性相关性的确定

不同质量浓度的混合农药的 SERS 图见图 9。随着混合农药质量浓度的降低，对应的拉曼特征

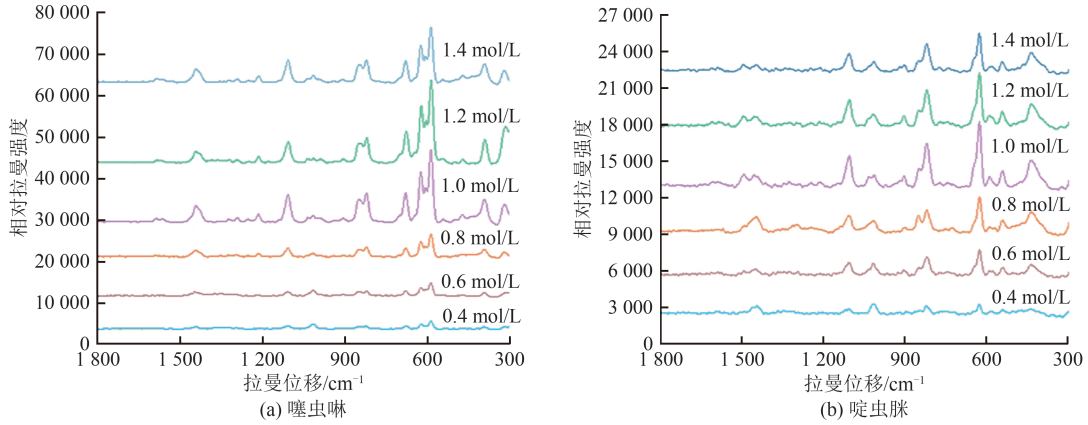


图 7　Na_2SO_4浓度对2种新烟碱类农药拉曼信号的影响

Fig. 7　Effects of Na_2SO_4 concentration on Raman signals of two neonicotinoid pesticides

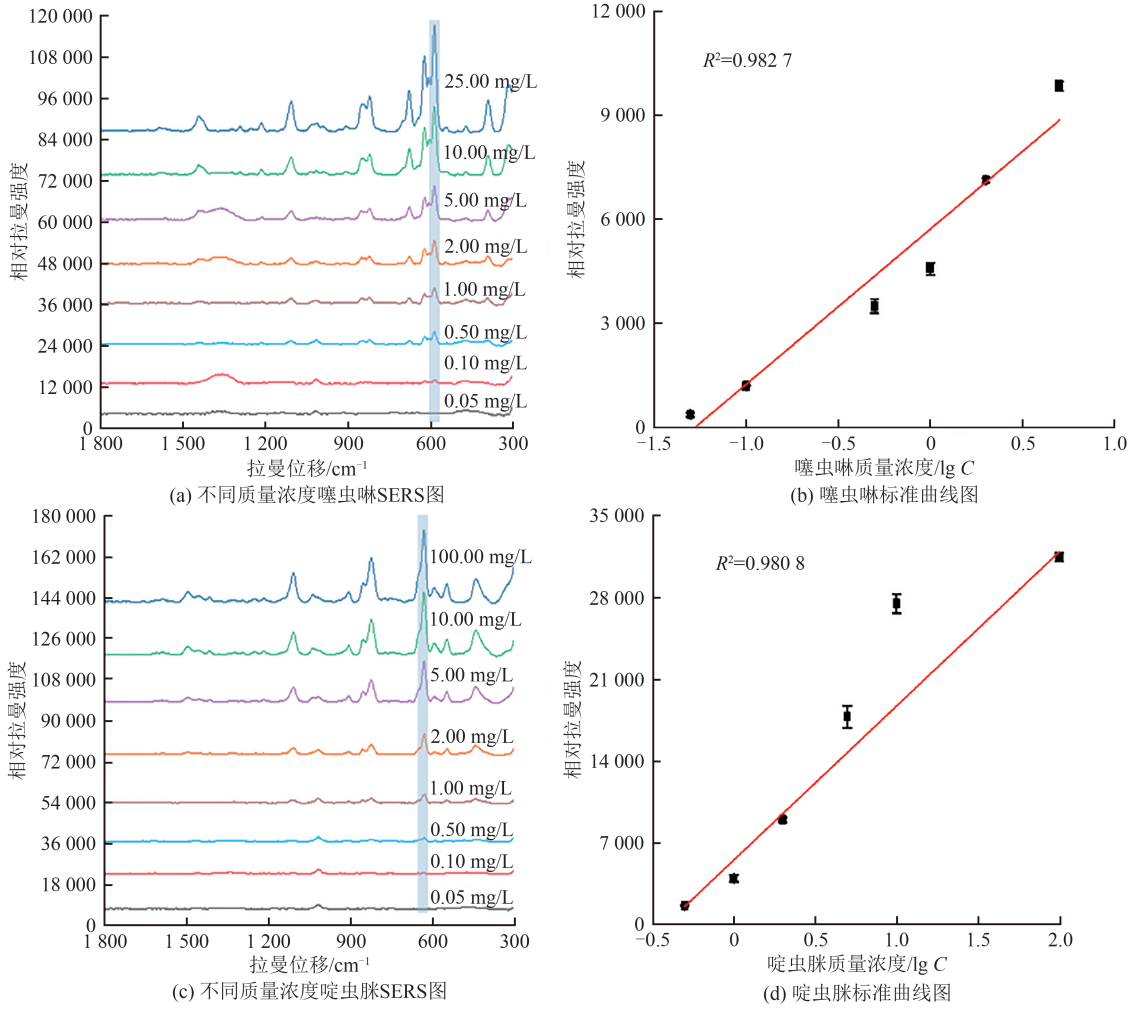
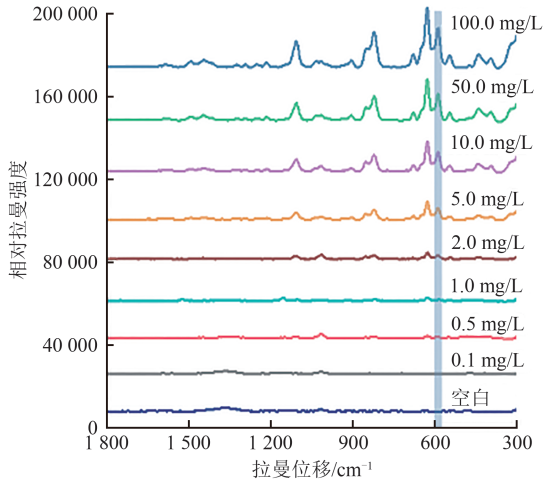


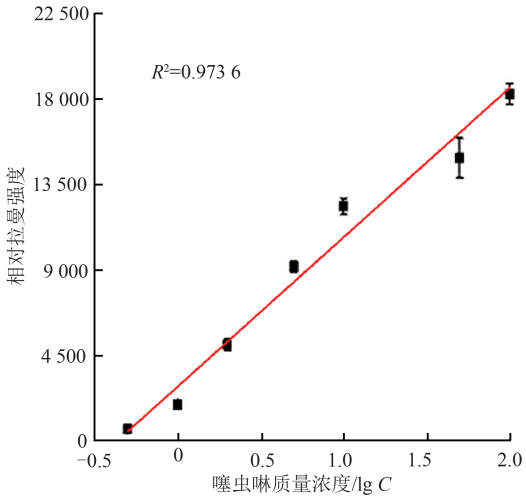
图 8　不同质量浓度的2种新烟碱类农药的SERS图及标准曲线

Fig. 8　SERS spectra and standard curves of two neonicotinoid pesticides at different mass concentrations

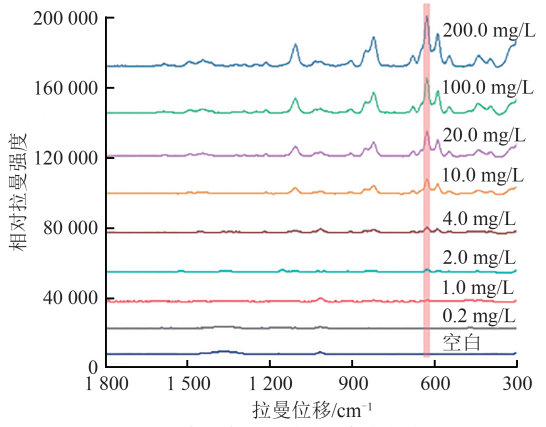
峰强度也随之减弱。当噻虫啉和啶虫脒质量浓度分别为0.5、1.0 mg/L时，仍可大致分辨出其拉曼特征峰；然而，当质量浓度分别下降至0.1、0.2 mg/L时，几乎无法观察到2种农药的拉曼特征峰。空白样品的拉曼光谱中未出现2种农药的特征峰，因此该方法得到噻虫啉和啶虫脒的最低检测质量浓度分别为0.5、1.0 mg/L。以626 cm^{-1}和585 cm^{-1}处的特征峰强度与农药质量浓度建立噻虫啉和啶虫脒的



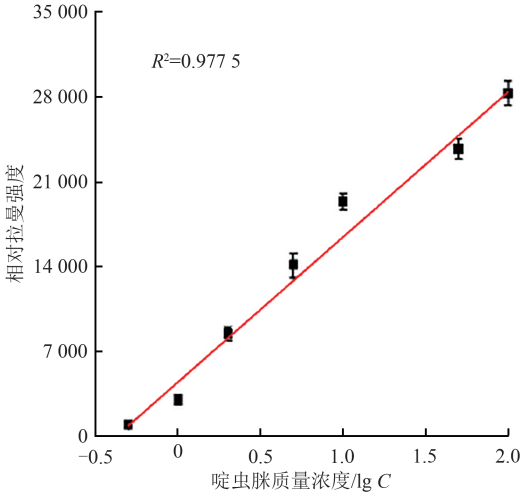
(a) 混合农药中不同质量浓度噻虫啉的SERS图



(b) 混合溶液中噻虫啉标准曲线图



(c) 混合农药中不同质量浓度啶虫脒SERS图



(d) 混合溶液中啶虫脒标准曲线图

图 9　不同质量浓度的混合农药的 SERS 图及标准曲线

Fig. 9　SERS spectra and standard curves of mixed pesticides at different mass concentrations

标准曲线。其中噻虫啉的标准曲线为 y_3=7 860.82x_3+2 894.17，R^2为 0.973 6，线性范围为 0.5~100.0 mg/L，检测限为 0.5 mg/L。啶虫脒的标准曲线为 y_4=11 975.8x_4+4 477.18，R^2 为 0.977 5，线性范围为 1.0~200.0 mg/L，检测限为 1.0 mg/L。

2.6.2　茶叶中啶虫脒和噻虫啉的 SERS 检测

为了验证该方法在茶叶中加标检测的可行性，对茶叶中的噻虫啉和啶虫脒进行检测，结果见图 10。茶叶样品中噻虫啉和啶虫脒的最低检测限分别为 0.5 mg/kg 和 1.0 mg/kg。空白样品的 SERS 图中未出现 2 种农药的特征峰，表明试验所用的茶叶中 2 种农药的质量分数均低于该方法的最低检测限。在 3 个加标组的 SERS 图中均出现了 2 种农药的拉曼信号。分别以 626、585 cm^{-1}处的相对拉曼强度与对应农药质量浓度之间的线性关系为参考，计算得到加标回收率为

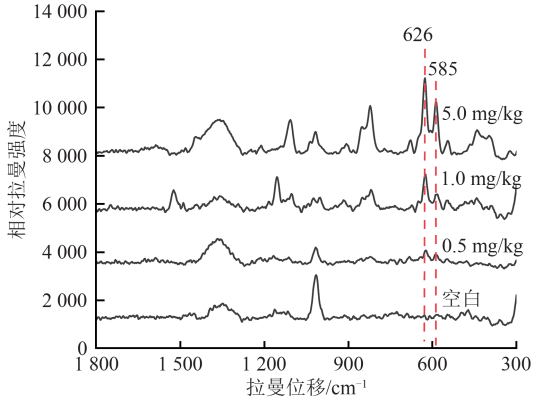


图 10　茶叶中啶虫脒和噻虫啉的 SERS 图

Fig. 10　SERS spectra of acetamiprid and thiacloprid in tea

85.0%~106.9%，相对标准偏差（RSD）为 3.3%~7.9%，见表 2，符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的要求，表明该方法具有实用价

表2 SERS检测加标茶叶样品中噻虫啉和啶虫脒的回收率

Table 2 Spiked recovery of thiacloprid and acetamiprid in tea samples detected by SERS

农药	空白组质量分数/（mg/kg）	加标质量分数/（mg/kg）	实际加标质量分数平均值/（mg/kg）	回收率/%	RSD/%
噻虫啉	0	0.5	0.471	94.2	6.2
	0	1.0	0.850	85.0	3.3
	0	5.0	5.345	106.9	7.9
啶虫脒	0	1.0	0.932	93.2	6.1
	0	2.0	1.910	95.5	4.8
	0	10.0	10.193	101.9	5.3

值。此外，与高效液相色谱法[36]相比，SERS方法操作简单、快速，因此更适用于现场检测。

3 结论

采用柠檬酸三钠还原法制备金纳米粒子，并在其表面包覆一定厚度的银壳层，成功制备了SERS基底Au@AgNPs。当硝酸银体积为12.5 mL时，Au@AgNPs增强信号最优，且添加1.0 mol/L Na_2SO_4作为促凝剂可明显增强检测体系的信号强度。利用SERS对茶叶中的噻虫啉和啶虫脒进行同时检测，发现茶叶中噻虫啉和啶虫脒的最低检测限分别为0.5 mg/kg和1.0 mg/kg，均低于GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定的最大残留量。向茶叶中同时添加噻虫啉和啶虫脒做回收率试验，结果显示噻虫啉和啶虫脒的回收率为85.0%~106.9%，相对标准偏差为3.3%~7.9%，符合GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的要求，能够实现茶叶中啶虫脒和噻虫啉的同时定量检测。

参考文献

[1] JESCHKE P，NAUEN R，SCHINDLER M，et al. Overview of the status and global strategy for neonicotinoids[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry，2011，59(7)：2897-2908.

[2] ZHANG X D，HUANG Y H，CHEN W J，et al. Environmental occurrence，toxicity concerns，and biodegradation of neonicotinoid insecticides[J]. Environmental Research，2023，218：114953.

[3] WANG Y D，FU Y W，ZHANG Y Y，et al. Residue，distribution and degradation of neonicotinoids and their metabolites in *Chrysanthemum* plants and cultivated soils [J]. Microchemical Journal，2023，194：109315.

[4] 韩明慧，方虹霁，王园平，等. 新烟碱类农药污染和人体暴露及有害效应研究[J]. 上海预防医学，2021，33(6)：534-543.
HAN M H，FANG H J，WANG Y P，et al. Pollution，human exposure and harmful effects of neonicotinoid pesticides[J]. Shanghai Journal of Preventive Medicine，2021，33(6)：534-543.(in Chinese)

[5] TU H X，WEI X，PAN Y N，et al. Neonicotinoid insecticides and their metabolites：specimens tested，analytical methods and exposure characteristics in humans [J]. Journal of Hazardous Materials，2023，457：131728.

[6] XIAO Q R，LI X Y，XU S Y，et al. Neonicotinoids in tea leaves and infusions from China：implications for human exposure[J]. Science of the Total Environment，2023，905：166114.

[7] WAN Q，LI Y X，CHENG J J，et al. Two aquaporins，PIP1；1 and PIP2；1，mediate the uptake of neonicotinoid pesticides in plants[J]. Plant Communications，2024，5(5)：100830.

[8] LI Z J. Modeling pesticide dissipation half-lives in plants with effects of fertilizer application：a flexible simulation tool[J]. Science of the Total Environment，2023，893：164739.

[9] JURASKE R，ANTÓN A，CASTELLS F. Estimating half-lives of pesticides in/on vegetation for use in multimedia fate and exposure models[J]. Chemosphere，2008，70(10)：1748-1755.

[10] HUA L，ZHAO D Y，WANG H N，et al. Residues and bioavailability of neonicotinoid pesticide in Shaanxi agricultural soil[J]. Water，Air，& Soil Pollution，2023，234：129.

[11] 刘治江，周芳，赵黔凤，等. 初制茶叶农药残留检测与防控分析[J]. 农技服务，2023，40(4)：34-39.
LIU Z J，ZHOU F，ZHAO Q F，et al. Detection and prevention analysis of pesticide residues in primary tea[J]. Agricultural Technology Service，2023，40(4)：34-39.(in Chinese)

[12] DING Z X，ZHANG K H，YANG W J，et al. Magnetic multi-walled carbon nanotubes assisted solid phase extraction and detection of neonicotinoid pesticides in honey and tea samples[J]. Microchemical Journal，2023，195：109459.

[13] LI H F，WANG Z S，KONG L W，et al. AuNPs-based lateral flow immunoassay for point-of-needs analysis of four neonicotinoids in tea samples：effects of grinding degrees，solvent types and contents on extraction efficiency[J]. Food Chemistry，2022，397：133790.

[14] GAO J X，ZHANG T Y，FANG Y H，et al. On-site rapid detection of multiple pesticide residues in tea leaves by lateral flow immunoassay[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis，2024，14(2)：276-283.

[15] 谢文，钱艳，丁慧瑛，等. 液相色谱-电喷雾电离三级四极杆质谱法测定茶叶中6种烟碱类农药残留[J]. 分析

化学，2009，37(4)：495-499.
XIE W，QIAN Y，DING H Y，et al. Determination of six neonicotinoid pesticides residues in tea samples using high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry，2009，37(4)：495-499.(in Chinese)

[16] MIKAC L，RIGÓ I，HIMICS L，et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy for the detection of microplastics[J]. Applied Surface Science，2023，608：155239.

[17] QIAN Y，FAN T T，YAO Y，et al. Label-free and Raman dyes-free surface-enhanced Raman spectroscopy for detection of DNA[J]. Sensors and Actuators B：Chemical，2018，254：483-489.

[18] LIN J，ZHENG J P，WU A G. An efficient strategy for circulating tumor cell detection：surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Journal of Materials Chemistry B，2020，8(16)：3316-3326.

[19] 李海闽，梁琪，陈卫平，等. 牛奶中阿莫西林含量表面增强拉曼光谱检测方法的建立[J]. 食品与机械，2019，35(2)：87-91.
LI H M，LIANG Q，CHEN W P，et al. Establishment of amoxicillin content detection method in milk by Surface Enhanced Raman Spectroscopy[J]. Food & Machinery，2019，35(2)：87-91.(in Chinese)

[20] AUGUSTINE S，SOORAJ K P，PACHCHIGAR V，et al. SERS based detection of dichlorvos pesticide using silver nanoparticles arrays：influence of array wavelength/amplitude [J]. Applied Surface Science，2021，544：148878.

[21] ZHANG D，HE M X，QIN C Y，et al. A highly effective SERS platform formed by the fabrication of Ag@ZIF-8@Au nanoparticles for rapid detection of acetamiprid in environment[J]. Spectrochimica Acta Part A：Molecular and Biomolecular Spectroscopy，2024，308：123754.

[22] HU B X，SUN D W，PU H B，et al. Rapid nondestructive detection of mixed pesticides residues on fruit surface using SERS combined with self-modeling mixture analysis method[J]. Talanta，2020，217：120998.

[23] XU Y，KUTSANEDZIE F Y H，HASSAN M M，et al. Functionalized hollow Au@Ag nanoflower SERS matrix for pesticide sensing in food[J]. Sensors and Actuators B：Chemical，2020，324：128718.

[24] YANG Y，SHI J L，KAWAMURA G，et al. Preparation of Au-Ag，Ag-Au core-shell bimetallic nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering[J]. Scripta Materialia，2008，58(10)：862-865.

[25] 施思倩，杨方威，姚卫蓉，等. 表面增强拉曼光谱法快速检测猪肉中左旋咪唑残留[J]. 光谱学与光谱分析，2021，41(12)：3759-3764.
SHI S Q，YANG F W，YAO W R，et al. Rapid detection of levamisole residue in pork by surface enhanced Raman spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis，2021，41(12)：3759-3764.(in Chinese)

[26] 龚娅军，姚卫蓉，谢云飞. 表面增强拉曼光谱快速检测抗风湿类中成药中非法添加的美洛昔康[J]. 食品与生物技术学报，2021，40(6)：42-51.
GONG Y J，YAO W R，XIE Y F. Surface-enhanced Raman spectroscopy for rapid detection of illegally added meloxicam in anti-rheumatic Chinese patent medicines [J]. Journal of Food Science and Biotechnology，2021，40(6)：42-51.(in Chinese)

[27] HUANG H，TOIT H，BESENHARD M O，et al. Continuous flow synthesis of ultrasmall gold nanoparticles in a microreactor using trisodium citrate and their SERS performance [J]. Chemical Engineering Science，2018，189：422-430.

[28] LIN S S，HABIB M A，BURSE S，et al. Plasmonic hybrid core-shell (HyCoS) AgPt NP template hybridized with GQDs for SERS enhancement of 4-MBA and BT[J]. Journal of Alloys and Compounds，2023，952：169952.

[29] 兰莹. 不同尺寸银纳米粒子的光学非线性研究[D]. 哈尔滨：黑龙江大学，2016.

[30] SUN T，WANG Y T，LI M Y，et al. Raman spectroscopic study of five typical plasticizers based on DFT and HF theoretical calculation[J]. Foods，2023，12(15)：2888.

[31] ZHU X Y，LI W J，WU R M，et al. Rapid detection of chlorpyrifos pesticide residue in tea using surface-enhanced Raman spectroscopy combined with chemometrics [J]. Spectrochimica Acta Part A：Molecular and Biomolecular Spectroscopy，2021，250：119366.

[32] 张美玲. 应用表面增强拉曼光谱技术检测三种特殊药品的研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2016.

[33] FANOURAKIS S K，PEÑA-BAHAMONDE J，RODRIGUES D F. Inorganic salts and organic matter effects on nanorod，nanowire，and nanoplate MoO_3 aggregation，dissolution，and photocatalysis[J]. Environmental Science：Nano，2020，7(12)：3794-3804.

[34] BAE J H，WANG D C，HU K K，et al. Surface-charge effects on voltammetry in carbon nanocavities [J]. Analytical Chemistry，2019，91(9)：5530-5536.

[35] DING S J，ZHU J. Tuning the surface enhanced Raman scattering activity of gold nanocubes by silver coating[J]. Applied Surface Science，2015，357：487-492.

[36] 王雅晶，陈毅，边姿名，等. 新型MOFs磁固相萃取-高效液相色谱法测定草莓中2种新烟碱类农药[J]. 中国卫生检验杂志，2023，33(14)：1693-1696.
WANG Y J，CHEN Y，BIAN Z M，et al. Determination of two neonicotinoid pesticides in strawberry by novel MOFs magnetic-solid phase extraction-high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology，2023，33(14)：1693-1696.(in Chinese)

（责任编辑：刘冬梅）