

拉曼光谱技术检测苹果表面残留的敌百虫农药

李永玉, 彭彦昆*, 孙云云, DHAKAL Sagar, 郭浪花

(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: **目的** 建立苹果表面残留的敌百虫农药的拉曼光谱无损检测技术。**方法** 利用激光显微拉曼光谱技术, 以苹果为载体, 敌百虫农药为研究对象, 探讨苹果表面敌百虫农药的快速无损检测方法。**结果** 敌百虫农药的拉曼特征频率较为丰富, 选取 441 cm^{-1} (P-O 键振动)和 620 cm^{-1} (C-Cl 键振动)处的拉曼信号可识别苹果表面敌百虫农药残留, 检测限为 4800 mg/kg 。**结论** 本研究对实现水果表面敌百虫农药残留的快速、无损检测具有重要意义。

关键词: 苹果; 敌百虫; 拉曼光谱; 快速无损检测

Detection of trichlorfon pesticide on apple' surface based on Raman spectroscopy

LI Yong-Yu, PENG Yan-Kun*, SUN Yun-Yun, DHAKAL Sagar, GUO Lang-Hua

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of trichlorfon pesticide on apple' surface by Raman spectroscopy. **Methods** The paper investigated the use of Raman spectroscopy to detect commercially available organophosphorus pesticide namely trichlorfon on apples' surface. **Results** Trichlorfon had rich Raman characteristic frequencies. Among the characteristic frequency, 441 cm^{-1} and 620 cm^{-1} could be used to identify the trichlorfon residue on apples' surface with the lowest detection limit of 4800 mg/kg . **Conclusion** It has an important significance for the non-destructive and rapid detection of trichlorfon pesticide in fruits.

KEY WORDS: apple; trichlorfon; Raman spectroscopy; rapid and non-destructive detection

1 引言

食品安全问题关乎人的生命安全及身体健康, 成为目前我国广泛关注的焦点问题。农药残留是食品安全问题中不容忽视的一项。目前农药残留检测方法主要分为三类: 生物测定技术、理化检测方法和快速检测法^[1]。生物测定技术对指示生物要求较高, 测定结果不能确定农药品种; 理化检测方法精度虽高, 但是操作过程繁琐且耗时长, 不能满足在线检测的需

要。近年来快速检测法如酶抑制法、免疫快速检测法、生物传感器技术等发展较快, 但是这些方法也存在灵敏度低或成本高等问题^[2]。因此, 实现农药残留的快速、无损、实时在线检测是我们亟待解决的问题。

当光照射到物质上时会发生弹性散射和非弹性散射。弹性散射是光子与分子间没有能量交换, 光子不改变频率, 这种散射过程称为瑞利散射。拉曼散射是分子与光子之间发生能量交换, 改变光子的频率, 产生与入射光频率发生位移的拉曼谱线^[3]。拉曼光谱

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201003008)、引进国际先进农业科学技术项目(2012-Z17)、江苏省农产品物理加工重点实验室开放基金项目(JAPP2010-1)

*通讯作者: 彭彦昆, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向: 农畜产品品质安全无损检测关键技术与装备。E-mail: ypeng@cau.edu.cn

作为一种分子散射光谱, 通过特征频移来反映物质分子结构或成分的信息。每种物质都有对应的“指纹”拉曼光谱, 据此可实现对物质的结构、成分、浓度等的检测^[4]。

目前, 国内采用拉曼光谱技术检测农药残留的研究^[5-7] 大多数集中于液体检测, 不是很符合农药残留检测的实际情况。笔者所属的研究团队曾模拟农药实际残留状态, 探讨过基于拉曼光谱技术检测水果表面毒死蜱农药残留的方法^[8]。本研究旨在利用拉曼光谱技术, 以苹果为研究载体, 探究苹果表面敌百虫农药残留检测的新方法, 为实现农药残留无损、快速、在线检测奠定技术基础。

2 材料与方法

2.1 实验仪器与材料

激光显微拉曼光谱仪, 购自英国 RENISHAW 公司。该仪器光谱范围是 $100\sim 3200\text{ cm}^{-1}$, 分辨率小于 1 cm^{-1} , 激发光波长为 780 nm , 物镜放大倍数为 50 倍, 目镜放大 10 倍。

敌百虫农药(山东大成农药股份有限公司), 粉末状固体, 有效成分 99%。化学名称: O,O—二甲基—(2,2,2—三氯—1—羟基乙基)磷酸酯。分子结构式如图 1。

市售富士苹果, 大小均匀一致, 颜色均一。

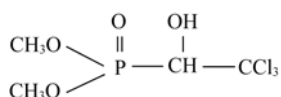


图 1 敌百虫的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of trichlorfon

2.2 样品的制备

将有机磷农药敌百虫用去离子水稀释成 48000、4800、480、48、4.8 mg/kg 的不同质量浓度梯度, 用移液器分别移取 $100\ \mu\text{L}$ 不同浓度的敌百虫溶液, 滴落在洗净的苹果表面, 使液滴在苹果表面形成一个圆形水滴, 在室温下使其晾干作为此次实验样品。

2.3 拉曼光谱的采集

2.3.1 敌百虫农药特征光谱的采集

称取敌百虫原药 0.1 g 置于铝箔片上, 用激光显微拉曼光谱仪采集敌百虫的拉曼光谱曲线。采集参数为: 激光功率 10 mW , 积分时间 10 s , 扫描 1 次。

2.3.2 苹果表面的拉曼光谱的采集

将未滴加农药的苹果样品及滴落不同浓度敌百虫农药的苹果样品分别放在 XYZ 三维自动载物台上, 移动载物台控制手柄聚焦, 通过拉曼成像软件采集拉曼光谱。采集参数为: 激光功率 50 mW , 积分时间 12 s , 扫描 5 次。

3 结果与讨论

3.1 光谱数据预处理

图 2(a)为敌百虫农药的原始光谱。在应用激光显微拉曼光谱仪采集拉曼信号的过程中, 通常会带有仪器本身系统噪声的干扰, 本实验采用小波阈值去噪法来减少这些干扰^[9]。图 2(b)即为经过小波阈值去噪法平滑后的光谱曲线。另外, 实验中所测得的谱线有较高的基线和荧光干扰, 本实验采用形状匹配背景去除法^[10]对敌百虫拉曼光谱曲线的荧光背景进行去除, 如图 2(c)所示。本研究对采集到的拉曼谱线均进行了以上小波阈值去噪法平滑及荧光背景去除处理后进行分析。

3.2 敌百虫农药及无农残的苹果表面的拉曼图像分析

拉曼光谱是借助分子的振动谱来识别物质, 不同农药的分子结构不同, 其拉曼谱线也会不同^[11]。故利用拉曼光谱识别农药时, 必须先获得各种农药的特征拉曼光谱。图 3 中 (A)为经过预处理后敌百虫农药的拉曼光谱。从图中可以看出, 敌百虫农药拉曼光谱信号比较丰富, 从整个光谱范围来看, 293 、 373 、 441 、 620 、 721 、 786 cm^{-1} 频率处的特征峰特别明显, 其中 441 cm^{-1} 处的峰值为最高。有研究表明, 441 cm^{-1} 和 786 cm^{-1} 为 P-O 键振动, 620 cm^{-1} 和 721 cm^{-1} 为 C-Cl 键振动。

利用拉曼光谱识别苹果表面的农药残留, 在获得农药指纹图谱的同时, 还需获得苹果表皮的指纹图谱, 以便从农残苹果的混合信息中提取出农药信息, 从而识别农药。图 3 中 (B)为无农药残留苹果表皮的拉曼光谱。由图中可以看出, 敌百虫农药的部分特征频率与苹果表皮相接近, 这可能是因为苹果表皮中一些果胶及纤维素等成分均为有机物, 所含基团与敌百虫农药中的部分基团相同, 而相同的基团会产生相似的特征频率。此类特征频率不能作为在苹果表面识别敌百虫农药的依据。经过两条曲线的对比分析, 敌百虫农药的特征频率中 293 、 373 、 441 、 620 、 721 cm^{-1} 和 786 cm^{-1} 均可用来识别苹果表面的敌百虫农药。

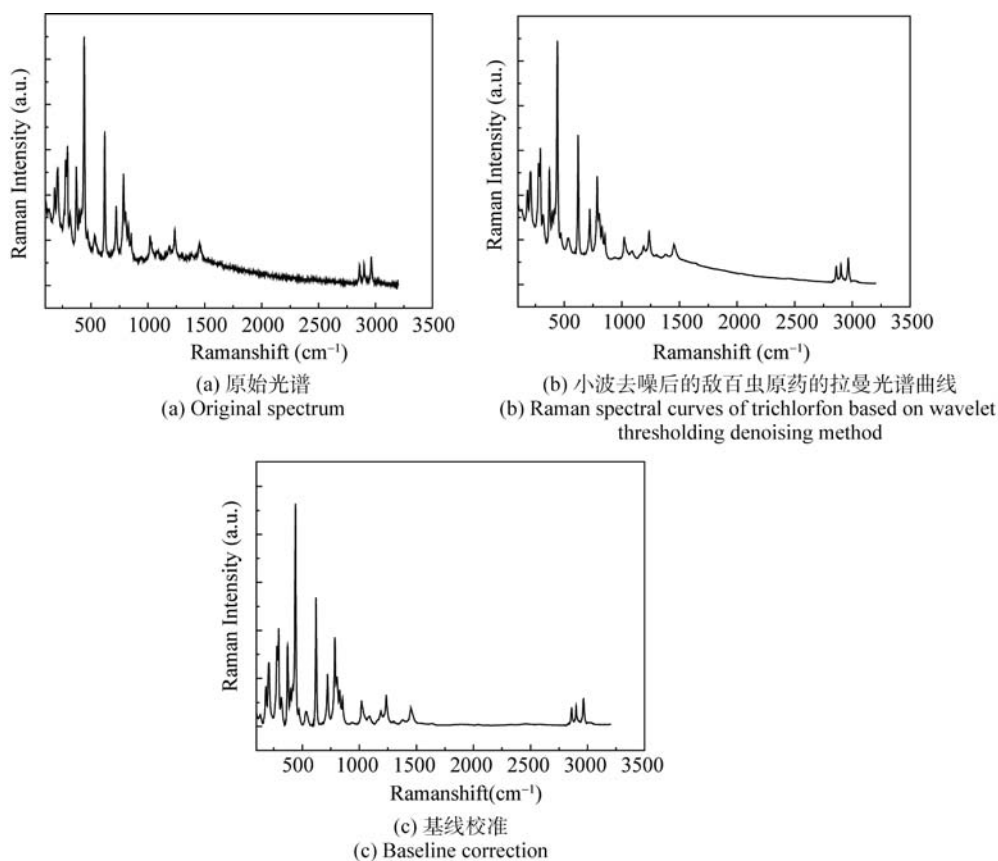


图2 光谱数据预处理

Fig. 2 Pretreatment of Raman spectra

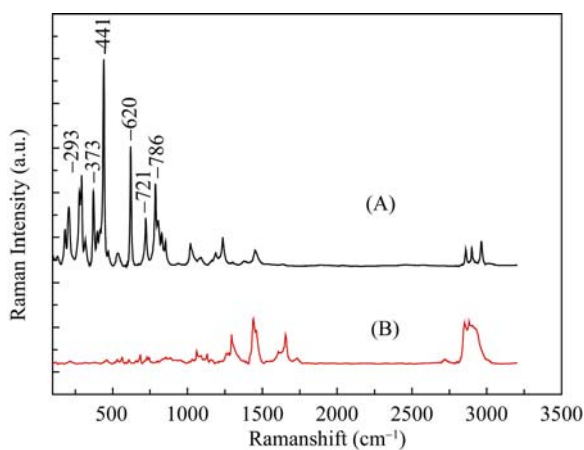


图3 拉曼谱线

(A)99%敌百虫农药 (B)无农药残留苹果表皮

Fig. 3 Raman spectral curves

(A) 99% trichlorfon on aluminum sheet (B) apple's surface without pesticide

3.3 残留有不同浓度敌百虫农药的苹果表面拉曼图像分析

图4 为含有不同农药梯度的苹果表皮的拉曼光

谱图像。随着敌百虫农药浓度的降低, 苹果表皮一些特征频率的强度逐渐增大, 从而覆盖了农药的特征频率, 给农药的辨识造成困难。图4所示, 可以用来识别苹果表面的敌百虫农药的六个特征频率 293、373、441、620、721、786 cm^{-1} 均能够检测到 10^{-3} 数量级, 浓度再低一个数量级(10^{-4})时, 虽然出现了农药的特征峰, 但信号较弱难以辨认。综上所述, 我们可选取信号较强的 441、620 cm^{-1} 处 P-O 键振动和 C-Cl 键振动的拉曼信号来识别苹果表面残留的敌百虫农药, 检出限可达到 4800 mg/kg, 10^{-3} 数量级。

4 结论

采用激光显微拉曼光谱仪对苹果表面残留的敌百虫农药进行检测, 结果显示, 敌百虫农药的特征频率较为丰富, 其中可用于识别苹果表面敌百虫农药残留的特征峰频率为 293、373、441、620、721、786 cm^{-1} , 我们可选取 441、620 cm^{-1} 处 P-O 键振动和 C-Cl 键振动的拉曼信号来识别苹果表面残留的敌百虫农

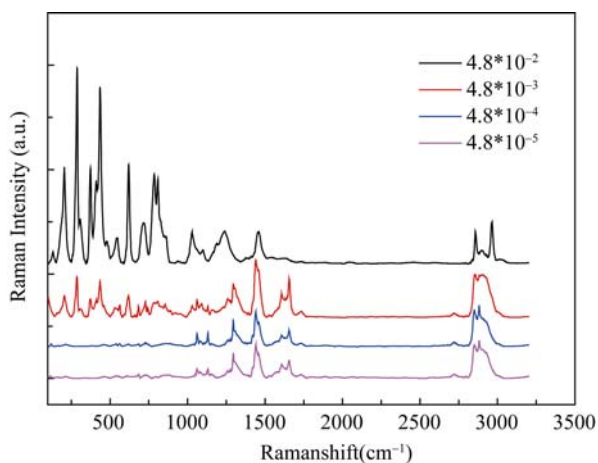


图 4 残留有不同浓度敌百虫的苹果表面的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of apples' surface with different concentrations of trichlorfon residues

药, 能够检测到 4800 mg/kg。在今后的研究中, 需要进一步完善实验方法, 调整实验条件来达到更低的检测限, 同时还要对拉曼光谱农药残留检测系统进行调整来适应水果中农药残留快速、无损伤的检测要求。

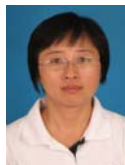
参考文献

- [1] 陈菁菁, 李永玉, 王伟, 等. 微量有机磷农药残留近红外光谱快速检测方法[J]. 农业机械学报, 2010, 41(10): 134–137.
- [2] 秦胜利, 于建生. 农药残留检测技术研究进展[J]. 河南化工, 2011, 38(1): 16–18.
- [3] 田国辉, 陈亚杰, 冯清茂. 拉曼光谱技术的发展及应用[J]. 化学工程师, 2008, 148(1): 34–36.

- [4] 陈晨. 水体污染物拉曼光谱检测的数据处理与建库技术[D]. 华中师范大学, 2006.
- [5] 周小芳, 方炎, 张鹏翔. 水果表面残留农药的拉曼光谱研究[J]. 光散射学报, 2004, 16(1): 11–14.
- [6] 肖怡林, 张鹏翔, 钱晓凡. 几种农药的显微拉曼光谱和荧光光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(5): 579–581.
- [7] 熊艳梅, 糖果, 段佳, 等. 近红外、中红外和拉曼光谱法测定商品农药制剂中溴氰菊酯的含量[J]. 光谱学与光谱学分析, 2010, 30(11): 2936–2940.
- [8] Li YY, Sun YY, Peng YK, *et al.* Rapid detection of pesticide residue in apple based on Raman spectroscopy [C]. Sensing for Agriculture and Food Quality and Safety IV, 2012.
- [9] 李自达, 陈亮, 梦灵晶, 等. 拉曼光谱结合光学操控分选油脂酵母[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(4): 1010–1014.
- [10] 吴正洁, 黄耀熊, 王成, 等. 对强荧光背景拉曼光谱定量分析的研究[J]. 光谱学与光谱学分析, 2010, 30(7): 1798–1801.
- [11] 王睿垠, 白士刚, 金长江. 激光拉曼光谱分析技术及其在农药残留检测中的试验研究[J]. 河北农业科学, 2008, 12(7): 166–167.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



李永玉, 博士, 副教授, 研究方向: 农药残留快速无损检测。

E-mail: yyli@cau.edu.cn



彭彦昆, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向: 农畜产品品质安全无损检测技术与装备。

E-mail: ypeng@cau.edu.cn