

表面增强拉曼光谱在茶叶质量安全检测和品质分析中的应用

陈金磊¹, 宋莹¹, 张德^{1,2}, 倪德江¹, 梁培², 余志^{1*}

(1. 华中农业大学园艺林学学院, 园艺植物生物学教育部重点实验室, 武汉 430070;

2. 中国计量大学光学与电子科技学院, 杭州 310018)

摘 要: 拉曼光谱特别是表面增强拉曼光谱(surface enhanced Raman scattering, SERS)是一种基于光的非弹性散射的光谱技术, 具有实时、快速等特点, 是一种很好的检测茶叶质量安全和品质分析的方法。本文介绍了拉曼光谱及 SERS 技术在茶叶农药残留、重金属和真菌毒素等质量安全检测方面的应用, 以及在茶叶理化成分检测和茶叶种类分析等茶叶品质分析上的研究进展。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 茶叶质量安全; 农残检测; 理化成分分析; 茶叶鉴别

Application of surface enhanced Raman spectroscopy in tea safety inspection and quality analysis

CHEN Jin-Lei¹, SONG Ying¹, ZHANG De^{1,2}, NI De-Jiang¹, LIANG Pei², YU Zhi^{1*}

(1. Key Laboratory of Horticultural Plant Biology, Ministry of Education, College of Horticulture & Forestry Sciences, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2. College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

ABSTRACT: Raman spectroscopy, especially surface enhanced Raman spectroscopy (SERS), is a kind of inelastic scattering spectroscopy technology based on light. It has the characteristics of real-time, fast and so on, and is a good method for tea safety inspection and quality analysis. This paper introduced the application of Raman spectroscopy and SERS technology in the quality and safety detection of pesticide residues, heavy metals and mycotoxins in tea, as well as the research progress in the detection of physical and chemical components of tea and the analysis of tea species.

KEY WORDS: surface enhanced Raman spectroscopy; tea quality and safety; pesticide residue detection; physical and chemical composition analysis; tea identification

1 引 言

茶叶是一种广受关注的饮料作物, 茶叶在栽培, 加工、储存以及销售等流程当中, 容易受到农药残留、重金属残留以及有害微生物及真菌毒素等各类污染。运用可靠

的检测技术把控茶叶质量安全非常必要。对于茶叶中的农药残留等安全问题, 传统的检测方法, 如高效液相色谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱-质谱法等, 虽然检测灵敏度高, 但是检测方法复杂, 耗时长, 成本高, 无法满足现场检测的需求^[1,2]。光谱技术由于其灵敏快速的特点近年来

基金项目: 茶叶初制精制智能生产线研制与示范项目(2018YFD0700505)、高校自主创新基金项目(2662017JC035)

Fund: Supported by the Development and Demonstration of Intelligent Production Line for Preliminary Tea Refining (2018YFD0700505), and Fundamental Research Funds for the Central Universities (2662017JC035)

***通讯作者:** 余志, 博士, 副教授, 主要研究方向为茶叶加工与安全品质快速检测技术。E-mail: yuzhi@mail.hzau.edu.cn

***Corresponding author:** YU Zhi, Ph.D, Associate Professor, College of Horticulture & Forestry Sciences, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China. E-mail: yuzhi@mail.hzau.edu.cn

发展迅速,应用最广的是红外光谱。但红外光谱检测分子只能局限于研究同原子的非极性键振动,对于很多物质,尤其是含水的样品,红外光谱会受到水分子的干扰^[3]。拉曼光谱是光穿过透明介质时由于分子的非弹性散射使光频率发生变化而产生的一种散射光谱^[4]。由于水分子具有较弱的拉曼吸收特性,因此拉曼光谱检测技术非常适合含水系统的在线检测,但常规拉曼散射强度比较弱,荧光背景比较强,灵敏度不高^[5]。表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman scattering, SERS)极大地克服了常规拉曼光谱灵敏度不高的不足,同时又保留了拉曼光谱的实时、快速的特点,已被广泛应用于各种定性和定量分析中,甚至可以实现痕量测量^[6]。

近几年, SERS 检测技术因其灵敏度高、选择性强、可快速痕量等检测优点在多个领域被应用。如果蔬品质鉴定、果蔬农药残留检测等^[7],在谷物、油类、药物等样品检测中也有广泛的应用^[8-11]。茶叶的滋味、香气等品质指标评定目前主要依靠感官审评,容易受审评人专业、情绪、环境等诸多因素的影响。茶叶常规理化成分,按国家标准中的常规方法测定,一般耗时较长。拉曼光谱能提供极其丰富的指纹信息,在茶叶品质鉴定方面也能发挥重要作用。本文综述了近几年拉曼光谱在茶叶相关领域的研究,结合本研究团队的一些工作,总结拉曼光谱在茶叶质量安全检测与品质鉴定方面的应用现状,探讨 SERS 技术目前应用的难点与未来研究的方向,以及提供了 SERS 技术在茶叶检测上的应用基础。

2 拉曼光谱在茶叶质量安全检测中的应用

表面增强拉曼光谱(SERS)在一些特殊制备的金属良导体(如金、银等)表面或溶胶中,当激光照射时,金、银的表面或颗粒中使金属表面电场会增强,此时吸附在金、银的表面的待测试样的拉曼散射信号比其普通拉曼散射信号强度增加 $10^4 \sim 10^6$ 倍,克服了拉曼光谱信号微弱和灵敏度低的缺点。英国科学家 Fleischmann^[12]首次在吡啶吸附的粗糙银电极上观察到 SERS 现象。Van 等^[13]进一步研究发现,吸附在粗糙银表面上的每个吡啶分子的拉曼散射信号比溶液中的单个吡啶的拉曼散射信号强 5~6 个数量级。他们认为这种增强现象并不能简单地归结于大量的吡啶分子在粗糙银表面上富集,而是背后必定有分子之间相互的物理作用;之后他们总结出这是一种物理性的表面增强效果,被称为 SERS 效应。近年来,由于 SERS 的高灵敏度、独特的光谱指纹特征和快速,人们对其在药物传送、医学诊断和食品污染检测等方面的应用越来越感兴趣^[14-17],目前也逐渐应用到茶叶检测中来。但由于茶叶内含物质的复杂性, SERS 检测的前处理技术并不能完全脱离传统前处理技术的要点。因此,茶叶农药残留的 SERS 检测前处理技术通常是在传统前处理技术的基础上进一步的改进和优化,

以适应 SERS 检测的特性,主要分为提取和净化两个步骤。

2.1 拉曼光谱在茶叶中农药残留的检测方面的应用

SERS 技术较早被运用于农作物的农药残留检测, Lee 等^[18]通过共聚表面增强拉曼对甲基对硫磷农药进行定量检测,绘制了 0~30 ppm 浓度的标准曲线,检测最低浓度为 10^{-7} mol/L。SERS 技术在我国的应用虽起步较晚,但近 10 年来发展较快。吉芳英等^[19]得到了氧乐果农药的 SERS 图谱,并对农药进行不同浓度及酸碱条件的处理,据此变化推测了有机磷农药拉曼增强的机理。蔺磊等^[20]采用快速溶剂提取后使用四氧化三铁纳米粒子和石墨化碳净化的前处理方法,对比银纳米增强基底和金纳米增强基底对噻菌灵分子的增强效果,得出银纳米粒子对噻菌灵分子的增强效果更好,该方法在茶鲜叶中噻菌灵农药的最低检测浓度达到了 0.5 mg/L。文长春等^[21]制备银纳米颗粒作为 SERS 衬底对有机硫农药福美双进行检测并定量分析,得到其最低检测限为 4.0×10^{-10} mol/L。李凌^[22]采用乙腈处理和 PSA 和纳米竹炭(nanobamboo charcoal, NBC)吸附茶叶中的色素和有机酸的前处理方法,检测经苯醚甲环唑浸泡过的武夷茶,建立了苯醚甲环唑的检测模型。2020 年,许丽梅等^[23]自制纳米金溶胶为 SERS 增强衬底,对茶叶浸出液中的两种有机磷农药残留定量分析,选取特征峰光谱数据,结合偏最小二乘法(least squares, PLSR)建立回归方程,预测样品中农药残留含量。所得预测数值与气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)检测值对比,可行性与可信度较高,对上述两种有机磷农药的检测限可达 0.05 mg/L。Hassan 等^[24]利用 Au@Ag 作为 SERS 纳米传感器检测了抹茶中的 AC 和 2,4- d 残留。同年, Chen 等^[25]合成金纳米粒子(AuNPs)来检测和定量乌龙茶中的农药。实现了平均直径为 15 nm 的球形和单分散 AuNPs 的快速合成,在 SERS 分析中产生了强电磁场。采用 AuNPs 为底物快速检测多菌灵,检出限为 100 μ g/kg。

本课题组在这方面也开展了一系列工作。张德等^[26-28]以花朵状的纳米银颗粒为底物,研究了不同处理条件下农药分子的 SERS 效果。农药分子结构和分子相互作用随溶液 pH 值和溶剂类型的变化而变化,分子与金属表面和电子转移的结合方式也发生了变化,导致不同的 SERS 效果具有一定的规律性。结果表明,最佳 pH 条件在 6.66~11.11 之间。同时,在超纯水、无水乙醇和丙酮 3 种溶剂中,丙酮中的乙基离子含量最高。在最优条件下,最低检测浓度为 10^{-10} mol/L。经过对多种农药检测之后,发现贵金属衬底对有机磷农药测试的 SERS 增强效果好,但对有机氯农药检测效果一般。为解决有机氯农药分子和贵金属纳米粒子之间的不相容,创造性提出“桥梁”物质的概念,作为一个互连函数实现绑定角色模型(object-binder-metal, OBMD)并开发一种液滴技术来增强拉曼信号。通过液滴捕获纳米粒子和分析物,溶液中的氯离子有助于纳米颗粒的重排,

可以有效地促进银纳米颗粒的表面活化, 提高等离子体共振的能量转移效率, 这有利于 SERS 性能提高, 产生更优的 SERS 效果。此工作不仅可以有效地检测出多种茶叶中常用的有机氯农药分子, 而且为茶叶中农药残留的实际定量检测奠定了实验基础和理论依据。

2.2 拉曼光谱在茶叶中其他有害物质的检测

茶叶的重金属超标, 微生物毒素残留以及非法色素添加都会影响茶叶安全品质。Tan 等^[29]基于 SERS 采用柠檬酸盐稳定的 GNPs 检测水中的 Pb^{2+} , 由于金属亲和性质, 包裹在 GNPs 表面的柠檬酸根分子通过羧酸盐基团与 Pb^{2+} 相互作用, SERS 光谱显示, 加入 Pb^{2+} 后, $\text{Vas}(\text{COO}^-)$ 带和 $\text{Vs}(\text{COO}^-)$ 带的强度发生变化, $\text{V}(\text{C-OH})$ 带的强度变化与 Pb^{2+} 质量浓度在 50~1000 ng/L 间呈良好的线性关系, 相关系数为 0.9982, LOD 为 25 ng/L, 水体检测与茶汤中检测有一定相似性, 方法改进后或可运用到检测茶叶中的重金属。李琴^[30]研制了一种基于磁分离辅助适配体识别的 SERS 传感器以便快速检测出食品中的 AFB_1 。Au@AgNRs 和 AuNPs 作为信号探针, 分别与磁分离技术和核酸外切酶 III 结合, 产生的两种信号分子(4-MBA 和 4-NTP), 最后利用 SERS 变化强度来快速检测 AFB_1 。该方法可测的范围为 1~1000 pg/mL, 检出限为 0.4 pg/mL。此方法对发酵型茶叶的微生物检测, 真菌毒素痕量检测具有启示作用。孙婵骏^[31]对比有无添加铅铬绿茶汤拉曼谱图, 找到了铅铬绿的特征指纹峰。利用相对强度较高的特征峰进行校正紧接着利用小波变换去除了噪声信息并提取出了特征信息。最后通过 SPA 及其他算法, 选出 8 个铅铬绿的特征峰, 为茶叶中铅铬绿的拉曼检测提供了应用基础。本课题组在茶叶色素的检测方面也有一定研究, 吴燕雄等^[32]合成出花状的银纳米颗粒, 用作 SERS 衬底进行胭脂红染料的痕量检测, 最低检测限为 10^{-10} mol/L, 可用于检测红茶中添加的色素。2018 年, 艾于杰等^[33]在聚乙烯基吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP)表面活性剂存在条件下, 通过简单的水相硝酸银还原成功地制备出了花状银纳米颗粒, 纳米颗粒的直径从 450 到 1000 nm, 表面突起达到 10~25 nm, 获得的花状银纳米结构作为稳定的 SERS 底物, 具有较高的 SERS 活性, 进而分析 4 种不同食用色素(如食用蓝、柠檬黄、日落黄、酸性红)的 SERS 光谱, 采用改进的主成分分析(principal component analysis, PCA)对 4 种不同的食品着色剂进行特征光谱分析, 检测限可达 10^{-8} mol/L, 这为茶叶或其他食品中的食品着色剂的检测提供了新思路。

3 拉曼光谱在茶叶品质分析方面的应用

3.1 拉曼光谱在茶叶主要成分检测

近年来, 人们已经采用相关的拉曼光谱技术分析和研究了丙氨酸^[34]、天冬酰胺^[35,36]和谷氨酰胺^[37-39]等物质。

SERS 检测技术在茶叶主要功能成分如茶氨酸、咖啡碱上的检测已有一定应用研究。陈永坚等^[40]首次采用显微共焦拉曼光谱技术测试得到了 L-茶氨酸的拉曼谱图, 主要的拉曼信号分布在 205~1700 cm^{-1} 和 2800~3000 cm^{-1} ; 通过进行峰值归属和分析, 找到 8 个较强的峰作为 L-茶氨酸的特征峰, 为 L-茶氨酸的拉曼检测奠定了基础。Zheng 等^[41]首先合成 Ag 纳米颗粒, 进一步沉淀聚形成 AgNPs@MIP 纳米复合材料作为高性能 SERS 衬底, 利用 SERS 检测技术, 实现了水生基质中咖啡碱的快速检测。李晓丽等^[42]采集了对 315 个龙井 43 叶片的拉曼光谱, 并进行分光光度检测。对光谱数据预处理后, 建立了拉曼光谱与类胡萝卜素含量的偏最小二乘(partial least squares, PLS)回归模型, 采用连续投影算法(successive projections algorithm, SPA)优选了 17 个拉曼特征波数建立相应的特征波数模型, 根据已建立的模型, 探究了茶树 4 个不同叶位的叶片类胡萝卜素含量的变化, 为拉曼光谱在茶树鲜叶分级方面的应用提供了可能性。Zhang 等^[43]采用原位超快速拉曼光谱无损检测 22 个国家茶品种不同部位叶片的拉曼信号。发现类胡萝卜素的拉曼强度和含量随新鲜茶叶成熟度的增加而逐渐增加。类胡萝卜素的拉曼光谱可以作为标记测定新鲜茶叶的嫩度。这种定量方法为研究新鲜茶叶中类胡萝卜素的分布提供了一种可现场简单、原位的检测方法。关于咖啡碱的检测, 本课题组郑华军^[44]采用液相还原法制备出了直径 450~500 nm、表面突起达 10~15 nm 的花状银纳米粒子作为衬底检测咖啡碱 SERS 光谱, 检测限可达 10^{-7} mol/L, 测定系数(R^2)达 0.975。Zheng 等^[45]利用合成的 GO/Ag 复合材料对茶氨酸溶液进行检测, 检测限可达 10^{-7} mol/L。夏静^[46]合成金纳米颗粒溶胶作 SERS 衬底检测不同浓度梯度的表儿茶素溶液, 在儿茶素溶液浓度低至 10^{-7} mol/L 时, 仍有 717、1384、1440、1540 cm^{-1} 等处的特征峰能够识别, 具有很高的灵敏性; 根据所得 SERS 光谱数据, 利用主成分分析建立了儿茶素定量分析模型, 拟合系数 R^2 高达 0.97492。SERS 技术配合一些新的前处理技术, 在茶叶品质成分快速检测领域具有很好的应用成长空间。

3.2 拉曼光谱在茶叶鉴别中的应用

SERS 技术也可用于茶叶鉴别。郑玲等^[47]等利用表面增强拉曼光谱检测技术对勐海、思茅、临沧 3 大普洱茶茶区的 3 个标准样品和勐海地区陈化 1、3、5、7 年的 4 个普洱熟茶样品进行鉴别。对 3 大茶区的普洱熟茶进行分析, 主要的特征峰为 735、837、992、1250、1320、1465、1610、1660 cm^{-1} , 这些特征峰主要对应儿茶素、蛋白质、茶多酚和有机酸, 比较样品茶中这几种物质的相对含量, 据此区别 3 大茶区的普洱茶。其次, 不同年代普洱熟茶的拉曼光谱也有显著的差异, 特别是陈化 3 年的普洱茶的 SERS 谱最为尖锐, 分离度最好。根据 1254 cm^{-1} 处是不饱和脂肪酸

类有机酸产生的振动, 可知随着陈化时间的延长, 茶叶中有机酸类物质的含量越高, 从而可以区分不同年代的普洱熟茶。另外, 郑玲等^[48]对不同发酵时间的普洱茶进行 SERS 鉴别, 主要分析 600~1800 cm^{-1} 波段的信号。实验证明, 在 3 年或者一定时间时, 普洱茶中最丰富的儿茶素、含氮化合物和糖类物质, 此后并未随时间延长而增加。陈长水等^[49]利用激光拉曼光谱技术对新鲜茶叶进行品质鉴定和产地区分, 对安徽祁门县六个村庄楮叶种茶树鲜叶进行 SERS 检测。不同产地原叶在 7 个特征峰处均有较强拉曼峰, 但每组峰强度存在差异。利用主成分分析法(PCA)及线性判别分析法(linear discriminant analysis, LDA)对特征峰的强度差异进行分析, 得到不同产地原叶的区分度为 70.7%, 可初步区分茶树鲜叶的产地。拉曼光谱在现场快速鉴别茶叶真伪、区分优劣方面有很大优势和应用价值。

4 小结与展望

表面增强拉曼光谱技术由于其高灵敏度^[50-52]、易于样品预处理^[53-55]、快速简便等优点在多个领域迅速发展, 目前在茶叶检测领域应用程度远远不够, 同时茶叶复杂的成分也给 SERS 检测技术带来很大的挑战。在今后的研究中, 一方面要可以进一步探索茶组分在水溶液和在茶叶干样品中的区别, 或结合更简便的前处理方法, 建立更完善的 SERS 光谱数据库, 为茶叶中主要成分和有害物质的 SERS 痕量检测提供有效理论支撑。另一方面, 对于高灵敏度的 SERS 检测, 设计高性能的 SERS 底物是关键^[56-59], 同时需要探究 SERS 衬底与被检测物质的作用机制, 制备增强性能更好、更稳定均一的衬底, 根据待测物质的性质差异, 选择更为先进的背景校正方法, 探索最优检测条件, 维护检测方法的稳定性和精密性, 最终实现对于茶汤中多种物质的同时定量检测。

参考文献

- [1] European commission. Health and food safety [DB/OL]. 2017.
- [2] 蒋大强, 周勇, 杨莉等. 农产品食品安全检测方法仪器发展[J]. 分析仪器, 2006, (3): 1-6.
Jiang DQ, Zhou Y, Yang L, et al. Development of agricultural food safety testing methods and instruments [J]. Anal Instr, 2006, (3): 1-6.
- [3] 王升. 近红外分析技术在中药检测体系中的应用[J]. 中国科技纵横, 2011, (5): 339-339.
Wang S. Application of near infrared analysis technology in Chinese medicine testing system [J]. Chin Sci Technol, 2011, (5): 339-339.
- [4] 田国辉, 陈亚杰, 冯清茂. 拉曼光谱的发展及应用[J]. 化学工程师, 2008, 22(1): 34-36.
Tian GH, Chen YJ, Feng QM. Development and application of Raman spectroscopy [J]. Chem Eng, 2008, 22(1): 34-36.
- [5] Zhang ZL, Yin YF, Jiang JW, et al. Single molecule detection of 4-dimethylaminoazobenzene by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. J Mol Structure, 2009, 920(1-3): 297-300.
- [6] Liming D, Jia L, Chenyin N, et al. Crack detection of engine blade based on laser-heating assisted surface acoustic waves generated by scanning laser[J]. Chin J Lasers, 2011, 38(11): 110300.
- [7] 刘燕德, 刘涛, 孙旭东, 等. 拉曼光谱技术在食品质量安全检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(11): 3007-3012.
Liu YD, Liu T, Sun XD, et al. Application of Raman spectroscopy in food quality and safety testing [J]. Spectrosc Spect Anal, 2010, 30(11): 3007-3012.
- [8] 包丽丽, 齐小花, 张孝芳, 等. 几种常用油品拉曼光谱的检测及分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(2): 394-397.
Bao LL, Qi XH, Zhang XF, et al. Detection and analysis of Raman spectra of several commonly used oils [J]. Spectrosc Spect Anal, 2012, 32(2): 394-397.
- [9] 李春颖, 赖克强, 张源园, 等. 表面增强拉曼光谱检测鱼肉中禁用和限用药物研究[J]. 化学学报, 2013, 71(2): 221-226.
Li CY, Lai KQ, Zhang YY, et al. Research on detection of banned and restricted drugs in fish by surface enhanced Raman spectroscopy [J]. Acta Chim Sin, 2013, 71(2): 221-226.
- [10] 程术希. 基于光谱和成像技术的作物病害不同侵染期快速检测方法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
Cheng SX. Research on rapid detection methods of crop diseases at different infection stages based on spectroscopy and imaging technology [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [11] Shende C, Inscore F, Sengupta A, et al. Rapid extraction and detection of trace Chlorpyrifos-methyl in orange juice by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Sensing Instr Mentation for Food Qual Saf, 2010, 4(3-4): 101-107.
- [12] Fleischmann M, Hendra PJ, Mc QA. Raman spectra of pyridine adsorbed at silver electrode [J]. Chem Physics Letters, 1974, 26(2): 163-166.
- [13] R. P. Van Duyne, Richard P. Chemical and biochemical applications of lasers Laser excitation of Raman scattering from adsorbed molecules on electrode surfaces [M]. 1979.
- [14] Li H, Chen Q, Hassan MM, et al. AuNS@ Ag core-shell nanocubes grafted with rhodamine for concurrent metal-enhanced fluor-escence and surfaced enhanced Raman determination of mercury ions [J]. Anal Chim Acta, 2018, 14: 94-103.
- [15] Chen J, Huang Y, Yang X, et al. Highly sensitive and visual detection of guanosine 3'-diphosphate-5'-di (tri) phosphate (ppGpp) in bacteria based on copper ions-mediated 4-mercaptobenzoic acid modified gold na-noparticles [J]. Anal Chimica Acta, 2018, (1023): 89-95.
- [16] Yang M, Liu G, Mehedi HM, et al. A universal sers aptasensor based on DTNB labeled GNTs/Ag core-shell nanotriangle and CS-Fe₃O₄ magnetic-bead trace detection of Aflatoxin B₁ [J]. Anal Chim Acta, 2017, (986): 122-130.
- [17] Chen Q, Hassan MM, Xu J, et al. Fast sensing of imidacloprid residue in tea using surface-enhanced Raman scattering by comparative multivariate calibration [J]. Spectrochim Acta Part A: Mol Biomol Spectrosc, 2019, (211): 86-93.
- [18] Lee D, Lee S, Seong GH, et al. Quantitative analysis of methyl para thion pesticides in a Polydimethylsiloxane microfluidic channel using confocal surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Appl Spec, 2006, 60(4): 373-377.
- [19] 吉芳英, 黎思. 氧化乐果的振动光谱及其表面增强拉曼光谱散射研究

- [J], 分析化学, 2010, 38(8): 1127–1132.
- Ji FY, Li S. Vibration spectroscopy of Oxymetholone and its surface-enhanced Raman spectrum scattering study [J]. Anal Chem, 2010, 38(8): 1127–1132.
- [20] 蔺磊, 吴瑞梅, 郭平, 等. 鲜茶叶中噻菌灵农药的 SERS 快速检测方法研究[J]. 现代食品科技, 2015, 31(5): 291–296.
- Lin L, Wu RM, Guo PP. Research on SERS rapid detection method of thiabendazole pesticides in fresh tea [J]. Mod Food Sci Technol, 2015, 31(5): 291–296.
- [21] 文长春, 覃江克, 蒋庆科, 等. 基于银纳米表面增强拉曼光谱快速检测水果中有机硫农药残留[J]. 食品科技, 2016, 41(4): 305–309.
- Wen CC, Qin JK, Jiang QK, *et al.* Rapid detection of organosulfur pesticide residues in fruits based on silver nano surface enhanced Raman spectroscopy [J]. Food Sci Technol, 2016, 41(4): 305–309.
- [22] 李凌. 武夷茶中苯醚甲环唑的残留检测[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2017, 48(6): 57–900.
- Li L. Determination of difenconazole residues in Wuyi tea [J]. J Shandong Agric Univ (Nat Sci Ed), 2017, 48(6): 57–900.
- [23] 许丽梅, 赖国银, 康怀志, 等. 茶叶浸出液中农药残留表面拉曼光谱检测与初步定量分析[J]. 分析实验室, 2020, (2): 148–153.
- Xu LM, Lai GY, Kang HZ, *et al.* Surface Raman spectroscopic detection and preliminary quantitative analysis of pesticide residues in tea leachate [J]. Anal Lab, 2020, (2): 148–153.
- [24] Hassan, Md Mehedi Li, Huanhuan Ahmad, , Waqas A, *et al.* Au@Ag nanostructure based SERS substrate for simultaneous determination of pesticides residue in tea via solid phase extraction coupled multivariate calibration [J]. LWT–Food Sci Technol, 2019, (105): 290–297.
- [25] Chen X, Lin MS, Sun L, *et al.* Detection and quantification of carbendazim in Oolong tea by surface-enhanced Raman spectroscopy and gold nanoparticle substrates [J]. Food Chem, 2019, (293): 271–277.
- [26] Zhang D, Liang P, Yu Z, *et al.* Self-assembled “bridge” substance for organochlorine pesticides detection in solution based on surface enhanced Raman scatterings [J]. J Hazardous Materials, 2019, 382: 121023.
- [27] Zhang D, Liang P, Yu Z, *et al.* The effect of solvent environment toward optimization of SERS sensors for pesticides detection from chemical enhancement aspects [J]. Sensors Actuators B: Chem, 2018, (256): 721–728.
- [28] Zhang D, Liang P, Yu Z, *et al.* Detection of pesticides residue in tea products at trace level based on SERS and verified via GC–MS [J]. Anal Bioanal Chem, 2019, (411): 7187–7196.
- [29] Tan EZ, Yin PG, Lang XF, *et al.* Anovel surface enhanced Raman scattering nanosens or ford etecting multip leheavy metalions based on 2–mercaptoisonicotinic acid functionalized gold nanoparticles [J]. Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc, 2012, 97: 1007–1012.
- [30] 李琴. SERS 传感器极建及其用于黄曲霉毒素 B1 检测[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.
- Li Q. SERS sensor construction and its application in the detection of aflatoxin B1 [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2017.
- [31] 孙婵骏. 基于光谱技术绿茶脂溶性色素检测及铅铬绿添加的鉴别研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016: 78–88.
- Sun CJ. Detection of fat-soluble pigments in green tea and identification of the addition of lead chromium green based on spectral technology [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016: 78–88.
- [32] Wu YX, Pei L, Dong QM, *et al.* Design of a silver nanoparticle for sensitive surface enhanced Raman spectroscopy detection of carmine dye [J]. Food Chem, 2017, 237(15): 974–980.
- [33] Ai YJ, Liang P, Yan X, *et al.* Rapid qualitative and quantitative determination of food colorants by both raman spectra and surface-enhanced raman scattering (sers) [J]. Food Chem, 2018, 241: 427–433.
- [34] Santosh K, Amareshwar. Infrared and Raman spectra of histidine: An ab initio DFT calculations of histidine molecule and its different protonated forms [J]. Indian J Physics, 2010.
- [35] Moreno AJD, Freire PTC, Guedes I, *et al.* Raman scattering studies of monohydrated L-asparagine [J]. Brazilian J Physics, 1999, 29(2): 380–387.
- [36] Dresselhaus G, Dresselhaus R, Saito, *et al.* Raman spectroscopy of carbon nanotubes [J]. Physics Rep, 2005, 409(2): 47–99.
- [37] Ramírez FJ, Tuñón I, Silla E. Amino acid chemistry in solution: Structural study and vibrational dynamics of glutamine in solution. An ab initio reaction field model [J]. J Phys Chem B, 1998, 102(32): 6290–6298.
- [38] Dhamelincourt P, Ramirez FJ. Polarized micro-Raman and FT-IR spectra of L-glutamine [J]. Appl Spectrosc, 1993, 47(4): 446.
- [39] Ruiz D, Hernández V, Casado J, *et al.* Vibrational study of push-pull chromophores for second-order non-linear optics derived from rigidified thiophene π -conjugating spacers [J]. J Mol Structure, 2003, 651(s 651–653): 151–158.
- [40] 陈永坚, 陈荣, 李永增, 等. 茶氨酸拉曼光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(11): 2961–2964.
- Chen YJ, Chen R, Li YZ, *et al.* Theanine Raman spectroscopic analysis [J]. Spectrosc Spectral Anal, 2011(11), 31 (11): 2961–2964.
- [41] Zheng GD, Sayama K, Okubo T, *et al.* Anti-obesity effects of three major components of green tea, catechins, caffeine and theanine, in mice [J]. Vivo, 2004, 18: 55.
- [42] 李晓丽, 许凯雯, 何勇. 基于拉曼光谱技术的茶叶叶片中类胡萝卜素含量的无损快速检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(11): 3465–3470.
- Li XL, Xu KW, He Y. Rapid non-destructive detection of carotenoid content in tea leaves based on Raman spectroscopy [J]. Spectrosc Spectral Anal, 2017, 37(11): 3465–3470.
- [43] Zhang YY, Gao WJ, He LL, *et al.* Development of a method to evaluate the tenderness of fresh tea leaves based on rapid, in-situ Raman spectroscopy scanning for carotenoids [J]. Food Chem, 2019,(3):1-25.
- [44] Zheng HZ, Ni DJ, Yu Z, *et al.* Fabrication of flower-like silver nanostructures for rapid detection of caffeine using surface enhanced Raman spectroscopy [J]. Sensors Actuators B: Chem, 2016, 231: 423–430.
- [45] 郑华军. 基于 SERS 技术的茶叶咖啡碱和茶氨酸快速检测方法研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2016
- Zheng HJ. Study on rapid detection method of tea caffeine and theanine based on SERS technology [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2016
- [46] 夏静. 基于 SERS 光谱的茶汤中儿茶素的检测研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2019.
- Xia J. Research on detection of catechins in tea soup based on SERS spectroscopy [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2019.
- [47] 郑玲, 赵艳平, 冯亚东. 不同产地和陈化年限普洱茶的表面增强拉曼光谱识别分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(6): 1575–1580.
- Zheng L, Zhao YP, Feng YD. Surface enhanced Raman spectroscopic

- identification analysis of Pu'er tea from different places and ages [J]. *Spectrosc Spectral Anal*, 2013, 33(6): 1575–1580.
- [48] 郑玲, 赵艳平. 不同发酵时间普洱茶的表面增强拉曼光谱鉴别分析[J]. *发光学报*, 2013, 34(2): 230–234.
- Zheng L, Zhao YP. Discrimination analysis of puer tea surface-enhanced Raman spectroscopy at different fermentation time [J]. *Chin J Luminescence*, 2013, 34(2): 230–234.
- [49] 陈长水, 师星哲, 李谦, 等. 柿叶种新鲜茶叶的拉曼光谱检测[J]. *量子光子学报*, 2017, 34(5): 519–517.
- Chen CS, Shi XZ, Li Q, *et al*. Raman spectroscopic detection of fresh tea leaves of castanopsis species [J]. *J Quantum Photonics*, 2017, 34(5): 519–517.
- [50] He HR, Sun DW, Pu HP, *et al*. Applications of Raman spectroscopic techniques for quality and safety evaluation of milk: A review of recent developments [J]. *Critical Rev Food Sci Nutr*, 2019, 59(5): 770–793.
- [51] Hussain A, Pu HP, Sun DW. SERS detection of sodium thiocyanate and benzoic acid preservatives in liquid milk using cysteamine functionalized core-shelled nanoparticles [J]. *Spectrochim Acta Part A: Mol Biomol Spectrosc*, 2020, (229): 177–194.
- [52] Hussain A, Sun DW, Pu HP. SERS detection of urea and ammonium sulfate adulterants in milk with coffee ring effect [J]. *Food Add Contam*, 2018, 36(6): 851–862.
- [53] Wang KQ, Sun DW, Pu H, *et al*. A rapid dual-channel readout approach for sensing carbendazim with 4-aminobenzenethiol functionalized core-shell Au@Ag nanoparticles [J]. *Analyst*, 2020, (145): 1801–1809.
- [54] Yaseen T, Pu HB, Sun DW. Effects of ions on core-shell bimetallic Au@AgNPs for rapid detection of phosalone residues in peach by SERS [J]. *Food Anal Methods*, 2019, 12(9): 2094–2105.
- [55] Yaseen T, Pu HB, Sun DW. Rapid detection of multiple organophosphorus pesticides (Triazophos and Parathion-Methyl) residues in peach by SERS based on core-shell bimetallic Au@Ag NPs [J]. *Food Addit Contam*, 2019, 36(5): 762–778.
- [56] Fu GD, Sun DW, Pu HP, *et al*. Fabrication of gold nanorods for SERS detection of thiabendazole in apple [J]. *Talanta*, 2019, (195): 841–849.
- [57] Wang KQ, Sun DW, Pu HB, *et al*. Shell thickness-dependent Au@Ag nanoparticles aggregates for high-performance SERS applications [J]. *Talanta*, 2019, (195): 506–515.
- [58] Wang KQ, Sun DW, Pu HB, *et al*. Surface-enhanced raman scattering of core-shell Au@Ag nanowire aggregates for rapid detection of difeno-conazole in grapes [J]. *Talanta*, 2019, (191): 449–456.
- [59] Yaseen T, Pu HB, Sun DW. Fabrication of silver-coated gold nano-particles to simultaneously detect multi-class insecticide residues in peach with SERS technique [J]. *Talanta*, 2019, (196): 537–545.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



陈金磊, 硕士研究生, 主要研究方向为茶叶加工与安全品质快速检测。
E-mail: 14659496872qq.com



余 志, 博士, 副教授, 主要研究方向为茶叶加工与安全品质快速检测技术。
E-mail: yuzhi@mail.hzau.edu.cn