

doi: 10.12452/j.fxcxb.25100501

# 基于疏水界面-SERS平台快速分析果蔬中痕量福美双

林亮秋<sup>#</sup>, 黄韩冰<sup>#</sup>, 刘景松, 丘子叶, 吴子齐, 张卓旻<sup>\*</sup>, 李攻科<sup>\*</sup>

(中山大学 化学学院, 广东 广州 510006)

**摘要:** 该文基于多孔表面浸润法, 构建了疏水界面-表面增强拉曼光谱(SERS)检测平台, 通过模拟计算研究了该平台上银纳米颗粒三维“热点”的形成过程。详细优化得到最佳表面浸润条件及分析测试条件: 浸润时间, 30 min; 加热电压, 4.0 V; 激光功率, 20%; 基底溶液与待测溶液体积比, 1:5。在此基础上, 建立了果蔬样品中痕量福美双的快速分析方法, 检测的线性范围为0.05~2.0  $\mu\text{mol/L}$ , 检出限为0.02  $\mu\text{mol/L}$ , 实际果蔬样品快速分析的加标回收率为89.2%~113%, 相对标准偏差(RSD)为2.1%~7.0%( $n=3$ )。结果表明, 所建立的分析方法灵敏、准确, 适用于果蔬中痕量福美双的快速分析。

**关键词:** 疏水界面-表面增强拉曼光谱平台; 果蔬; 福美双; 快速分析

**中图分类号:** O657.3; TG115.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)03-0001-06

## Rapid Analysis of Trace Thiram in Fruits and Vegetables Based on a Hydrophobic Interface-SERS Platform

LIN Liang-qiu<sup>#</sup>, HUANG Han-bing<sup>#</sup>, LIU Jing-song, QIU Zi-ye, WU Zi-qi,  
ZHANG Zhuo-min<sup>\*</sup>, LI Gong-ke<sup>\*</sup>

(School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** This study constructed a hydrophobic interface-surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) detection platform based on a porous surface infiltration method and investigated the formation process of three-dimensional silver nanoparticle hotspots on this platform through computational simulations. The surface infiltration conditions and detection parameters were optimized in detail, including an infiltration time of 30 min, a heating voltage of 4.0 V, a laser power of 20%, and a volume ratio of substrate solution to analyte solution of 1:5. Then, a rapid analytical method for trace thiram in fruit and vegetable samples was established with a linear range from 0.05 to 2.0  $\mu\text{mol/L}$  and a limit of detection (LOD) of 0.02  $\mu\text{mol/L}$ . In the rapid analysis of real fruit and vegetable samples, the spiked recoveries ranged from 89.2% to 113%, and relative standard deviations ranged from 2.1% to 7.0% ( $n=3$ ). These results indicate that the established method is sensitive and accurate, and suitable for the rapid analysis of trace thiram in fruits and vegetables.

**Key words:** hydrophobic interface-SERS platform; fruits and vegetables; thiram; rapid analysis

农作物种植中广泛使用农药, 若食用农药残留超标的农产品或相关食品将严重危害人体健康<sup>[1-4]</sup>, 为此国家标准对农药残留设定了严格的限量<sup>[5]</sup>。由于食品基质复杂, 基质干扰效应显著, 因此建立抗干扰能力强、快速、灵敏、准确的农药残留分析方法, 对于食品安全监管具有重要的意义。色谱法因具有卓越的分离能力, 成为目前农药残留分析的主要方法之一<sup>[6]</sup>。但是色谱法分析耗时较长, 且仪器尺寸较大<sup>[7]</sup>, 较难用于现场快速分析。表面增强拉曼光谱(SERS)方法检测速度快、灵敏度高、仪器便携, 适于现场快速检测<sup>[8]</sup>, 在食品安全快速分析领域展示出巨大的应用潜力。目前, SERS分析方法已成功应用于多种农药残留的检测。例如, Xie等<sup>[9]</sup>基于三维 Au@聚二甲基硅氧烷(PDMS)基底建立了针

收稿日期: 2025-10-05; 修回日期: 2025-11-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(22474159); 广东省基础与应用基础研究基金项目(2023A1515011548, 2024A1515011077); 国家自然科学基金重点项目(22134007)

\* 通讯作者: 张卓旻, 博士, 副教授, 研究方向: 复杂样品分离分析, E-mail: zzm@mail.sysu.edu.cn  
李攻科, 博士, 教授, 研究方向: 复杂样品分离分析, E-mail: cesgkl@mail.sysu.edu.cn  
<sup>#</sup> 共同第一作者

对福美双的SERS快速分析方法,并应用于桃子表面福美双的检测,检出限为 $9.3 \times 10^{-9}$  mol/L。Chen等<sup>[10]</sup>基于金十面体纳米颗粒,建立了三唑类农药的SERS快速分析方法,并将该方法用于果蔬中的三唑类农药分析,回收率为94.5%~106.0%。宋移欢等<sup>[11]</sup>建立了牛乳中乐果、西维因、甲拌磷、倍硫磷4种农药残留的SERS快检方法,单个样品在5 min内即可完成检测。赵丽娜等<sup>[12]</sup>采用凹形金纳米箭头基底,建立了苹果汁中福美双的SERS定量分析方法,检出限为8.93 nmol/L。

SERS分析方法的灵敏度很大程度上取决于增强基底“热点”对目标物的信号增强效应,因此确保目标物分子与“热点”的有效接触至关重要<sup>[13]</sup>。而调控SERS基底的“热点”分布,可有效提高SERS分析方法的灵敏度及准确性。Yang等<sup>[14]</sup>基于多孔表面浸润法构建了SERS分析平台,该平台上的金纳米颗粒能够形成大量密集分布的“热点”,从而达到极高的灵敏度。采用该平台对乙醇中的罗丹明6G进行检测,可实现fmol/L级别的定量分析。Huo等<sup>[15]</sup>通过在细菌纳米纤维素(BNC)上原位生长高密度的银纳米颗粒,制备了具有均匀“热点”分布的柔性银纳米颗粒@BNC(Ag-Nanoparticles@BNC)基底。采用该基底对2-萘硫醇和福美双进行检测,检出限分别为 $1.6 \times 10^{-8}$  mol/L和 $3.8 \times 10^{-9}$  mol/L。

本研究采用多孔表面浸润法构建了疏水界面-SERS检测平台,在该平台上通过溶剂蒸发诱导银纳米颗粒基底形成三维“热点”,从而有效提高了SERS方法的灵敏度和准确度。基于该平台,建立了果蔬样品中痕量福美双残留的SERS快速分析方法,并将该方法应用于实际样品分析,以期有效提高果蔬中痕量农药残留快速分析方法的灵敏度及准确度。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

拉曼光谱仪(美国B&W TEK公司);UV-2600紫外-可见分光光度计(日本岛津有限公司);JEM-F200透射电子显微镜(TEM):配有能谱仪(EDS),具备扫描透射电子显微镜(STEM)模式(日本JEOL公司);KQ-250DS超声波清洗仪(中国舒美超声仪器有限公司)。

聚四氟乙烯(PTFE)膜(科荣生物);Krytox GPL 101润滑油(美国杜邦公司);乙醇(99.5%)、福美双(97%)、维生素C(99.0%)、果糖(99%)、蔗糖(99%)(阿拉丁试剂);维生素B1(99.96%)(毕得医药);银纳米颗粒(厦门普识纳米科技有限公司);超纯水等。

福美双标准溶液的配制:将福美双标准物质溶解于10.00 mL乙醇中,用超纯水定容至250.0 mL得到200  $\mu$ mol/L的标准储备液,用超纯水逐级稀释,配制一系列不同浓度的福美双标准溶液。

### 1.2 疏水界面-SERS平台的构建及其性能研究

首先,参照文献<sup>[16]</sup>方法进行微调,采用多孔表面浸润法构建疏水界面。剪取8 cm×8 cm的PTFE膜,用热凝胶固定于电加热板上。将杜邦Krytox GPL 101润滑油均匀喷淋在PTFE薄膜上,静置约30 min使润滑油充分填充PTFE膜的孔洞,去除多余的润滑油,得到疏水界面。然后,在疏水界面上搭载银纳米颗粒作为增强基底,构建疏水界面-SERS分析平台。

通过紫外-可见吸收光谱、TEM、STEM以及EDS对银纳米颗粒进行表征。基于获取到的银纳米颗粒粒径与形貌,采用COMSOL软件模拟疏水界面-SERS平台上银纳米颗粒在不同间距下的表面电磁场分布,研究三维“热点”的形成过程。

### 1.3 疏水界面-SERS分析方法的建立

首先,使用0.75  $\mu$ mol/L的福美双标准溶液,基于 $1380\text{ cm}^{-1}$ 处的SERS特征峰信号强度优化加热电压、激光功率、基底用量等分析条件,以获取良好的分析灵敏度和准确度。其次,向0.50  $\mu$ mol/L福美双标准溶液中加入20倍浓度的维生素B1、维生素C、果糖、蔗糖作为干扰物质,在优化条件下进行SERS检测,以 $1380\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰信号波动不超过 $\pm 10\%$ 为不干扰测定的标准,评估方法的抗干扰性能。然后,配制一系列不同浓度(0.05、0.10、0.20、0.25、0.30、0.40、0.50、0.75、1.0、1.5、2.0  $\mu$ mol/L)的福美双标准溶液,在优化的分析条件下于疏水界面上进行SERS分析,获得该方法的线性范围、标准曲线、检出限等参数,建立疏水界面-SERS快速分析方法。SERS检测条件为:激光波长785 nm、激光功率20%、积分时间1 s。

## 1.4 实际样品分析

将建立的疏水界面-SERS平台实际应用于市售干辣椒、青椒、红枣、砂糖橘果皮、苹果果皮以及自培豆芽样品中福美双残留的快速分析。

对于市售果蔬样品，分别准确称取3.00 g破碎处理后的样品，置于50.0 mL离心管中，加入20.0 mL乙醇混匀，超声30 min。移取100.0  $\mu$ L上清液至1.5 mL离心管中，加入900.0  $\mu$ L超纯水稀释并混匀。然后移取20  $\mu$ L待测液于疏水界面上，加入银纳米颗粒基底溶液，加热浓缩后进行SERS分析。加标样品为向称取好的样品中加入一定量福美双标准溶液，并采用相同方法进行测定，计算样品的加标回收率和相对标准偏差(RSD)。

对于自培豆芽样品，称取样品质量为5.00 g，移取的上清液体积为10.0  $\mu$ L，稀释上清液所用超纯水体积为990.0  $\mu$ L，其余处理与市售样品相同。

## 2 结果与讨论

### 2.1 疏水界面的构建

疏水试剂在多孔PTFE膜中的浸润过程受扩散动力学控制。若浸润时间不足，润滑油仅能填充部分膜孔，导致界面疏水性能下降。因此，本研究通过系统考察浸润时间(10~90 min)对接触角的影响，优化界面的疏水性能。在不同浸润时间制备的疏水界面上，通过测定10.00  $\mu$ L水滴的接触角大小，评估其疏水性能(图1A)。结果表明，浸润时间为10 min时，接触角为100.8°；浸润时间为30 min时，接触角为127.7°，界面疏水性能明显提升；浸润时间超过30 min后，接触角趋于稳定，不再有明显提高。因此，选取30 min作为优化的浸润时间。

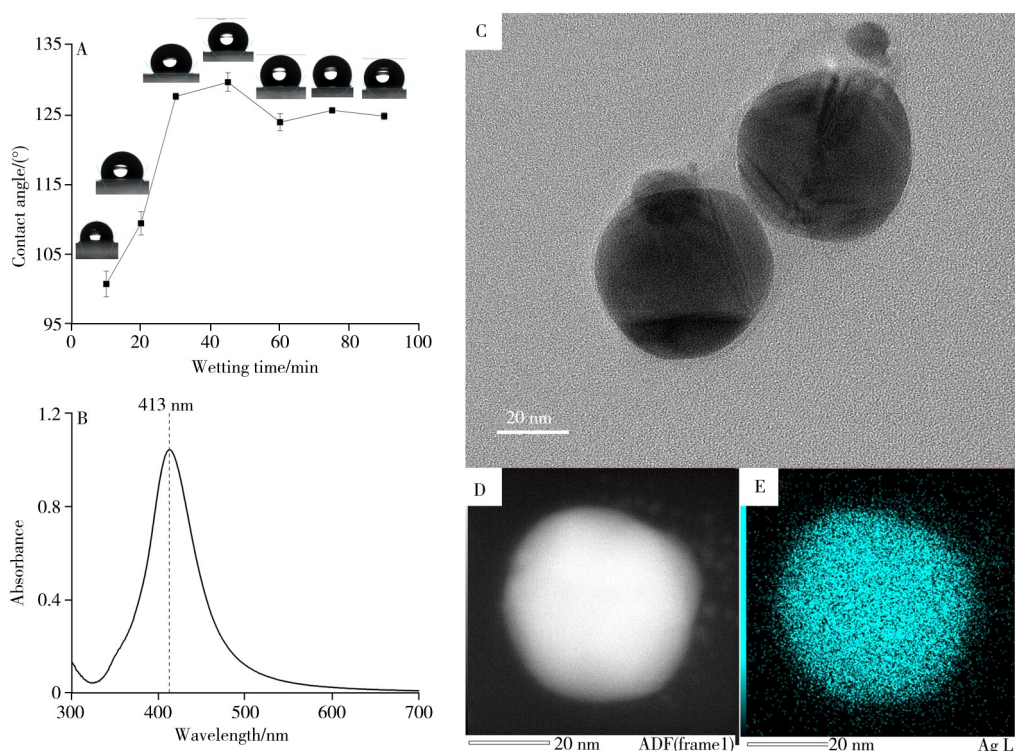


图1 疏水界面上水滴接触角随浸润时间的变化趋势(A)；银纳米颗粒基底的紫外-可见吸收光谱图(B)和TEM图(C)；单个银纳米颗粒基底的STEM图(D)和EDS结果(E)

Fig. 1 Variation trend of water droplet contact angle on a hydrophobic interface with wetting time(A); UV-Vis absorption spectrum(B) and TEM image(C) of the silver nanoparticle substrate; STEM image(D) and EDS result(E) of a single silver nanoparticle substrate

### 2.2 疏水界面SERS平台的性能研究

银纳米颗粒基底的紫外-可见吸收光谱如图1B所示，其最大吸收波长为413 nm，与文献报道相符<sup>[17]</sup>。银纳米颗粒基底的TEM、STEM及EDS结果如图1C~E所示，结果表明银纳米颗粒基底粒径约为

50 nm, 且主要由银元素组成。设定银纳米颗粒粒径为 50 nm, 使用 COMSOL 软件模拟了间距为 50、20、10、5 nm 的电磁场增强情况, 结果如图 2 所示。随着银纳米颗粒间距的减小, 其电磁场效应逐渐增强; 当间距缩小至 5 nm 时, 银纳米颗粒间隙处形成三维“热点”结构, 电磁场效应显著增强, 有效提高了 SERS 响应及分析灵敏度。

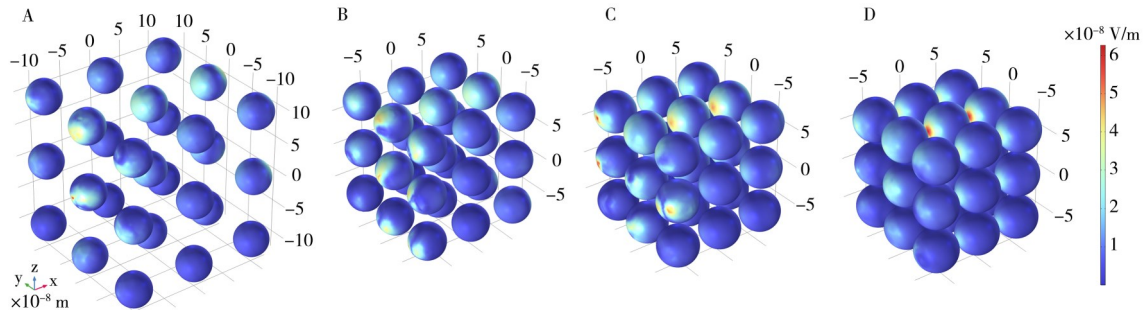


图 2 COMSOL 模拟不同银纳米颗粒间距的电场强度分布结果

Fig. 2 COMSOL simulation results of electric field intensity distribution under different interparticle distances of silver nanoparticles

A. 50 nm; B. 20 nm; C. 10 nm; D. 5 nm

## 2.3 疏水界面-SERS 分析方法的建立

**2.3.1 分析条件的优化** 首先, 优化了疏水界面-SERS 检测平台的加热电压, 结果如图 3A 所示, 采用 4.0 V 加热电压时, SERS 增强效果较好且浓缩速度较快, 可有效提高分析检测效率, 因此选择 4.0 V 作为优化的加热电压。其次, 对比了不同激光功率(10%~50%)下的 SERS 信号强度, 结果如图 3B 所示。随着激光功率的增加, SERS 信号强度递增, 但激光功率超 20% 时容易损伤样品。综合考虑分析灵敏度与实际应用需求, 选择 20% 为优化的激光功率。最后, 对比了不同银纳米颗粒基底溶液与福美双溶液体积比(1:5、1:1、3:2、3:1)下的 SERS 信号强度, 结果如图 3C 所示。当  $V_{\text{银纳米颗粒}} : V_{\text{福美双}} = 1 : 5$  时, 福美双特征峰信号强度最高, 故选用该体积比为优化条件。

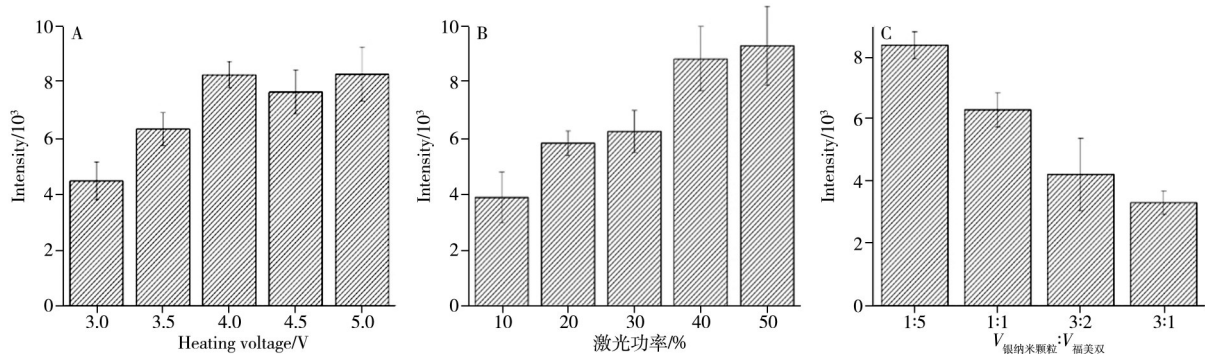


图 3 不同加热电压(激光功率为 10%)(A)、不同激光功率(加热电压为 4.0 V)(B)、不同基底溶液与福美双标准溶液体积比(加热电压为 4.0 V, 激光功率为 20%)(C)下福美双标准溶液的 SERS 特征峰响应

Fig. 3 SERS characteristic peak responses of thiram standard solution obtained at different heating voltages (laser power: 10%) (A), different laser powers (heating voltage: 4.0 V) (B), different volume ratios of substrate solution to thiram standard solution (heating voltage: 4.0 V, laser power: 20%) (C)

$c_{\text{福美双}} = 0.75 \mu\text{mol/L}$ ; A-B:  $V_{\text{银纳米颗粒}} : V_{\text{thiram}} = 1 : 1$

**2.3.2 方法的抗干扰性能研究** 以维生素 B1、维生素 C、果糖、蔗糖为干扰物质, 向 0.50  $\mu\text{mol/L}$  福美双标准溶液中加入 20 倍浓度的各干扰物质, 在优化条件下进行 SERS 检测, 评估方法的抗干扰性能, 结果如图 4A 所示。加入干扰物质后目标物福美双特征峰的 SERS 信号强度波动为 -0.9%~7.3%, 表明该方法的抗干扰性能良好。

**2.3.3 分析方法的建立** 首先, 取 20.00  $\mu\text{L}$  0.75  $\mu\text{mol/L}$  的福美双标准溶液, 加入 4.0  $\mu\text{L}$  银纳米颗粒基底溶液与其混合均匀后, 在优化条件下进行检测, 获得福美双的 SERS 谱图(图 4B)。结果表明, 福美双的主要特征峰(559、924、1146、1380、1509  $\text{cm}^{-1}$ ), 均与文献报道<sup>[18]</sup>相符。其中, 1380  $\text{cm}^{-1}$  处的谱峰响应强度高, 且无明显干扰, 选取该峰为后续定量分析的特征峰。

然后, 对不同浓度的福美双标准溶液进行疏水界面-SERS分析, 基于  $1380\text{ cm}^{-1}$  处特征峰强度与浓度的关系, 建立了福美双分析的标准曲线(图4C)。结果表明, 该分析方法在  $0.05\sim 2.0\ \mu\text{mol/L}$  浓度范围内具有良好的线性关系, 曲线方程为  $I=1.489\times 10^4c+1478$ , 相关系数( $r$ )为  $0.9985$ , 检出限( $S/N=3$ )为  $0.02\ \mu\text{mol/L}$ 。

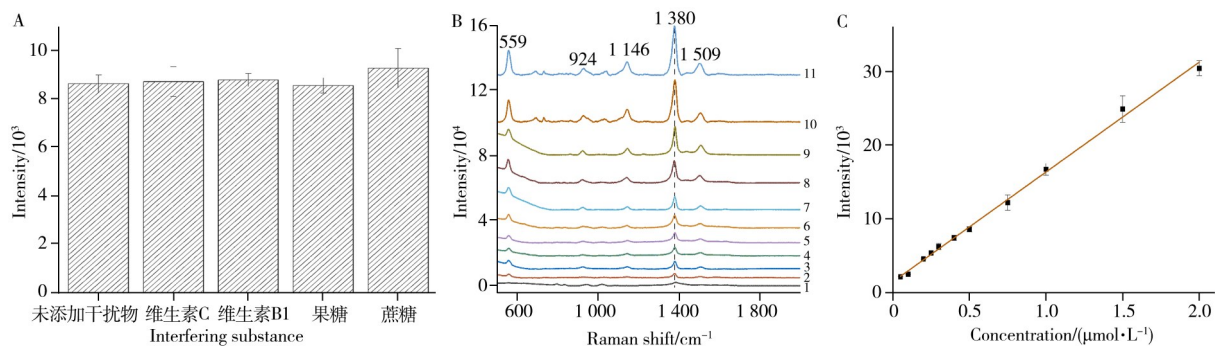


图4 加入不同干扰物质的福美双标准溶液的SERS特征峰( $1380\text{ cm}^{-1}$ )响应(A), 不同浓度福美双标准溶液的SERS谱图(B)及标准曲线(C)

Fig. 4 SERS characteristic peak responses of thiram standard solution at  $1380\text{ cm}^{-1}$  with different interfering substances added (A), SERS spectra of thiram standard solutions at different concentrations(B) and calibration curve(C)

1-11:  $0.05, 0.10, 0.20, 0.25, 0.30, 0.40, 0.50, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0\ \mu\text{mol/L}$ , respectively

## 2.4 实际样品分析

将建立的疏水界面-SERS分析方法用于市售干辣椒、青椒、红枣、砂糖橘果皮、苹果果皮及自培豆芽6种果蔬样品的快速分析。市售干辣椒、青椒、红枣、砂糖橘果皮、苹果果皮中均未检出福美双, 自培豆芽样品中实际测得的福美双含量为  $25.4\text{ mg/kg}$ 。对上述果蔬样品进行加标回收实验(表1), 得到其加标回收率为  $89.2\%\sim 113\%$ , RSD为  $2.1\%\sim 7.0\%$  ( $n=3$ )。结果表明, 所建立的疏水界面-SERS分析方法灵敏、准确, 可用于果蔬中痕量福美双的快速分析。

表1 实际样品的测定结果及加标回收率

Table 1 Determination results and recoveries for real sample analysis

Sample	Original/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Added/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Found/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Recovery/%	RSD/%
干辣椒	未检出	6.41	6.00	93.6	7.0
		9.62	9.11	94.7	6.8
青椒	未检出	6.41	6.45	101	4.1
		9.62	9.19	95.5	2.1
红枣	未检出	6.41	6.84	107	5.7
		9.62	9.84	102	5.7
砂糖橘果皮	未检出	6.41	6.62	103	6.0
		9.62	8.70	90.4	2.8
苹果果皮	未检出	6.41	7.25	113	2.2
		9.62	9.72	101	4.1
豆芽(自培)	25.4	24.0	46.8	89.2	3.7
		48.0	71.6	96.3	3.4

## 3 结论

本研究在优化的浸润条件下, 采用多孔表面浸润法构建了疏水界面-SERS检测平台。模拟研究了疏水界面-SERS平台上银纳米颗粒三维“热点”的形成过程, 结果表明随着银纳米颗粒间距缩小, 电磁场效应显著增强。然后, 系统优化了SERS分析条件, 基于该检测平台建立了果蔬样品中痕量福美双农药残留的快速分析方法, 方法线性范围为  $0.05\sim 2.0\ \mu\text{mol/L}$ , 检出限为  $0.02\ \mu\text{mol/L}$ 。将该方法用于6种果蔬样品的快速分析, 加标回收率为  $89.2\%\sim 113\%$ , RSD为  $2.1\%\sim 7.0\%$ 。结果表明, 该方法灵敏、准确, 可用于果蔬中痕量福美双的快速分析。

### 参考文献:

- [1] Tudi M, Li H R, Li H Y, Li W, Lyu J, Yang L S, Tong S M, Yu Q J, Ruan H D, Atabila A, Phung D T, Sadler R, Connell D. *Toxics*, 2022, 10: 335.

- [2] Butler-Dawson J, Galvin K, Thorne P S, Rohlman D S. *NeuroToxicology*, **2016**, 53: 165-172.
- [3] Liu Q, Wang Q H, Xu C, Shao W T, Zhang C L, Liu H, Jiang Z Y, Gu A H. *Sci. Rep.*, **2017**, 7: 46339.
- [4] Abtahi M, Paezi M, Dobaradaran S, Mohagheghian A, Bagheri A, Saeedi R. *Food Chem. Toxicol.*, **2025**, 199: 115344.
- [5] GB 2763-2021. National Food Safety Standard—Maximum Residue Limits for Pesticides in Food. National Standard of the People's Republic of China(食品安全国家标准—食品中农药最大残留限量. 中华人民共和国国家标准).
- [6] Wang D J, Wu X Q, Chen B, Tong K X, Xie Y J, Liu X Y, Shi Z H, Fan C L, Wang W W, Chen H. *J. Instrum. Anal.*(王德瑾, 吴兴强, 陈保, 仝凯旋, 谢瑜杰, 刘新月, 石志红, 范春林, 王雯雯, 陈辉. 分析测试学报), **2025**, 44(10): 2122-2133.
- [7] Liu C, Xu D, Dong X, Huang Q. *Trends Food Sci. Technol.*, **2022**, 128: 90-101.
- [8] Li X C, Pang Y F, Su K Z, Li G L, Wu S J, Nie H, Luo Y H. *Food Sci. Technol.*(黎小椿, 庞永丰, 苏可珍, 李官丽, 伍淑婕, 聂辉, 罗杨合. 食品科技), **2019**, 44(12): 354-359.
- [9] Xie T H, Cao Z J, Li Y J, Li Z Y, Zhang F L, Gu Y Q, Han C Q, Yang G H, Qu L L. *Food Chem.*, **2022**, 381: 132208.
- [10] Chen Z N, Tan R, Zeng M, Yuan X, Zhuang K Y, Feng C S, He Y, Luo X J. *Food Chem.*, **2024**, 439: 138110.
- [11] Song Y H, Xiao X F, Cao M Y, Ma N, Zhang X, Sun X H, Xie F. *Food Sci. Technol.*(宋移欢, 肖雄枫, 曹明艳, 马宁, 章祥, 孙晓红, 谢锋. 食品科技), **2020**, 45(1): 351-356.
- [12] Zhao L N, Shen Y, Shang X W, Chen Z Y, Shi J Y, Zheng K Y, Sun Z D, Zhang M. *J. Instrum. Anal.*(赵丽娜, 沈焯, 商显文, 陈智扬, 石吉勇, 郑开逸, 孙正东, 张孟. 分析测试学报), **2025**, 44(7): 1346-1354.
- [13] Yang F, Wen P, Jia W W, Li G, Yang C F, Li B, Li D L, Chen L. *Analyst*, **2021**, 146: 6132-6138.
- [14] Yang S K, Dai X M, Stogin B B, Wong T S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2016**, 113(2): 268-273.
- [15] Huo D X, Chen B, Meng G W, Huang Z L, Li M T, Lei Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12: 50713-50720.
- [16] Wong T S, Kang S H, Tang S K Y, Smythe E J, Hatton B D, Grinthal A, Aizenberg J. *Nature*, **2011**, 477: 443-447.
- [17] Zhang C, Zhang J, Dou X Y, Zhu Y. *Spectrosc. Spectral Anal.*(张灿, 张洁, 窦心怡, 朱永. 光谱学与光谱分析), **2021**, 41(6): 1816-1820.
- [18] Kang J S, Hwang S Y, Lee C J, Lee M S. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2002**, 23(11): 1604-1610.

(责任编辑: 盛文彦)