

太赫兹频域光谱用于土壤中敌百虫的检测

王 昀, 秦坚源, 贾生尧, 王燕杰, 吴 霞*

中国计量大学机电工程学院, 浙江 杭州 310018

摘 要 随着现代农业的迅速发展,使用农药的种类和数量也在逐步增加,随之带来的农药残留问题引起了人们的广泛关注。敌百虫是一种有机磷杀虫剂,用于农业防治多种害虫及牲畜体内外寄生虫。人体摄入过量的敌百虫会引发人体免疫功能的问题,甚至危及生命。因此,对敌百虫的残留检测至关重要。太赫兹波由于具有透视性、安全性和高光谱分辨能力的特点,近年来得到了较快的发展和运用,成为一种新的检测技术,并被应用于国防、工业、半导体、通信、生物医学、制药、农产品及食品等多个领域。与传统的检测方法相比,太赫兹光谱技术具有操作方便、耗时短、成本低以及无损的特点。将太赫兹频域光谱用于土壤中敌百虫的检测。对敌百虫纯品压片的光谱进行分析,结果发现敌百虫在 1.18, 1.55 和 1.91 THz 处存在特征吸收峰。通过密度泛函理论的 B3LYP/6-31G(d) 基组对敌百虫单分子进行计算,结果发现敌百虫在 1.59 和 1.94 THz 存在两个振动模式,解释了敌百虫特征吸收峰的来源,验证了实验结果的准确性。此外,采集了土壤中不同含量(0.5%, 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40% 和 50%)敌百虫压片的 24 条光谱,实验发现:当浓度大于 5% 时,随着含量的升高,混合样品的吸光度也随之增加,呈现良好的线性关系。将 24 条光谱以 3:1 比例划分为校正集和预测集,并借助偏最小二乘法对光谱进行建模。模型具有相对较高的相关系数($>0.993\ 04$),较低的校正均方根误差($<0.021\ 9$)、预测均方根误差($<0.024\ 6$)和交叉验证均方根误差($<0.028\ 6$)。研究表明:太赫兹频域光谱能够用于定性检测土壤基质中的敌百虫,并且太赫兹频域光谱结合化学计量学方法可以对土壤中的敌百虫含量进行预测。该研究为土壤基质中农药残留的定性分析与定量分析提供了一种新方法,同时为土壤中的污染物检测提供了新的思路。

关键词 太赫兹; 敌百虫; 土壤; 检测

中图分类号: X825

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1791-05

引 言

农药是指以促成农作物成长,保障农作物健康为目标而生产出的化合物。近年来农药中毒事件频出,引发人们的持续关注。敌百虫(Trichlorfon),是一种适用于谷类作物上咀嚼式口器害虫防治的有机磷农药,它能抑制胆碱酯酶,造成神经生理功能紊乱,兼有触杀作用和渗透活性^[1]。若敌百虫的过量使用,会造成农药的残留污染,对人畜安全构成一定威胁,影响人体的器官功能,甚至会增加畸形、基因突变和 DNA 损伤的发病率,同时对哺乳动物的生殖及神经细胞具有明显的毒副作用^[2]。

为了保证土壤和食品的安全,现已开发出多种检测各种基质中农药残留的方法,其中以免疫法和色谱-质谱联用法

的使用较为常见。Liu 等^[3]使用免疫法测定了果蔬中的敌百虫和毒死蜱,敌百虫的检出限达到了 $19\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,添加回收率为 77.8%~92.0%。Sun 等^[4]使用色谱-质谱联用法测定了 6 种常见的有机磷农药(敌百虫、灭线磷、乐果、杀螟硫磷、对硫磷和倍硫磷),该方法对敌百虫的检出限为 $0.12\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,定量限为 $0.41\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这些方法需要复杂的预处理和专业人员的操作,耗时耗力的同时还会对实验样品造成损害。因此,急需探索一种简单、快速及无损的农药残留检测方法用于敌百虫残留的检测。

太赫兹波,在电磁波谱中处在微波和红外线之间,其频率范围为 0.1~10 THz,对应的波长范围是 30~3 000 μm 。太赫兹辐射的能量很低,不会引起待测物的有害电离反应,从而为化学和生物样品的无损检测提供了可能^[5]。此外,许多分子的转动和振动模式都位于太赫兹波段,因此太赫兹光

收稿日期: 2019-04-10, 修订日期: 2019-08-20

基金项目: 浙江省基础公益研究计划项目(LGC19F050003)和国家自然科学基金青年科学基金项目(61705213)资助

作者简介: 王 昀, 1994 年生, 中国计量大学机电工程学院硕士研究生 e-mail: lqdarlbar@163.com

* 通讯联系人 e-mail: hzwuxia@cjl. edu. cn

谱包含了丰富的分子结构信息^[6]。由于太赫兹波的独特性质,目前,太赫兹光谱已被应用于生物医学诊断^[7]、环境检测^[8]和食品分析^[9]等多个领域。太赫兹时域光谱技术是太赫兹光谱中最常用的一种分析方法,已被应用于葡萄糖^[10]、盐酸^[11]、氨基酸^[12]和抗生素^[13]等方面的检测。太赫兹频域光谱是近两年才发展起来的一种太赫兹光谱技术。相比太赫兹时域光谱技术,太赫兹频域光谱具有能够直接记录样品的透射信号、无需傅里叶变换和分辨率相对较高的优点。因此,太赫兹频域光谱在检测领域更具应用潜力。

本研究使用太赫兹频域光谱检测了土壤中的敌百虫。首先采集敌百虫纯品在 0.9~2.1 THz 频段的光谱,分析得到了它在该频段的三个特征吸收峰(1.18, 1.55 和 1.91 THz)。同时借助密度泛函理论计算敌百虫分子的振动频率,并与实验结果进行比对验证,从而对敌百虫特征吸收峰的来源进行了解释。采集了土壤中不同含量敌百虫的太赫兹光谱,并利用化学计量学中的偏最小二乘算法建模,通过相关系数,校正均方根误差、预测均方根误差和交叉验证均方根误差来评价模型的性能,证明了太赫兹频域光谱技术结合化学计量法对土壤中敌百虫含量检测的可行性。

1 实验部分

实验所用敌百虫样品(99%, CAS: 52-68-6)购置于广州市左克生物科技发展有限公司,土壤样品取自青岛崂山。

敌百虫纯品压片的制备:称量一定量的敌百虫样品,转移至研钵中充分研磨,然后称取 200 mg 样品,使用压片机(HY-12, 天津天光光学有限公司)在 12 MPa 的压力下持续施压两分钟使其成为厚度约 1 mm 直径为 13 mm 的圆形薄片。

土壤纯品压片的制备:称量一定量的土壤样品,转移至研钵中充分研磨后称取 200 mg 样品,使用压片机在 12 MPa 的压力下持续施压两分钟使其成为厚度约 1 mm 直径为 13 mm 的圆形薄片。

敌百虫-土壤混合物压片的制备:称量一定量的敌百虫样品,转移至研钵中充分研磨,备用;称量一定量的土壤样品,转移至研钵中充分研磨,备用。分别称量一定量的研磨后的敌百虫样品和土壤样品,充分混合均匀,使得混合物的总质量为 200 mg,且其中敌百虫的含量分别为 0.5%, 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40% 和 50%。将每一份的混合物样品用压片机在 12 MPa 的压力下持续施压两分钟使其成为厚度约 1 mm 直径为 13 mm 的圆形薄片。为了减少操作误差,每个含量的混合物样品制备三个压片。

采用太赫兹频域光谱系统(TERASCAN 1550, TOPTICA Photonics Inc, Germany)来对样品进行光谱测量。该系统主要由 DLC 智能电子设备、光纤耦合铟镱硅混频器和分布式反馈二极管激光器等组成。如图 1 所示,太赫兹信号通过连续拍频产生,从抛物面镜准直,再透过被测样品被抛物面镜聚焦到接收器上,然后转移至信号处理系统加以处理即可得到样品的相关光谱信息。选择频率范围为 0.86~2.26 THz,扫描步长为 0.04 GHz。由于水对太赫兹光的强烈吸

收,整个实验过程在室温状态室内湿度保持在 4.0% 以下。

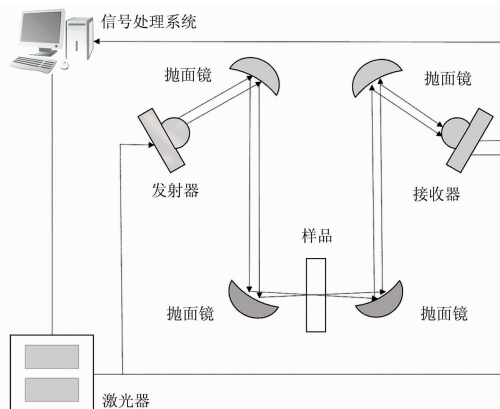


图 1 太赫兹频域光谱系统原理图

Fig. 1 The schematic diagram of THz-FDS system

样品的吸收率 α 可由式(1)得到

$$\alpha = -\lg T \quad (1)$$

其中, T 为透过率,可由样品和参考的光电流振幅比较计算所得。

分子的太赫兹吸收峰来源于太赫兹波与分子中原子或官能团的振动/旋转之间的共振吸收^[14]。基于密度泛函理论的理论计算,可以观察每个吸收峰对应的振动/转动模式,从而对吸收峰进行解释。因此利用密度泛函理论的 B3LYP/6-31G(d) 基组对敌百虫分子进行了计算,以研究敌百虫吸收峰的来源。

化学计量学是指利用运用数学、统计学以及其他相关学科的理论 and 知识,来完成实验设计与优化和样品的检测与分析^[15]。使用化学计量学中的偏最小二乘法算法(partial least squares, PLS)建立模型^[16],将所有样品用于校正集和预测集,通过模型的相关系数,校正均方根误差、预测均方根误差和交叉验证均方根误差来评判模型的性能。良好的模型应该具有较为接近 1 的相关系数,较低的校正均方根误差、预测均方根误差和交叉验证均方根误差。

2 结果与讨论

采用 Gaussian 软件对敌百虫分子建立结构如图 2 所示。为了借助可视化窗口对敌百虫分子进行吸收峰的来源分析,我们先对敌百虫分子中所有原子进行标号,其中,序号 1, 8, 9 和 17 为碳原子,序号 5, 7, 13 和 15 为氧原子,序号 2, 3, 4, 10, 11, 12, 14 和 16 为氢原子,序号 18, 19 和 20 为氯原子,序号 6 为磷原子。

图 3(a)为通过理论计算得到的敌百虫分子的振动模式(红线)以及通过实验测试得到的敌百虫压片的吸收光谱(黑线)。其中,红线的高度代表了振动的强弱。图 3(a)可见,在理论计算中,敌百虫分子有两个振动模式,分别位于 1.59 和 1.94 THz 处,其中 1.59 THz 处的振动较强。而实验测试得到敌百虫存在三个特征吸收峰,分别位于 1.18, 1.55 和 1.91 THz 处,其中 1.18 THz 处的特征峰的强度最大,吸光

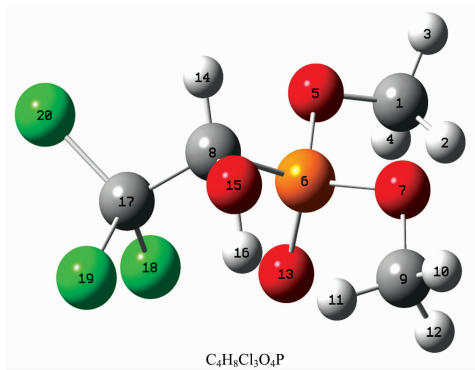


图 2 敌百虫分子结构图

Fig. 2 Molecular structure of trichlorfon

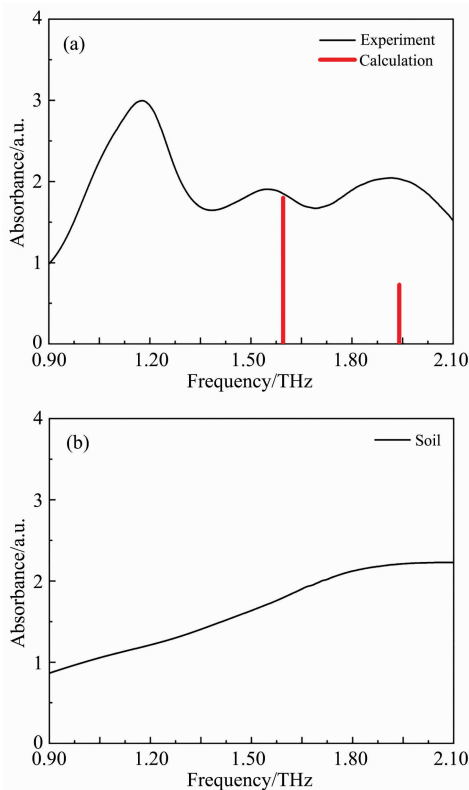


图 3 敌百虫纯品 (a) 与土壤基质 (b) 的吸收谱

Fig. 3 Absorption spectra of (a) trichlorfon and (b) soil

度达到约 2.95; 1.91 THz 处特征峰的强度次之, 吸光度为 2.04; 而 1.55 THz 处的特征峰的强度最弱, 吸光度只有 1.90。对比理论和实验计算结果可以发现, 理论计算得到的 1.59 THz 对应于实验测试得到的 1.55 THz 处的吸收峰; 理论计算得到的 1.94 THz 对应于实验测试得到的 1.91 THz 处的吸收峰。通过 Gaussian 软件可视化窗口观察发现 1.59 THz 处的振动模式来源于 9, 10, 11 与 12 号原子组成的甲基的摇摆振动; 而 1.94 THz 处的振动模式来源于 17, 18, 19 与 20 号原子的旋转振动。值得注意的是, 实验得到的 1.18 THz 处的吸收峰在理论计算中没有得到, 分析认为原因是理论计算的模型是单分子结构, 得到的振动模式是分子

内的作用力形成的; 而实验的对象是晶体结构, 得到的吸收峰除了分子内作用力, 还有分子间作用力的影响。因此, 可以推测实验中 1.18 THz 处的吸收峰是由分子间的相互作用力形成的。此外, 在理论计算中 1.94 THz 处的振动较 1.59 THz 处的强一些, 但是实验中 1.91 THz 处的吸收峰稍弱于 1.55 THz 处的吸收峰, 该现象也归因于上述原因。由以上结果分析可知, 敌百虫在该频段的三个特征吸收峰比较明显的 (1.18, 1.55 和 1.91 THz), 可以作为对敌百虫的定性检测的依据。土壤纯品压片的吸收谱如图 3(b) 所示。分析认为, 土壤在 0.9~2.1 THz 频段没有出现特征吸收峰。随着频率的增加, 土壤的吸光度也逐渐增加, 吸光度值的范围在 0.87~2.33。整条谱线呈现倾斜的背景, 这是因为土壤颗粒对太赫兹散射的影响^[17]。因为在 1.0~1.5 THz 频段, 敌百虫是有特征吸收峰的, 而土壤没有表现处吸收峰, 因此推测, 在土壤基质中鉴别敌百虫是可以实现的。

为了验证太赫兹频域光谱技术可以实现土壤中的敌百虫残留检测的设想, 采集了敌百虫-土壤混合物压片的吸收光谱。由于 1.18 THz 处的吸收峰相比其他两个吸收峰较清晰而又易于辨认, 因此选择该吸收峰附近的 1~1.5 THz 频段对敌百虫-土壤混合物压片的吸收光谱进行分析, 如图 4 所示。在 1~1.5 THz 范围内, 所有光谱都有倾斜的背景基线, 这是因为土壤的吸收导致的。在整个频段内, 可以清楚区分敌百虫含量大于或等于 20% 的压片样品, 且随着含量的增加, 吸光度增加。在 1.18 THz 处, 可以清楚区分敌百虫含量大于或等于 10% 的压片样品, 且随着含量的增加, 峰值处的吸光度增加。而敌百虫含量低于或等于 5% 的压片样品的吸收光谱没有出现 1.18 THz 处的特征吸收峰, 吸光度值的变化也没有规律。分析认为在敌百虫含量低的压片中, 土壤在混合样品中占据主导地位, 而由图 3 可知土壤的吸光度高于敌百虫的吸光度, 从而土壤的光谱特性掩盖了敌百虫的吸收特性, 因此无法鉴别土壤中敌百虫含量低于或等于 5% 的压片样品。

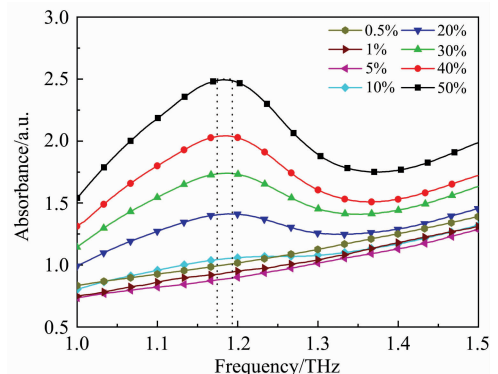


图 4 不同浓度敌百虫在土壤中的吸收光谱

Fig. 4 The absorption spectrum of different contents of trichlorfon in soil

研究中借助化学计量学方法来进一步对土壤中敌百虫含量进行分析。由于实验环境的微小变化和其他情况都可能对实验结果造成影响, 对全部实验结果加以研究可能导致误差

或者增加额外的工作量,因此选取主成分分析方法降低数据的维数。考虑到敌百虫的特征峰和高信噪比信号,选取 1 174.44~1 193.24 THz 频段的光谱进行偏最小二乘法建模,如图 4 虚线框所示。该模型包含 8 个含量的 24 个压片样本。

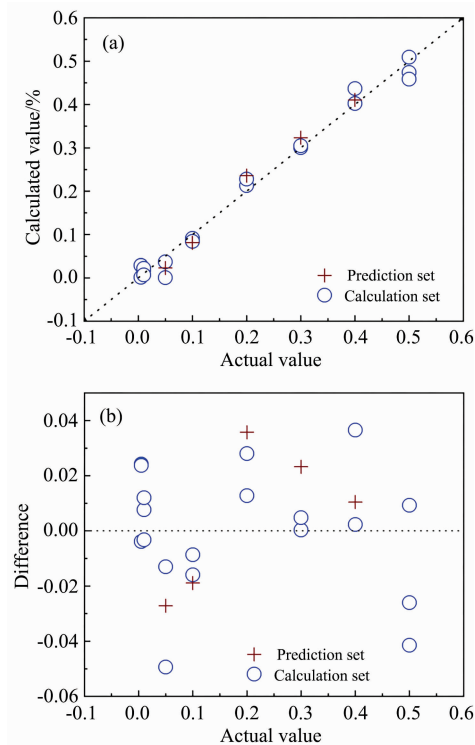


图 5 偏最小二乘法模型对土壤中的敌百虫含量的预测

Fig. 5 Content prediction of trichlorfon in soil by PLS model

其中 17 个样本(8 个浓度, 0.5%, 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%和 50%)作为校正集, 剩余 7 个样本(5 个浓度, 5%, 10%, 20%, 30%和 40%)作为预测集。模型分析结果如图 5 所示。图 5(a)中, 对角虚线表示为预测值和实际值差值为 0, 模型的预测集和校正集均靠近对角虚线, 表现了预测集和校正集之间良好的线性关系。图 5(b), 虚线表示零误差线, 误差度范围为 $-0.04 \sim 0.04$, 模型的误差较小。该模型具有相对较高的相关系数 ($>0.993\ 04$), 较低的校正均方根误差 ($<0.021\ 9$)、预测均方根误差 ($<0.024\ 6$) 和交叉验证均方根误差 ($<0.028\ 6$)。

3 结 论

提出了一种基于太赫兹频段光谱技术结合化学计量学检测土壤中敌百虫含量的新方法。通过使用太赫兹频段光谱技术得到了敌百虫样品的吸收峰分别为 1.18, 1.55 和 1.91 THz, 其中吸光度最大的吸收峰在 1.18 THz, 在 1.55 THz 的吸收峰吸光强度最弱。将敌百虫分子的理论计算的吸收峰与实验吸收峰进行了比对, 对敌百虫的吸收峰来源进行了解释, 证实了实验的准确性。对不同含量的敌百虫-土壤混合样品光谱的研究发现, 1.18 THz 处的吸光度随着敌百虫的含量的增加而增大, 对混合样品使用偏最小二乘法建模, 模型获得了满意的结果 ($R > 0.993\ 04$, $RMSEC < 0.021\ 9$, $RMSEP < 0.024\ 6$, $RMSECV < 0.028\ 6$)。结果表明, 该方法可以有效对土壤中的敌百虫进行定性和定量分析。证明了太赫兹频段光谱技术结合化学计量学方法在土壤的农药残留检测中极具应用潜力, 从而为环境检测提供了一种新思路。

References

- [1] MENG Di, SONG Yi, FU Xiao-ping, et al(孟 娣, 宋 恽, 付晓苹, 等). Chinese Fishery Quality and Standards(中国渔业质量与标准), 2014, 4(5): 49.
- [2] Ma Yu, Li Bo, Ke Yang, et al. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 147: 487.
- [3] Liu Qiurui, Tian Jixin, Jiang Mingdi, et al. Food Analytical Methods, 2018, 11(1): 1.
- [4] Sun P, Gao Y L, Xu C, et al. RSC Advances, 2018, 8(19): 10277.
- [5] CAO Can, ZHANG Zhao-hui, ZHAO Xiao-yan, et al(曹 灿, 张朝晖, 赵小燕, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(9): 2688.
- [6] Ahi K, Shahbazmohamadi S, Asadizanjani N. Optics & Lasers in Engineering, 2018, 104: 274.
- [7] Sun Yiwen, Du Pengju, Lu Xingxing, et al. Biomedical Optics Express, 2018, 9(7): 2917.
- [8] Wu Chenghong, Miao Xinyang, Zhao Kun. Frontiers of Optoelectronics, 2018, 11(3): 256.
- [9] Wen L, Yu Z, Si Y, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 196: 123.
- [10] Song Chao, Fan Wenhui, Ding Ling, et al. Scientific Reports, 2018, 8(1): 8964.
- [11] Li Shaoxian, Yang Jingqi, Zhao Hongwei, et al. Applied Spectroscopy, 2015, 69(1): 52.
- [12] Esser A, Forbert H, Sebastiani F, et al. The Journal of Physical Chemistry B, 2017, 122(4): 1453.
- [13] Long Yuan, Li Bin, Liu Huan. Applied Optics, 2018, 57(3): 544.
- [14] El Haddad J, Bousquet B, Canioni L, et al. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2013, 44: 98.
- [15] Zhang Hui, Guo Weihong, Yu Mukui, et al. Science of the Total Environment, 2018, 618: 1.
- [16] Lee L, Petter S, Fayard D, et al. International Journal of Accounting Information Systems, 2011, 12(4): 328.
- [17] Chen Zewei, Zhang Zhuoyong, Zhu Ruohua, et al. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015, 167: 1.

Detection of Trichlorfon in Soil Using THz-FDS

WANG Yun, QIN Jian-yuan, JIA Sheng-yao, WANG Yan-jie, WU Xia*

College of Mechanical and Electrical Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China

Abstract With the rapid development of modern agriculture, the use of pesticides has been increasing in both kind and level, and the corresponding problems of pesticide residue have attracted wide attention. Trichlorfon is an organophosphate insecticide used to control a variety of pests and parasites in livestock in the agriculture. Excessive intake of trichlorfon in the human body can cause problems in immune function, and even life-threatening. Therefore, the detection of trichlorfon residues is very important. Due to the unique properties of perspective, safety and spectroscopic fingerprinting ability, THz waves have achieved significant advances and applications as a new detection technology, and have been in the fields of defense, industry, semiconductor, communication, biological medicine, pharmaceutical, agroproducts, food etc. Compared with traditional pesticide detection methods, terahertz spectroscopy has the characteristics of easy operation, short time-consuming, low cost and non-destructive. In this paper, terahertz frequency domain spectroscopy (THz-FDS) is used to detect trichlorfon in soil. The spectrum of pure trilobite tablets was analyzed. It was found that trichlorfon had characteristic absorption peaks at 1.18, 1.55 and 1.91 THz. DFT model B3LYP and basis function 6-31G(d) were used to calculate the single isolated molecule of trichlorfon to explain the source of these absorption peaks and verify the accuracy of the experimental results. In addition, 24 spectra of different contents (0.5%, 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, and 50%) of trichlorfon in the soil were collected. It was found that the absorbance increased with the increase of the content when the content is more than 5%, showing a good linear relationship. The 24 spectra were divided into a calibration set and a prediction with a ratio of 3 : 1, and were modeled by partial least squares method. The model has a relatively high correlation coefficient ($>0.993\ 04$), lower corrected root means square error ($<0.021\ 9$), a predicted root mean square error ($<0.024\ 6$), and a cross-validation root mean square error ($<0.028\ 6$). This paper provides a new method for the qualitative and quantitative analysis of pesticide residues in soil, as well as a new idea for the detection of pollutants in soil.

Keywords THz-Frequency domain spectroscopy; Trichlorfon; Soil; Detection

(Received Apr. 10, 2019; accepted Aug. 20, 2019)

* Corresponding author