



Application Note AN-RS-039

Détection de traces d'acétamipride sur des raisins secs

Protéger la sécurité des consommateurs avec MISA

Des études récentes menées par l'USDA [1] et la NVWA en Europe [2] ont montré que les raisins secs, ainsi que les snacks fait de raisins séchés, sont en tête de liste des fruits et légumes qui contiennent des niveaux inacceptables de résidus de pesticides. 80 % des raisins secs importés aux Pays-Bas sont contaminés par en moyenne 11,3 pesticides différents, et presque toutes les marques de raisins secs commercialisées aux États-Unis contiennent au moins deux résidus de pesticides différents [3]. La préoccupation fondamentale en matière de santé est que les effets cumulatifs à long terme de la consommation d'une variété de pesticides sont inconnus. Il est clair que cela remet en cause

l'hypothèse selon laquelle les raisins secs constituent une alternative saine et adaptée aux enfants aux snacks transformés. Pour répondre à ces préoccupations en matière de sécurité alimentaire, il est nécessaire d'effectuer des tests rapides et précis pour dépister les substances potentiellement dangereuses dans les échantillons alimentaires. Dans cette note d'application, le MISA (Metrohm Instant SERS Analyzer) de Metrohm Raman excelle dans la détection du pesticide acétamipride sur des raisins secs vendus dans le commerce. MISA est une alternative viable aux tests analytiques en laboratoire dans la quête d'empêcher les aliments contaminés d'atteindre et de nuire aux consommateurs.

INTRODUCTION

Acetamiprid is a highly effective systemic neonicotinoid insecticide. Although toxicity to humans and other mammals is low, it is moderately to highly toxic for birds and aquatic life, posing a potential threat to wildlife and the food chain. This

Application Note demonstrates the rapid and sensitive detection of acetamiprid extracted from raisins using the Metrohm Instant SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) Analyzer.

SERS DETECTION OF ACETAMIPRID ON RAISINS

As direct point-and-shoot Raman spectroscopy is unsuitable for trace analyte detection, SERS was used in this experiment. Dilutions of 1 mg/mL acetamiprid in methanol were pipetted onto individual 1 g portions of raisins, yielding samples containing 100, 25, 5, and 2 µg/mL (ppm) and 500 ng/mL (ppb) acetamiprid. Each sample was dried and placed in a vial with 0.2 mL of dichloromethane (DCM). Each tube

was vortexed for two minutes and rested for 30 minutes, and then the supernatant was transferred to a clean vial for evaporative drying. After 0.9 mL of silver colloid was added, each vial was vortexed for one minute. This was followed by the addition of 0.1 mL of 500 mmol/L NaCl and gentle agitation of the contents. Each vial was inserted into the vial holder attachment of MISA for measurement.



RESULTS AND DISCUSSION

As shown in **Figure 1**, SERS spectra for DCM extracts of acetamiprid on raisins are identical to the reference spectrum for pure acetamiprid (in dark blue). The

highly resolved signature peaks tend to correlate in intensity to analyte concentration.

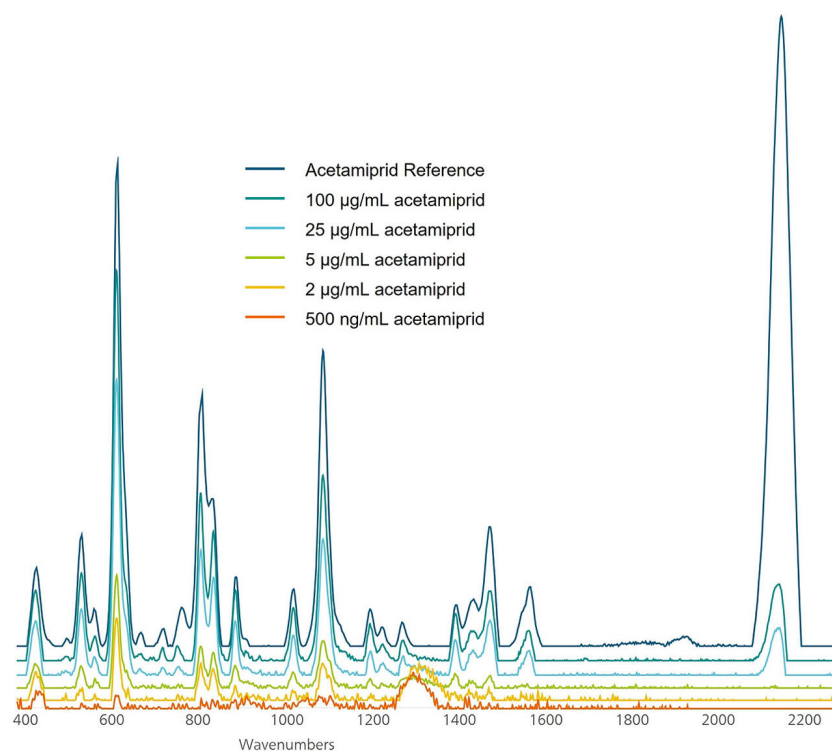


Figure 1. Raman spectra stack of acetamiprid reference and various concentrations (100 µg/mL down to 500 ng/mL).

IMPROVING SERS SENSITIVITY

Information content from Raman spectra is greatest at higher analyte concentrations. Some poorly resolved signature peaks in **Figure 1** persist at 500 ng/mL (ppb), yet sensitivity at this level is essential because it corresponds to the maximum residue level accepted for acetamiprid in Europe.

At very low concentrations, the following two strategies may improve SERS detection:

1. Combine multiple extract aliquots into one test sample. In this case, three to four 0.2 mL DCM aliquots (from the same test batch of raisins) would be combined into one vial before evaporative drying.
2. Longer integration times on the instrument may improve sensitivity. The Auto Integration feature on MISA is adequate for higher concentrations; lower concentrations may require manual setting of integration times to four to eight seconds, for example.

Figure 2 overlays spectra for samples containing one aliquot of 5 µg/mL, 2 µg/mL, and 500 ng/mL acetamiprid with a sample that contains four aliquots of 500 ng/mL acetamiprid. This figure provides visual confirmation for improved signal through combined aliquots.

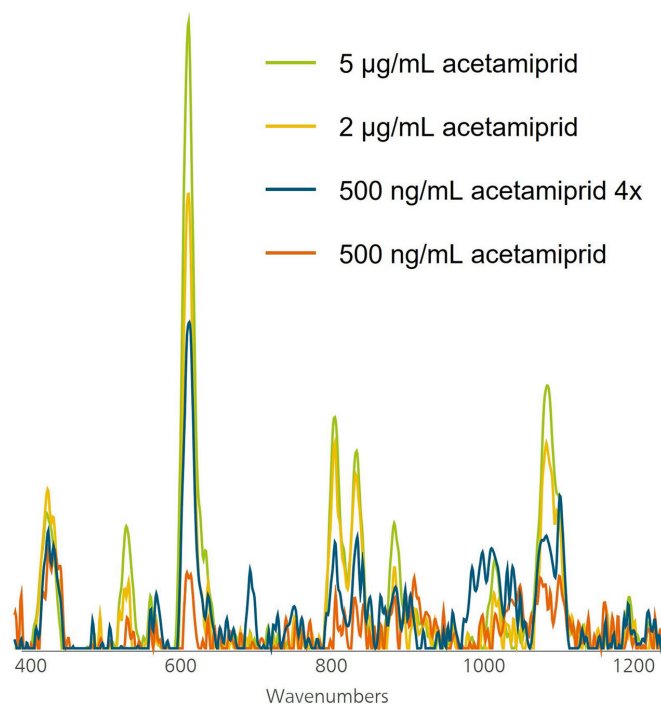


Figure 2. Very low concentration SERS spectra can be improved by combining multiple sample aliquots as seen here with a single 500 ng/mL acetaprimid aliquot (orange) compared to quadruple the 500 ng/mL acetaprimid sample evaporated to the same sample volume for analysis by MISA (blue).

CONCLUSION

MISA is a compact, user-friendly, state-of-the-art analytical tool for ensuring food safety. It facilitates informative decision making when screening food samples suspected of containing pesticide residues.

Dedicated SERS substrates and a well-developed library of proven pesticides, herbicides, fungicides, and potentially harmful food additives make MISA a powerful tool for trace-detection applications.

REFERENCES

1. *Raisin Grades & Standards | Agricultural Marketing Service.*
<https://www.ams.usda.gov/grades-standards/raisin-grades-standards> (accessed 2022-07-26).
2. Group, E. W. *EWG's 2022 Shopper's Guide to Pesticides in Produce™.*
<https://www.ewg.org/foodnews/> (accessed 2022-07-26).
3. Authority (EFSA), E. F. S. National Summary Reports on Pesticide Residue Analysis Performed in 2020. *EFSA Support. Publ.* **2022**, 19 (3), 7216E.
<https://doi.org/10.2903/sp.efsa.2022.EN-7216>.

CONTACT

Metrohm France
13, avenue du Québec - CS
90038
91978 VILLEBON
COURTABOEUF CEDEX

info@metrohm.fr

CONFIGURATION



MISA Advanced

Metrohm Instant SERS Analyzer (MISA) est un système d'analyse portable hautement performant pour détecter ou identifier rapidement des traces de substances illicites, d'additifs et de contaminants alimentaires. MISA possède un spectrographe très efficace doté de la technologie ORS (Orbital Raster Scan) unique de Metrohm. Son encombrement est minimal et la durée de vie prolongée de la batterie en fait le système d'analyse idéal pour les tests sur site ou les applications de laboratoire mobiles. MISA propose divers accessoires laser de classe 1 pour des options d'échantillonnage flexibles. L'appareil d'analyse peut fonctionner via la connectivité Bluetooth ou USB.

Le module MISA Advanced est un ensemble complet qui permet à l'utilisateur d'effectuer des analyses SERS avec les solutions de nanoparticules de Metrohm et des bandelettes réactives P-SERS.

Le module MISA Advanced contient un embout de flacon MISA, un embout P-SERS, un standard de calibrage ASTM, un câble USB mini, un bloc d'alimentation USB et le logiciel MISA Cal pour le fonctionnement de l'appareil MISA. Une mallette de protection robuste est également fournie pour ranger l'appareil et ses accessoires en toute sécurité.



MIRA XTR Advanced

MIRA XTR est une alternative pour les systèmes haute puissance 1 064 nm. Piloté par un traitement informatique avancé, MIRA XTR utilise un laser de 785 nm plus sensible ainsi que des algorithmes XTR pour extraire les données Raman de la fluorescence de l'échantillon. MIRA XTR dispose également d'un balayage de trame orbital (ORS, Orbital Raster Scanning) pour fournir une meilleure couverture de l'échantillon, améliorant ainsi l'exactitude des résultats.

Le pack MIRA XTR Advanced comprend un standard de calibrage, un embout universel intelligent, un embout à angle droit, un support de flacon et des accessoires SERS MIRA. Un package complet pour tous les types d'analyse. Fonctionnement en classe 3B. MIRA XTR prend en charge les bibliothèques Raman de Metrohm portables.



Argent colloïdal, 50 mL

Solution d'argent colloïdal SERS active. Les analytes cibles potentiels présentant de bonnes performances avec l'argent colloïdal comprennent les drogues illicites, les médicaments, les colorants et les amines. Lot de 50 mL.