

拉曼光谱技术在农畜产品品质安全检测中的进展

郑晓春, 彭彦昆*, 李永玉, 翟晨

(中国农业大学工学院, 国家农产品加工技术装备研发分中心, 北京 100083)

摘要: 本文综述了拉曼光谱技术应用于农畜产品品质安全检测的研究进展, 从原理及分类出发, 以各个技术方向为框架介绍拉曼光谱技术在农畜产品各个方面的进展, 并分析实际问题, 提出发展趋势。作为无损检测技术的重要支撑技术, 拉曼光谱检测技术已经被开发应用于农畜产品品质安全检测的各个方面。激光拉曼光谱技术的成熟推动了拉曼光谱检测技术蓬勃发展, 傅立叶拉曼光谱技术、显微拉曼光谱技术、共振拉曼光谱技术和表面增强拉曼光谱技术在农畜产品品质安全检测方面均具有巨大的潜力。

关键词: 拉曼光谱; 无损检测; 农畜产品; 品质安全

Advancement of Raman spectroscopy technique in detection of agro-products' quality and safety

ZHENG Xiao-Chun, PENG Yan-Kun*, LI Yong-Yu, ZHAI Chen

(National Research and Development Center for Agro-processing Equipment, College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: This paper reviewed the application progress of the Raman spectroscopy in detection of the quality and safety of agro-products. To detail the advancement and principle, classification and four development direction of Raman spectroscopy were elaborated and connected to practical problems and then draw the developing trend. As one of the most important support technology of the non-destructive detection methods, Raman spectroscopy was widely applied in various detections. Raman spectroscopy was promoted by the mature of the laser technology, and Fourier transform Raman spectroscopy, Raman microscopy, resonance Raman spectroscopy and surface enhanced Raman spectroscopy have an extremely potential in contribute of quality and safety of agro-products.

KEY WORDS: Raman spectroscopy; non-destructive detection; agro-products; quality and safety

1 引言

农畜产品品质安全是食品安全的重要基础, 关系到消费者的身体健康和生命安全。随着人们收入水

平及生活水平的提高, 对安全、高质量的农畜产品的需求不断增加, 人民群众对农畜产品的品质安全的关注度越来越高。然而, 有不少不法商家不顾大众的安全, 将品质低劣甚至不安全的食品投放市场, 严重

基金项目: 公益性行业(农业) 科研专项(201003008)

Fund: Supported by Agro-scientific Research in the Public Interest (201003008)

*通讯作者: 彭彦昆, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为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

*Corresponding author: PENG Yan-Kun, Professor, Ph.D, Supervisor, National Research and Development Center for Agro-processing Equipment, College of Engineering, China Agricultural University, No.17, Qinghua East Road, Haidian District, Beijing 100083, China. E-mail: ypeng@cau.edu.cn

威胁着民生健康。近些年,各种食品安全事件层出不穷,比如含敌敌畏的金华火腿事件、阜阳劣质奶粉事件、瘦肉精事件和含三聚氰胺婴幼儿奶粉事件,以及仍然猖獗的地沟油掺假问题和注水肉问题。这些农畜产品品质安全事件的发生及问题的出现,对农畜产品的品质安全检测技术提出更高的要求及更多的课题难关。农畜产品主要包括水果、蔬菜、畜禽肉、蛋类及牛奶等,影响其品质安全的主要因素,包括物理因素、化学因素和生物因素^[1],而不同的农畜产品其注重的品质参数是不同的,如水果注重尺寸、形状、颜色、表面缺陷和农药残留,牛肉品质的评定则一般从肉色、嫩度、弹性、大理石花纹、风味、多汁性、新鲜度等方面来衡量^[2-5]。传统的农畜产品品质评定方法包括物理方法、化学方法和生物方法,但是这些方法一般都对样品本身具有不可还原的破坏性,并且一般也具有耗时、成本高等特点,在实际应用中具有较大的局限性,因此无损检测技术顺应时代需求得以快速发展。

作为新兴的检测技术,光学无损检测主要包含机器视觉检测技术、近红外检测技术、高光谱成像检测技术和激光拉曼光谱技术。机器视觉技术通过图像摄取装置获取图像,然后将该图像传送至处理单元,通过数字化处理,根据像素分布和亮度、颜色等信息,进行尺寸、形状、颜色及表面缺陷等的判别。而近红外光谱吸收主要是有机物的含氢基团(如-OH, -CH, -NH, -SH等)的倍频和合频吸收,由于农畜产品中的大多数有机化合物如蛋白质、脂肪、有机酸、碳水化合物以及农药残留和兽药残留等都含有不同的含氢基团,所以对其进行近红外光谱分析就可测定这些成分的含量,并通过进一步分析得到更多与品质相关的信息^[6]。高光谱成像技术是一种图像及光谱的融合技术,可以同时获取研究对象的空间及光谱信息^[7]。与近红外光谱类似,拉曼光谱法基于拉曼散射原理,利用物质的拉曼光谱特异性,以散射光的强度随拉曼位移的变化表示,通过峰的位置和强度,反映功能团或化学键的特征振动频率,提供散射分子的结构信息^[8]。

拉曼光谱是基于1923年德国物理学家迈克尔(Smekal)的预言,经印度物理学家拉曼(Raman)首先证实的拉曼散射原理^[9]。起初,由于拉曼信号比较弱,其发展及应用受到限制,激光器和傅立叶变换的出现推动了拉曼光谱的高速发展。本文介绍了拉曼光谱

的原理,从傅立叶变换拉曼光谱技术、显微拉曼光谱技术、共振拉曼光谱技术和表面增强拉曼光谱技术四个方面阐述拉曼光谱在农畜产品品质安全检测方面的应用进展,通过比较这几个方面的优缺点和侧重点,为农畜产品无损检测技术的发展提供参考。

2 拉曼光谱原理及特点

当光照射到物质上时,会发生弹性散射和非弹性散射,其中弹性散射又称为瑞利散射,而非弹性散射根据物质分子和光子之间的能量传递方向不同,又分为斯托克斯散射和反斯托克斯散射,两者统称为拉曼散射,但由玻尔兹曼定律知,反斯托克斯谱线的强度要远远弱于斯托克斯谱线,故在实际应用中,拉曼光谱仪一般只记录斯托克斯线。拉曼散射光和瑞利光的频率(即入射光频率)之差称为拉曼位移。拉曼位移就是分子的振动或转动频率,它与入射光频率无关,而与分子结构有关。由分子结构的特异性决定每一种物质有自己的特征拉曼光谱,拉曼谱线的数目、位移值的大小和谱带的强度等都与物质分子振动和转动能级有关,从而也具有特异性。从特征拉曼频率可以确定分子中的原子团和化学键的存在,从相对强度的变化能够确定化学键的含量,而物质化学环境的变化则会引起拉曼特征频率的微小位移,从特征频率位移的大小和方向能判定原子团和化学键所处化学环境的变化^[10]。拉曼光谱对对称结构分子的检测很有效,在分析分子结构方面与红外光谱互相补充^[11]。如水的红外吸收很强,但是其拉曼散射非常弱,因此拉曼光谱技术特别适合水溶液体系。与常规化学分析技术相比,拉曼光谱技术具有无损、快速、环保、无需制备试样、无需消耗化学试剂、所需样品量少等特点,再加上激光光源的优势使得拉曼光谱已广泛应用到农畜产品无损检测的各个方面。

3 拉曼光谱检测技术及应用于农畜产品品质安全检测进展

如前所述,传统的农畜产品品质安全评价方法主要包含人工评测法和分析仪器检测法,但人工评测法存在主观随意误差和重复性差的问题,而仪器方法则存在操作繁琐、耗时、成本高的缺点,而近年来发展起来的比较成功的方法如胶体金免疫层析法、生物传感器等,具有操作简单、快速、灵敏度高、特

异性强、检测费用低等优点^[12],但是开发过程存在资金投入较多、时间较长、抗体制备难度较大等问题。拉曼光谱法用于农畜产品品质安全快速无损检测则是一门新热课题,前景相当可观。

3.1 激光拉曼光谱技术

上世纪六十年代后,激光的发现使得拉曼光谱技术的发展进入新阶段,由于激光具有很好的单色性、方向性,且强度很大,因此成为获得拉曼光谱的最理想的光源,所以大多数拉曼光谱仪的光源都是激光器。

普通的激光拉曼光谱因为灵敏度有限更侧重于农畜产品品质的检测,但一定的样品前处理则有助于农药、兽药和违禁药品的检测。Pedersen等^[13]利用拉曼光谱,采用偏最小二乘回归法(PLSR)建立模型预测新鲜猪肉的滴水损失,发现具有良好的相关性($r = 0.95 \sim 0.98$)。Beattie等^[14]通过拉曼光谱技术对煮制后的牛肉进行原位检测,研究其蛋白结构的变化,建立了嫩度和多汁性与拉曼光谱数据之间的联系,结果表明其具有良好的相关性。2007年,Beattie等^[15]对四种不同的动物食品(鸡肉、牛肉、羊肉和猪肉)采用多种建模方法进行了定量分析和判别。偏最小二乘判别分析(PLS-DA)方法的精度达到99.6%,优于主成分线性判别分析(PCL-DA),另外采用前向多层神经网络所得结果也很理想,达到99.2%。

国内学者在应用激光拉曼光谱进行农畜产品品质安全检测方面,也有相应的研究。2009年,马寒露等^[16]使用便携式拉曼光谱仪,并使用支持向量回归机(SVR)对掺入不同含量梨汁的苹果汁样本进行建模预测,较好地鉴别了苹果汁、梨汁和掺入梨汁的苹果汁,大部分样品相对误差在10%以内,能够较准确地分析掺假苹果汁的含量,该法的建立为其他类似掺伪问题的解决提供了借鉴。2012年,Li等^[17]利用拉曼光谱检测蜂蜜中掺杂的果葡糖浆和麦芽糖浆,利用偏最小二乘线性判别分析法(PLS-LDA)建立判别模型,总的准确率达到84.4%,显示出用拉曼光谱法鉴别蜂蜜掺伪的巨大潜力。李永玉等^[18]利用拉曼光谱技术检测苹果表面的敌百虫农药残留,检测限为4800 mg/kg,对实现水果表面敌百虫农药残留的快速、无损伤检测具有重要意义。刘春伟等^[19]建立了腐竹中乌洛托品的激光拉曼光谱分析方法,该方法前处理简单,灵敏度和准确度高,检出限可低至

0.050 mg/kg,干扰少,检测费用低,检测系统简单便携,可在普通实验室和现场检测推广使用。

3.2 傅立叶变换拉曼光谱技术

1964年,Chantry等^[20]首次提出将拉曼技术与傅立叶变换(FT)技术结合的设想并进行了实验,但未引起广泛注意。直到1986年,Hirschfeld等^[21]在技术上实现了傅里叶变换拉曼光谱(FT-Raman),并预言该技术可能是色散型可见拉曼光谱技术的竞争对手。1987年,Perkin Elmer公司推出了第一台近红外激发傅立叶变换拉曼光谱(NIR-FT-Raman)商品仪。FT-Raman使用傅立叶变换干涉仪变换采集信号,拉曼散射光经干涉仪进入探测器,获得干涉图,通过傅立叶变换得到拉曼光谱^[22]。傅立叶拉曼光谱技术应用1046 nm激光光源可消除荧光,具有灵敏度高的特点,但环境温度及样品移动对光谱影响较大。

国内外学者应用傅立叶拉曼光谱技术对农畜产品的品质安全进行直接或间接评价都有相应的研究。Baeten等^[23]利用傅立叶拉曼光谱法测定21种动植物油脂中的不饱和脂肪酸(包括一元不饱和脂肪酸和多元不饱和脂肪酸),与气相色谱法的结果对比,应用主成分分析法进行分类,结果显示在3013、1663、1264 cm^{-1} 波长处的波峰与油脂中的脂肪酸状况具有高度相关性。Paradkar等^[24]利用傅立叶拉曼光谱法测定蜂蜜中掺杂的甜菜和甘蔗转化物,取200~1600 cm^{-1} 波长范围用于定量分析,建立偏最小二乘法模型,所得相关系数均大于0.91,验证准确率均大于96%。Ngarize等^[25]利用傅立叶拉曼光谱研究了鸡蛋蛋白和乳蛋白的相互作用机制,发现温度导致的蛋白质变性可以反映在拉曼谱图的变化上。2007年,Sarkardei等^[26]利用傅立叶拉曼光谱定量分析了马鲛鱼和大西洋马鲛这两种鱼的脂质。2012年,余静等^[27]采用傅立叶拉曼光谱技术鉴别不同种类食用植物油,实验结果表明,以1747 cm^{-1} 处吸收峰面积积分为参照,通过比较1654 cm^{-1} 处吸收峰面积积分值可对不同种类食用植物油进行一定区分,从而可为物证检验工作提供参考,该方法可评价鱼储存过程中的脂肪氧化情况。

傅立叶光谱应用于果蔬中农药残留的测定具有很大优势,近年来引起国内外学者的关注。Skoulika等^[28]利用傅立叶拉曼光谱定量检测杀虫剂二嗪农,

选取其拉曼特征峰 554、604、631、1562、2971 cm^{-1} 建立校正模型, 所得相关系数均达到 0.99 以上。Sato-Berru 等^[29]选取甲基对硫磷的特征波段 1345~1110 cm^{-1} , 建立线性和非线性数学模型, 结果表面线性模型的 R^2 值达到 0.996, 优于非线性模型。周小芳等^[30]用激发波长为 1064 nm 的近红外傅立叶变换拉曼光谱仪对常见水果和常用农药进行拉曼测试并获得了农药的特征拉曼光谱, 与可见激发光相比, 减少了荧光背景的干扰, 也减弱了胡萝卜素的共振增强, 并且该方法能够分辨水果和农药的特征光谱, 从而可以检测水果表面的各种农药。

3.3 显微拉曼光谱技术

共焦显微拉曼技术是将拉曼光谱分析技术与显微分析技术结合起来的一种应用技术。它将入射激光通过显微镜聚集到样品上, 从而可以在不受周围物质干扰的情况下, 精确获得所照试样微区的有关化学成分、晶体结构、分子相互作用以及分子取向等各方面的拉曼光谱信息。与其他传统技术相比, 它更易于直接获得大量有价值信息, 共焦显微拉曼光谱不仅具有常规拉曼光谱的特点, 还有自己的独特优势, 辅以高倍光学显微镜, 具有微观、原位、多相态、稳定性好、空间分辨率高等特点, 可实现逐点扫描, 获得高分辨率的三维图像。

国内对于显微拉曼光谱应用于农畜产品检测的研究较多。2013 年, 郝勇等^[31]利用共焦显微拉曼光谱仪分析茶油中的脂肪酸, 所获拉曼光谱数据经标准正态变量(SNV)预处理, 结合连续投影算法(SPA)方法实现模型优化, 建立山茶油中棕榈酸和十四烷酸的偏最小二乘定量分析模型, 模型相关系数均在 0.96 以上。吴静珠等^[32]采用显微拉曼光谱仪以 PLS-LDA 法进行单一种类食用油快速定性识别研究, 通过蒙特卡罗无信息变量消除法(MCU-VE)筛选特征波长变量大大提高了实验中 3 种食用植物油的识别率, 总体识别率均大于 90%, 并提出了采用 PLS-LDA 法进行多种类食用油的识别流程。肖怡琳等^[33]首次用显微拉曼光谱仪测试了几种用于粮食、蔬菜、水果的杀蝉、灭多威、扑海因、代森锰锌、巴丹、抗蚜威、灭虫灵的拉曼光谱和荧光光谱峰。结果表明, 可以用显微拉曼光谱仪测试农药及其在蔬菜、水果及粮食作物上的残留。2010 年, 张丹等^[34]利用显微激光拉曼光谱技术, 研究测定了未经任何处理

和经过清洁处理的多种蔬菜和水果表面的拉曼光谱。结果表明不同样品的拉曼光谱具有明显的胡萝卜素特征峰, 这一相似性为残留农药的识别提供了方便。显微拉曼光谱技术亟需解决的难题是荧光背景问题, 但是灵敏度高, 可提供大量信息。

3.4 共振拉曼光谱技术

共振拉曼光谱(RRS)是基于共振原理发展起来的拉曼技术, 它产生于激发光的频率与待测分析物分子的某个电子吸收峰接近或重合时, 这一分子的某个或几个特征拉曼谱带强度可达到正常拉曼谱带的 $10^4\sim 10^6$ 倍, 从而克服了常规拉曼灵敏度低的缺点, 具有所需样品浓度低, 反映结构的信息量大等优点, 共振拉曼光谱通常需要配置可发出连续激光的激光器^[35]。最近发展起来的紫外共振拉曼技术能更好地克服荧光干扰, 解决了氧化物等物质产生荧光的检测问题。刘春宇^[36]采用激光共振拉曼光谱对市售的含番茄红素的食品和饮料进行了检测, 其拉曼谱图可以明显地辨别出番茄红素的特征频移, 证实了利用激光共振拉曼光谱法对复杂样品测量的准确性。共振拉曼光谱技术虽然重现性和稳定性难以控制, 但是具有灵敏度高和所需样品浓度低等优势。

3.5 表面增强拉曼光谱技术

Fleischmann 等^[37]于 1974 年首次在吡啶吸附的粗糙银电极上观察到表面增强拉曼光谱(SERS)现象。尽管学术界对 SERS 增强机制尚未达成共识, 但多数学者认为 SERS 增强主要表现为物理增强和化学增强。物理增强是指金属表面局域电场的增强, 也称为电磁增强^[38]。化学增强认为拉曼散射信号的增强是由于吸附在粗糙金属表面的分子极化率的改变而引起的。表面增强基底的纳米结构质量是获取高质量 SERS 信号的关键。目前使用的活性基底有金属电极活性基底、金属溶胶活性基底和针尖增强拉曼活性基底等。

农畜产品中重要氨基酸的含量是评价食品优劣的有力依据, 表面增强拉曼光谱具有较高的灵敏度, 在检测农畜产品氨基酸含量方面有一定优势。Kim 等^[39]用银胶为基底, 研究了芳香族氨基酸包括苯丙氨酸、酪氨酸和色氨酸及它们的氨基乙酰基二肽的 SERS 光谱, 并和普通拉曼光谱做比较, 研究结果显示两种光谱之间有很好的相关性, 在 930 cm^{-1} 和 1390 cm^{-1} 处, 因为 C-COO-和 COO-的伸缩振动, 拉

曼信号强度有显著的提高。2007 年, Cheng 等^[40]用滤纸制备出高灵敏度的 SERS 底物银纳米粒子, 并用以检测水中酪氨酸含量, 通过优化检测条件, 其 RSD 小于 8%, 增强倍数在 10^7 左右。

农畜产品的有毒有害添加物严重威胁消费者的健康, 对其成分进行定性定量分析是十分重要的。国家对农畜产品中危害人类健康的农药和兽药都有最大残留量的规定, 对食品中的致病菌也有严格的限制, 同时也规定许多不得检出的微生物或者化学品。Tang 等^[41]用银溶胶为 SERS 基底, 以吡啶为内标, 进行了水稻中三环唑含量的检测, 检测限为 0.002 mg/L, 相对标准偏差是 3.36%~4.64%, 重现性良好。2008 年, He 等^[42]对牛奶中是否含有三聚氰胺进行研究, 利用 SERS 对三聚氰胺的含量和其特征峰 676 cm^{-1} 的强度建立校正模型, 得到 R^2 值为 0.96, 其测量极限可达到 $2.6 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$ 。王锭笙等^[43]采用表面增强拉曼光谱, 将三聚氰胺滴加在准备好的增强基底银胶上, 使用便携式拉曼光谱仪来进行测试, 其测试结果最小检测量可达 $6 \times 10^{-12}\text{ g}$ 。翟福丽等^[44]用 SERS 结合化学计量学的方法检测猪尿中的 β -兴奋剂, 包括克伦特罗、舒喘灵和莱克多巴胺、克伦特罗、舒喘灵等物质, 该方法的检测限为 $2\text{ }\mu\text{g/L}$, 其中莱克多巴胺的检测限为 0.1 mg/L , 真实值和预测值的 R^2 范围是 0.9134~0.9368。李言等^[45]采用表面增强拉曼光谱确定了当赤藓红与金胶的体积比为 1:1, 在 pH 为 5 的条件下, 混合溶液放置 10 min, 赤藓红的 SERS 信号最好, 检测限可达到 1 mg/L , 低于食品中的最大允许添加量。黄玉坤等^[46]制备金纳米溶胶作为增强剂, 初步建立了金黄色葡萄球菌 SERS 快速鉴别方法, 为金黄色葡萄球菌感染诊断及食源性金黄色葡萄球菌污染的快速检测提供基础依据。

国内学者应用表面增强拉曼光谱技术对水产品中的禁用或限用药物的检测也有相关研究。顾振华等^[47]使用便携式拉曼光谱仪, 对水产品养殖和运输过程中水样的孔雀石绿进行快速测定, 利用孔雀石绿在 $432\sim 437\text{ cm}^{-1}$, $1166\sim 1170\text{ cm}^{-1}$ 和 $1613\sim 1617\text{ cm}^{-1}$ 范围的拉曼光谱特征峰及其强度, 对其进行定性及半定量的检测, 方法检测限为 $5.0\text{ }\mu\text{g/L}$, 样品的整个检测时间只需 3 min, 利用 SERS 方法实现了孔雀石绿的快速检测。李春颖等^[48]应用 SERS 技术, 对孔雀石绿、结晶紫、氯霉素和磺胺甲基嘧啶进行检测。采用 PLSR 法建立定量分析模型。结果表明运用 SERS

技术对孔雀石绿和结晶紫的分析效果较好, 对于其标准溶液的最低检测浓度分别为 $0.8\text{ }\mu\text{g/L}$ 和 $10\text{ }\mu\text{g/L}$; 对抗生素药物氯霉素和磺胺甲基嘧啶的最低检测浓度分别为 $50\text{ }\mu\text{g/L}$ 和 $500\text{ }\mu\text{g/L}$; 4 种药物的 PLSR 模型的预测值与实际值的 R^2 为 0.865~0.954, 显示出 SERS 技术对食品中痕量药物残留检测的巨大潜力。表面增强拉曼光谱可大大提高灵敏度, 但存在重现性和稳定性差的问题, 这是表面拉曼光谱技术的难点, 同时也是重要突破点。

4 拉曼光谱关键突破点

4.1 荧光背景的扣除及光谱的预处理

拉曼散射是相对比较弱的光散射, 其光谱强度一般小于入射光的 10^{-6} 倍和瑞利散射的 10^{-3} 倍。而在食品分析研究中, 由于激光光源照射在样品时, 有机分子易将吸收光子转化为荧光分子从而产生荧光效应, 其强度大大超过拉曼光谱谱峰的强度, 甚至可能完全覆盖整个拉曼光谱, 因此减小和扣除荧光是顺利进行食品品质安全研究的关键技术之一。对于荧光消除, 常用方法有: 强光照射法、选择合适的激光波长、使用荧光淬灭剂和利用荧光和拉曼光谱产生的时间差异。但是第一种方法易造成生物样品的热损伤和光降解; 方法二提高了经济成本; 方法三易造成干扰, 且有的荧光淬灭剂具有一定毒性; 方法四对光谱仪性能要求较高。

针对不同的样品, 需选择合适的激发波长, 但是在更换激光器的同时增加了仪器的成本。在水果农残的检测中发现, 由于一些水果和农药在可见光激发下有强的荧光, 使得检测遇到困难, 若运用波长为 1046 nm 的 ND:YAG 作为激光光源对信号进行采集, 多次累加提高信噪比, 可以大大减弱荧光背景^[49]。Dhakar 等^[50]采用八次多项式拟合对取自苹果表面的农药拉曼光谱进行背景去除, 结果良好。Feng 等^[51]开发出基于多项式拟合的拉曼光谱基线漂移校正方法, 将此方法应用于由不同数学函数模型构成的漂移基线的模拟拉曼光谱中, 可有效降低甚至消除荧光所造成的影响。吴正洁等^[52]对具有强荧光背景干扰的甲醇及其混合液的拉曼光谱定量分析技术进行了研究, 提出了归一化方法, 结合基线校准技术对拉曼光谱进行定量分析, 不但可使测量分析的精确性明显提高, 而且能有效消除不同样品组的组间数据

波动。高国明等^[53]提出了一种基于信号极小极大值自适应缩放的消除荧光背景方法,从峰强与质量分数关系、单光谱与混合光谱关系两个方面验证可行性,并与传统基于多项式拟合基线校正的荧光背景消除方法进行对比,结果表明该方法优于传统方法。陈珊等^[54]通过用主成分分析和随机森林两个算法验证扣除背景后的光谱,结果可以准确有效扣除掉荧光背景。

4.2 小型便携式拉曼光谱仪的开发

大型拉曼光谱仪由于测量方式和仪器安装要求,不适合在现场使用。近年来,由于技术的进步,以及现场检测的需要,使便携式拉曼光谱仪的研究开发有了质的飞跃。国外研制和生产的便携式拉曼光谱仪凭借其优良的性能在中国市场占有垄断性的地位,主要厂商有 BWTEK 公司、GE 公司、Ahura 公司、Smiths Detection 公司、DeltaNu 公司、Inphotonics 公司等。而国内专业研制生产拉曼光谱仪的机构厂家很少,主要集中在科研机构 and 院校,还有一些公司可提供光谱仪器组件以便于科研机构和院校自由搭建和开发^[55]。国外进口的便携式拉曼光谱仪价格一般在几十万美元左右,使得检测成本较高。随着农畜产品品质安全无损检测的需要,国内一些企业已经利用当代新技术成果,同时吸取国外公司设计、加工、制造经验,研制和开发具有我国自主知识产权的便携式拉曼检测设备,但是大多数设备仍不成熟,需要进一步改进和优化。

5 结 论

拉曼光谱技术应用于农畜产品品质安全检测具有快速、简单、无损和直接检测样品等优点,其凭借这些优点已经在农畜产品品质安全直接或者间接的评价及检测方面取得了一定的进展,和其他各项无损检测技术一起推动农畜产品无损检测的发展。但是在实际应用过程中,还存在一些问题,如测量的准确度、精密度和重复性都有待于进一步提高,才能更好的符合实际的检测检验需要。未来的拉曼光谱技术不仅需要在拉曼光谱各个技术方面继续研究开发,还需要进一步结合化学计量学,在光谱的预处理和建立数学模型等方面进行深入的探讨。随着拉曼技术的发展,将推动其在农畜产品行业的快速发展和应用。

参考文献

- [1] 彭彦昆, 张雷蕾. 农畜产品品质安全高光谱无损检测技术进展和趋势[J]. 农业机械学报, 2013, 44(4): 137-145.
Peng YK, Zhang LL. Advancement and Trend of Hyperspectral Imaging Technique for Nondestructive Detection of Agro-product Quality and Safety [J]. Trans Chin Soc Agric Mach, 2013, 44(4): 137-145.
- [2] 万发春, 张幸开, 张丽萍, 等. 牛肉品质评定的主要指标[J]. 中国畜牧兽医, 2004, 31(12): 17-19.
Wan FC, Zhang XK, Zhang LP, *et al.* The main indexes of beef quality evaluation[J]. Animal Science Abroad, 2004, 31(12): 17-19.
- [3] Kim C, Lee E. Effects of quality grade on the chemical, physical and sensory characteristics of Hanwoo (Korean native cattle)beef [J]. Meat Sci, 2003, 63: 397-405.
- [4] 贾英民, 王玲. 牛肉新鲜度检测与指标分析[J]. 肉类研究, 1998, 2: 45-48.
Jia YM, Wang L. Analysis and Evaluation of Fresh Targets of Market Beef [J]. Meat Res, 1998, 2: 45-48.
- [5] Brondum J, Egebo M, Agerskov C, *et al.* On-line pork carcass grading with the auto form ultrasound system[J]. J Animal Sci, 1998, 76: 1859-1868.
- [6] 徐霞, 成芳, 应义斌. 近红外光谱技术在肉品检测中的应用和研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(7): 1876-1880.
Xu X, Cheng F, Ying YB. Application and Recent Development of Research on Near-Infrared Spectroscopy for Meat Quality Evaluation[J]. Spectrosc Spectr Anal, 2009, 29(7): 1876-1880.
- [7] 李江波, 饶秀勤, 应义斌. 农产品外部品质无损检测中高光谱成像技术的应用研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(8): 2021-2026.
Li JB, Rao XQ, Ying YB. Advance on Application of Hyperspectral Imaging to Nondestructive Detection of Agriculture Products External Quality[J]. Spectrosc Spectr Anal, 2011, 31(8): 2021-2026.
- [8] 陈晨, 张国平. 苏丹红 I、II 和 III 的拉曼光谱研究[J]. 光学与光电技术, 2007, 5(1): 61-63.
Chen C, Zhang GP. Raman Spectroscopy Technology for Sudan I, II and III[J]. Optics & Optoelectron Technol, 2007, 5(1): 61-63.
- [9] 白利涛, 张丽萍, 赵国文. 拉曼光谱的应用及进展[J]. 福建分析测试, 2011, 20(2): 27-30.
Bai LT, Zhang LP, Zhao GW. Development and Application of Raman Technology[J]. Fujian Anal Test, 2011, 20(2): 27-30.
- [10] Li-Chan ECY. The applications of Raman spectroscopy in food science[J]. Trends in Food Sci Technol, 1996, 7: 361-370.

- [11] 戴树桂. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1984: 270–271.
Dai SG. Instrument Analysis[M]. Beijing: Higher Education Press, 1984: 270–271.
- [12] 王朝瑾, 蔡琦. 农产品中农药残留的检测趋势[J]. 现代科学仪器, 2006, 1: 106–108.
Wang CJ, Cai Q. Tendency of Detection of Residual Pesticides in Farm Produce[J]. Mod Sci Instrum, 2006, 1: 106–108.
- [13] Pedersen DK, Morel S, Andersen HJ, *et al.* Early prediction of water-holding capacity in meat by multivariate vibrational spectroscopy[J]. Meat Sci, 2003, 65(1): 581–592.
- [14] Beattie RJ, Bell SJ, Farmer LJ, *et al.* Preliminary investigation of the application of Raman spectroscopy to the prediction of the sensory quality of beef silverside[J]. Meat Sci, 2004, 66(4): 903–913.
- [15] Beattie RJ, Bell SJ, Borggaard C. Prediction of adipose tissue composition using Raman spectroscopy: average properties and individual fatty acids[J]. Lipids, 2006, 41(3): 287–284.
- [16] 马寒露, 董英, 张孝芳, 等. 拉曼光谱法快速检测掺入梨汁的浓缩苹果汁[J]. 分析测试学报, 2009, 28(5): 535–538.
Ma HL, Dong Y, Zhang XF, *et al.* Rapid Determination of Apple Juice Mingled with Pear Juice by Raman Spectroscopy[J]. J Instrum Anal, 2009, 28(5): 535–538.
- [17] Li SF, Shan Y, Zhu XR, *et al.* Detection of honey adulteration by high fructose corn syrup and maltose syrup using Raman spectroscopy[J]. J Food Compos Anal, 2012, 28: 69–74.
- [18] 李永玉, 彭彦昆, 孙云云, 等. 拉曼光谱技术检测苹果表面残留的敌百虫农药[J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 3(6): 672–675.
Li YY, Peng YK, Sun YY, *et al.* Detection of trichlorfon pesticide on apple' surface based on Raman spectroscopy[J]. J Food Safe Qual, 2012, 3(6): 672–675.
- [19] 刘春伟, 仲雪, 马宁. 激光拉曼光谱法快速测定腐竹中的微量乌洛托品[J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 3(4): 306–308.
Liu CW, Zhong X, Ma N. Rapid determination of trace urotropine in yuba by laser Raman spectrometry[J]. J Food Safe Qual, 2012, 3(4): 306–308.
- [20] Chandry GW, Gebbie HA, Helsum C. Fourier transform Raman spectroscopy of thin films[J]. Nature, 1964, 203: 1052.
- [21] Hirschfeld T, Chase B. FT-Raman spectroscopy: development and justification [J]. Appl Spectrosc, 1986, 40(2): 133.
- [22] 孙璐, 陈斌, 高瑞昌. 拉曼光谱技术在食品分析中的应用[J]. 中国食品学报, 2012, 12(12): 113–118.
Sun L, Chen B, Gao RC. *et al.* Review on Raman Spectroscopy Application in Food Analysis[J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2012, 12(12): 113–118.
- [23] Baeten V, Hourant P, Aparicio R, *et al.* Oil and Fat Classification by FT-Raman Spectroscopy[J]. J Agric Food Chem, 1998, 46: 2638–2646.
- [24] Paradkar MM, Irudayaraj J. Discrimination and classification of beet and cane inverts in honey by FT-Raman spectroscopy[J]. Food Chem, 2001, 76: 231–239.
- [25] Ngarize S, Adams A, Howell NK. Studies on egg albumen and whey protein interactions by FT-Raman spectroscopy and rheology[J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18: 49–59.
- [26] Sarkardei S, Howell NK. The effects of freeze-drying and storage on the FT-Raman spectra of Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) and horse mackerel (*Trachurus trachurus*) [J]. Food Chem, 2007, 103(1): 62–70.
- [27] 余静, 孙兴龙, 王继芬, 傅立叶变换拉曼光谱鉴别常见食用植物油[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(10): 235–236.
Yu J, Sun XL, Wang JF. Identification of Common Edible Vegetable Oils by FT-Raman Spectrometry[J]. Spectrosc Spectr Anal, 2012, 32(10): 235–236.
- [28] Skoulika SG, Georgiou CA, Polissiou MG. FT-Raman spectroscopy—analytical tool for routine analysis of diazinon pesticide formulations[J]. Talanta, 2000, 51: 599.
- [29] Sato-berrú RY, Medina-valtierra J, Medina-gutiérrez C, *et al.* Quantitative NIR–Raman analysis of methyl-parathion pesticide microdroplets on aluminum substrates[J]. Spectrochim Acta Part A, 2004, 60: 2231–2234.
- [30] 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.
Zhou XF, Fang Y, Zhang PX. Raman Spectra of Pesticides on the Surface of Fruits[J]. Chin J Light Scattering, 2004, 16(1): 11–14.
- [31] 郝勇, 孙旭东, 耿响. 拉曼光谱法定量分析山茶油中脂肪酸[J]. 食品科学, 2013, 34(18): 137–140.
Hao Y, Sun XD, Geng X. Quantitative Determination of Fatty Acids in Camellia Oil by Using Raman Spectroscopy[J]. Food Sci, 2013, 34(18): 137–140.
- [32] 吴静珠, 石瑞杰, 陈岩, 等. 基于 PLS-LDA 和拉曼光谱快速定性识别食用植物油[J/OL]. 食品工业科技, 2013, <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20131101.0954.010.html>
Wu JZ, Shi RJ, Chen Y. Rapid qualitative identification method of edible vegetable oil based on PLS-LDA and Raman[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013,

- http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20131101.0954.010.html
- [33] 肖怡琳, 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.
Xiao YL, Zhang PX, Qian XF. Micro-Raman and Fluorescence Spectra of Several Agrochemicals[J]. Spectrosc Spectr Anal, 2004, 24(5): 579-581.
- [34] 张丹, 王俊红. 蔬菜和水果的显微激光拉曼光谱研究[J]. 光谱实验室, 2010, 27(4): 1389-1392.
Zhang D, Wang JH. Study on Laser Micro-Raman Spectra of Vegetables and Fruits[J]. Chin J Spectrosc Lab, 2010, 27(4): 1389-1392.
- [35] 李蔚, 陈五高, 梁永茂. 抗癌药物与 DNA 相互作用的共振拉曼光谱研究[J]. 中国激光医学杂志, 1998, 7(2): 102-103.
Li W, Chen WG, Liang YM. The interaction study of Resonance Raman spectroscopic between anticancer drugs and DNA[J]. Chin J Laser Med Surg, 1998, 7(2): 102-103.
- [36] 刘春宇. 激光共振拉曼光谱在检测番茄红素中的应用[D]. 长春: 长春理工大学, 2008.
Liu CY. Application of Laser Resonance Raman Spectrum in the Test of Lycopene[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2008.
- [37] Fleischmann M, Hendra PJ, McQuillan AJ. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. Chem Phys Lett, 1974, 26: 163-166.
- [38] 孙旭东, 郝勇, 刘燕德. 表面增强拉曼光谱法检测农药残留的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 3(5): 421-426.
Sun XD, Hao Y, Liu YD. Progress of detection of pesticide residues by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. J Food Safe Qual, 2012, 3(5): 421-426.
- [39] Kim SK, Kim MS, Suh SE. Surface-enhanced Raman Scattering(SERS) of Aromatic Amino Acids and Their Glycyl Dipeptides in Silver Sol[J]. J Raman Spectrosc, 1987, (18): 171-175.
- [40] Cheng ML, Tsai BC, Yang J. Silver nano particle-treated filter paper as a highly sensitive surface-enhanced Raman scattering(SERS) substrate for detection of tyrosine in aqueous solution[J]. Anal Chim Acta, 2011, 708: 89-96.
- [41] Tang HR, Fang DM, Li QQ, *et al.* Determination of Tricyalazole Content in Paddy Rice by Surface Enhanced Raman Spectroscopy[J]. J Food Sci, 2012, 77: 105-109.
- [42] He LL, Liu Y, Lin MS, *et al.* A new approach to measure melamine, cyanuric acid, and melamine cyanurate using surface enhanced Raman spectroscopy coupled with gold nano-substrates[J]. Sens Instrumen Food Qual, 2008, (2): 66-71.
- [43] 王锭笙, 李学铭, 董鹏, 等. 亚单分子层三聚氰胺的便携式拉曼检测[J]. 光散射学报, 2008, 20(4): 379-383 .
Wang DS, Li XM, Dong K, *et al.* Portable Raman Spectrometer Detection of Sub-monomolecular Layer Level of Melamine[J]. J Light Scattering, 2008, 20(4): 379-383 .
- [44] 翟福丽, 黄轶群, 王锡昌, 等. 应用表面增强拉曼光谱技术快速检测尿样中的 β -兴奋剂[J]. 分析化学, 2012, 40(5): 718-723.
Zhai FL, Huang YQ, Wang XC, *et al.* Surface Enhanced Raman Spectroscopy for Rapid Determination of β -Agonists in Swine Urine[J]. Chin J Anal Chem, 2012, 40(5): 718-723.
- [45] 李言, 谢云飞, 姚卫蓉. 表面增强拉曼光谱快速检测赤藓红[J]. 食品工业科技-食品检测, 2013, 34(11): 307-312.
Li Y, Xie YF, Yao WR. Rapid detection method for erythrosine by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Sci Technol Food Ind, 2013, 34(11): 307-312.
- [46] 黄玉坤, 王毅谦, 汪朋. 表面增强拉曼光谱快速鉴别食品中的金黄色葡萄球菌[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(12): 2824-2827.
Huang YK, Wang YQ, Wang P. Rapid identification of Staphylococcus aureus by Surface -enhanced Raman Spectroscopy in Food[J]. Chin J Health Lab Technol, 2011, 21(12): 2824-2827.
- [47] 顾振华, 赵宇翔, 吴卫平, 等. 表面增强拉曼光谱法快速检测水产品中的孔雀石绿[J]. 化学世界, 2011, (1): 14-22.
Gu ZH, Zhao YX, Wu WP, *et al.* Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) for the Rapid Detect ion of Malachite Green (MG) in Aquaculture and Aquatic Products[J]. Chem World, 2011, (1): 14-22.
- [48] 李春颖, 赖克强, 黄轶群, 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, Huang YQ, *et al.* Use of Surface-enhanced Raman Spectroscopy for the Test of Residuals of Prohibited and Restricted Drugs in Fish Muscle[J]. J Chin Chem Soc, 2013, 71(2): 221-226.
- [49] 药林桃, 刘木华, 王映龙. 基于激光拉曼光谱的脐橙内部品质无损检测[J]. 农业工程学报, 2008, 24(11): 233-236.
Yao LT, Liu MH, Wang YL. Nondestructive measurement of inner-quality of navel orange based on Laser Raman spectroscopy[J]. Trans CSAE, 2008, 24(11): 233-236.
- [50] Dhakal S, Li YY, Peng YK. Prototype instrument development for non-destructive detection of pesticide residue in apple surface using Raman technology[J]. J Food Eng, 2014, 123: 94-103.
- [51] Feng XW, Zhu ZL, Shen MJ, *et al.* The method of baseline drift correction of Raman spectrum based on polynomial fitting[J]. Comput Appl Chem, 2009, 26(6): 759-762.

- [52] 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]. 光谱学与光谱分析, 2012, 30(7): 1798-1801.
Wu ZJ, Huang YX, Wang C, *et al.* Raman Spectra Quantitative Analysis on Materials with Strong Fluorescence Background[J]. Spectrosc Spectr Anal, 2012, 30(7): 1798-1801.
- [53] 高国明, 李雪, 覃宗定, 等. 消除拉曼光谱荧光背景的新方法及其应用[J]. 光学学报, 2013, 33(2): 258-266.
Gao GP, Li X, Tan ZD, *et al.* New Method for Eliminating Background Fluorescence of Raman Spectrum and Its Application[J]. J Chin Chem Soc, 2013, 33(2): 258-266.
- [54] 陈珊, 李晓宁, 梁逸曾, 等. 拉曼光谱的荧光背景扣除及其用于药物聚类分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(8): 2157-2160.
Chen S, Li XN, Liang YZ, *et al.* Raman Spectroscopy Fluorescence Background Correction and Its Application in Clustering Analysis of Medicines[J]. Spectrosc Spectr Anal, 2010, 30(8): 2157-2160.
- [55] 刘可滇. 便携式拉曼光谱仪的设计[J]. 分析仪器, 2009, 4:

22-25.

Liu KD. Design of a portable Raman spectrometer[J]. Anal Instrum, 2009, 4: 22-25.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



郑晓春, 硕士研究生, 主要研究方向为农畜产品品质安全无损检测。

E-mail: zhengxiaochun321@163.com



彭彦昆, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为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