

表面增强拉曼光谱技术快速检测鸭肉中的土霉素

郭红青, 刘木华, 袁海超, 赵进辉*, 彭义杰, 李耀, 陶进江

(江西农业大学工学院生物光电及应用重点实验室, 南昌 330045)

摘要: **目的** 采用纳米金胶和 OTR103 作为表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)的活性基底, 实现鸭肉中土霉素残留量的快速检测。**方法** 首先使用自适应迭代惩罚最小二乘法(adaptive iterative re-weighted penalized least squares, air-PLS)扣除 SERS 测定过程中的荧光等背景信号, 确定鸭肉中土霉素检测的特征峰。然后应用单变量分析法对纳米金胶、待测样品、OTR103 的加入量和吸附时间进行优化, 确定最佳实验条件。**结果** 拉曼位移为 1271 cm^{-1} 处的特征峰可以作为鸭肉中土霉素残留检测的拉曼特征峰, 纳米金胶、待测样品和 OTR103 的最适加入量分别为 0.7 mL 、 $70\text{ }\mu\text{L}$ 和 $100\text{ }\mu\text{L}$, 最佳吸附时间为 5 min 。鸭肉中的土霉素浓度范围为 $0.2\sim 22.0\text{ mg/L}$ 时, 土霉素浓度(X)与其在 1271 cm^{-1} 处的 SERS 特征峰强度(Y)之间有良好的线性关系, 线性回归方程为 $Y=245.24X+647.29$, 决定系数(R_C^2)为 0.9891 , 检测限为 0.2 mg/L 。预测集样本中土霉素含量的真实值与预测值之间的决定系数(R_p^2)为 0.9941 , 均方根误差(RMSEP)为 1.1341 mg/L , 回收率为 $74\%\sim 102\%$ 。**结论** 该方法可用于鸭肉中土霉素残留的快速检测。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 鸭肉; 土霉素; 纳米金胶

Rapid detection of oxytetracycline in duck meat by surface-enhanced Raman spectroscopy

GUO Hong-Qing, LIU Mu-Hua, YUAN Hai-Chao, ZHAO Jin-Hui*, PENG Yi-Jie,
LI Yao, TAO Jin-Jiang

(Optics-Electrics Application of Biomaterials Lab, College of Engineering, Jiangxi Agricultural University,
Nanchang 330045, China)

ABSTRACT: Objective To achieve the rapid detection of oxytetracycline (OTC) residues in duck meat using Au nanoparticles and OTR103 as active substrate of surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). **Methods** Firstly, the adaptive iterative re-weighted penalized least squares (air-PLS) was used to subtract the background signals such as fluorescence background, and the characteristic peaks of OTC in detection of duck meat were determined. Then the amounts of Au nanoparticles, the sample to be tested and OTR103 were optimized by single variable analysis in order to determine the optimal experimental conditions. **Results** The peak at 1271 cm^{-1} (Raman shift) was considered as Raman characteristic peak for the detection of OTC residues in duck meat. The optimum adding

基金项目: 国家自然科学基金项目(31660485)、江西省科技厅对外科技合作计划项目(20132BDH80005)、江西省科技厅科技支撑计划项目(2012BBG70058)、江西省教育厅科技计划资助项目(GJJ12244)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31660485), Foreign Science and Technology Cooperation Project of Science and Technology Department of Jiangxi Province (20132BDH80005), Support Project of Department of Science and Technology of Jiangxi Province (2012BBG70058) and Science and Technology Project of Education Department of Jiangxi Province (GJJ12244)

*通讯作者: 赵进辉, 副教授, 主要研究方向为光谱分析与农畜产品无损检测。E-mail: zjhxiaocao@sina.com

*Corresponding author: ZHAO Jin-Hui, Associate Professor, Optics-Electrics Application of Biomaterials Lab, College of Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China. E-mail: zjhxiaocao@sina.com

amounts of Au nanoparticles, the sample to be tested and OTR103 were 0.7 mL, 70 μ L and 100 μ L, respectively, and the best adsorption time was 5 min. There was a good linear relationship between the concentration of OTC residues in duck meat (X) and the peak intensity of SERS at 1271 cm^{-1} (Y), the linear equation was $Y=245.24X+647.29$, the coefficient of determination (R_C^2) was 0.9891 and the detection limit was 0.2 mg/L. The determination coefficient (R_p^2) between the actual value and predictive value of OTC content in the prediction samples was 0.9941, the root mean square error (RMSEP) was 1.1341 mg/L, and the recoveries were 74%~102%. **Conclusion** The established method can be used for the rapid detection of OTC residues in duck meat.

KEY WORDS: surface-enhanced Raman spectroscopy; duck meat; oxytetracycline; Au nanoparticles

1 引言

土霉素(oxytetracycline, OTC)是现已发现的一种四环素类抗生素,具有广谱抗菌活性,作为防治畜禽动物疾病的药物被广泛使用。基于 OTC 较低廉的价格及其抗菌性,很多养殖户在鸡、鸭或其他畜禽动物的养殖过程中,会在饲料里添加此类抗生素以提高养殖动物预防疾病的能力。然而,在动物饲料中大量添加抗生素极易导致动物体内耐药性致病菌的产生,并易使畜禽动物体内抗生素的残留量过高。如果人类长期食用这类畜禽肉,很可能对健康造成危害^[1]。现在很多国家都很重视动物性产品中抗生素的残留检测,并且在鸭肉食品的安全检测项目中已有抗生素残留这一检测项目,如我国规定,鲜、冻禽产品中的 OTC 残留量为不超过 0.1 mg/kg^[2]。目前,抗生素类药物残留的检测方法有高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[3,4]、微生物法^[5,6]、胶体金免疫分析法^[7,8]及酶联免疫法^[9]等。上述方法对样品的前处理要求比较高,且检测过程比较费时。一般只能用于抽样检查,难以满足鸭肉中抗生素残留量快速检测的要求。因此,快速检测鸭肉中抗生素残留量的方法有很重要的研究价值。

表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)技术是基于被测样品分子吸附在某些经特殊处理、具有纳米结构的金属溶胶表面,具有极强拉曼散射增强效应的分子振动光谱技术^[10],此项技术因其特殊的测定原理吸引了很多学者的研究。王石等^[11]应用 SERS 技术,利用粒径为 58 nm 的纳米金胶作为增强基底,对较大婴幼儿配方奶粉中的香兰素进行了定性定量分析,得到所测奶粉样品中香兰素的检测限为 10 μ g/mL。马海宽等^[12]以纳米银胶作为 SERS 技术的增强基底,对鱼肉中限量使用的磺胺类抗生素进行了快速检测。赵宇翔等^[13]利用 SERS 技术对牛奶中的三聚氰胺进行了定性及半定量的测定,得到其检测限为 2.0 mg/L。但目前还没有关于利用 SERS 技术检测鸭肉中 OTC 残留量的报道。本研究采用自制金胶,对含有 OTC 的鸭肉提取液进行 SERS 分析,以期建立一种适用于鸭肉中 OTC 残留量快速检测的 SERS 方法。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

OTC 标准品(纯度约为 97.0%, 国家标准物质网); 鸭胸脯肉(江西农业大学北区菜市场); 纳米增强检测试剂(OTR103, 欧普图斯光学纳米科技有限公司); 氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 相对分子质量为 393.83, 其中金含量为 49.0%, 美国 Sigma-Aldrich 公司); 乙酸乙酯、二氯甲烷、正己烷和柠檬酸三钠(分析纯, 西陇化工股份有限公司); 实验用水为超纯水。

2.2 仪器与设备

RamTracer®-200 型便携式拉曼光谱仪(欧普图斯光学纳米科技有限公司); FA1004B 型电子天平(精度为 0.1 mg, 上海上平仪器有限公司); 普析通用 T6 新世纪紫外-可见分光(UV-Vis)光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); DS-1 高速组织搅碎机(上海标本模型厂); JK-50B 型超声波清洗器(合肥金尼克机械有限公司); VORTEX-5 漩涡混合器(海门市其林贝尔仪器有限公司); JW-1024 低速离心机(安徽嘉文仪器装备有限公司); T10 实验室纯水机(湖南科尔顿水务有限公司); 石英比色皿(1 cm 光程, 北京成腾器材有限公司)。

2.3 纳米金胶的制备与样品处理

纳米金胶的制备: 参考郭浩等^[14]的方法,对纳米金胶的制备过程进行了改进。具体步骤如下: 将 3 mL 1%的 HAuCl_4 溶液与 47 mL 超纯水加入 100 mL 烧杯中,充分混合,将烧杯放在电磁炉上加热至沸腾,沸腾后迅速加入 2 mL 1%的柠檬酸三钠溶液,并用玻璃棒搅拌 5 min 至颜色为咖啡色,冷却至常温,备用。

鸭肉提取液的制备: 从鸭身上取下鸭胸脯肉,剔除表面的膜,于 -18 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻存放。称取 5 g 搅碎的鸭肉放入 50 mL 离心管中,加入 20 mL 乙酸乙酯,涡旋 1 min,超声振荡 10 min,4200 r/min 离心 10 min,取上清液,离心管中的残留物按上述步骤再重复提取 1 次,将 2 次提取得到的上清液合并。取 4 mL 提取液,加入 8 mL 正己烷和 8 mL 二氯甲烷,涡旋 1 min,4200 r/min 离心 10 min,60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热

至干, 最后用超纯水定容。

标准溶液的配制: 准确称取适量 OTC 标准品, 用超纯水定容至棕色容量瓶中, 制成浓度为 100 mg/L 的标准溶液, 使用过程中用超纯水将标准溶液逐级稀释至 0、0.2、0.5、1、2、4、6、9、10、12、15、17、20、22 mg/L。

鸭肉提取液标准储备液的配制: 准确称取适量 OTC 标准品, 用鸭肉提取液定容于棕色容量瓶中, 制成 OTC 的加标质量浓度为 100 mg/L 的鸭肉提取液标准储备液。

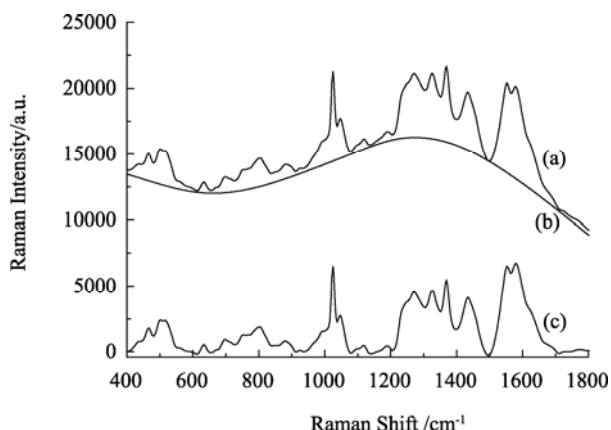
2.4 表面增强拉曼光谱的检测条件

激光光源功率为 500 mW, 激光光源波长为 785 nm, 扫描光谱范围为 100~3300 cm^{-1} , 分辨率为 6 cm^{-1} , 平均信号相对强度范围为 0~60000 a.u., 积分时间为 10 s, 积分 2 次, 取平均值。采集拉曼光谱的方法为: 向 2 mL 石英进样瓶中依次加入 500 μL 金胶、20 μL 待测液和 100 μL OTR103, 将混合物放入样品池中进行拉曼光谱的采集。本研究选取 SERS 的波段范围为 400~1800 cm^{-1} 进行分析。

3 结果与分析

3.1 背景信号的扣除

原始的 SERS 信号经常会出现较强的荧光等背景信号, 为了降低荧光等背景信号对 SERS 分析的影响, 更好地对拉曼光谱进行分析处理, 本研究采用自适应迭代惩罚最小二乘法(adaptive iterative re-weighted penalized least squares, air-PLS)来扣除 SERS 光谱中的荧光等背景信号, 以便后续的光谱分析。图 1 为含 OTC 标准品的鸭肉提取液(15 mg/L)的拉曼光谱图, 其中曲线(a)为原始拉曼光谱图, 曲线(b)为采用 air-PLS 进行拟合的背景图, 曲线(c)为扣除背景后所得的光谱图。从图 1 可以看出, air-PLS 有效扣除了含 OTC 的鸭肉提取液的拉曼光谱中的背景信号, 降低了荧光等背景信号对光谱图的影响, 并且没有影响到样品拉曼光谱中的特征峰。



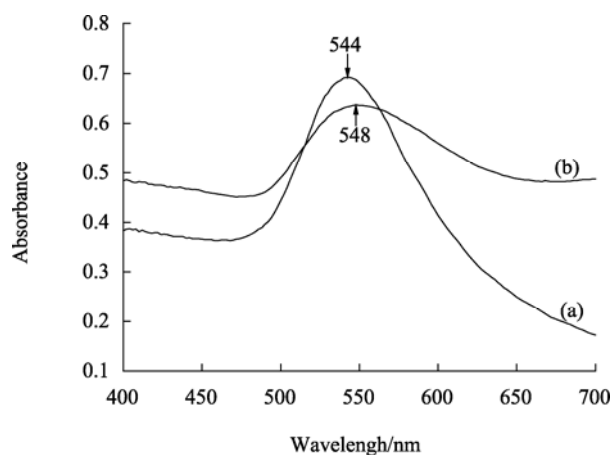
(a)原始拉曼光谱; (b) air-PLS 拟合背景; (c)背景扣除后的拉曼光谱
图 1 基于 air-PLS 的含 OTC 的鸭肉提取液的拉曼光谱预处理结果

Fig. 1 Result of Raman spectra pretreatment of duck meat extract containing OTC using air-PLS

3.2 增强基底的表面增强拉曼光谱分析

产生 SERS 效应须具备合适的增强基底, 不同的增强基底对样品拉曼光谱的增强效果影响很大。金属溶胶增强基底的制备过程简单、增强效果较好, 常被作为 SERS 检测中的活性基底^[15], 其中纳米金胶是均匀的中性溶液, 具有较高的催化活性和良好的生物相容性, 且成分单一、性质稳定, 不易受外部环境因素的影响^[16]。因此, 本研究选用纳米金胶作为增强基底。

将 1 mL 纳米金胶用超纯水稀释, 将纳米金胶、OTC 水溶液(15 mg/L)、OTR103 的混合液(混合比例见“2.4”)用超纯水稀释 1 倍, 用紫外-可见分光光度计分别采集其紫外-可见吸收光谱。从图 2 中的曲线(a)可以看出, 纳米金胶的最大吸收峰约位于波长 544 nm 处, 半峰宽较小。而曲线(b)中纳米金胶、OTC 水溶液(15 mg/L)、OTR103 混合液的最大吸收峰约位于 548 nm 处, 相对纳米金胶的最大吸收峰红移了 4 nm, 且半峰宽变大。这可能是由于 OTC 分子吸附到纳米金胶表面, 引起局部等离子体共振, 改变了纳米金胶的颗粒大小或聚集程度^[17]。



(a)纳米金胶; (b)纳米金胶、OTC 水溶液(15 mg/L)和 OTR103 的混合液

图 2 紫外-可见吸收光谱图

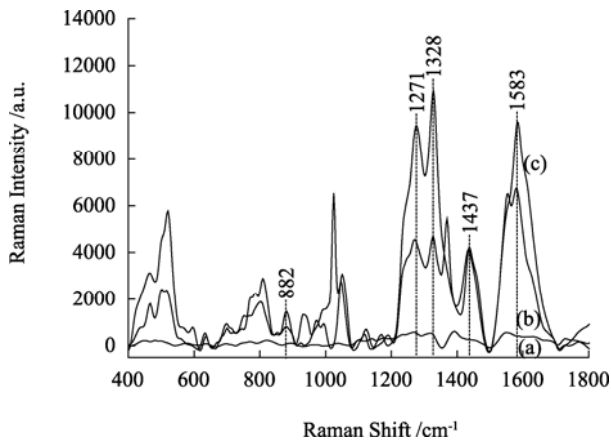
Fig. 2 UV-Vis absorption spectrum

3.3 鸭肉中 OTC 的 SERS 分析

用 SERS 技术对鸭肉提取液、OTC 水溶液和含有 OTC 的鸭肉提取液进行测定, 结果如图 3 所示。由图 3 中的曲线(a)可知, 鸭肉提取液在 882、1271、1328、1437 和 1583 cm^{-1} 处未出现 SERS 特征峰, 而从曲线(b)和曲线(c)可知, OTC 水溶液和含 OTC 的鸭肉提取液在这些位置均出现了 SERS 特征峰。这表明应用 SERS 技术可实现鸭肉中 OTC 残留量的检测。

本研究配制了 OTC 浓度分别为 0、0.2、0.5、1、2、4、6、9、10、12、15、17、20、22 mg/L 的含 OTC 的鸭肉提取液。按所确定的实验条件将纳米金胶、含不同浓度 OTC

的鸭肉提取液和 OTR103 混合均匀(混合比例见“3.8”),采集其 SERS 光谱。选取其中 8 个浓度的样本建立标准曲线,5 个样本用来做预测。并以含 OTC 的鸭肉提取液浓度为横坐标 X , 鸭肉提取液在不同拉曼位移处的 SERS 信号强度值为纵坐标 Y , 建立线性方程, 并得出其各项参数如表 1 所示。由表 1 可以看出, 含 OTC 的鸭肉提取液在拉曼位移为 882 cm^{-1} 处时, 虽然模型的决定系数(R_C^2)最趋近于 1, 但其标准差(RMSEC)最大, 模型的预测能力不好^[18]。在拉曼位移为 1437 cm^{-1} 处时, 模型的 R_C^2 虽然也趋近于 1, 但其预测集中的决定系数(R_P^2)比在 1271 cm^{-1} 处时小, 且其标准差(RMSEP)比在 1271 cm^{-1} 处时大, 而含 OTC 的鸭肉提取液在拉曼位移为 1271 cm^{-1} 处时, 模型的综合效果较好。因此, 本研究选用拉曼位移为 1271 cm^{-1} 处的 SERS 特征峰作为主要特征峰来检测鸭肉中的 OTC 残留。



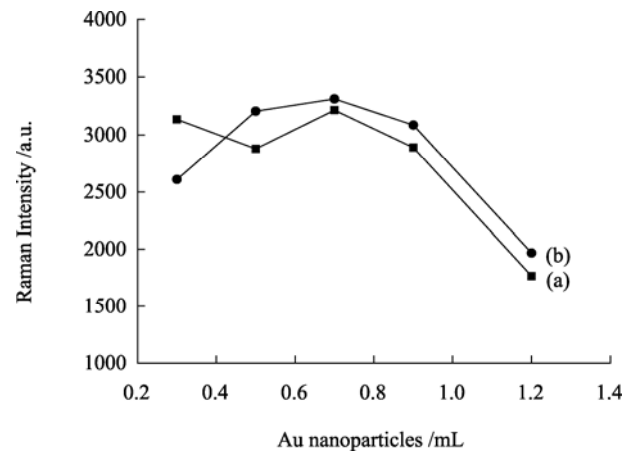
(a)鸭肉提取液; (b)含 OTC 的鸭肉提取液; (c) OTC 水溶液
图 3 样品的 SERS 图

Fig. 3 SERS spectrums of samples

3.4 纳米金胶的加入量对 SERS 信号强度的影响

纳米金胶增强基底是产生 SERS 效应的必要条件。为

研究纳米金胶的加入量对 SERS 信号强度的影响, 本研究分别取 0.3、0.5、0.7、0.9、1.2 mL 的纳米金胶, 向其中分别加入 50 μL 含 OTC 的鸭肉提取液和 100 μL OTR103, 混合均匀, 对混合溶液在拉曼位移为 1271 cm^{-1} 处的 SERS 进行分析。图 4 中的曲线(a)和曲线(b)分别表示含 15.0 mg/L 和 10.0 mg/L 的 OTC 的鸭肉提取液在 1271 cm^{-1} 处的 SERS 信号强度。由图 4 可以看出, 当纳米金胶的加入量从 0.3 mL 增加到 0.7 mL 时, 曲线(a)的 SERS 信号先减弱后增强, 但是当纳米金胶的加入量为 0.3 mL 时, 混合溶液的 SERS 信号强度仍低于纳米金胶加入量为 0.7 mL 时的信号强度; 而曲线(b)的 SERS 信号逐渐增强。当纳米金胶的加入量为 0.7 mL 时, 混合溶液的 SERS 信号强度最强。当纳米金胶的加入量超过 0.7 mL 时, 其强度开始逐渐减弱。因此, 本研究选择纳米金胶的加入量为 0.7 mL。



(a)含 15.0 mg/L OTC 的鸭肉提取液; (b)含 10.0 mg/L OTC 的鸭肉提取液

图 4 纳米金胶的加入量对 SERS 信号的影响

Fig. 4 Effect of the adding amount of Au nanoparticles on SERS intensity

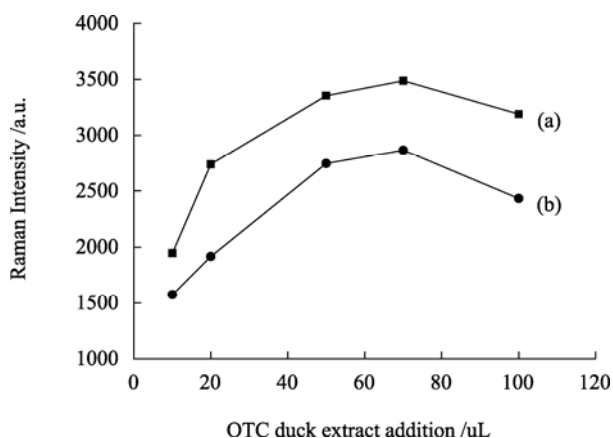
表 1 不同拉曼位移处的线性方程与各参数的比较

Table 1 Comparison of linear equations and different parameters at different Raman shifts

拉曼位移(cm^{-1})	线性方程	校正集		预测集	
		决定系数(R_C^2)	标准差(RMSEC)	决定系数(R_P^2)	标准差(RMSEP)
882	$Y=36.85X+252.6$	0.995	0.5018	0.993	1.7167
1271	$Y=245.24X+647.29$	0.989	0.8114	0.994	1.1341
1328	$Y=227.5X+1034$	0.981	1.0562	0.989	1.6427
1437	$Y=173.8X+1361$	0.992	0.6910	0.992	1.4113
1583	$Y=315.9X+1597$	0.987	0.8620	0.997	1.5062

3.5 样品加入量对 SERS 信号强度的影响

由于 SERS 效应是在普通拉曼光谱的基础上纳米金胶与待测物分子之间产生的电荷转移和电磁效应^[19], 因此, 增强基底与待测样品的体积比会在一定程度上影响混合溶液的 SERS 信号强度。为研究待测样品加入量对 SERS 信号强度的影响, 本研究先取 0.7 mL 纳米金胶, 向其中分别加入 10、20、50、70、100 μL 含 OTC 的鸭肉提取液, 然后再向混合溶液中加入 100 μL OTR103, 混合均匀, 并对混合溶液在 1271 cm^{-1} 处的 SERS 信号强度进行分析, 结果如图 5 所示。由图 5 中的曲线(a)、(b)可知, 随着含 OTC 的鸭肉提取液的加入量由 10 μL 增加至 100 μL , 混合物溶液在 1271 cm^{-1} 处的 SERS 信号强度呈先增强后减弱的趋势, 当待测样品的加入量为 70 μL 时, 该特征峰的强度值最大。此过程中 SERS 信号增强的原因可能是随着样品加入量的增加, OTC 分子的数目增多, OTC 分子与纳米金胶的吸附作用增强; 而 SERS 信号减弱则很可能是由于样品加入量的增加使得样品中乙酸乙酯溶剂的量也增加, 进而影响了 OTC 分子与纳米金胶的吸附作用^[19]。因此, 本研究选择含 OTC 的鸭肉提取液的加入量为 70 μL 。



(a)含 15.0 mg/L OTC 的鸭肉提取液; (b)含 10.0 mg/L OTC 的鸭肉提取液

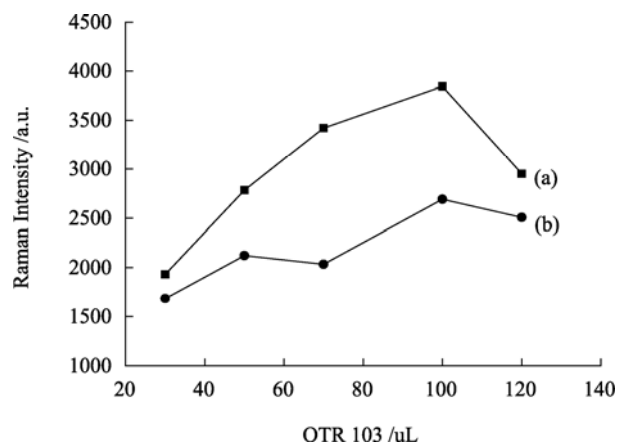
图 5 含 OTC 的鸭肉提取液的加入量对 SERS 信号的影响

Fig. 5 Effect of amount of duck meat extract containing OTC on SERS intensity

3.6 OTR103 的加入量对 SERS 信号的影响

本研究中 OTR103 作为 SERS 的活性基底, 会对样品的 SERS 信号强度产生影响。为研究 OTR103 的加入量对 SERS 信号强度的影响, 本研究将纳米金胶与含 OTC 的鸭肉提取液的加入量分别固定为 0.7 mL 与 70 μL , 向其中分别加入 30、50、70、100、120 μL 的 OTR103, 并对混合溶液在 1271 cm^{-1} 处的 SERS 信号强度进行分析, 结果如图 6 所示。由图 6 可以看出, 当 OTR103 的加入量从 30 μL 增加到 100 μL 时, 曲线(a)中混合溶液的 SERS 信号强度呈增

强趋势, 而曲线(b)中混合溶液的 SERS 信号强度呈现先增强后减弱再增强的趋势。当 OTR103 的加入量为 100 μL 时, 曲线(a)和(b)中所代表的混合溶液的 SERS 信号强度值达到最大值。此后当 OTR103 的加入量继续增加时, 混合溶液的 SERS 信号强度逐渐减弱。因此, 本研究选择 OTR103 的加入量为 100 μL 。



(a)含 15.0 mg/L OTC 的鸭肉提取液; (b)含 10.0 mg/L OTC 的鸭肉提取液

图 6 OTR103 的加入量对 SERS 信号的影响

Fig. 6 Effect of the adding amount of OTR103 on SERS intensity

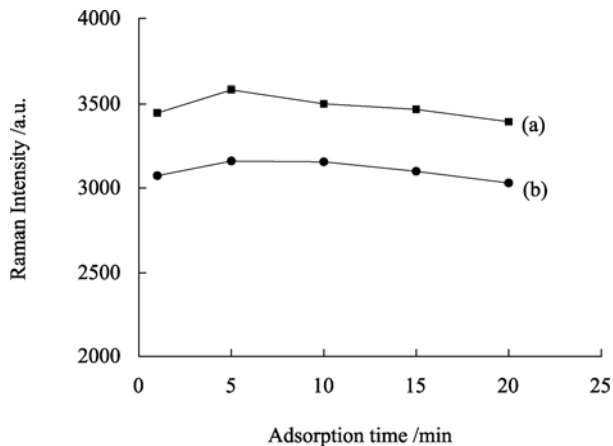
3.7 吸附时间对 SERS 信号的影响

研究发现, 活性基底与待测物质的吸附时间对 SERS 信号有一定的影响。本研究将纳米金胶(0.7 mL)、含 OTC 的鸭肉提取液(70 μL)与 OTR103(100 μL)混合均匀, 分别采集了吸附时间为 1、5、10、15、20 min 时混合溶液的 SERS, 并选取特征峰在 1271 cm^{-1} 处的 SERS 信号强度进行分析, 结果如图 7 所示。由图 7 可以看出, 当吸附时间为 5 min 时, 混合溶液的 SERS 信号强度最高。可能的原因是活性基底纳米金胶与 OTC 分子混合后的聚集情况会随时间变化, 而聚集状态会影响纳米金胶与 OTC 分子的吸附作用, 进而影响其 SERS 信号^[20], 当吸附时间为 5 min 时, 纳米金胶与 OTC 分子的吸附作用最强。故本研究选择吸附时间为 5 min 时采集 SERS 光谱。

3.8 标准曲线及预测结果

本研究配制了含不同浓度的 OTC 的鸭肉提取液, 按本研究所确定的最佳实验条件将 0.7 mL 纳米金胶、70 μL 含 OTC 的鸭肉提取液和 100 μL OTR103 混合均匀, 采集其 SERS 光谱。选取其中 8 个样本做标准曲线, 5 个样本做预测和回收率实验。以 OTC 浓度为 0.2、0.5、2、6、10、15、17、22 mg/L 的鸭肉提取液的浓度为横坐标, 以拉曼位移在 1271 cm^{-1} 处的 SERS 信号强度值为纵坐标, 绘制标准曲线, 如图 8(A)所示。由图 8(A)可知, 鸭肉提取液中 OTC 的质量浓度范围在 0.2~22 mg/L 时, 1271 cm^{-1} 特征峰处的 SERS 信

号强度与鸭肉提取液中 OTC 的质量浓度之间呈现良好的线性关系, 其线性方程为 $Y=245.24X+647.29$, R_c^2 为 0.9891, 并得到检测限为 0.2 mg/L。应用得到的标准曲线对 OTC 浓度为 1、4、9、12、20 mg/L 的鸭肉提取液加标样本进行预测, 结果如图 8(B)所示, 得到其预测集样本中 OTC 含量的真实值与预测值之间的 R_p^2 为 0.9941, RMSEP 为 1.1341 mg/L。用预测集样本进行回收率试验, 得到其预测结果如表 2 所示, 回收率的范围为 74%~102%。结果表明, 应用 SERS 技术可实现鸭肉中 OTC 残留量的快速检测。



(a)含 15.0 mg/L OTC 的鸭肉提取液; (b) 含 10.0 mg/L OTC 的鸭肉提取液

图 7 吸附时间对 SERS 信号的影响

Fig. 7 Effect of adsorption time on SERS intensity

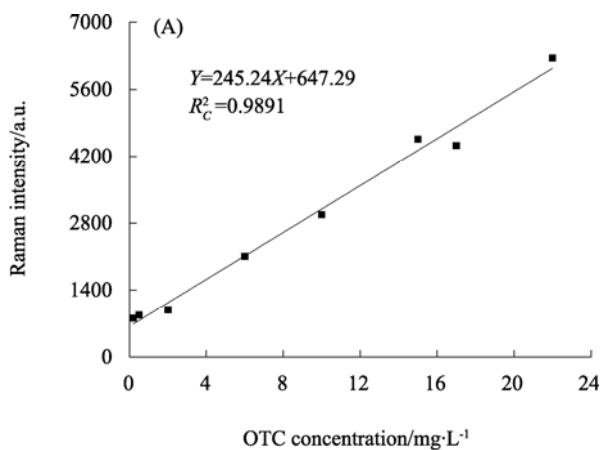


表 2 预测结果分析
Table 2 Analysis of prediction results

样品号	OTC 浓度(mg/L)	回收量(mg/L)	回收率(%)
1	1	1.01	101.9
2	4	2.96	73.9
3	9	7.47	83.0
4	12	10.54	87.8
5	20	19.06	95.3

4 结论

本研究建立了基于 SERS 技术的鸭肉中 OTC 残留量的快速检测方法。采用 air-PLS 来扣除 SERS 中的荧光背景, 确定了拉曼位移为 1271 cm^{-1} 处的特征峰可以作为鸭肉中 OTC 残留量检测的特征峰。应用单变量分析法确定了纳米金胶、待测样品及 OTR103 的最佳加入量分别为 0.7 mL、70 μL 及 100 μL , 最佳吸附时间为 5 min。在此基础上建立了特征峰 1271 cm^{-1} 处的 SERS 信号强度与鸭肉提取液中 OTC 质量浓度之间的线性方程, 为 $Y=245.24X+647.29$, R_c^2 为 0.9891, 检测限为 0.2 mg/L, 并得到其预测集样本中 OTC 含量的真实值与预测值之间的 R_p^2 为 0.9941, RMSEP 为 1.1341 mg/L, 回收率范围为 74%~102%。表明该方法线性关系良好, 能满足鸭肉中 OTC 残留快速检测的要求。

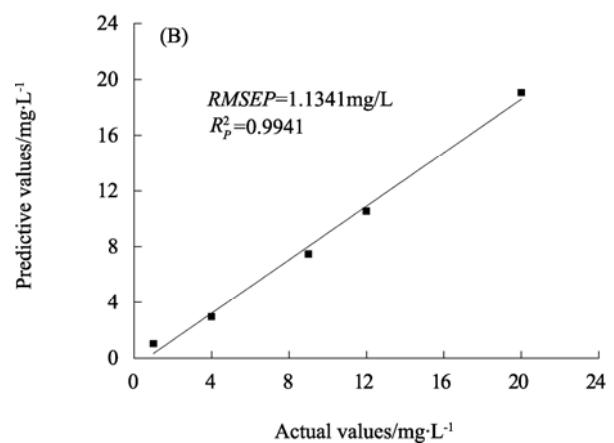


图 8 含 OTC 的鸭肉提取液的标准曲线(A)和预测集样本关系图(B)

Fig. 8 Standard curve of duck meat extract containing OTC (A) and relationship with the prediction samples (B)

参考文献

- [1] 陈桂秀, 吴银宝. 兽药土霉素的环境行为研究进展[J]. 动物医学进展, 2011, 5: 102-107.
Chen GX, Wu YB. Progress on environment behavior of oxytetracycline [J]. Prog Vet Med, 2011, 5: 102-107.
- [2] GB 16869-2005 鲜冻禽产品[S].
GB 16869-2005 Fresh and frozen poultry product [S].
- [3] 孙会敏, 田颂九. 高效液相色谱法简介及其在药品检验中的应用[J]. 齐鲁药事, 2011, 30(1): 38-42.
Sun HM, Tian SJ. HPLC method introduction and its application in drug control [J]. Qilu Pharm Aff, 2011, 30(1): 38-42.
- [4] 高旭东, 陈士恩, 叶永丽, 等. 高效液相色谱法测定畜禽肉及三文鱼中土霉素、四环素和金霉素残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, (2): 369-376.
Gao XD, Chen SE, Ye YL, *et al.* Determination of terramycin, minocycline and aureomycin in livestock, poultry meat and salmon by high performance liquid chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2014, (2): 369-376.
- [5] 刘兴泉, 冯震, 姚蕾, 等. 采用高通量微生物法检测四种抗生素在鸡蛋中的残留[J]. 现代食品科技, 2011, 27(4): 465-467.
Liu XQ, Feng Z, Yao L, *et al.* Analysis of tetracycline and neomycin antibiotic residues in eggs using throughout microbial assay [J]. Mod Food Sci Technol, 2011, 27(4): 465-467.
- [6] 张欣阳, 蔡婷婷, 许旭萍. 一株高效四环素降解菌的分离鉴定及其降解性能研究[J]. 生物技术通报, 2015, 31(1): 173-180.
Zhang XY, Cai TJ, Xu XP. Isolation and identification of a tetracycline-degrading bacterium and optimizing condition for tetracycline degradation [J]. Biotechnol Bull, 2015, 31(1): 173-180.
- [7] 薛晓, 荣霞, 叶自露, 等. 胶体金免疫层析法在畜禽产品兽药残留检测中的应用[J]. 动物医学进展, 2013, (12): 179-182.
Xue X, Rong X, Ye ZX, *et al.* Colloidal gold immunochromatographic assay (GICA) for detection of veterinary drug residues in livestock and poultry products [J]. Anim Med Prog, 2013, (12): 179-182.
- [8] 李向梅, 王战辉, 肖希龙, 等. 同时检测牛奶中喹诺酮类和庆大霉素残留的胶体金免疫层析方法研究[J]. 中国农业科学, 2014, 47(19): 3883-3889.
Li XM, Wang ZH, Xiao XL, *et al.* Development of a colloidal gold immunochromatographic technique for simultaneous detection of quinolones and gentamicin in milk [J]. China Agric Sci, 2014, 47(19): 3883-3889.
- [9] 张子群, 李维刚, 金宁, 等. 应用酶联免疫技术检测动物源性食品中四环素类抗生素残留的研究[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2003, 3: 31-33.
Zhang ZQ, Li WG, Jin N, *et al.* Study of ELISA to detect tetracycline remain in animal food [J]. Heilongjiang Anim Husbandry Vet J, 2003, 3: 31-33.
- [10] 樊玉霞, 赖克强, 黄轶群. 表面增强拉曼光谱技术在食品痕量化学危害检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 7: 1859-1864.
Fan YX, Lai KQ, Huang YQ. Application of surface-enhanced Raman spectroscopy to the determination of trace chemical hazards in food products [J]. Spectrosc Spect Anal, 2014, 7: 1859-1864.
- [11] 王石, 程勛, 苏晓鸥. 应用表面增强拉曼光谱技术快速检测较大婴幼儿配方奶粉中的香兰素[J]. 中国农业科学, 2014, 47(11): 2224-2232.
Wang S, Chen J, Su XO. Rapid determination of vanillin in infant formulas by surface enhanced Raman spectroscopy [J]. China Agric Sci, 2014, 47(11): 2224-2232.
- [12] 马海宽, 韩晓红, 张财华, 等. 鱼肉中磺胺类抗生素的表面增强拉曼光谱探测与分析[J]. 激光生物学报, 2014, 6: 560-565.
Ma HK, Han XH, Zhang CH, *et al.* The study of sulfonamide antibiotics in fish based on surface-enhanced Raman spectroscopy technology [J]. J Laser Biol, 2014, 6: 560-565.
- [13] 赵宇翔, 彭少杰, 赵建丰, 等. 表面增强拉曼光谱法快速检测牛奶中的三聚氰胺[J]. 乳业科学与技术, 2011, 34(1): 27-29.
Zhao YX, Peng SJ, Zhao JF, *et al.* Rapid detection of melamine in milk by surface enhanced Raman spectroscopy [J]. J Dairy Sci Technol, 2011, 34(1): 27-29.
- [14] 郭浩, 戴树奎, 张兴堂, 等. 银、金溶胶及银/金混合胶体的制备和拉曼增强特性的研究[J]. 河南大学学报(自然科学版), 2011, 3: 246-250.
Guo H, Dai SX, Zhang XT, *et al.* The preparation and surface-enhanced Raman scattering study of Ag colloid, Au colloid and Au/Ag mixed colloids [J]. J Henan Univ (Nat Sci), 2011, 3: 246-250.
- [15] 李贞, 徐维平, 吴亚东, 等. 表面增强拉曼散射活性基底制备的研究进展[J]. 中国药业, 2015, (3): 4-6.
Li Z, Xu WP, Wu YD, *et al.* Research progress on preparation of surface enhanced Raman scattering active substrate [J]. China Pharm, 2015, (3): 4-6.
- [16] 鲁芬芬, 喻玖宏. 纳米金胶修饰碳糊电极的制备及对多巴胺的电催化氧化[J]. 武汉工业学院学报, 2011, 30(1): 39-42.
Lu FF, Yu JH. Fabrication of colloidal gold nanoparticle modified carbon paste electrode and its electrocatalytic oxidation to dopamine [J]. J Wuhan Polytech Univ, 2011, 30(1): 39-42.
- [17] 张权, 翁羽翔. 金纳米粒子降低吸附态细菌叶绿素 a 荧光量子效率的机理研究[J]. 光散射学报, 2015, 27(1): 1-8.
Zhang Q, Weng YX. A possible mechanism for the reduces fluorescence quantum efficiency of bacteriochlorophyll a molecules adsorbed on the gold nanoparticles [J]. J Light Scatter, 2015, 27(1): 1-8.
- [18] 崔丰娟. 近红外光谱透射水果品质检测速度对模型适用性影响的研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2010.
Cui FJ. Study on the influence of detection speed in quality of the fruits on the applicability of the model by Near-infrared transmission [D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2010.
- [19] 吉薇. 表面增强拉曼光谱测定氯霉素及其琥珀酸钠的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
Ji W. Studies on the detection of chloramphenicol and its sodium succinate by surface-enhanced Raman scattering [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.
- [20] 孙莹莹. 表面增强拉曼光谱法检测抗氧化剂 BHA、BHT 的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012.
Sun YY. Studies on the detection of antioxidants of BHA and BHT by surface-enhanced Raman scattering [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012.

(责任编辑: 刘丹)

作者简介



郭红青, 硕士研究生, 主要研究方向
为光谱分析与农畜产品无损检测。
E-mail: 844075232@qq.com



赵进辉, 博士, 副教授, 主要研究方向
为光谱分析与农畜产品无损检测。
E-mail: zjhxiaocao@sina.com

《农产品加工质量控制与检测技术专题》征稿函

食品安全链涉及原料、加工、贮运、销售等所有环节, 任一环节出问题都会影响最终产品。食品安全是前提, 质量和营养价值是根本, 确保人民健康是最终目的, 从食品与农产品生产经营到餐桌的全程严格检测、控制和监管, 是保障食品安全与质量的社会需求, 广大民众的期望。

鉴于此, 本刊特别策划了“农产品加工质量控制与检测技术”专题, 由河南科技大学食品与生物工程学院刘建学教授担任专题主编, 本专题围绕(1)农产品中微生物、农兽残、重金属等有害元素、生物毒素等污染监测、检测与控制的新思路、新方法和新仪器; (2)农产品品质和营养成份检测的新方法与仪器设备等; (3)食品添加剂、非法添加物筛查、转基因农产品检测的新方法与仪器; (4)食品生产中各种在线分析检测过程控制技术与仪器设备; (5)我国与农产品质量安全相关的检验检测、认证认可、监控追溯和监管系统等进行论述, 多方面展开讨论, 计划在2017年4或5月出版。

鉴于您在该领域的成就, 刘建学教授和主编吴永宁研究员特邀请您为本专题撰写稿件, 综述、研究论文、研究简报均可, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。请在2017年3月15日前通过网站或Email投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部