

# 猪肉中莱克多巴胺便携式快速筛查装置研究

郭庆辉<sup>1,2</sup> 彭彦昆<sup>1,2</sup> 庄齐斌<sup>1,2</sup> 陈雅惠<sup>1,2</sup>

(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 2. 国家农产品加工技术装备研发分中心, 北京 100083)

**摘要:** 莱克多巴胺俗称“瘦肉精”, 可被用来饲养牲畜以提高胴体瘦肉率。食用含有莱克多巴胺的畜禽肉或内脏可引起健康问题甚至危害生命。传统的莱克多巴胺检测周期较长, 费时费力, 不利于实际大范围推广使用。在一些屠宰场往往采用抽检的方式进行检测, 存在严重滞后性。研发了一种猪肉中“瘦肉精”莱克多巴胺便携式快速筛查装置, 该装置主要包括光谱采集模块、光源模块、控制模块和电源。并基于 NI LabVIEW 软件开发工具, 采用 G 语言编写猪肉“瘦肉精”智能快速检测的控制软件。首先, 在碱性环境下利用乙酸乙酯对猪肉中莱克多巴胺进行提取, 并采用表面增强拉曼散射 (SERS) 方法进行检测。研究对比了不同浓度 NaCl 水溶液作为聚集剂对莱克多巴胺 SERS 光谱的影响, 结果表明以 1 mol/L NaCl 为聚集剂的增强效果最好。其次, 比较了液滴蒸发对拉曼信号的影响, 结果表明在滴加样品后, 4 s 后采集的拉曼信号较好。然后, 制备不同莱克多巴胺含量 (1、2、4、6、8、10  $\mu\text{g/g}$ ) 的猪肉样品进行定量分析, 采用自动惠塔克拟合算法 (AWF) 对光谱数据进行预处理, 扣除原始拉曼光谱中包含的荧光背景。建立 836  $\text{cm}^{-1}$  处 SERS 强度与猪肉样品中莱克多巴胺含量之间的一元线性回归模型。结果表明, 模型具有较好的线性关系, 决定系数  $R^2$  为 0.99, 均方根误差为 0.178  $\mu\text{g/g}$ 。最后, 重新制作一批莱克多巴胺含量相同的猪肉样本, 利用研发的装置对猪肉中莱克多巴胺进行检测, 预测值与样品标准理化值具有较好的线性关系, 决定系数  $R^2$  为 0.99, 均方根误差为 0.317  $\mu\text{g/g}$ 。本装置简单便携, 价格便宜, 检测时间小于 1 h, 检出限为 1  $\mu\text{g/g}$ , 可以用于猪肉中莱克多巴胺的快速筛查。

**关键词:** 莱克多巴胺; 瘦肉精; 便携式快速筛查装置; 表面增强拉曼散射

**中图分类号:** O657.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2022)S2-0278-07

## Design and Experiment of Portable Rapid Screening Device for Ractopamine Detection in Pork

GUO Qinghui<sup>1,2</sup> PENG Yankun<sup>1,2</sup> ZHUANG Qibin<sup>1,2</sup> CHEN Yahui<sup>1,2</sup>

(1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. National R&D Center for Agro-processing Equipment, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Ractopamine is a synthetic  $\beta$ -receptor agonist that can be used to feed livestock to improve lean meat yield. Ractopamine can cause health problems and even endanger life if eaten from livestock, poultry or viscera. Traditional ractopamine detection cycle is long, time-consuming and laborious, which is not conducive to the actual large-scale promotion of use. In some slaughterhouses, sampling inspection is often used for testing which is a serious lag. A portable rapid screening device for ractopamine in pork was developed. The device mainly included spectra acquisition module, light source module, control module, power supply and computer. Based on NI LabVIEW software development tool, G language was used to write the control software of intelligent and rapid detection of pork “clenbuterol”. Firstly, ractopamine was extracted from pork by ethyl acetate in alkaline environment, and detected by SERS method. The effects of several different concentrations of NaCl aqueous solutions as aggregators on SERS spectra of ractopamine were compared. The results showed that 1 mol/L NaCl as aggregator had the best enhancement effect. Secondly, the effect of droplet evaporation on Raman signal was compared. The results showed that the Raman signal was better after 4 s. Then, pork samples with different ractopamine

收稿日期: 2022-06-18 修回日期: 2022-08-13

**基金项目:** 国家自然科学基金国际(地区)合作交流项目(32020103016)

**作者简介:** 郭庆辉(1993—), 男, 博士生, 主要从事农产品化学残留拉曼快速无损检测技术研究, E-mail: guoqinghui0606@163.com

**通信作者:** 彭彦昆(1960—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事农产品无损检测技术与装备研究, E-mail: ypeng@cau.edu.cn

contents ( $1\text{ }\mu\text{g/g}$ ,  $2\text{ }\mu\text{g/g}$ ,  $4\text{ }\mu\text{g/g}$ ,  $6\text{ }\mu\text{g/g}$ ,  $8\text{ }\mu\text{g/g}$  and  $10\text{ }\mu\text{g/g}$ ) were prepared for quantitative analysis. Automatic Whittaker fitting algorithm (AWF) was used for preprocessing, and the fluorescence background contained in the original Raman spectrum was deducted. A linear regression model was established between SERS intensity at  $836\text{ cm}^{-1}$  and ractopamine content in pork samples. The results showed that the model has a good linear relationship, the correlation coefficient  $R^2$  was 0.99, and the root mean square error was  $0.178\text{ }\mu\text{g/g}$ . Finally, a batch of pork samples with the same ractopamine content were prepared, and the device was used to detect ractopamine in pork. The predicted values had a good linear relationship with the standard physicochemical values of the samples, the correlation coefficient  $R^2$  was 0.99, and the root mean square error was  $0.317\text{ }\mu\text{g/g}$ . The device was simple, portable, inexpensive, and the detection time was less than 1 h. The detection limit was  $1\text{ }\mu\text{g/g}$ . It can be used for rapid screening of ractopamine in pork.

**Key words:** ractopamine; brown meat essence; portable rapid screening device; surface-enhanced Raman scattering

## 0 引言

随着人们生活水平的提高,动物源性产品消费量越来越大,动物源性食品的安全问题是社会关注的焦点之一。莱克多巴胺在医学上可以用于治疗心脏病、肌肉萎缩症和呼吸系统疾病等,是一种人工合成的肾上腺素受体兴奋剂<sup>[1]</sup>。此外,莱克多巴胺可以减少畜禽体内的脂肪沉积、促进蛋白质积累,促进动物生长,提高饲养效率及胴体的瘦肉率,因此经常被一些商家用来饲养畜禽<sup>[2-3]</sup>。如果人们食用了含有莱克多巴胺的食品会引起肌肉疼痛、头晕、心悸和呕吐等中毒症状甚至会危及生命。我国农业农村部印发《2019年动物及动物产品兽药残留监控计划》规定在畜禽生产中不得将促进动物生长的兴奋剂作为饲料添加剂,并不得检出莱克多巴胺<sup>[4]</sup>。然而,一些不法商家为赚取利润,仍采用莱克多巴胺饲养动物。因此需要及时对生鲜肉中的莱克多巴胺进行检测。

国家标准中规定传统的检测方法主要有高效液相色谱法<sup>[5]</sup>、液相色谱-串联质谱法<sup>[6]</sup>、气相色谱质谱法<sup>[7]</sup>、酶联免疫吸附法<sup>[8]</sup>,这些方法虽然可以达到较低的检测限,但所需要设备昂贵,操作方法复杂,检测时间长,往往局限于实验室中不易携带,并且需要专业的操作人员。在一些生鲜肉售卖商场或者屠宰场,每天需要销售或买进大量的生鲜肉,常采用抽检的方式进行化学测试,存在严重的滞后性。因此,急需一种快速、准确、廉价的检测设备实现对生鲜肉中“瘦肉精”的快速检测。

拉曼光谱具有指纹效应,光谱的特征峰反映了被测物分子的化学键振动与转动信息,因此可反映某些物质分子的化学结构<sup>[9-10]</sup>。由于分子的拉曼散射信号极微弱,对于微量物质较难检测。表面增强拉曼散射(Surface enhanced Raman scattering, SERS)技术是将待测物质分子吸附到金、银等贵金

属颗粒制作的基底上,使得拉曼信号增强 $10^4\sim 10^6$ 倍<sup>[11]</sup>。已经有研究报道 SERS 在“瘦肉精”检测方面的应用<sup>[12-13]</sup>。以上研究多是在实验室中进行实验性分析,检测存在时效性,不能及时对生鲜肉中的莱克多巴胺进行检测。此外,文献[14]开发了一种苹果农药残留便携式无损检测装置,可实现对苹果表面啮虫脉和福美双的定量检测。文献[15]设计了一种便携式水产品多品质参数拉曼检测装置,可实现对鲳鱼颜色 $b^*$ 和挥发性盐基氮含量等参数的检测。但关于“瘦肉精”的一些便携式拉曼检测装置报道较少。

本文针对传统“瘦肉精”检测方法需要昂贵设备、检测时间长、操作方法复杂等问题,研发一种猪肉中“瘦肉精”莱克多巴胺便携式快速筛查装置,该装置主要包括光谱采集模块、光源模块、控制模块和电源。并基于 NI LabVIEW 软件开发工具,采用 G 语言编写猪肉“瘦肉精”智能快速检测的控制软件。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

氯金酸( $\text{HAuCl}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (沈阳金科试剂有限公司和国药集团化工有限公司)、莱克多巴胺(北京盛达汇杰科技有限公司);猪后腿肉购买于北京幸福荣耀超市;盐酸羟胺、柠檬酸钠、氢氧化钠均由上海麦克林科技有限公司生产。其它乙酸乙酯、离心管、锥形瓶等均由北京蓝弋化工产品有限责任公司提供。所有的化学试剂均为分析纯,稀释用水为超纯水。

ME204 型试验中用到的其它设备包括电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司)、H1750 型离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司)、XH-C 型漩涡混合器(常州朗越仪器制造有限公司)、MYP11-2A 型磁力搅拌器(上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司)、SK5210HP 型超声波清洗器(上海科

导超声仪器有限公司)。

## 1.2 金溶胶制备

采用柠檬酸钠还原四水合氯金酸进行金溶胶的制备<sup>[16]</sup>。制备方法如下:首先将 1 g 氯金酸溶于 99 mL 水中,制备质量分数为 1% 的氯金酸水溶液,之后取 5 mL 上述液体稀释 100 倍得到 500 mL 的 0.01% 的氯金酸水溶液;然后,称量 0.1 g 柠檬酸钠溶于 9.9 mL 水中制备 1% 的柠檬酸三钠水溶液。最后,将 500 mL 0.01% 的氯化金溶液加热至沸腾,在 800 r/min 的磁力搅拌下,迅速加入 3 mL 上述制备的柠檬酸三钠水溶液,保持溶液继续沸腾 10 min。待金溶胶冷却至室温(20℃)后,采用 3 000 r/min 离心 20 min 进行浓缩,浓缩的金溶胶储存在玻璃瓶中并置于 4℃ 冰箱中冷藏。

## 1.3 样品制备

首先将莱克多巴胺加入超纯水中制备质量浓度 100 μg/mL 的莱克多巴胺水溶液。其次,将 100 μg/mL 盐酸莱克多巴胺水溶液用超纯水分别稀释至 10、20、40、60、80 μg/mL 5 种不同质量浓度备用。选择猪后腿肉去除脂肪部分然后搅碎,取(2±0.01)g 碎猪肉放入 15 mL 离心管中,并加入 200 μL 上述制备的不同浓度的莱克多巴胺水溶液,漩涡混合 1 min,得到含莱克多巴胺含量(质量比)分别为 1、2、4、6、8、10 μg/g 的猪肉样品。此外,加入 200 μL 的超纯水制备空白对照组。

由于猪肉中含有蛋白质、脂肪等众多干扰物质,其荧光背景信号易掩盖待测物质,因此,检测前需要对猪肉样本进行前处理。向离心管中加入 2 mL 的 10.0% 碳酸钠溶液和 6 mL 的乙酸乙酯溶剂并涡旋混合 1 min,充分提取后,以 10 000 r/min 的速度离心 5 min;随后将上清液全部转移至 50 mL 的锥形烧瓶中,在通风厨中水浴加热至近干。冷却后,在锥形瓶中加入 2 mL 超纯水进行复溶,并超声振荡 5 min。将重新溶解的莱克多巴胺溶液保存在 4℃ 环境中,以供后续测试使用。

## 1.4 光谱获取

如图 1 所示,为实现对猪肉中莱克多巴胺的检测,研发了一种猪肉中“瘦肉精”莱克多巴胺便携式快速筛查装置。该装置主要包括光谱采集模块、光源模块、控制模块和电源。光谱采集模块主要包括拉曼探针、Y 型光纤和拉曼光谱仪。拉曼光谱仪采用奥普天成科技有限公司生产的 ATP5020 型拉曼光谱仪,输入狭缝宽度为 100 μm。Y 型光纤一端与拉曼检测探针相连,另外两端分别与拉曼光谱仪和激光器相连;光源模块主要包括 785 nm 激光器用作待测样品的激发光源;控制模块主要包括控制板和

计算机。以上所有模块均放置于密闭壳体中,防止外界杂散光的干扰。

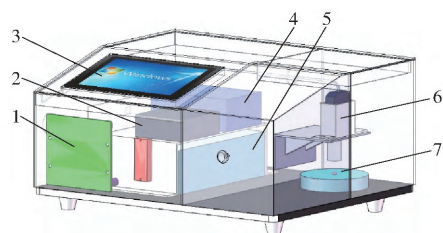


图 1 拉曼光谱采集装置

Fig. 1 Raman spectrum acquisition device

1. 控制板 2. 激光器 3. 计算机 4. 电源 5. 光谱仪 6. 拉曼探针 7. 待测样品

样品采集时首先调节待测样品到拉曼探针的距离为 7.5 mm,依次在底板上滴加 2.5 μL 的金溶胶、2.5 μL 的待测样品和 1 μL 的 NaCl 溶液。然后打开采集软件,设置积分时间为 4 s,激光功率 100 mW。打开激光,并设置延迟 5 s 开始进行莱克多巴胺原始光谱的采集。采集过程中连续采集 3 条拉曼光谱并取其平均值作为原始拉曼光谱,每个浓度采集 3 次。

## 1.5 数据处理方法

拉曼光谱信号采集的过程中,由于滴加样品形成液滴的形状大小不同、待测样品中包含有其它杂质等因素,导致拉曼光谱信号存在不同的荧光背景噪声。因此,为消除这些无关信息和噪声的影响,需要对原始光谱进行预处理。本研究采用自动惠特克拟合算法对原始拉曼光谱进行预处理,该方法可自动拟合并去除光谱基线和校正拉曼特征峰值<sup>[17]</sup>。最后选择校正集相关系数  $R_c$ 、校正均方根误差(RMSEC)、预测集相关系数  $R_p$  和预测均方根误差(RMSEP)来评价模型<sup>[18]</sup>。相关系数  $R_c$ 、 $R_p$  越高, RMSEC、RMSEP 越低,模型性能越好<sup>[19]</sup>。所有计算均在 Matlab 2016a 中完成。

## 2 结果与分析

### 2.1 金胶体表征

采用上述制备的金溶胶进行紫外可见吸收光谱采集,如图 2 所示。胶体溶液紫外-可见光谱的吸收最大值提供了平均粒径的信息,而它的半最大值全宽度(FWHM)可以用来估计粒子的分散。从图中可以看出,金溶胶的紫外可见吸收光谱的最大吸收峰为 540 nm,吸收峰宽度较小,具有较好的均匀性。

### 2.2 猪肉中莱克多巴胺拉曼光谱分析

图 3a、3b 分别表示猪肉样本的 SERS 光谱及预处理后的 SERS 光谱,对比可知,采用自动惠特克拟



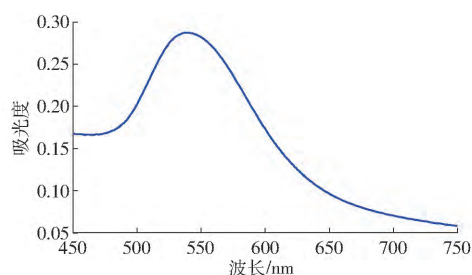


图2 金溶胶的紫外可见吸收光谱

Fig. 2 UV-vis absorption spectra of gold colloid

合算法扣除了猪肉样本原始拉曼光谱的荧光背景,只留下特征峰信息。图3c表示不含莱克多巴胺猪

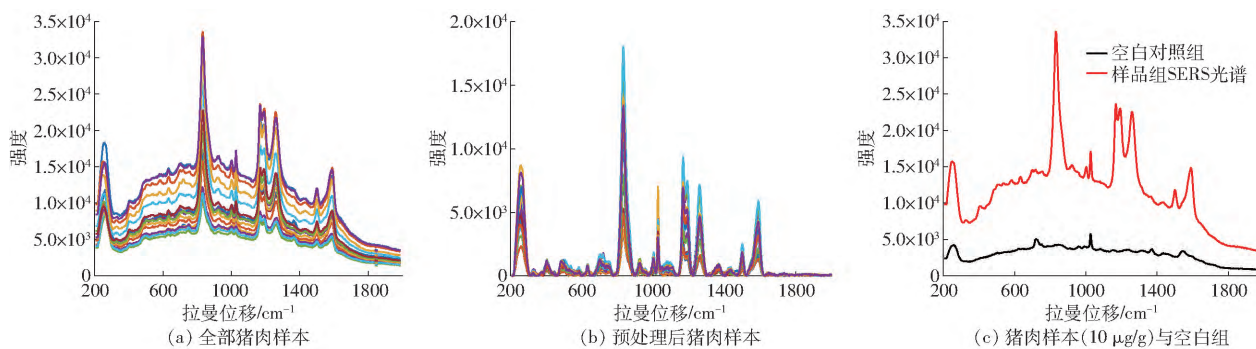


图3 猪肉样本的 SERS 光谱

Fig. 3 SERS spectra of pork samples

### 2.3 积分时间优化

积分时间影响拉曼光谱仪所接收待测样品光信号的多少,积分时间越大,所获得待测样品拉曼散射信号就越多,信号就越强,但获得的噪声也就越大。因此,较强的拉曼信号和较低的噪声更利于对待测样品的检测。图4展示了莱克多巴胺(10 µg/g)在不同积分时间下的 SERS 光谱,随着积分时间的增加,拉曼光谱信号越来越强,同时也包含较大的荧光背景。当积分时间达到5 s时,拉曼光谱出现饱和现象。因此选择4 s作为检测的积分时间,此时的拉曼信号较强,具有较高的信噪比。

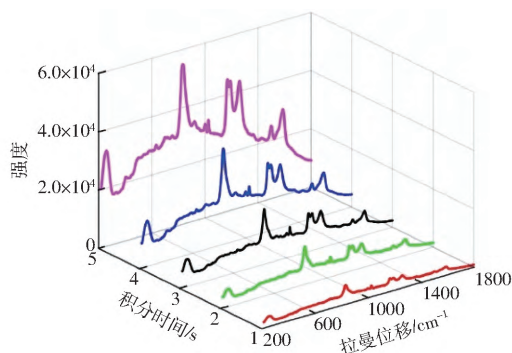
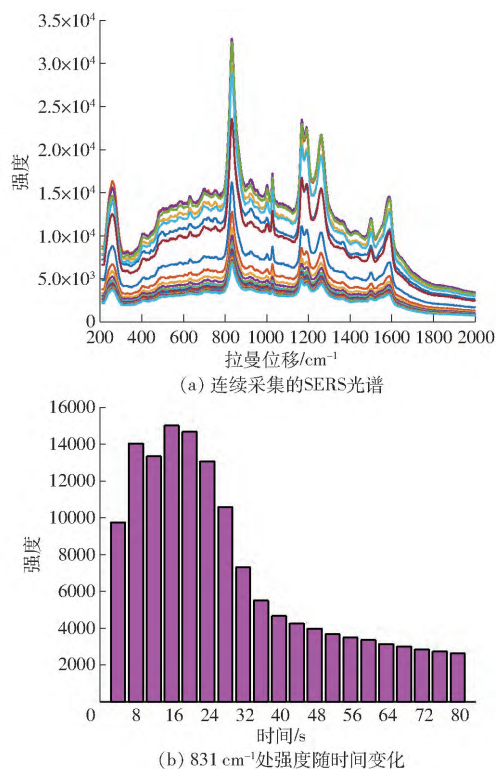


图4 不同积分时间对猪肉中莱克多巴胺 SERS 光谱的影响

Fig. 4 Effect of different integrating times on SERS spectra of ractopamine in pork

### 2.4 检测时间优化

设置积分时间为4 s进行光谱采集,如图5a所

图5 猪肉中莱克多巴胺的 SERS 光谱以及 831 cm<sup>-1</sup> 处 SERS 强度随检测时间的变化Fig. 5 SERS spectra of ractopamine in pork and SERS intensity at 831 cm<sup>-1</sup> with different detection times

示,连续采集 20 条猪肉中莱克多巴胺( $10\text{ }\mu\text{g/g}$ )的 SERS 光谱。原始光谱中,不同采集时间的 SERS 光谱存在较大差异,特征峰值处拉曼强度及荧光背景均不相同。为方便确定最佳采集时间,采用自动惠特克拟合算法对莱克多巴胺原始拉曼光谱进行预处理,扣除荧光背景,并取  $831\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼强度进行分析。图 5b 展示了猪肉中莱克多巴胺 SERS 光谱在  $831\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼强度随时间变化。从中可以看出,随检测时间的延长,其强度呈现先增大后减小的趋势。这可能是激光促进液滴的蒸发,同时加速了内部分子的布朗运动,使得莱克多巴胺分子被浓缩富集,因此拉曼信号呈现增加的趋势;但随着时间的延长,由于水分的蒸发,液滴高度逐渐下降,另外待测分子随着液滴的蒸发逐渐形成“咖啡环效应”,从而引起拉曼信号的逐渐降低<sup>[20]</sup>。如图 5b 所示,4~24 s 时,所检测到的莱克多巴胺 SERS 光谱在  $831\text{ cm}^{-1}$  处强度较强,但强度却有一定的差异,这是由 SERS“热点”的随机性引起的。因此在待测物质 SERS 光谱采集时,设置延迟 5 s 进行检测,连续采集 3 条拉曼光谱并取其平均值作为本次采集的 SERS 光谱。

## 2.5 聚集剂浓度优化

NaCl 可促进待测分子吸附在金属纳米颗粒上,从提高 SERS 信号<sup>[21-22]</sup>。采用不同浓度的 NaCl,待测分子与金属纳米粒子的聚集程度也不同,从而影响增强效果。如图 6a 所示,采用不同浓度的 NaCl ( $0.5$ 、 $1$ 、 $1.5$ 、 $2\text{ mol/L}$ ) 作为聚集剂,采集莱克多巴胺( $10\text{ }\mu\text{g/g}$ )的 SERS 光谱具有相同的峰值。选择  $831\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼强度进行分析如图 6b 所示,随着 NaCl 浓度的增大,猪肉中莱克多巴胺在  $831\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼强度呈现先增大后减小的趋势。这可能是由分散均匀的金纳米颗粒(AuNPs)逐渐聚集所致。随着 NaCl 浓度的增大,AuNPs 越来越聚集,处于 SERS“热点”上的莱克多巴胺分子逐渐增多,导致拉曼信号增大,当 AuNPs 聚集到一定程度时,会发生聚沉现象,吸附在 AuNPs 的莱克多巴胺会被覆盖,导致拉曼信号强度降低。由图 6b 可以看出,采用  $1\text{ mol/L}$  的 NaCl 对猪肉中莱克多巴胺的聚集效果最好。

## 2.6 猪肉“瘦肉精”智能快速检测控制软件开发

在 SERS 光谱采集时,需要精确控制采集次数和采集时间,因此基于 NI LabVIEW 软件开发工具,采用 G 语言编写了猪肉“瘦肉精”智能快速检测的控制软件。软件界面如图 7 所示,主要包括指示灯显示区、参数设置区、操作区、光谱显示区和结果显示及数据保存区。本软件可实现积分时间、激光功

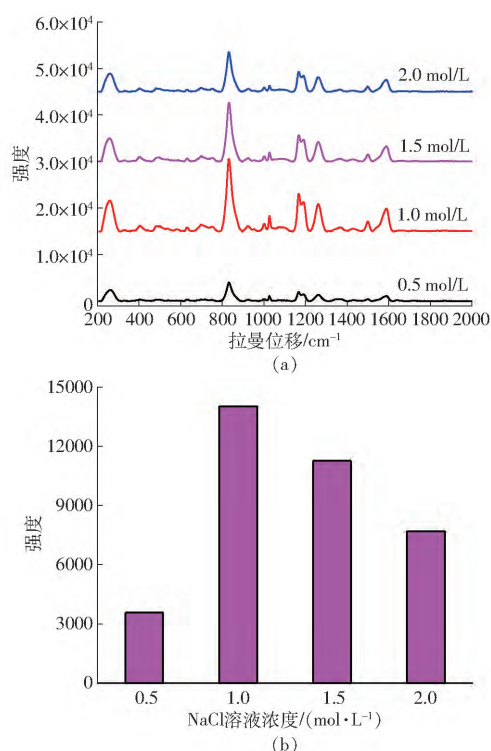


图6 不同浓度 NaCl 溶液对猪肉中莱克多巴胺 SERS 光谱以及  $831\text{ cm}^{-1}$  处 SERS 强度的影响

Fig.6 SERS spectra of ractopamine in pork using NaCl solutions with different concentration as aggregating compounds respectively and SERS intensity of ractopamine in pork at  $831\text{ cm}^{-1}$  using different concentrations of NaCl solution as aggregating compounds respectively

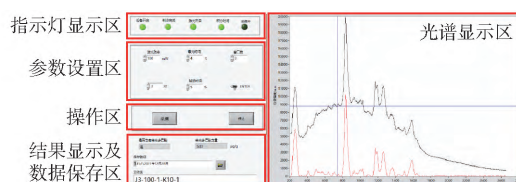


图7 猪肉“瘦肉精”智能快速检测控制软件界面  
Fig.7 Intelligent control software interface for fast detection of pork “clenbuterol”

率、采集次数和采集时间的随时设置,同时具备光谱数据存储和实时显示功能。

本控制软件的控制流程如图 8 所示,运行软件后会自动连接光谱仪、激光器等设备,设备连接成功后设置激光功率、积分时间、光谱平滑窗口数、采集光谱次数及采集时间以及数据保存路径及名称,若没有设置,则默认上次设置的参数。设置成功后需要放置待测样品,然后点击采集按钮系统会自动根据所设置的参数完成待测样品拉曼光谱的采集并实时显示,同时文本数据被保存在指定的文件夹里面,导入 2.7 节所计算的模型,系统可自动提取光谱  $831\text{ cm}^{-1}$  强度,并判断是否含有莱克多巴胺及其含量,之后再次等待下个指令触发。所有光谱采集完毕后,点击停止按钮,程序就自动退出。

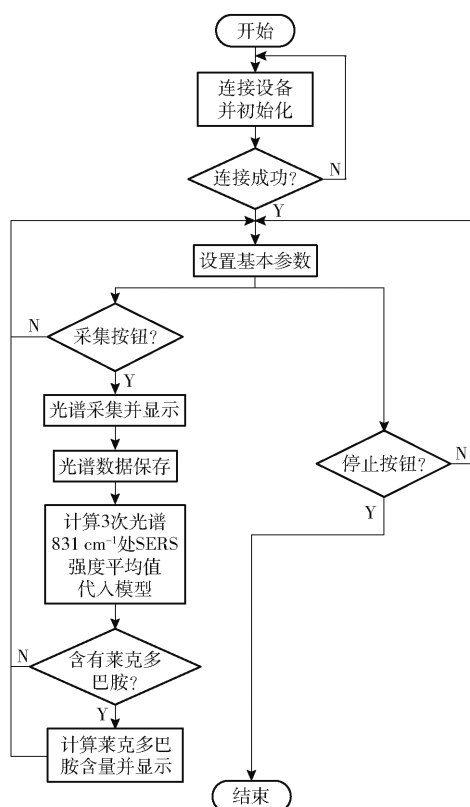
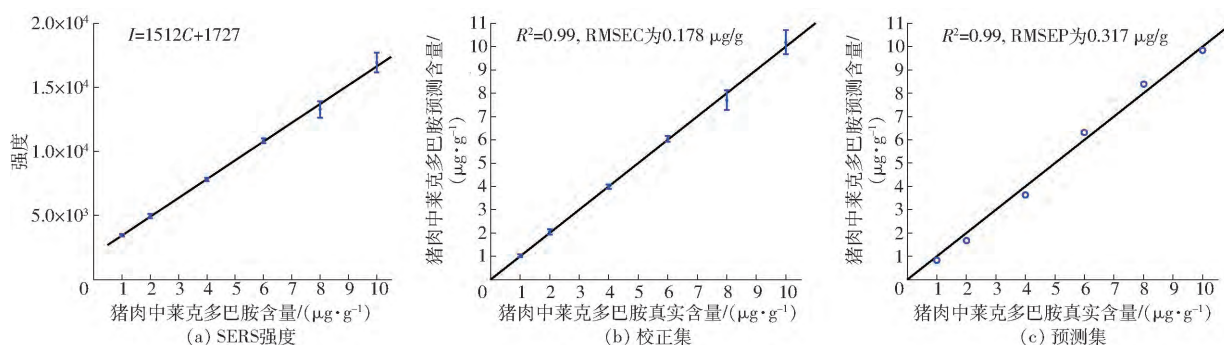


图8 猪肉“瘦肉精”智能快速检测控制软件流程图

Fig. 8 Control software flow chart of intelligent rapid detection of pork “clenbuterol”

图9 猪肉中莱克多巴胺在  $831\text{ cm}^{-1}$  处 SERS 强度以及预测浓度与真实浓度的关系Fig. 9 Relationships between SERS intensity of ractopamine in pork at  $831\text{ cm}^{-1}$  and content of ractopamine between predicted and real concentrations

## 2.8 讨论

本文开发了一种猪肉中“瘦肉精”莱克多巴胺快速筛查装置,并建立猪肉中莱克多巴胺含量的定量模型,检测时间小于1 h,时效快,可用于猪肉中莱克多巴胺的快速筛查。但是,本文仅建立了莱克多巴胺的定量关系模型,后续还需追加更多其它“瘦肉精”的模型,以增加设备的适用性。此外,本设备检测限为  $1\text{ }\mu\text{g/g}$ ,检测限相对较高。

## 3 结束语

本文基于表面增强拉曼光谱技术,研发了一种猪肉中“瘦肉精”莱克多巴胺便携式快速筛查装置,

## 2.7 定量分析

为验证装置对猪肉中莱克多巴胺含量的预测效果,制备莱克多巴胺含量分别为  $1, 2, 4, 6, 8, 10\text{ }\mu\text{g/g}$  的猪肉样本,采用开发的软件进行光谱采集。采集后的光谱曲线含有荧光背景等噪声,因此采用自动惠塔基线矫正方法进行预处理,并选择  $831\text{ cm}^{-1}$  处强度进行定量分析。建立猪肉中莱克多巴胺含量及其在  $831\text{ cm}^{-1}$  处强度的一元线性回归模型,二者的线性关系如图 9a 所示,定量关系为

$$I = 1512C + 1727 \quad (1)$$

式中  $I$ ——猪肉中莱克多巴胺 SERS 光谱在  $831\text{ cm}^{-1}$  处的强度

$C$ ——猪肉中莱克多巴胺的含量,  $\mu\text{g/g}$

采用上述关系对猪肉中莱克多巴胺的含量进行预测,预测含量与猪肉中实际添加的莱克多巴胺含量关系如图 9b 所示。从图中可以看出,二者具有较好的线性关系,决定系数  $R^2$  为 0.99,均方根误差为  $0.178\text{ }\mu\text{g/g}$ 。此外,单独制备莱克多巴胺含量为  $1, 2, 4, 6, 8, 10\text{ }\mu\text{g/g}$  的猪肉样本,采用上述方法进行预处理及光谱采集,并选择光谱在  $831\text{ cm}^{-1}$  处的强度代入式(1)进行计算,预测结果如图 9c 所示。决定系数  $R^2$  为 0.99,预测均方根误差为  $0.317\text{ }\mu\text{g/g}$ 。

采用乙酸乙酯对猪肉中的莱克多巴胺进行提取并检测。研究对比了不同积分时间、不同聚集剂浓度和检测时间对猪肉中莱克多巴胺表面增强拉曼光谱的影响。结果表明,采用  $4\text{ s}$  积分时间、 $1\text{ mol/L}$  的  $\text{NaCl}$  溶液作为促凝剂效果最好。最后制备莱克多巴胺含量为  $1, 2, 4, 6, 8, 10\text{ }\mu\text{g/g}$  的猪肉样本,并建立  $831\text{ cm}^{-1}$  处强度与莱克多巴胺含量的一元线性回归模型。结果表明猪肉中莱克多巴胺含量与其 SERS 光谱在  $831\text{ cm}^{-1}$  处强度具有良好的线性关系,决定系数  $R^2$  为 0.99,均方根误差为  $0.178\text{ }\mu\text{g/g}$ 。最后,另外制备相同莱克多巴胺含量的猪肉样本进行模型验证,验证决定系数  $R^2$  为



0.99, 预测均方根误差为  $0.317 \mu\text{g/g}$ 。结果表明 检测限为  $1 \mu\text{g/g}$ , 可以用于猪肉中莱克多巴胺的本装置简单便携, 价格便宜, 检测时间小于 1 h, 快速筛查。

### 参 考 文 献

- [1] 刘晓佳, 韩世磊, 孔香玲, 等. 盐酸莱克多巴胺- $D_6$ 新的合成方法研究与结构表征[J]. 化学试剂, 2022, 44(4): 608–612.  
LIU Xiaojia, HAN Shilei, KONG Xiangling, et al. Novel synthetic method and characterization of ractopamine -  $D_6$  hydrochloride[J]. Chemical Reagent, 2022, 44(4): 608–612. (in Chinese)
- [2] JING Huan, OUYANG Huiying, LI Weifeng, et al. Molten salt synthesis of BCNO nanosheets for the electrochemical detection of clenbuterol[J]. Microchemical Journal, 2022, 178: 107359.
- [3] SOARES M H, JUNIOR D T V, DE AMORIM R G, et al. Effects of feeding ractopamine hydrochloride with or without supplemental betaine on live performance, carcass and meat quality traits, and gene expression of finishing pigs[J]. Meat Science, 2022, 191: 108851.
- [4] 农业农村部. 2019 年动物及动物产品兽药残留监控计划[S]. 2019.
- [5] DU Wei, ZHAO Gang, FU Qiang, et al. Combined microextraction by packed sorbent and high-performance liquid chromatography-ultraviolet detection for rapid analysis of ractopamine in porcine muscle and urine samples[J]. Food Chemistry, 2014, 145: 789–795.
- [6] 农业部 1025 号公告-18—2008. 动物源食品中  $\beta$ -受体激动剂残留检测 液相色谱-串联质谱法[S]. 2008
- [7] 农业部 1031 号公告-3—2008. 猪肝和猪尿中  $\beta$ -受体激动剂残留检测 气相色谱-质谱法[S]. 2008.
- [8] SN/T 4818—2017 进出口食用动物中莱克多巴胺、沙丁胺醇、盐酸克伦特罗的测定 酶联免疫吸附法[S]. 2017.
- [9] 闫帅, 李永玉, 彭彦昆, 等. 拉曼检测系统中微量试样自动混匀控制装置设计与试验[J]. 农业机械学报, 2021, 52(1): 324–332.  
YAN Shuai, LI Yongyu, PENG Yankun, et al. Design and test of automatic mixing and control device for micro sample in Raman detection system[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2021, 52(1): 324–332. (in Chinese)
- [10] PHAM T B N, BUI T T T, TRAN V Q, et al. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) performance on salbutamol detection of colloidal multi-shaped silver nanoparticles[J]. Applied nanoscience, 2019, 10(3): 703–714.
- [11] 彭彦昆, 田文健, 郭庆辉, 等. 基于增强拉曼光谱的苹果中啉虫脒农药残留的无损定量分析[J]. 农业工程学报, 2021, 37(14): 310–316.  
PENG Yankun, TIAN Wenjian, GUO Qinghui, et al. Research on identification and determination of pesticides in apples using Raman spectroscopy[J]. Transactions of the CSAE, 2021, 37(14): 310–316. (in Chinese)
- [12] ZHAI Fuli, HUANG Yiqun, LI Chunying, et al. Rapid determination of ractopamine in swine urine using surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(18): 10023–10027.
- [13] GUO Qinghui, PENG Yankun, CHAO Kuanglin. Raman enhancement effect of different silver nanoparticles on salbutamol[J]. Heliyon, 2022, 8(6): e9576.
- [14] 田文健. 苹果典型农药残留便携式无损检测装置的研发[D]. 北京: 中国农业大学, 2021.  
TIAN Wenjian. Apple typical pesticide residue portable nondestructive testing device development[D]. Beijing: China Agricultural University, 2021. (in Chinese)
- [15] 张雷蕾, 滕官宏伟, 朱诚. 便携式水产品多品质参数拉曼检测装置设计与试验[J]. 农业机械学报, 2020, 51(增刊 2): 478–483.  
ZHANG Leilei, TENG-GUAN Hongwei, ZHU Cheng. Development of portable device for detection on multi-quality parameters of aquatic products by Raman spectroscopy[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(Suppl. 2): 478–483. (in Chinese)
- [16] FRENS G, KOLLOID Z. Controlled nucleation for regulation of particle-size in monodisperse gold suspensions[J]. Nature Physical Science, 1972, 241(105): 20–22.
- [17] 房晓倩, 彭彦昆, 王文秀, 等. 基于表面增强拉曼的鸡尾酒中苯甲酸钠和山梨酸钾的同时快速检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(9): 2794–2799.  
FANG Xiaolian, PENG Yankun, WANG Wenxiu, et al. Rapid and simultaneous detection of sodium benzoate and potassium sorbate in cocktail based on surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(9): 2794–2799. (in Chinese)
- [18] 李延, 彭彦昆, 翟晨. 基于拉曼光谱的 PE 膜包装食用农产品品质检测误差的校正方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(9): 2800–2805.  
LI Yan, PENG Yankun, ZHAI Chen. A Raman spectrum detection method for quality of cucumber covered PE plastic wrap[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(9): 2800–2805. (in Chinese)
- [19] 翟晨, 彭彦昆, 李永玉, 等. 基于拉曼光谱的苹果中农药残留种类识别及浓度预测的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(8): 2180–2185.  
ZHAI Chen, PENG Yankun, LI Yongyu, et al. Research on identification and determination of pesticides in apples using Raman spectroscopy[J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2015, 35(8): 2180–2185. (in Chinese)
- [20] GUO Zhiming, CHEN Ping, WANG Mingming, et al. Rapid enrichment detection of patulin and alternariol in apple using surface enhanced Raman spectroscopy with coffee-ring effect[J]. LWT, 2021, 152: 112333.
- [21] CHEN Yang, WU Lihang, CHEN Yanhua, et al. Determination of mercury (II) by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy based on thiol-functionalized silver nanoparticles[J]. Microchimica Acta, 2012, 177(3–4): 341–348.
- [22] BI Shuyun, SHAO Di, YUAN Yue, et al. Sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) determination of nitrofurazone by  $\beta$ -cyclodextrin-protected AuNPs/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles[J]. Food Chemistry, 2022, 370: 131059.