

便携拉曼检测集成装置与芯片式卡盒相结合 用于食品添加剂的快速检测

苏建加^{*1}, 袁俊春², 陈宏², 周勇亮¹

(1. 厦门大学电化学技术教育部工程研究中心, 厦门 361005;

2. 厦门大学萨本栋微米纳米科学技术研究院, 厦门 361005)

摘要: 针对食品安全体系拉曼光谱检测的自动化前处理问题, 研制了一台便携拉曼检测集成装置, 能与芯片式卡盒相结合以实现食品添加剂的前处理及检测。集成装置主要包括触控屏、控制板、通讯模块、蠕动泵及小型拉曼光谱仪。蠕动泵对芯片式卡盒所需的溶剂进行程序驱动, 自动完成检测前的前处理工作; 小型拉曼光谱仪对前处理收集液进行检测; 控制板对蠕动泵及拉曼光谱仪的参数进行设定监控; 通讯模块则可将检测数据传输到 WIFI 设备或云数据中心, 并接受指令。将集成装置应用于糖果中食用色素的检测, 结果表明日落黄与柠檬黄的检测限均可达到 10 mg/L。该装置体积小、检测过程快, 适合用于食品安全体系的现场快速检测。

关键词: 食品添加剂; 拉曼光谱; 前处理

中图分类号: O657.37

文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2018)03-0270-05

A compact raman spectroscopy device for the rapid detection of food additives

SU Jian-Jia^{*1}, YUAN Jun-Chun², CHEN Hong² and ZHOU Yong-Liang¹ (1. Engineering Research Center of Electrochemical Technology, Xiamen University, Xiamen 361005; 2. Pen-Tung Sha Institute of Micro-Nano Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract: In order to realize the automatic pretreatment of food sample, a compact Raman spectroscopy device integrated with the microfluidic chip-like cartridge was developed for the detection of the food additives in the sample. This device consisted of the control panel, communication module, peristaltic pump and miniaturized Raman spectroscopy. The peristaltic pump provided the driving force for the solvent to flow through the microfluidic chip, and then completed the sample pretreatment. The miniaturized Raman spectroscopy was used to detect the collected solution from the microfluidic chip. The control panel was designed to control the peristaltic pump and the Raman spectroscopy. This compact device was applied to the determination of pigments in the candy, and the detect limit was around 10 mg/L. This device was very suitable for the rapid detection in the field of food safety.

Keywords: Food additives; Raman spectrum; Pretreatment

拉曼光谱可用于对包括水溶液在内的液体、固体及气体等样品的分析和检测, 并提供获得丰富的物质结构信息^[1]。但拉曼散射信号非常弱, 严重制约了拉曼光谱的应用范围。自上个世纪七十年

代 Fleischman 和 Van Duyne 发现了表面增强拉曼散射现象以来(SERS)^[2,3], 特别是 2010 年田中群教授提出核壳隔离结构增强拉曼散射技术(SHINERS)^[4]以后, 拉曼检测在各个领域的应用

收稿日期: 2017-07-07

基金项目: 国家自然科学基金(NO. U1505243)、福建省自然科学基金(NO. 2015J01064)、福建省高校青年自然科学基金重点项目(NO. JZ160404)和国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ030124)资助。

* 通信作者, E-mail: sujil@xmu.edu.cn

发生了井喷式的增长,因为 SERS 和 SHINERS 技术能将拉曼光谱的检测灵敏度提高数百万倍^[5~9]。

食品安全与人类的健康有着非常紧密的联系。SERS 光谱技术由于其具有选择性好、灵敏度高、检测快速等诸多优势,在食品检测领域中的应用越来越广泛^[10~15]。实际食品样品常常具有基体成份复杂、浓度范围广、相互干扰大等特点。在对食品样品定性或定量分析前,必须对样品进行过滤、萃取、浓集、色谱分离、标记衍生等多步基于溶液体系^[16~18]的前处理步骤。常规的前处理方法一般通过手动操作完成上述各步骤,耗时费力,效率很低。

针对食品安全体系拉曼光谱检测的自动化前处理问题,本文研制开发了便携拉曼检测集成装置,兼具程控溶液驱动体系和微型拉曼光谱仪。与芯片式卡盒相结合,能够完成不同样品前处理过程所需的溶剂程序注射驱动,从而自动完成前处理过程。前处理完成后的收集液可以直接使用集成的拉曼光谱仪进行检测,成为一台便携式的食品添加剂检测装置。为验证集成装置与芯片式卡盒进行前处理和检测的可行性,本文以糖果中的色素

为例进行了检测,结果显示集成装置能够实现实际食品样品的自动化前处理以及检测。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

自行合成的金纳米粒子,表面经助剂进行修饰;日落黄、柠檬黄标准品(阿拉丁试剂网);丙酮、乙醇等试剂(厦门市绿茵试剂玻仪公司);南国榴莲糖、上好佳糖果、小熊维尼糖、熊博士橡皮糖、比巴缤纷糖、彩虹原果糖和太古白砂糖等糖果购买于超市。

PT6010 型便携拉曼光谱仪(福州高意科技公司),TT-40A 型蠕动泵(无锡市天利流体工业设备厂),HLK-RM04 网络模块(深圳市海凌科电子公司)。

1.2 集成装置的实现

自行研制的集成装置的基本原理与结构如图 1 所示,设计方案以 STM32F417 微控制器为主控芯片组成的控制板为核心,集成了 PT6010 型微型拉曼光谱仪、四路 TT-40A 微型蠕动泵组成溶液驱动体系、HLK-RM04 网络模块、7 寸触控彩色显示屏和三个 200 mL 的试剂瓶(槽)。

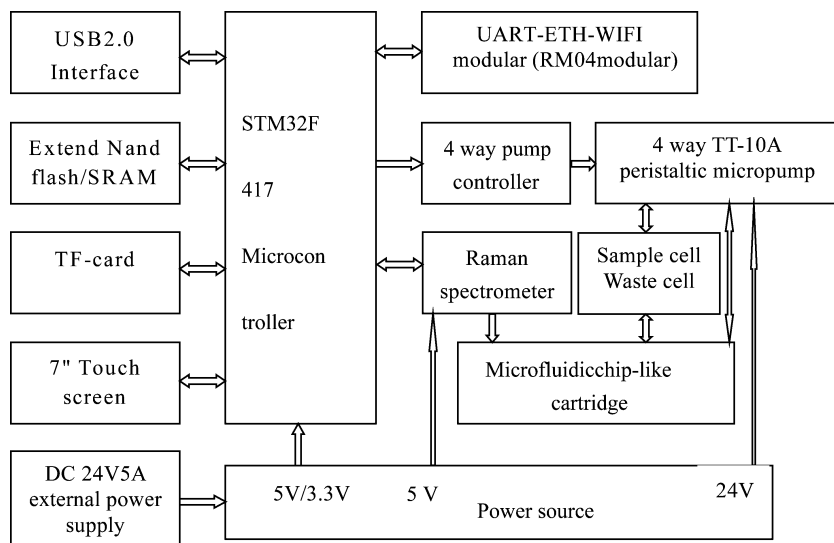


图 1 便携拉曼检测集成装置结构示意图。

Fig. 1 The diagram of the compact Raman spectroscopy device

装置实物如图 2 所示,外形尺寸为长 26.5 cm、宽 16.5 cm、高 10 cm。装置的正面是一 7 寸彩色触控显示屏,分辨率为 800 × 600 dpi,用于输入便携式拉曼光谱仪检测参数、控制命令、四路蠕动泵驱动程序参数和网络参数,显示蠕动泵运行参数和拉曼光谱图。触控屏下面分别是核心控制板和微型拉曼光谱仪,装置集成的微型拉曼光谱仪为福州高意科技公司生产 PT6010 型 Mini 拉曼光谱仪。拉曼光谱仪的具体参数为:探测范围 250 ~

2400 cm^{-1} ;分辨率 6 cm^{-1} ;像元尺寸 8 $\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$;TEC 制冷(5 $^{\circ}\text{C}$);信噪比 600:1;激发激光波长 785 nm;最大激光功率 450 mW;尺寸 13 × 10 × 4.2 cm^3 。四路 TT-40A 微型蠕动泵(采用步进电机驱动,精确控制流量,流量范围 0 ~ 10 mL/min)安装在仪器后面板外部,通过泵管将试剂瓶与安置在装置右侧的芯片式卡盒相连接。集成装置不仅能够显示并储存检测数据(谱图),还可通过 USB2.0 接口传输到计算机;或者通过 HLK-RM04 网络模块传

输到 WIFI 设备(如智能手机、平板电脑和计算机等)和通过 Internet 网络传输到云数据中心。

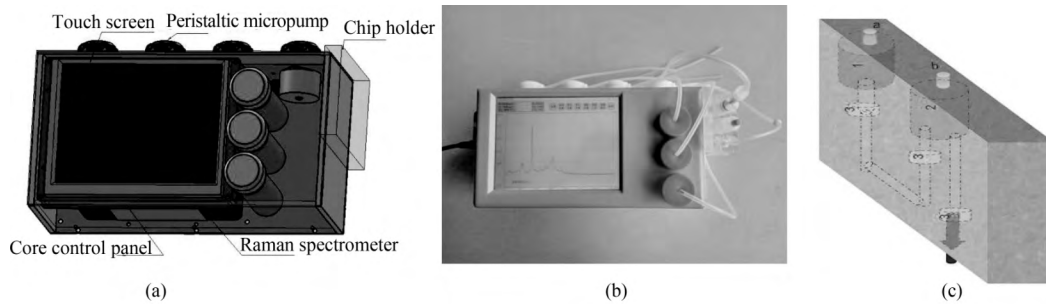


图 2 便携拉曼检测集成装置及芯片式卡盒
(a) 效果图; (b) 实物照片; (c) 芯片式卡盒示意图

Fig. 2 The diagram (a) photograph of the compact device (b) and the diagram of the microfluidic chip-like cartridge (c)

1.3 芯片式卡盒及食品中添加剂的检测

使用如图 2c 所示的芯片式卡盒进行样品前处理工作。芯片式卡盒使用 PDMS 进行封装,内部包括多个功能部件(例如样品仓、过滤器、混合池及流路控制部件等),功能部件之间由泵管进行连接。制作流程如下:首先切割有机玻璃板,组装外壳;制作能完成对应前处理操作的各个功能部件;将功能部件通过泵管连接起来组成完整的流路,能完成所需的整个前处理过程;将完整的流路安装在外壳内并浇筑 PDMS 进行固定;待 PDMS 固化后拆去有机玻璃板就得到了所需的芯片式卡盒。对糖果中添加的色素进行检测所需的功能部件包括:样品仓、过滤器、混合仓以及流路控制部件。

使用集成装置对糖果中添加的色素(日落黄和柠檬黄)进行前处理和检测,其过程如下:对市售的糖果进行粉碎;取 1 g 的糖果碎屑加入到卡盒的样品仓 1;控制蠕动泵以 1.6 mL/min 的流速驱动去离子水由入口 a 进入卡盒并流经样品仓 1 以对色素进行提取;提取液经过样品仓底部的过滤器以去除不溶的固体残渣;提取液进入混合池 2,与混合池中预储的金纳米粒子溶液及助剂进行充分混合;封闭混合池顶部的透气孔 b,混合池中的溶液在蠕动泵的驱动下由卡盒出口流出;收集流出液,使用集成的拉曼光谱仪进行检测,积分时间为 5 s,功率为 700 mW。

2 结果与讨论

2.1 集成装置功能的实现

集成装置的两个核心功能分别是溶液的驱动和拉曼检测。食品安全检测前处理过程繁琐复杂,对不同的样品或检测对象,往往需要不同的前处理流程,溶液在流动过程中,实现不同单元操作的组合。为满足这一需求,在装置中设计了四路溶液驱

动系统,每路可独立控制,从而实现灵活多变的组合。在触控屏上输入的命令通过串口(RS232)与微控制器(STM32F417)实现交互,命令经处理后,传输到泵驱动电路,通过控制步进电机驱动蠕动泵。TT-10A 蠕动泵结构简单,涉及的零部件数量很少、经久耐用,泵管易更换。适用泵管直径为 1~4 mm,可提供流量范围为 0~10 mL/min。负压最大为 ~0.09 MPa,正压最大为 ~0.2 MPa。

集成装置的另一个核心功能是实现对便携式拉曼光谱仪的控制及数据处理。拉曼光谱仪的控制需要对激光功率、制冷温度、采谱时间等参数进行设定,采谱后需要进行谱峰回放、波长校正、谱峰标定、叠加比较等处理。参数设定是通过触控屏输入数据命令,微控制器根据数据命令,通过串口(RS232)与光谱仪联系,初始化后进行采谱。采谱后获得的谱图数据从光谱仪传回微控制器,保存在扩展内存(Nand-flash/SRAM 和 Tf-card 卡)中,并同时送达触控屏。保存在内存中的谱图可以随时调用回放。以乙腈为标准品进行波长校正,设定其 4 个特征峰分别为(378, 918, 1374 和 2252 cm^{-1}),建立波长方程,保存在内存中,对后续测试谱图进行谱峰标定。

2.2 金纳米粒子的表征及卡盒的优化

使用还原法合成金纳米粒子后,分别使用紫外可见分光光度计和扫描电镜对其进行了表征。首先使用紫外可见分光光度计表征其特性,去离子水作为背景,在 300~800 nm 波长范围内进行扫描,分别测量了金纳米粒子溶液、稀释 2 倍的溶液、稀释 5 倍的溶液和稀释 10 倍的溶液。金纳米粒子溶液的最大吸收峰在 547 nm 处。使用 ZEISS SIGMA 扫描电子显微镜对金纳米粒子的形貌和尺寸进行表征。将金纳米粒子溶液稀释一定倍数之后吸取

10 μL 滴于硅片上, 让其在硅片上分散并挥发干, 然后进行电镜扫描。对扫描范围内的金纳米粒子的平均粒径为 45.65 nm, 证明合成得到了所需的金纳米粒子溶液。

用于前处理的卡盒的主要结构是样品仓和过滤部件, 在这两个结构中分别实现食品样品中添加剂的提取和对不溶基质的拦截。以面粉中添加的增白剂作为对象, 分别对这两个部件的性能进行考察和优化。首先对提取液用量和提取效率进行了考察: 将加标 100 mg/L 的 1 g 面粉加入到样品仓中; 分别驱动不同体积的提取液(丙酮)流经样品仓, 对面粉中添加的增白剂进行提取; 收集的流出液根据国标 GB/T22325-2008 进行处理, 将增白剂还原成苯甲酸; 使用高效液相色谱进行分离并进行定量分析。当提取液用量分别为 2、3、4、5、7 和 10 mL 时, 其对应的回收率分别为 84%、85%、87%、87%、92% 和 99%。样品仓中的固体样品粉末之间存在一定的空隙, 部分提取液(约 2 mL) 会残留在样品空隙中, 导致所收集到的提取液会少于实际使用量。随着提取液体积的增加, 回收率的增加并不非常显著, 综合考虑试剂用量、提取时间、混合池的体积等因素, 选择 2.5 mL 的提取液进行提取, 在能收集 0.5 mL 左右的提取液, 提取的回收率是 84%。

筛板作为过滤部件安置在样品仓的底部, 用于拦截未溶的样品固体粉末以防止其被提取液携出样品仓。选择筛板作为过滤部件, 一方面是因为其较大的孔洞不会产生过大的流阻从而影响提取液的流动, 另一方面是实验已证明其能够有效拦截样品固体粉末。对比了 5 种不同的筛板组合方式: 1、一片筛板; 2、两片筛板接触组合; 3、两片筛板间隙组合; 4、三片筛板间隙组合; 5、三片筛板接触组合。

分别称取 1 g 样品加入到样品仓中; 用 3 mL 提取液进行提取; 在出口处收集提取液; 称量并对比被提取液携出的极少量的样品固体粉末的质量。这 5 种筛板组合方式携出的样品粉末的质量分别是 0.0105、0.0095、0.0084、0.0085 和 0.0081 g。相对于一片筛板, 多片筛板的组合能够在一定程度上增强对样品粉末的拦截效果。随着筛板数目的增加, 样品粉末携出量逐渐减少(对比 1、2 和 5), 这是因为更多的筛板能提高对面粉粉末的拦阻效果。间隙组合比接触组合能更有效地拦阻样品粉末(对比 2 和 3)。当筛板足够多时, 筛板组合的拦阻效果就没有了显著的差异(对比 3、4 和 5)。

2.3 实际样品的检测

食用色素作为食品添加剂, 在食品工业中占据着非常重要的地位, 也由于对儿童能产生极大的吸引力而被大量地应用到儿童食品中。但是儿童正处于生长发育期, 体内器官和神经系统发育尚不健全, 肝脏解毒功能和肾脏排泄功能都不够完善, 大量食用食用色素会干扰儿童体内正常代谢功能, 严重影响其生长发育。各国已经逐渐开始对食用色素在儿童食品中的使用进行控制。

本文使用集成装置和芯片式卡盒对市售的一些糖果中添加的食用色素进行检测, 包括南国榴莲糖、上好佳糖果、小熊维尼糖、熊博士橡皮糖、比巴缤纷糖、彩虹原果糖和太古白砂糖等。预先将糖果碾碎, 以加快提取过程并提高提取效率; 去离子水在样品仓中对色素进行提取; 过滤部分对残余的糖果碎屑进行拦截, 防止被提取液携出; 在混合池按比例与金纳米粒子溶液和助剂实现充分混合后, 使用集成的便携式拉曼光谱仪进行检测。检测结果分别如图 3a 和图 3b 所示。彩虹原果糖、南国榴莲糖、比巴缤纷糖、熊博士橡皮糖和上好佳糖果的表

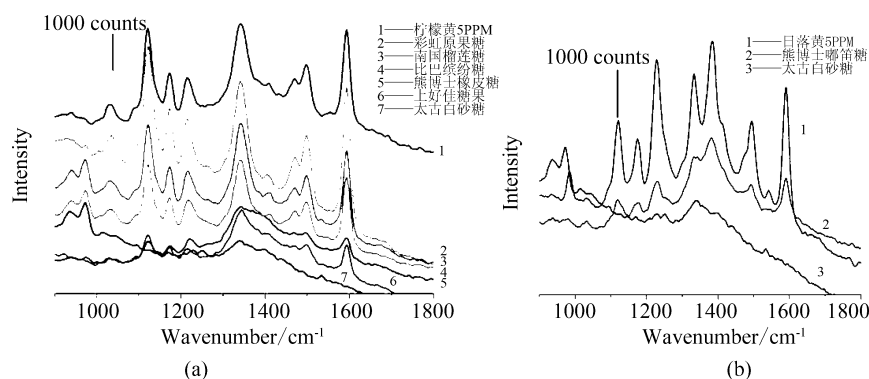


图3 对多种儿童糖果中添加的食用色素(柠檬黄和日落黄)进行的检测

(a) 糖果中添加的柠檬黄; (b) 糖果中添加的日落黄

Fig. 3 The detection of the tartrazine (a) and sunset yellow FCF (b) in the candies

面增强拉曼光谱中有柠檬黄的特征峰,表明这些糖果中含有柠檬黄;熊博士啉笛糖的表面增强拉曼光谱中有日落黄的特征峰,表明其含有日落黄,这些均与其包装袋上的标注相符。太古白砂糖为原蔗糖,属于白糖,未添加任何色素,在实验中未检出柠檬黄和日落黄。

3 结论

研制了一台便携拉曼检测集成装置,集成有

四路程控蠕动泵及小型拉曼光谱仪,能用于样品前处理和检测过程。该装置体积小、检测过程快,适合用于食品安全体系的现场快速检测。与芯片式卡盒相结合,能够快速对食品样品进行前处理和检测,实现食品中添加剂的检测。本文以检测糖果中的色素为例,验证了装置和方法的可行性,日落黄与柠檬黄的检测限均可达到10 mg/L和10 mg/L。

参考文献

- [1] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 26(2): 163
- [2] Jeanmaire D L, Van Duyne R P. J. *Electroanal. Chem.*, 1977, 84(1): 1
- [3] Li J F, Huang Y F, Ding Y *et al.* *Nature*, 2010, 464(7287): 392
- [4] Zuo Q, Chen Y, Shi C X *et al.* *Chinese J. Anal. Chem.*, 2015, 43(11): 1656
左奇, 陈瑶, 石彩霞等. *分析化学* 2015, 43(11): 1656
- [5] Ma Q, Li Y L, Gong N C *et al.* *Chinese J. Anal. Chem.*, 2015, 43(11): 1676
马群, 李艳乐, 龚年春等. *分析化学* 2015, 43(11): 1676
- [6] Lou T, Wang Y, Li J *et al.* *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, 401(1): 333
- [7] Fan Y X, Lai K Q, Huang Y Q. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2014, 34(7): 1859
樊玉霞, 赖克强, 黄轶群. *光谱学与光谱分析* 2014, 34(7): 1859
- [8] Kim K, Shin K S. *Anal. Sci.*, 2011, 27(8): 775
- [9] Sun X M, Lei M, Li L, *et al.* *Chin J Anal Lab*, 2014, 33(10): 1177
孙秀敏, 雷敏, 李璐等. *分析实验室* 2014, 33(10): 1177
- [10] Yuan J. *Environ Mon Chin*, 2012, 28(5): 96
袁静. *中国环境监测*, 2012, 28(5): 96
- [11] Chen Q S, Zhang Q, Liu H T, *et al.* *Soil Fertilizer Sciences*, 2013, 4: 97
陈秋生, 张强, 刘焯潼等. *中国土壤与肥料*, 2013, 4: 97
- [12] Le S K, Duan Y M. *Chin J Inorg Anal Chem*, 2015, 5(3): 16
乐淑葵, 段永梅. *中国无机分析化学*, 2015, 5(3): 16
- [13] Zhang G Y, Wu C, Deng Y J. *Chin J Inorg Anal Chem*, 2016, 6(3): 19
张更宇, 吴超, 邓宇杰. *中国无机分析化学*, 2016, 6(3): 19