

# 拉曼光谱在食品无损检测中的应用

刘宸<sup>1,2,3,4,5</sup>, 黄文倩<sup>1,2,3,4</sup>, 王庆艳<sup>1,2,3,4</sup>, 陈立平<sup>1,2,3,4,5</sup>, 赵春江<sup>1,2,3,4,5\*</sup>

- (1. 北京农业智能装备技术研究中心, 北京 100097; 2. 国家农业智能装备工程技术研究中心, 北京 100097;  
3. 农业部农业信息技术重点实验室, 北京 100097; 4. 农业智能装备技术北京市重点实验室, 北京 100097;  
5. 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 杨凌 712100)

**摘要:** 拉曼光谱是一种基于拉曼散射效应的光谱学分析技术, 具有测试时间短、灵敏度高、操作简单、无需预处理等优点, 现已广泛应用于材料、生物、地质、化工和环保等领域。拉曼光谱作为一种鉴定物质结构的无损检测方式, 在保证食品质量安全方面起到了积极的作用。本文概述了拉曼光谱的检测原理、拉曼光谱仪的基本构成以及拉曼光谱技术的分类, 重点介绍了拉曼光谱在食品无损检测方面的研究进展, 并对拉曼光谱在检测中存在的问题和未来的发展进行了讨论。

**关键词:** 拉曼光谱; 无损检测; 食品安全

## Application of Raman spectroscopy technique in food non-destructive determination

LIU Chen<sup>1,2,3,4,5</sup>, HUANG Wen-Qian<sup>1,2,3,4</sup>, WANG Qing-Yan<sup>1,2,3,4</sup>, CHEN LI-Ping<sup>1,2,3,4,5</sup>,  
ZHAO Chun-Jiang<sup>1,2,3,4,5\*</sup>

- (1. Beijing Research Center of Intelligent Equipment for Agriculture, Beijing 100097, China;  
2. National Research Center of Intelligent Equipment for Agriculture, Beijing 100097, China;  
3. Key Laboratory of Agri-informatics, Ministry of Agriculture, Beijing 100097, China;  
4. Beijing Key Laboratory of Intelligent Equipment Technology for Agriculture, Beijing 100097, China;  
5. College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

**ABSTRACT:** Raman spectroscopy is one kind of spectroscopy based on the effect of Raman scattering. The advantages of Raman spectroscopy include rapid determination, high sensitivity, no pretreatment and non-destructive. It has been widely used in many fields such as materials, biology, geology, chemical industry, environmental protection and so on. As a non-destructive determination method, Raman spectroscopy has played a positive role on ensuring food quality and safety. This paper provided an overview of Raman spectroscopy applied to food quality and safety. This paper summarized detection principle, basic structure of Raman spectrometer and the classification of Raman spectroscopy. The research of non-destructive determination in food fields based on Raman spectroscopy was detailed summarized. The problems of Raman spectroscopy during the determination and the development direction were also discussed.

**KEY WORDS:** Raman spectrum; non-destructive determination; food safety

基金项目: 北京市农林科学院青年基金(QNJJ201423)

**Fund:** Supported by Research Foundation for Young Scholar of BAAFS (QNJJ201423)

\*通讯作者: 赵春江, 研究员, 主要研究方向为农业信息技术及精准农业技术。E-mail: zhaocj@nrcita.org.cn

\*Corresponding author: ZHAO Chun-Jiang, Research fellows, Beijing Research Center of Intelligent Equipment for Agriculture, Beijing, 100097, China. E-mail: zhaocj@nrcita.org.cn

## 1 引言

拉曼光谱(Raman spectroscopy)是一种散射光谱,常被作为物质成分及结构分析的测试手段,具有测试时间短、灵敏度高、操作简单、无需预处理等优点<sup>[1-3]</sup>。近年来,随着光学、仪器制造和数据处理技术的发展,拉曼光谱已不再仅限于化学领域的理论研究,在材料、生物、地质、化工、环保等各个领域都有越来越重要的应用<sup>[4-9]</sup>。本文从拉曼光谱技术的原理、拉曼光谱仪的基本构成和拉曼光谱技术的分类出发,重点介绍了拉曼光谱在食品无损检测方面的研究进展,对拉曼光谱在食品检测中存在的问题进行了讨论,旨在保证食品质量安全方面提供一定的参考。

## 2 拉曼光谱技术

### 2.1 拉曼光谱检测原理

拉曼光谱是一种基于拉曼散射效应的光谱分析技术,是1928年印度物理学家Raman发现的<sup>[10]</sup>。拉曼散射效应是指某一频率的单色光照射到一些物质上时,光在被散射后频率会发生变化的现象,其原因是光子与物质分子发生了非弹性碰撞<sup>[11]</sup>。光子在这一过程如若损失一部分能量,使散射光频率小于入射光频率,称这种散射为斯托克斯散射;反之当光子获得了一部分能量时,称之为反斯托克斯散射。斯托克斯散射与反斯托克斯散射的频率与入射光频率的差值,称为拉曼位移<sup>[12]</sup>。对于同一种物质分子,斯托克斯散射的频率会随着入射光的频率而变化,但拉曼位移是保持不变的。也就是说,拉曼位移与入射光频率无关,只

与物质分子中极化率发生变化的振动有关<sup>[13]</sup>。在拉曼光谱中,由C=C、C=S、N=N伸缩振动产生的谱带是强谱带,一些非极性或非极性很小的基团如C-C、N-N、S-S的伸缩振动也可以产生很强的拉曼谱带,这一点与其他分子光谱分析技术不同,使拉曼光谱在某些化合物的检测上具有优势<sup>[14]</sup>。

### 2.2 拉曼光谱仪的基本构成

拉曼光谱仪主要由激光光源、收集系统、分光系统、检测系统和信号处理与控制系统等部分组成,如图1所示。为了激发拉曼散射,激光光源一定要具有好的单色性,可选用可见及近红外激光光源,常见的波长分为488、514、632、785和1064 nm几种<sup>[15]</sup>。收集系统通常由透镜组和样品室构成,其作用是保证样品获得有效的光照以激发拉曼散射,并且最大限度的收集拉曼散射光<sup>[16]</sup>。分光系统的主要作用是把散射光分光并减弱杂散光,通常采用滤光片、光栅、滤波器或干涉仪等光学器件。检测系统根据激发波长可选择光电倍增管探测器、多通道电荷耦合器或半导体阵列探测器等。信号处理与控制系统多应用计算机,通过相关软件完成拉曼光谱的绘制和分析。

### 2.3 拉曼光谱技术分类

随着光学仪器的发展,激光技术和纳米技术的成熟,拉曼光谱产生了多种不同的分析技术,其目的是获取特定的拉曼信息、提高检测灵敏度和空间分辨率等。近年来,如激光共振拉曼光谱(RRS)、表面增强拉曼光谱(SERS)、傅里叶变换拉曼光谱(FT-Raman)、空间偏移拉曼光谱(SORS)和共焦显微拉曼光谱等技术被广泛应用于各个领域。表1列出了各种拉曼技术的原理、目的和优缺点<sup>[17-21]</sup>。

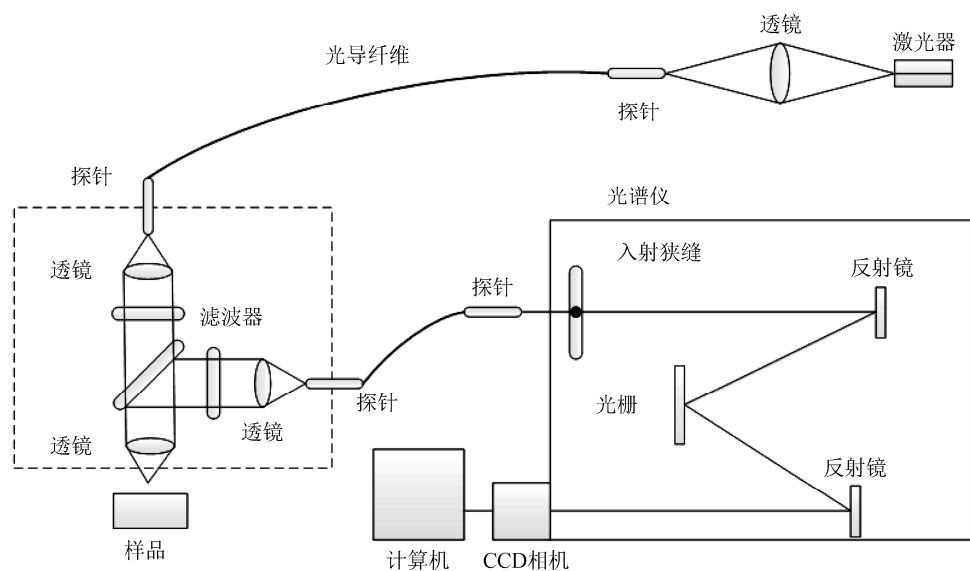


图1 拉曼光谱仪系统结构图

Fig. 1 The system structure of Raman spectrometer

表 1 拉曼光谱技术分类  
Table 1 The classification of Raman spectroscopy technique

类型	原理	目的	优点	缺点
激光共振拉曼光谱技术	使激光波长处于待测分子某个电子吸收带内	使某些拉曼峰成指数倍增强	灵敏度高、检测限低	荧光干扰, 热效应
表面增强拉曼光谱技术	采用金、银或铜等粗糙金属作为基底, 或采用纳米材料作为介质	使某些拉曼峰成指数倍增强	灵敏度高、检测限低	稳定性差, 定量分析困难
傅里叶变换拉曼光谱技术	采用 Nd:YAG 激光器(波长为 1064 nm)作为光源	减小荧光对拉曼光谱的干扰	荧光干扰小, 准确度高, 样本损伤小	对激发光源要求高, 分辨率低
空间偏移拉曼光谱技术	使激光激发点与信号收集点产生一定偏移量	检测样品内部信息	检测深度广, 获取信息全面	拉曼信号弱, 对检测平台要求高
共焦显微拉曼光谱技术	采用激光扫描共聚焦显微镜收集拉曼信号	使某些拉曼峰成指数倍增强, 提高空间分辨率	空间分辨率高, 检测限低	检测范围小, 热辐射

### 3 拉曼技术在食品无损检测方面的应用

拉曼光谱技术具有快速分析, 无需样品制备等优点, 在食品无损在线检测方面已有广泛的应用。根据检测对象的不同, 拉曼光谱主要对果蔬类、谷物类、乳制品类和油类进行定性或定量分析, 检测对象针对食品本身和非法添加物 2 类。

#### 3.1 果蔬类

为了维护果蔬类食品的经济价值和品质安全, 许多研究人员应用拉曼光谱对果蔬类食品进行成分分析和安全检测。在果蔬成分分析中, 类胡萝卜素的链式结构中含有大量的 C-C 和 C=C 键, 很容易引起分子极化率的变化, 因此, 比较适合用拉曼光谱进行分析检测。Pudney 等<sup>[22]</sup>运用共焦显微拉曼技术对番茄中的番茄红素、 $\beta$ -胡萝卜素和叶黄素含量进行的分析, 运用多元曲线分辨方法成功地从拉曼光谱中提取出 3 种类胡萝卜素的响应曲线。Baranska 等<sup>[23]</sup>应用 FT-Raman 技术对番茄果实中类胡萝卜素和  $\beta$ -胡萝卜素进行定量检测, 结果显示所建模型具有较高线性度, 2 种类胡萝卜素的  $r^2$  分别为 0.91 和 0.89。Qin 等<sup>[24]</sup>利用空间偏移拉曼技术对番茄在 7 个成熟阶段的类胡萝卜素含量进行检测, 结果表明类胡萝卜素的两个拉曼峰值出现在  $1001\text{ cm}^{-1}$  和  $1151\text{ cm}^{-1}$  处, 第 3 个拉曼峰值会从  $1525\text{ cm}^{-1}$  转移到  $1513\text{ cm}^{-1}$  处, 这是番茄中番茄红素积累造成的。此外, 拉曼光谱还被用来研究淀粉、胶质和蛋白质等成分在果蔬中的空间分布情况<sup>[25]</sup>。

在安全检测方面, 常用的气相色谱串联质谱法 (GC-MS)、高效液相色谱法 (HPLC) 和液相色谱串联质谱法 (LC-MS) 具有预处理过程繁琐、检测成本高、送检周期长且仪器昂贵等缺点<sup>[26-29]</sup>, 而拉曼光谱技术恰好解决了这些问题, 在食品现场快速分析检测方面应用广泛。周小芳等<sup>[30]</sup>用激发波长为  $1064\text{ nm}$  的 FT-Raman 光谱仪对一些水果

表面上的常见 4 种农药(爱福丁乳油、虫螨绝乳油、质保博士溶液和保果宁溶液)进行了测试, 结果表明用 FT-Raman 可以有效分辨是否有残留农药附着在水果的表面。Liu 等<sup>[31]</sup>运用表面增强拉曼技术对水果皮上的农药残留进行识别和检测, 运用金属纳米基底增强拉曼峰值, 实现了对水果皮表面硫代氨基甲酸酯和有机磷化合物的识别和检测。Dhakal 等<sup>[32]</sup>开发了一套拉曼无损检测设备, 实现了苹果表面毒死蜱农药的定量检测, 其最低检测限可达  $6.69\text{ mg/kg}$ 。李玉玉等<sup>[33]</sup>以苹果为载体, 利用激光显微拉曼技术探讨了敌百虫农药的快速无损检测方法, 通过选取  $441\text{ cm}^{-1}$  (P-O 键振动) 和  $620\text{ cm}^{-1}$  (C-Cl 键振动) 处的拉曼信号可识别苹果表面敌百虫农药残留, 检测限可达  $4800\text{ mg/kg}$ 。在农药残留检测中, 果蔬表面的农药浓度往往比较低, 往往采用表面增强拉曼光谱对拉曼信号进行增强, 以达到对农药残留的进行定性、定量分析<sup>[34]</sup>。

#### 3.2 谷物类

拉曼光谱在谷物的结构构成和定性分析方面展现了巨大的潜力, 不仅可以检测谷物内部分子的信息, 还可以测定某些化学成分的分布情况。谷物的成分中多含有蛋白质、维生素、淀粉、糖类物质, 这些物质均有较强的拉曼活性, 在拉曼光谱中具有显著的拉曼谱带。窦颖等<sup>[35]</sup>提出一种基于拉曼光谱分析技术建立面粉中水分、灰分和湿面筋的定量分析研究方法, 运用光谱预处理方法结合偏最小二乘法建立了分析模型, 所建立的水分、灰分和湿面筋定量模型的相关系数分别达到 0.94、0.99 和 0.98。实验还通过新旧面粉的拉曼光谱, 实现过期面粉的快速鉴别。林文硕等<sup>[36]</sup>采用近红外拉曼光谱技术测试获得了山药的拉曼光谱, 光谱中出现  $477$ 、 $863$ 、 $936\text{ cm}^{-1}$  等较强的特征峰, 主要归属为蛋白质、氨基酸、淀粉、多糖等物质。Piot 等<sup>[37]</sup>运用共焦显微拉曼光谱技术对小麦谷物中蛋白质成分进行探测, 通过苯基丙氨酸、酪氨酸、色氨酸和 S-S 键的拉

曼峰值分析,了解了小麦谷物中蛋白质成分的空间分布情况。Thygesen等<sup>[38]</sup>基于苦杏仁苷分子中C=N基团在2242  $\text{cm}^{-1}$ 处产生的拉曼峰值实现了苦杏仁苷在苦杏仁中的含量和空间分布检测,通过与红外光谱的对比,拉曼光谱在空间分辨率和信噪比上具有优势。吴跃等<sup>[39]</sup>利用激光共聚焦显微拉曼分子振动光谱对快速检测籼米淀粉回生的可能性进行了研究,通过与DSC回生焓值进行相关性分析发现,854、1082和1050  $\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰值强度变化可作为定量指示籼米淀粉回生程度的多重指标。刘春伟等<sup>[40]</sup>用激光拉曼光谱法实现了对腐竹中微量乌洛托品的检测,结果显示乌洛托品在0.050~1.000 mg/kg的范围内线性关系良好,相关系数 $r^2=0.9821$ ,检出限为0.050 mg/kg。

### 3.3 乳制品类

乳制品通常指使用牛乳作为主要原料加工出的产品,多呈现为液体形态。由于水的拉曼光谱很弱,拉曼光谱可以直接对水溶液进行测量,样品处理较为简单,这使得拉曼光谱在液体奶的检测方面具有优势。目前乳制品的检测主要集中在非法添加物三聚氰胺的含量测定上<sup>[41]</sup>。Okazaki等<sup>[42]</sup>采用拉曼技术对奶粉中的三聚氰胺检测进行研究,发现在众多拉曼特征谱带中676  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰值最适合反映三聚氰胺的含量,其浓度的检测极限是1%(V:V)。Liu等<sup>[43]</sup>选用670  $\text{cm}^{-1}$ 与655  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰强比与三聚氰胺含量进行建模分析,其相关系数 $r^2$ 可达0.96。Cheng等<sup>[44]</sup>运用便携式拉曼光谱仪实现了对奶粉中三聚氰胺的在线分析,研究结合高效液相色谱法对673  $\text{cm}^{-1}$ 和982  $\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰值进行偏最小二乘法建模,检测极限达到0.13%。表面增强拉曼测定牛奶中三聚氰胺的定量检测限可达0.5 mg/kg,在这一方面,传统的红外和近红外光谱是很难达到的<sup>[45]</sup>。Hu等<sup>[46]</sup>开发了一种分子印迹聚合物基底用作全脂牛奶的三聚氰胺检测,结合主成分分析建模方法,使得703  $\text{cm}^{-1}$ 处拉曼强度与浓度在0.005~0.05 mmol/L范围内的三聚氰胺具有良好的线性度( $r^2=0.93$ )。Sarkar等<sup>[47]</sup>专门定制了一种“三明治”基底用来检测三聚氰胺,这种“三明治”上下采用银纳米材料,中间采用金纳米材料,遵循胶体化学路线整合而成。实验过程中研究人员应用该基底在不同激发光源(632.8 nm、514 nm)下对三聚氰胺进行检测,实验结果显示相关特征谱带均得到一定增强。

### 3.4 油类

拉曼光谱在油类检测中也具有一定的优势,原因是油类物质含有的分子结构会引起较强的拉曼效应,例如反式双键C=C伸缩振动出现在1670  $\text{cm}^{-1}$ 左右,顺式双键C=C伸缩振动出现在1655  $\text{cm}^{-1}$ 左右,顺式双键-CH的面内弯曲出现在1265  $\text{cm}^{-1}$ 左右,这些可以作为油类物质拉曼检测的基础。在油脂中脂肪酸检测方面,由于不同种类油的拉曼光谱含有丰富的结构信息,拉曼光谱通常结合多元

校正方法实现脂肪酸组成分析、脂肪酸结构分析以及对顺式和反式脂肪酸、饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸的含量测定<sup>[48]</sup>。结合化学计量学方法,拉曼光谱还可以用于食用油的真伪识别和产地分析。Muik等<sup>[49]</sup>运用拉曼光谱对橄榄果渣中的含油量进行测定,通过数据预处理和PLS建模分析,最佳模型中含油量的预测均方根误差可达到0.17。邓平建等<sup>[50]</sup>提出一种拉曼光谱-聚类分析方法快速鉴别掺伪花生油,结果表明所建立的分析模型可以准确对大豆油、玉米油、菜籽油、葵花籽油、精炼棕榈油、精炼棉籽油及精炼地沟油各种类型的掺伪花生油进行准确鉴别。Schulz等<sup>[51]</sup>运用FT-Raman技术对于不同植物来源的香精油进行光谱检测,研究结合主成分分析方法建立相关模型,实现对不同香精油的快速有效分类。Abassy等<sup>[52]</sup>运用拉曼光谱对植物油和橄榄油进行掺假检测,研究采用了PCA与PLS两种建模方法,结果显示利用PCA对葵花油和橄榄油建立模型具有良好的相关性,相关系数 $r^2=0.971$ ,交叉验证均方根为0.036,检测限低至0.05%。

## 4 拉曼光谱技术在食品无损检测中存在的问题

拉曼光谱技术已在食品质量安全检测中得到广泛应用,近年来更是成为无损检测研究的热点,但目前拉曼光谱在食品领域的研究中仍有一些技术问题需要解决,主要包括以下几个方面。

### 4.1 灵敏度

拉曼光谱技术依靠的是拉曼散射效应,而拉曼散射光本身的强度非常弱,强度一般为入射光的 $10^{-6}$ 倍,再加上拉曼信号的收集总要经过一个色散的步骤再到检测器,这个阶段会造成灵敏度的损耗。另外,拉曼检测中普遍存在荧光干扰,一些食品表面在可见光的激发下就会产生强的荧光,这会对拉曼检测造成影响。今后,如何通过数学算法、提高信噪比、样品预处理等方法提高拉曼光谱检测的灵敏度是未来研究的一个重点。

### 4.2 拉曼成像方式

拉曼成像技术是新一代快速、高精度激光拉曼技术,它是拉曼光谱与共焦显微镜技术的完美结合,具有高分辨率成像的优势。拉曼成像技术可以分辨微量混合物之中的各种化学成分信息,而且可以提供各种成分的空间分布信息。拉曼成像方式主要有点成像、线成像和面成像3种,目前在食品领域中主要采用点成像或线成像的方式,速度相对较慢,采用面成像方式可以提高测量速度,减小样品热分解的可能,但是又会遇到无法充分利用共焦性能而降低图像分辨率的问题,今后在这一方面还需进一步研究。

### 4.3 拉曼数据库

随着拉曼光谱技术的不断发展,拉曼光谱仪器向着

便携式、小型化的方向发展, 建立与其配套的各种拉曼数据库是十分必要的。目前大多实验室都依赖进口仪器以及对应的数据库, 实验所得图谱一般需要具有专业知识的人员通过大量数据分析才能对样品进行有效检测, 这在易用性、准确性和效率方面都存在严重的不足。因此, 建立相应食品非法添加物、农药残留标准等拉曼数据库是十分迫切和必要的, 这使得非专业人员也可使用拉曼仪器进行检测, 加快了拉曼技术在食品领域的应用推广。

## 5 总 结

拉曼光谱是研究化合物分子受光照所产生散射光的一种重要分析方法, 其快速、简单、无损检测的特点在保证食品质量安全方面具有自身优势。近几年, 各种拉曼光谱技术在果蔬、谷物、奶制品以及油类食品质量安全检测方面已经展现出巨大的潜力, 在食品成分含量检测和非法添加物检测方面都有广泛的应用。随着科学技术进一步的发展, 便携式拉曼光谱仪的开发, 新型的拉曼技术(例如紫外拉曼和时间分辨拉曼等)在食品领域的应用成为可能。此外, 拉曼光谱作为一种振动光谱技术共享其他光谱方法的原理, 因此, 拉曼光谱与红外、近红外、紫外等光谱法可以相互关联, 根据分子的振动特性相互补充。随着拉曼光谱技术自身的不断完善, 拉曼成像技术的改进, 相关标准拉曼图库的建立, 人们有理由相信拉曼光谱检测方式在食品领域具有更广泛的应用前景。

## 参考文献

- [1] Yang D, Ying Y. Applications of Raman spectroscopy in agricultural products and food analysis: a review [J]. *Appl Spec Rev*, 2011, 46(7): 539–560.
- [2] Arimboor R, Natarajan R, Menon K, *et al.* Red pepper (*Capsicum annuum*) carotenoids as a source of natural food colors: analysis and stability—a review [J]. *J Food Sci Tech*, 2015, 52: 1–14.
- [3] 刘春宇, 蔡红星, 韩颖, 等. 激光拉曼光谱在类胡萝卜素研究中的应用 [J]. *光散射学报*, 2008, 20(3): 269–272.  
Liu C, Cai H, Han Y, *et al.* Application of Laser Raman Spectrum in the Research of Carotenoids [J]. *J Light Scat*, 2008, 20(3): 269–272.
- [4] Synytsya A, Judexova M, Hoskovec D, *et al.* Raman spectroscopy at different excitation wavelengths (1064, 785 and 532 nm) as a tool for diagnosis of colon cancer [J]. *J Raman Spectrosc*, 2014, 45(10): 903–911.
- [5] Chen H, Zhang Z, Miao L, *et al.* Automatic standardization method for Raman spectrometers with applications to pharmaceuticals [J]. *J Raman Spectrosc*, 2015, 46(1): 147–154.
- [6] Rai N, Banerjee D, Bhattacharyya R. Urinary melamine: proposed parameter of melamine adulteration of food [J]. *Nutrition*, 2014, 30(4): 380–385.
- [7] Emmons E, Wilcox P. Semi-automated detection of trace explosives in fingerprints on strongly interfering surfaces with Raman chemical imaging [J]. *Appl Spectrosc*, 2011, 65(6): 611–619.
- [8] Sengupta A, Laucks M, Davis E. Surface-enhanced Raman spectroscopy of bacteria and pollen [J]. *Appl Spectrosc*, 2005, 59(8): 1016–1023.
- [9] Willets K, Van D. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing [J]. *Ann Rev Phys Chem*, 2007, 58: 267–297.
- [10] 伍林, 欧阳兆辉, 曹淑超, 等. 拉曼光谱技术的应用及研究进展 [J]. *光散射学报*, 2005, 17(2): 180–186.  
Wu L, Ouyang Z, Cao S, *et al.* Research development and application of Raman scattering technology [J]. *J Light Scat*, 2005, 17(2): 180–186.
- [11] Haynes C, Mcfarland A, Duyn P, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Ann Rev Anal Chem*, 2005, 1(1): 601–626.
- [12] 韦娜, 冯叙桥, 张孝芳, 等. 拉曼光谱及其检测时样品前处理的研究进展 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(3): 694–698.  
Wei N, Feng X, Zhang X, *et al.* Research progress in Raman spectra and its test sample pretreatment [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2013, 33(3): 694–698.
- [13] Herrero A, Carmona P, Careche M. Raman spectroscopic study of structural changes in Hake (*Merluccius L.*) muscle proteins during frozen storage [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(8): 2147–2153.
- [14] 陈健, 肖凯军, 林福兰. 拉曼光谱在食品分析中的应用 [J]. *食品科学*, 2007, 28(12): 554–558.  
Chen J, Xiao K, Lin F. Review on Raman Spectroscopy Application in Food Analysis [J]. *Food Sci*, 2007, 28(12): 554–558.
- [15] Andreeva A, Velitchkova M, Andreeva A. Resonance Raman studies of carotenoid molecules within photosystem I particles [J]. *Biotechnol Equip*, 2014, 23: 488–492.
- [16] 董前民, 杨艳敏, 梁培, 等. 表面增强拉曼散射(SERS)衬底的研究及应用 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(6): 1547–1552.  
Dong QM, Yang YM, Liang P, *et al.* Research on the substrates of surface enhanced Raman scattering (SERS) and their applications to biomedicine and environmental analysis [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2013, 33(6): 1547–1552.
- [17] Tommasini M, Longhi G, Abbate S, *et al.* Theoretical investigation and computational evaluation of overtone and combination features in resonance Raman spectra of polyenes and carotenoids [J]. *J Raman Spectrosc*, 2014, 45(1): 89–96.
- [18] Qin J, Chao K, Kim MS, *et al.* Raman chemical imaging system for food safety and quality inspection [J]. *Transac Asabe*, 2010, 53(6): 1873–1882.
- [19] Ram M, Dowell F, Seitz L. FT-Raman spectra of unsoaked and NaOH-soaked wheat kernels, bran, and ferulic acid [J]. *Cereal Chem*, 2003, 80(2): 188–192.
- [20] 郑晓春, 彭彦昆, 李永玉, 等. 拉曼光谱技术在农畜产品品质安全检测中的进展 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(3): 665–673.  
Zheng XC, Peng YK, Li YY, *et al.* Advancement of Raman spectroscopy technique in detection of agro-products' quality and safety [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(3): 665–673.
- [21] 傅霞萍, 应义斌. 基于 NIR 和 Raman 光谱的果蔬质量检测研究进展与展望 [J]. *农业机械学报*, 2013, 44(8): 148–164.  
Fu XP, Ying YB. Application of NIR and Raman spectroscopy for quality and safety inspection of fruits and vegetables: a review [J]. *Trans CSAE*, 2013, 44(8): 148–164.
- [22] Pudney PDA, Gambelli L, Gidley MJ. Confocal Raman

- microspectroscopic study of the molecular status of carotenoids in tomato fruits and foods [J]. *Appl Spectr*, 2011, 65(2): 127–134.
- [23] Baranska M, Schtze W, Schulz H, *et al.* Determination of lycopene and  $\beta$ -carotene content in tomato fruits and related products:65 comparison of FT-Raman, ATR-IR, and NIR Spectroscopy [J]. *Anal: Chem*, 2006, 78(24): 8456–8461.
- [24] Qin J, Chao K, Kim MS. Nondestructive evaluation of internal maturity of tomatoes using spatially offset Raman spectroscopy [J]. *Postharvest Biol Technol*, 2012, 71(1): 21–31.
- [25] Labanowska M, Birczynska AW, Kurdziel M, *et al.* The mechanism of thermal activated radical formation in potato starch studied by electron paramagnetic resonance and Raman spectroscopies [J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 91(1): 339–347.
- [26] Wang Y, Yang C, Li S, *et al.* Volatile characteristics of 50 peaches and nectarines evaluated by HP-SPME with GC-MS [J]. *Food Chem*, 2009, 116(1): 356–364.
- [27] Wang Y, Chi T, Cheng T, *et al.* Determination of lactoferrin in goat milk by HPLC method [J]. *Sci Tech Food Ind*, 2014, 35(15): 293–296.
- [28] Herzallah S. Determination of aflatoxins in eggs, milk, meat and meat products using HPLC fluorescent and UV detectors [J]. *Food Chem*, 2009, 114(3): 1141–1146.
- [29] Yan W, Catana F, Yang Y, *et al.* An LC-MS method for analyzing total resveratrol in grape juice, cranberry juice, and in wine [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(3): 431–435.
- [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, *et al.* Raman spectra of pesticides on the surface of fruits [J]. *J Light Scat*, 2004, 16(1): 11–14.
- [31] Liu B, Han G, Zhang Z, *et al.* Shell thickness-dependent Raman enhancement for rapid identification and detection of pesticide residues at fruit peels [J]. *Anal Chem*, 2012, 84(1): 255–261.
- [32] Dhakal S, Li Y, Peng Y, *et al.* Prototype instrument development for non-destructive detection of pesticide residue in apple surface using Raman technology [J]. *J Food Engineer*, 2014, 123(2): 94–103.
- [33] 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 Saf Qual*, 2012, 3(6): 672–675.
- [34] Dhakal S, Li Y, Peng Y, *et al.* Prototype instrument development for non-destructive detection of pesticide residue in apple surface using Raman technology [J]. *J Food Eng*, 2014, 123(2): 94–103.
- [35] 窦颖, 孙晓荣, 刘翠玲, 等. 基于拉曼光谱技术的面粉品质快速检测[J]. *食品科学*, 2014, 35(22): 185–189.  
Dou Y, Sun XR, Liu CL, *et al.* Fast determination of flour quality based on Raman spectroscopy [J]. *Food Sci*, 2012, 3(6): 672–675.
- [36] 林文硕, 陈荣, 李永增, 等. 山药近红外拉曼光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(5): 1095–1097.  
Lin WS, Chen R, Li YZ, *et al.* Near infrared Raman spectra analysis of *Rhizoma dioscoreae* [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2008, 28(5): 1095–1097.
- [37] Piot O, Autran JC, Manfait M. Spatial distribution of protein and phenolic constituents in wheat grain as probed by confocal Raman spectroscopy [J]. *J Cereal Sci*, 2000, 32: 57–71.
- [38] Thygesen LG, Lokke MM, Micklander E, *et al.* Vibrational microspectroscopy of food. Raman vs. FT-IR [J]. *Trend Food Sci Technol*, 2003, 14(1): 50–57.
- [39] 吴跃, 林亲录, 陈正行, 等. 激光共聚焦显微拉曼光谱法测定籼米淀粉回生[J]. *中国食品学报*, 2012, 12(11): 204–209.  
Wu Y, Lin Q, Chen Z, *et al.* The retrogradation of long-shaped rice starch determined by using laser confocal micro-Ramanspectrometry [J]. *J Chin Inst Food Sci Tech*, 2012, 12(11): 204–209.
- [40] 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 Saf Qual*, 2012, 3(4): 306–308.
- [41] Elisangela D, Tirelli A, Nunes C, *et al.* Melamine detection in milk using vibrational spectroscopy and chemometrics analysis: a review [J]. *Food Res Int*, 2014, 60(6): 131–139.
- [42] Okazaki S, Hiramatsu M, Gonmori K, *et al.* Rapid nondestructive screening for melamine in dried milk by Raman spectroscopy [J]. *Forens Toxicol*, 2009, 27(2): 94–97.
- [43] Liu Y, Chao K, Kim MS, *et al.* Potential of Raman spectroscopy and imaging methods for rapid and routine screening of the presence of melamine in animal feed and foods [J]. *Appl Spectr*, 2009, 63(4): 477–480.
- [44] Cheng Y, Dong Y, Wu J, *et al.* Screening melamine adulterant in milk powder with laser Raman spectrometry [J]. *J Food Comp Anal*, 2010, 23: 199–202.
- [45] 杨欣, 王军, 苗虹, 等. 牛奶中三聚氰胺的表面增强拉曼光谱检测法与国标检测法的比较[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(10): 3219–3222.  
Yang X, Wang J, Miao H, *et al.* Comparison between surface-enhanced Raman scattering and the national standard method for the detection of melamine in milk [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(10): 3219–3222.
- [46] Hu Y, Feng S, Gao F, *et al.* Detection of melamine in milk using molecularly imprinted polymers–surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Food Chem*, 2015, 176: 123–129.
- [47] Sarkar S, Dutta S, Pal T. Tailored “Sandwich” Strategy in Surface Enhanced Raman Scattering: Case Study with para-Phenylenediamine and Application in Femtomolar Detection of Melamine [J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(48): 28152–28161.
- [48] 张菊华, 朱向荣, 尚雪波, 等. 近红外光谱、中红外光谱、拉曼光谱无损检测技术在食用油脂分析中的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2010, 31(10): 421–425.  
Zhang JH, Zhu XR, Shang XB, *et al.* Review on application of near-infrared spectroscopy, mid-infrared spectroscopy and Raman spectroscopy in analysis of edible oil [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2010, 31(10): 421–425.
- [49] Muik B, Molina-diaz A, Lendl B, *et al.* Determination of oil and water content in olive pomace using near infrared and Raman spectrometry. A

comparative study [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2004, 379(1): 35–41.

- [50] 邓平建, 李浩, 杨冬燕, 等. 拉曼光谱-聚类分析法快速鉴别掺伪花生油[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(9): 2689–2696.

Deng PJ, Li H, Yang DY, *et al*. Rapid detection of adulterated peanut oil by Raman spectrum-cluster analysis [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(9): 2689–2696.

- [51] Schulz H, Ozkan G, Baranska M, *et al*. Characterisation of essential oil plants from Turkey by IR and Raman spectroscopy [J]. *Vib Spectrosc*, 2005, 39(2): 249–256.

- [52] El-Abassy R, Donfack P, Materny A. Visible Raman spectroscopy for the discrimination of olive oils from different vegetable oils and the detection of adulteration [J]. *J Raman Spectrosc*, 2009, 40(9): 1284–1289.

(责任编辑: 李振飞)

## 作者简介



刘 宸, 博士研究生, 主要研究方向为食品质量安全检测。

E-mail: xmyliuchen@126.com



赵春江, 研究员, 主要研究方向为农业信息技术与精准农业技术。

E-mail: zhaocj@nercita.org.cn