

DOI:10.19651/j.cnki.emt.2209109

基于拉曼高光谱成像技术检测面粉中的偶氮甲酰胺<sup>\*</sup>王加安<sup>1</sup> 刘立人<sup>2</sup> 李延<sup>1</sup> 刘疏影<sup>1</sup>

(1.常州工学院光电工程学院 常州 213032; 2.昆山市超声仪器有限公司 昆山 215345)

**摘要:** 粉末状食品添加剂超标的违法行为严重威胁人民群众的身体健康。本研究利用自行搭建的拉曼高光谱检测系统,开发了利用拉曼高光谱图像定性定量预测面粉中偶氮甲酰胺掺杂的方法。该方法利用激光光源获得偶氮甲酰胺掺杂样品 785 nm 附近的拉曼高光谱图像,预处理后通过选取感兴趣区域、数据降维并设置合适的阈值实现对面粉与偶氮甲酰胺信号的有效区分。研究通过分析图像的方法检测梯度浓度的偶氮甲酰胺掺杂样品并建立了相关的定量分析模型。最后通过一定数量的预测集验证了定量分析模型的可靠性,相关系数大于 0.988。本研究为利用拉曼高光谱技术检测粉末状食品提供了一种新方法。

**关键词:** 拉曼光谱;图像;面粉;偶氮甲酰胺;无损;快速

**中图分类号:** S2      **文献标识码:** A      **国家标准学科分类代码:** 210.7

## Detection of azoformamide in flour based on Raman hyperspectral imaging

Wang Jia'an<sup>1</sup> Liu Liren<sup>2</sup> Li Yan<sup>1</sup> Liu Shuying<sup>1</sup>(1. School of Photoelectric Engineering, Changzhou Institute of Technology, Changzhou 213032, China;  
2. Kunshan Ultrasonic Instruments Co., Ltd., Kunshan 215345, China)

**Abstract:** The illegal action of exceeding the powdered food additives standard seriously threatens the health of people. In the study, a method for qualitative and quantitative prediction of azoformamide doping in flour through Raman hyperspectral images was developed by using a self-built Raman hyperspectral detection system. In this method, Raman hyperspectral images near 785 nm of azoformamide in samples were obtained through laser line light source. By preprocessing, selecting the region of interest, data dimensionality reduction and setting an appropriate threshold, the effective distinction between flour and azoformamide signals is realized. The method of image analysis was used to detect the azoformamide doped in samples with gradient concentration. Then the related quantitative analysis model was established. Finally the reliability of the quantitative analysis model is verified by the prediction sets and the correlation coefficient is more than 0.988. This study provides a new method for the detection of powdered food by Raman hyperspectral technology.

**Keywords:** Raman spectroscopy; image; flour; azodicarbonamide; nondestructive; fast

## 0 引言

小麦粉是我国最重要主食之一,具有悠久的食用历史,在中国人的饮食结构中占有很大的比重。根据小麦粉蛋白质含量的多少,可以分为高筋粉、中筋粉、低筋粉和无筋粉。面粉质量的好坏不仅直接影响面制食品的质量,也关系消费者的身体健康,是目前社会关注的食品安全问题之一。

偶氮甲酰胺(azodicarbonamide, ADA)由碳、氢、氧、氮等元素组成,分子式为  $C_2H_4N_4O_2$ 。ADA 具有氧化和漂白的功能,能明显强化小麦粉面筋作用和增白作用,用于改善面制品口感,是常用的小麦粉添加剂。但是,偶氮甲酰胺的

分解产物能够致突变和致癌,长期食用会对消费者的身体健康带来安全隐患<sup>[1-2]</sup>。因此,在我国、美国、加拿大等国规定 ADA 的最高添加量为 45 mg/kg<sup>[3]</sup>,而新加坡、澳大利亚、日本等国则禁止使用 ADA 作为添加剂<sup>[4]</sup>。此外,这种物质也被用于生产瑜伽垫和鞋底,给消费者留下负面印象。目前,检测 ADA 的方法主要有高效液相色谱法<sup>[5]</sup>、电化学直接检测法<sup>[6]</sup>、太赫兹时域光谱检测法<sup>[7]</sup>和高效液相色谱-质谱联用法<sup>[8-9]</sup>等。而这些传统的化学检测方法检测精度高、检测限低,但需要取样并进行一定化学实验,才能确定添加剂的种类及含量大小,检验过程耗时长、步骤繁琐且对

收稿日期:2022-02-28

<sup>\*</sup> 基金项目:江苏省高等学校自然科学研究面上项目(20KJB510041)资助

样品有损坏,只能在质检部门抽检时使用,无法实现对所有农产品的检测。近些年来,面粉及面制品有关的质量安全问题仍时有发生,引发社会的广泛关注。如果能够开发一种用于面粉添加剂的新型无损、实时检测技术,提高检测的覆盖面和效率,对于非法添加剂存在或添加剂超量问题能够起到一定的遏制作用。

光谱技术在农产品快速检测领域具有独特的优势。早在 2011 年,戚淑叶等<sup>[10]</sup>便运用近红外光谱技术,实现对西洋参原材料的准确鉴别,鉴别正确率达到 100%。拉曼光谱技术是一种分析和成像技术,用于记录或观察系统中粒子的振动、旋转或其他的低频模式<sup>[11]</sup>。与其他分析技术相比,它具有强大的优势<sup>[12]</sup>。它基于拉曼散射效应或非弹性振动,以其准确、精确地检测化学品的能力而闻名<sup>[13]</sup>。由于物质的拉曼指纹彼此明显独特,因此它具有辨别材料中不同元素的能力<sup>[14]</sup>。水分子只包含一个非常小的单键化学键,这使得它的拉曼光谱信号非常微弱<sup>[15]</sup>。基于拉曼光谱检测过程中,样品不会接触化学物质。它已经被用于农药制剂的质量控制<sup>[16]</sup>。并且已有学者利用拉曼光谱技术对偶氮甲酰胺进行初步探究。Xie 等<sup>[17]</sup>研究了偶氮二甲酰胺的拉曼光谱、红外光谱和表面增强拉曼光谱(SERS)。基于密度泛函理论的计算,分配了不同的振动带。结果表明,计算的拉曼光谱与实际拉曼光谱非常吻合。

拉曼光谱成像技术将拉曼光谱和光谱成像技术高度融合,在获得待测物拉曼光谱的同时实现待测物空间分布的可视化,具有较高的特异性和灵敏度。相比于传统的点检测激光拉曼光谱检测技术,线扫描形式的拉曼光谱图像分析技术具有更高的检测效率,能够同时获取粉末样品的光谱信息和空间分布信息。该技术在食品的安全检测方面得到了较好的应用。翟晨等<sup>[18]</sup>利用拉曼光谱成像系统,对小麦粉中的过氧化苯甲酰与 L-抗坏血酸进行检测,结果显示过氧化苯甲酰和 L-抗坏血酸含量与采集的拉曼光谱信息具有较好的相关性。Qin 等<sup>[19]</sup>利用拉曼高光谱检测系统实现了小麦粉中的过氧化苯甲酰的定量分析及分布可视化,检测限达到 50 mg/kg。Sagar 等<sup>[20]</sup>基于点扫描拉曼光谱系统实现对奶粉中不同浓度三聚氰胺的检测,最低检测浓度达到了 0.005%,并且根据检测到的三聚氰胺像素与实际浓度之间建立了线性的定量分析模型,检测结果的相关性达到了 0.99。迄今为止,尚未有基于拉曼光谱成像技术探究小麦粉中偶氮甲酰胺含量的研究。

本文以小麦粉中添加的偶氮甲酰胺(ADA)为待测物,针对粉状样品成分分布不均的特点,基于拉曼高光谱成像系统,通过拉曼高光谱成像技术和灰度图像结合阈值的分析方法建立一种小麦粉中 ADA 的快速定量分析方法。本研究对小麦粉混合样品中 ADA 的空间分布进行可视化分析,能够对添加剂浓度实现更准确的分析,以期对粉末状食品的安全检测提供新方法。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试剂与仪器

从超市购买小麦粉(无筋粉)作为实验原料,将偶氮甲酰胺纯品(纯度>99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)作为面粉中的检测添加剂进行检测。

拉曼光谱成像装置用于获取样品的拉曼光谱,主要由拉曼光谱成像光谱仪(ImSpector R10E, Specim, Oulu, 芬兰)、光源(I0785MU5000M62F-1X20-SCAN, Innovative Photonic Solutions, Monmouth Junction)、背照式制冷 CCD 相机(iKon-M 934, Andor Technology, South Windsor, Conn)、镜头等 4 部分构成。该装置可以获取 770~980 nm 的样品光谱,CCD 相机的像素区域阵列为 1 024×1 024,用于收集拉曼光谱图像数据并成像。综合考虑信噪比和消除荧光背景的效果,本研究选用 785 nm 波长的激光作为激发光。

### 1.2 实验过程

称取不同质量的小麦粉和 ADA 纯品制备样品,样品中 ADA 的质量分数分别为 0.005%,0.001%,0.004 5%,0.02%,0.05%,0.2%,0.5%,1.0%共 10 个浓度,每个样品总重均为 20 g。

实验前需要对小麦粉混合物进行均匀化处理,以保证实验的精度。利用高速匀浆仪对每个浓度的混合物进行充分混合,确保小麦粉样品能够混合均匀。混合均匀后的小麦粉样品盛放在直径为 70 mm 的培养皿中,采集光谱数据前对每个培养皿中的样品进行表面平整处理,以减少外界因素和实验条件的不同对实验结果的影响。

### 1.3 拉曼高光谱图像采集

根据预实验情况,实验中曝光时间设置为 1 s。CCD 的空间像素数为 1 024,空间 binning 设置为 1,扫描步长为 0.22 pixels/step,因此一个样品的光谱数据将形成 512×275×1 024 的数据立方体(每条扫描线由 512 个检测点组成,275 条扫描线,1 024 个波段)。激光光源的功率为 5 W。采集样品的拉曼光谱图像之前,需要在关闭光源的黑暗条件下采集系统暗电流图像并保存,实验中采集的样品图像将扣除这段暗电流图像,实现消除硬件背景噪声影响的目的。实验中待光源功率稳定到设定值后,开始对小麦粉、ADA 纯品以及 10 个浓度的混合物样品进行图像采集。为减少外界环境对检测结果的影响,样品数据采集全过程在暗室中进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 小麦粉和 ADA 的常规拉曼光谱分析

首先利用激光拉曼光谱检测系统,对掺有偶氮甲酰胺的面粉样品以及纯面粉样品进行检测和光谱对比。图 1(a)为偶氮甲酰胺的化学分子结构式。图 1(b)中虚线、实线分别为小麦粉与 ADA 纯品的拉曼光谱。由图 1(b)中

的虚线可以看出,纯小麦粉中的 ADA 含量极低,在拉曼光谱图中找不到明显的特征峰,因此可以排除小麦粉本身对拉曼光谱技术检测 ADA 的影响;与纯小麦粉的拉曼光谱相比,偶氮甲酰胺在 404、532、642 处和 1 332  $\text{cm}^{-1}$  处都有拉曼光谱信号,其中分别位于 532 和 1 332  $\text{cm}^{-1}$  处的光谱信号相对更稳定。图 1(c) 所示,经分析,642  $\text{cm}^{-1}$  附近的拉曼光谱信号虽然有着足够的强度,但缺少稳定且独立的拉曼光谱特征峰,无法用于准确的定性定量分析。运用 GaussView,对 ADA 的特征峰归属进行进一步分析,推测 532  $\text{cm}^{-1}$  处特征峰出现的原因是 C=O 伸缩振动,1 332  $\text{cm}^{-1}$  处特征峰由  $\text{NH}_2$  剪切振动引起。因此本研究主要基于 404  $\text{cm}^{-1}$  处、532  $\text{cm}^{-1}$  和 1 332  $\text{cm}^{-1}$  3 处特征峰进行分析。

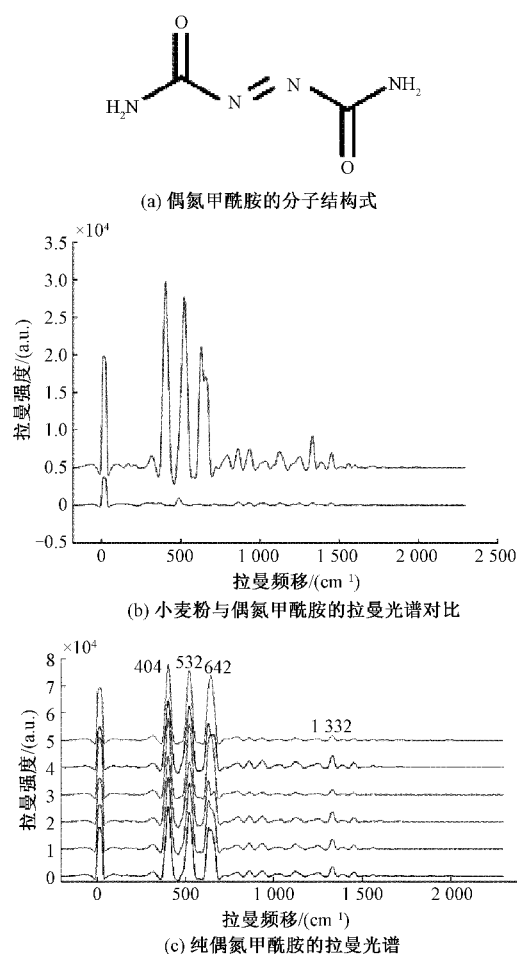


图 1 偶氮甲酰胺的分子结构式和拉曼光谱信息

## 2.2 光谱预处理与分析

在同一个扫描样品中提取 20 个不同位置的扫描点的拉曼光谱进行平均,需要在对平均光谱进行预处理后,才能对平均光谱进行基线校准。拉曼光谱信号会受到激发光功率变化、光源波长漂移、CCD 探测器热稳定噪声等除样品本身信息外的无关信息和噪声的影响,样品本身或强或弱的荧光背景也会对检测结果产生不可忽视的影响。因此

需要在分析前通过预处理排除这些干扰。

### 1) 光谱噪声的消除

受仪器温度变化等外界因素影响,光学器件的光谱信号中除了待测物的光谱信息,还存在仪器的噪声。这些噪声增加了频谱分析的复杂性,并使分析结果最小化。因此,需要用合适的方法对样品的拉曼光谱数据进行预处理。Savitzky-Golay(S-G)算法<sup>[21]</sup>被认为是平滑噪声数据的有效方法。根据不同数据处理的效果,选择不同帧大小的 S-G 算法。在本研究中,使用大小为 5 的平滑度对拉曼光谱数据进行预处理。采用自适应拟合算法消除光谱噪声。对于同一检测系统和同一类型的成分,可以通过自适应拟合算法确定基线去除过程的参数。

### 2) 荧光背景去除

在拉曼光谱技术研究中,主要影响因素是样品的荧光背景干扰数据分析和预测,尤其是成分复杂的农产品样品。荧光背景不仅有可能淹没背景信号中微弱拉曼光谱峰,进而影响定性检测,而且如果荧光未正确去除,还会导致拉曼光谱峰强度不准确,从而影响定量分析。尽管一些拉曼光谱仪制造商改进和升级了硬件,但这些技术突破还不足以减少和消除荧光背景的影响。因此,消除基线漂移的方法仍然是拉曼光谱技术领域的一个重要研究因素。多项式拟合是一种曲线拟合方法,其中曲线基于最适合数据序列的数学函数构造。通过 8 次多项式曲线拟合来校正拉曼光谱的荧光背景,将获得良好的结果<sup>[22]</sup>。此外,多项式拟合算法不能很好地拟合全波段拉曼光谱数据。因此,通过分段多项式拟合对该算法进行了一些研究改进。在化学指纹图谱范围内选择了感兴趣区域等分析方法。本研究使用 8 次迭代多项式算法<sup>[23]</sup>拟合小麦粉中 ADA 的拉曼光谱数据,并根据数据特性选用自适应迭代加权惩罚最小二乘法 (airPLS),airPLS 不需要任何用户干预和先验信息<sup>[24-25]</sup>。该方法通过迭代改变拟合基线和原始信号之间的均方根误差 (RMSE) 权重来工作。RMSE 的权重通过先前拟合的基线和原始信号之间的差值自适应获得。惩罚最小二乘法是一种平滑方法,它从带有噪声的给定曲线中拟合出更平滑的曲线。airPLS 算法是一种特殊设计的基线拟合算法,具有快速灵活的特点,能够有效去除基线漂移,可以保证基线校正后峰高和小峰面积的准确可靠。

## 2.3 可视化分析

拉曼光谱峰的位置仅与化学键在分子结构中的位置和振动频率有关,不同位置的拉曼光谱峰代表不同的分子结构和化学键<sup>[26]</sup>。研究中首先选取 ADA 特征峰位置附近的图像,将分析对象从样品的三维数据矩阵转换为二维灰度图像,减少分析的数据量。与激光拉曼光谱分析过程一样,用于分析的样品波段矩阵数据必须先扣除仪器背景噪声矩阵。在拉曼光谱图像中,一个像素点的光谱信息中含有小麦粉的荧光背景,因此还需扣除荧光背景。实验中,不同的样品批次、实验内外部条件的细微差异都可能会对实验结



果产生影响,添加标定物能够有效减少因不同实验条件带来的干扰。萘(naphthalene,分子式为  $C_{10}H_8$ )具有明显且稳定的拉曼光谱信号,在拉曼光谱检测过程中常作为标定物。因此本研究检测样品时,在样品旁准备一个萘标品一起扫描,如图 2 所示。将样品光谱与标定物萘的光谱进行比较和校正,可以减少因实验内外部条件差异带来的影响。

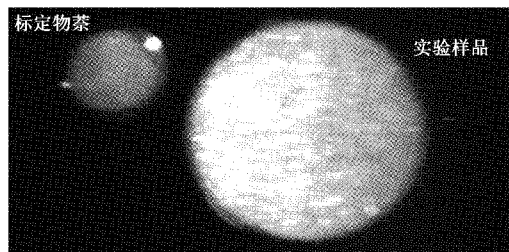


图 2 标定物萘和实验样品

图 3 为拉曼光谱图像处理分析过程的示意图。原始图像中包含硬件噪声和荧光背景,因此原始图像不能直接用于分析样品中 ADA 含量。图 3(a)是 ADA 含量为 1% 的小麦粉样品在  $532\text{ cm}^{-1}$  波段处的拉曼光谱原始图像,经该步骤特征峰图像提取后,样品数据的维度由三维降至二维,在不影响数据分析的前提下运算量大幅减少。经去噪和 airPLS 法扣除荧光背景后的拉曼光谱图像如图 3(b)所示。再之后根据 ADA 在以  $532\text{ cm}^{-1}$  为中心的波段的拉曼光谱强度,提取合适阈值进行阈值分割、进行二值化处理,从而确定该像素点是否有效。小麦粉的拉曼光谱信号较弱,预处理后无法与背景噪声有效区分,推测是由于主成分淀粉没有明显的拉曼光谱信号,并且蛋白质等成分种类繁多,信号普遍较弱。因此阈值的选取根据峰附近光谱平均强度的 3 倍确定,能够有效排除杂峰及干扰信号对信号提取过程的影响,如图 4 所示。当存在一个像素点在  $532\text{ cm}^{-1}$  附近波段的光谱强度大于该阈值的情况,表明该像素点处存在 ADA,反之,则代表不存在 ADA。合适的阈值由  $532\text{ cm}^{-1}$  处波段的拉曼光谱峰强度确定,再通过二值化处理,得到的可视化图像如图 3(c)所示,进而可以得到图像中像素点强度的均值(a. u.)。采用像素点强度均值反映该样品的像素点强度,能够有效避免个别像素点强度异常偏高对样品整体结果的影响。404 和  $1\ 332\text{ cm}^{-1}$  处特征峰的分析过程与  $532\text{ cm}^{-1}$  处特征峰相同。分析后可以得出,通过灰度图像结合阈值分析的方法,能够实现对面粉中 ADA 掺杂的可视化分布。分析过程中将综合 ADA 的 3 处特征峰信号强度情况,对该像素点处是否存在 ADA 以及信号强度进行综合判定。

并且在二值化后,每个样品的数据量被简化为一系列数组,代表反映掺杂浓度的有效像素点数与像素点强度的均值(a. u.)两个重要因素。进一步分析发现,随着样品中偶氮甲酰胺质量分数的变化,样品图像中的有效像素点数与像素点强度的均值(a. u.)会呈现有规律的变化。以上两

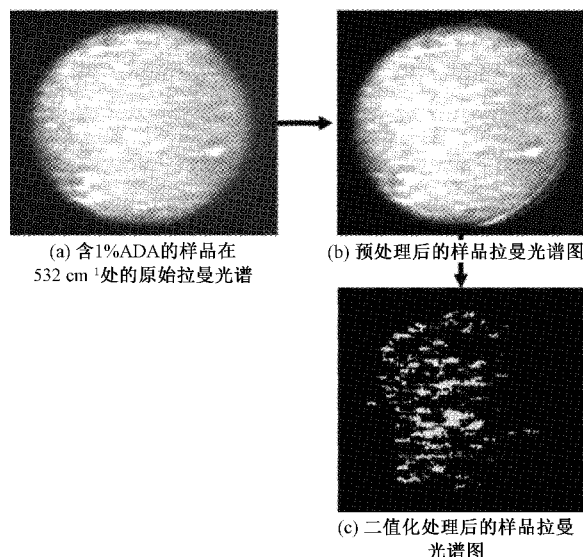


图 3 根据  $532\text{ cm}^{-1}$  处特征峰的偶氮甲酰胺可视化分析过程

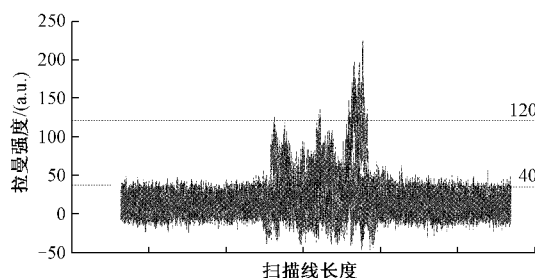


图 4 根据样品的 3 倍平均强度确定阈值

因素结合 ADA 掺杂浓度,基于多项式建模方法能够建立如图 5 的小麦粉中 ADA 的定量分析模型。小麦粉样品的检测与分析过程如图 6 所示。

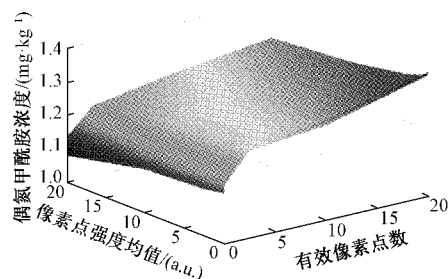


图 5 基于有效像素点数与像素点强度均值的 ADA 定量分析模型

为了验证该定量分析模型的预测效果,本研究以面粉为原料,以梯度浓度的偶氮甲酰胺为增筋剂制备混合物进行分析。验证集面粉样品中,偶氮甲酰胺的浓度分别为 1, 0.5, 0.3, 0.1, 0.05, 0.004 5, 0.001, 0.000 5 g/kg。样品的制备过程同 2.2 节建立分析模型时的方法一致,样品图像采集的条件也与 2.3 节保持一致。为保证代表性,每个浓度的样品制作 3 个。经预处理后 8 个浓度样品的平均像素

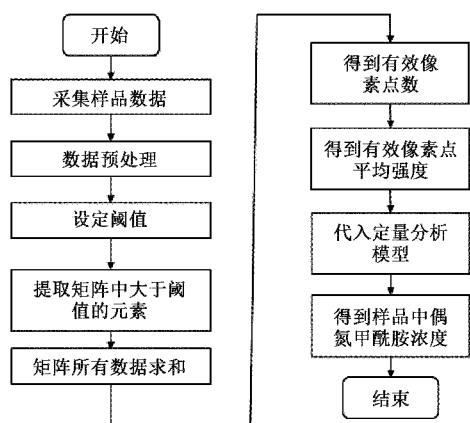


图6 小麦粉中ADA的检测与分析流程图

点数图像如图7。在ADA浓度为0.0005 g/kg的样品图像中,仍能观测到33个有效像素点,相比于样品的总像素点有效,明显低于国家要求的最高添加量(0.045 g/kg)。通过8个浓度样品的预测值和真实值建立相关性分析,如图8所示,模型对ADA的预测相关性 $R^2=0.9882$ ,相关性较好,RMSEP=6.298 mg/kg。通过验证可以看出,利用本研究中ADA的定量预测模型预测验证集小麦粉样品中ADA含量,预测结果较好,能够实现对标浓度以下的ADA掺杂进行定性定量分析,并且检测用时明显少于传统检测方法,能够满足快速分析的要求。

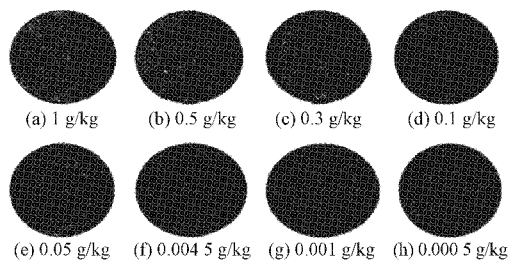


图7 8个浓度的ADA样品的平均像素点数图像

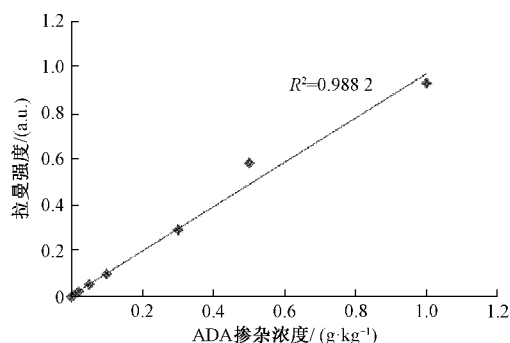


图8 混有偶氮甲酰胺的面粉样品的验证结果

ADA特征峰不止一个,基于单一特征峰对应的灰度图像的建模方法容易受内外部因素影响,会造成大量有效光谱信息的丢失。在参考标定的基础上,多特征峰灰度图像结合阈值的建模分析方法能够在综合ADA拉曼光谱信息

的同时简化运算量,实现对面粉中ADA空间分布信息的获取和含量的快速无损准确分析。

### 3 结 论

本文基于拉曼高光谱技术,探究对面粉中常用增筋剂之一的偶氮甲酰胺进行定性定量分析。根据样品光谱结合分子式首先确定偶氮甲酰胺稳定的3个特征峰分别位于404,532和1332  $\text{cm}^{-1}$ 处,从面粉样品光谱中提取分析时重点提取这3处位置的光谱图像。提取样品光谱中这3个位置图像中的有效像素点数与像素点强度的均值进行分析,建立定量分析模型并验证,显示出较好的验证效果。在光谱处理方面,证明了在参考标定的基础上,拉曼高光谱成像技术和灰度图像结合阈值的分析方法能够准确识别并预测面粉中增筋剂偶氮甲酰胺的含量及空间分布。整个检测过程扫描面积大,快速无损,检测限低、检测精度高。本研究为小麦粉中添加剂含量的检测提供了一种新方法。

### 参考文献

- [1] FILIP A, PINZANO A, BIANCHI A, et al. Expression of the semicarbazide-sensitive amine oxidase in articular cartilage; its role in terminal differentiation of chondrocytes in rat and human[J]. *Osteoarthritis and Cartilage*, 2016, 24(7): 1223-1234.
- [2] ZHANG M, LIU L, ZHI F, et al. Inactivation of semicarbazide-sensitive amine oxidase induces the phenotypic switch of smooth muscle cells and aggravates the development of atherosclerotic lesions [J]. *Atherosclerosis*, 2016, 249: 76-82.
- [3] 国家卫生和计划生育委员会. GB 2760—2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [4] YE J, WANG X, SANG Y, et al. Assessment of the determination of azodicarbonamide and its decomposition product semicarbazide; Investigation of variation in flour and flour products[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(17): 9313-9318.
- [5] 国振,李秀琴,张庆合. 面粉中偶氮甲酰胺的两种HPLC检测方法比较[C]. 第二十届全国色谱学术报告会及仪器展览会论文集(第四分册),中国化学会、中国色谱学会;2015:191.
- [6] 赵常志,张莉,辛晨. 热溶液中Nafion膜电极电化学分析法测定偶氮二甲酰胺[J]. *分析化学*, 2017(2): 169-174.
- [7] 方虹霞,张琪,张慧丽,等. 小麦粉中偶氮甲酰胺的太赫兹时域光谱检测[J]. *中国粮油学报*, 2016(1): 107-111.
- [8] SZILAGZI S, DE L. Development and validation of an

- analytical method for the determination of semicarbazide in fresh egg and in egg powder based on the use of liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 572(1): 113-120.
- [9] 黎娟, 曹民, 王翠苹, 等. 高效液相色谱-四极杆/离子阱质谱确证测定面粉及面制品中氨基脒[J]. *分析测试学报*, 2017(4): 490-495.
- [10] 戚淑叶, 单捷, TING W, 等. 西洋参原材料近红外光谱精选研究 [J]. *仪器仪表学报*, 2012, 33(6): 1435-1440.
- [11] HE S, XIE W, ZHANG W, et al. Multivariate qualitative analysis of banned additives in food safety using surface enhanced Raman scattering spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 137: 1092-1099.
- [12] 戴树桂. 仪器分析 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1984.
- DAI SH G. Instrument analysis [M]. Beijing: Higher Education Press, 1984.
- [13] 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.
- [14] 胡成龙, 陈韶云, 陈建, 等. 拉曼光谱技术在聚合物研究中的应用进展 [J]. *高分子通报*, 2014, 3: 30-45.
- [15] HU X, ZHOU J. Application and progress of Raman spectroscopy [J]. *Anal. Instrum*, 2011, 6: 1-4.
- [16] LV M, TENG H, CHEN Z, et al. Low-cost Au nanoparticle-decorated cicada wing as sensitive and recyclable substrates for surface enhanced Raman scattering [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 209: 820-827.
- [17] XIE Y, LI P, ZHANG J, et al. Comparative studies by IR, Raman, and surface-enhanced Raman spectroscopy of azodicarbonamide, biurea and semicarbazide hydrochloride [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2013: 80-84.
- [18] 翟晨, 彭彦昆, 李永玉, 等. 基于拉曼光谱成像的食品中化学添加剂的无损检测 [J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38(3): 369-375.
- [19] QIN J, KIM M, CHAO K, et al. Detecting benzoyl peroxide in wheat flour by line-scan macro-scale raman chemical imaging [J]. *Sensing for Agriculture and Food Quality and Safety IX*, Anaheim, CA, the USA.
- [20] SAGAR D, CHAO K, QIN J, et al. Raman spectral imaging for quantitative contaminant evaluation in skim milk powder [J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2016, 10: 374-386.
- [21] SAVITZKY A, GOLAY M. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures [J]. *Analytical Chemistry*, 1964, 36: 1627-1639.
- [22] QIN J, CHAO K, CHENG Y, et al. Authentication of milk powder using raman scattering spectroscopy and imaging [J]. *An ASABE Meeting Presentation*, Papers number 131591839(2013).
- [23] SAGAR D, LI Y, PENG Y, et al. Prototype instrument development for non-destructive detection of pesticide residue in apple surface using Raman technology [J]. *Journal of Food Engineering*, 2014, 123: 94-103.
- [24] ZHANG Z, CHEN S, LIANG Y. Baseline correction using adaptive iteratively reweighted penalized least squares [J]. *Analyst*, 2010, 135(5): 1138-1146.
- [25] ZHANG Z, CHEN S, LIANG Y. An intelligent background-correction algorithm for highly fluorescent samples in Raman spectroscopy [J]. *Raman Spectroscopy*, 2010, 41: 659-669.
- [26] PANG S, YANG T, HE L. Review of surface enhanced Raman spectroscopic (SERS) detection of synthetic chemical pesticides [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry A*, 2016, 85: 73-82.

#### 作者简介

王加安(通信作者), 博士, 主要研究方向为精密测试技术及设备研发。

E-mail: wangjia@czu. cn