

拉曼光谱测定食品油脂的氧化

林新月¹, 朱松², 李玥^{*1}

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 油脂是一种在食品工业中应用广泛的主要原料, 其品质和抗氧化稳定性直接影响着食品的质量。因此, 建立一种快捷、可靠、灵敏的食用油质量检测方法尤为重要。作者采用普通拉曼光谱对亚麻籽油、鱼油和山茶籽油的氧化过程进行分析, 结果表明: 974 cm⁻¹ 处代表的反式结构在氧化过程中逐渐增多, 特征峰的相对强度 I_{974}/I_{1442} 逐渐增加; 1 265 cm⁻¹ 处的代表的顺式双键在氧化过程中损失, 其特征峰的相对强度 I_{1265}/I_{1442} 逐渐降低。以纳米银为基底, 采用表面增强拉曼光谱(SERS)技术对亚麻籽油的氧化过程进行分析, 结果表明: 以正己烷为溶剂、50 倍稀释条件下得到的 SERS 增强因子最大。对比亚麻籽油在储存过程中 SERS 和普通拉曼光谱在同一位置的特征峰相对强度的变化, 发现两者反映的脂肪酸结构变化信息一致, 且 SERS 更为灵敏。

关键词: 食用油脂; 氧化; 拉曼光谱; 表面增强; 快速检测

中图分类号: TS 207 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-1689(2017)06-0610-07

Evaluation of Edible Oils Oxidation by Raman Spectroscopy

LIN Xinyue¹, ZHU Song², LI Yue^{*1}

(1. School of Food Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Lipid is the main raw material of food industry, and its quality and oxidation stability directly affect the food quality. Therefore, it is highly necessary to develop a fast, reliable and sensitive technology to evaluate the quality of edible oil. In this paper, linseed oil, fish oil and camellia-seed oil were analyzed by Raman spectroscopy and surface-enhanced Raman spectroscopy. The results indicated that during the process of oxidation, the characteristic peak at 974 cm⁻¹ which on behalf of the trans structure gradually increased, resulting in increase of relative intensity of I_{974}/I_{1442} , and the characteristic peak at 1 265 cm⁻¹ which on behalf of the cis double bond gradually decreased, resulting in decrease of relative intensity I_{1265}/I_{1442} . With silver nanosubstrate, the highest analytical enhancement factor was achieved for linseed oil diluted 50 times with hexane by SERS analysis. The changes of intensity for the same characteristic peaks were similar between SERS and

收稿日期: 2015-05-23

基金项目: 江苏省大型科学仪器设备共享服务平台分析测试技术及方法研究项目(BZ201401); 江苏高校品牌专业建设工程资助项目(PPZY2015A052)。

* 通信作者: 李玥(1979—), 女, 江苏无锡人, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事食品化学方面的研究。

E-mail: liyue@jiangnan.edu.cn

引用本文: 林新月, 朱松, 李玥. 拉曼光谱测定食品油脂的氧化[J]. 食品与生物技术学报, 2017, 36(06): 610-616.

Raman spectroscopy, indicating similar structure information for fatty acids was obtained, and SERS analysis was more sensitive.

Keywords: edible oils, oxidation, Raman spectroscopy, surface-enhance, rapid detection

食用油脂是人类饮食中不可或缺的成分。含有较多不饱和脂肪酸的油脂产品虽对健康大有裨益,但其分子中的不饱和键易生成过氧化物,加速油脂氧化酸败,最终失去其应有的风味与营养价值。并且,酸败的油脂被食用后,会对人体蛋白质、酶和生物膜等产生破坏,引起细胞功能衰退,对人体的器官或组织造成损害^[1-2]。因此,油脂氧化始终是油脂化学与食品安全与营养领域共同关注的话题。

测定油脂氧化程度的方法有很多,如感官检验、化学检验和仪器检验^[3]等,传统的油脂氧化分析方法多为化学法,如测定过氧化值、茴香胺值、共轭二烯值等^[4]。这些指标通常只能提供惟一的参数,而不能从中得到样品的实际化学成分的信息,且普遍不够灵敏。相比之下,仪器检测如气相色谱法、高效液相色谱法等能够更细致地研究氧化进程^[4]。但通常样品前处理过程复杂,不利于推广和实施快速分析,因此建立一种快捷、可靠、灵敏的食用油质量检测方法就显得尤为重要。

拉曼光谱是由印度科学家 C.V.Raman 于 1928 年发现的一种散射效应所发展起来的光谱技术。它可用于表征、鉴别顺-反式异构体,进行游离脂肪酸含量的定量分析^[5-7]。并且谱图中含有大量油脂及其氧化产物的分子结构信息,其特征峰代表着特定的分子基团、峰强,故可以对初级氧化产物和次级氧化产物进行定性和定量分析^[8]。与传统测定油脂氧化的化学或色谱法相比,拉曼光谱可以通过不同的振动来快速、准确地识别分子物种,而且不会破坏物质原来具有的结构。然而,由于样品的散射率低,拉曼光谱的灵敏度普遍不高,使这项技术的应用受到限制。近年来,拉曼光谱技术和纳米技术(纳米金、银的定向修饰)的研究成果为表面增强拉曼光谱(SERS)测定食品中油脂的氧化提供了强有力的支持。极高的检测灵敏度(增强因子为 $10^4 \sim 10^6$)、极高的选择性(可以在复杂体系中只增强目标分子或基团)使 SERS 在检测方面具有突出的优势。结合拉曼效应的优点,可以获得在普通拉曼光谱中难以观

察到的分子基团信息,更清晰地展现油脂氧化时发生的结构变化,便于确定其氧化程度并采取相应措施^[9]。

作者采用普通拉曼光谱及以纳米银为基底的 SERS 技术对食品中常见的易氧化油脂:亚麻籽油、鱼油和山茶籽油的氧化过程进行分析,以获得不饱和和食用油氧化初期的微观结构信息。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鱼油及亚麻籽油、山茶籽油:不含抗氧化剂、防腐剂,由益海嘉里公司提供;正己烷、浓盐酸、锌片及硝酸银等其它常规分析纯试剂:购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

LabRAM HR Evolution 型显微共聚焦拉曼光谱仪:法国 HORIBA Jobin Yvon S.A.S. 公司制造;H-7650 型透射电子显微镜:日本 HITACHI 公司制造;HH-2 型恒温水浴箱:江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;GENIUS3 型漩涡振荡仪:IKA 集团。

1.3 油脂的加速氧化

将 3 种油分别分装于玻璃试管中并塞紧瓶塞密封,采用 Schaal 烘箱法^[9]来进行油脂的加速氧化试验,即将亚麻籽油、鱼油和山茶籽油置于 55 ℃ 的电热恒温烘箱中,每隔 1~2 天取样并进行测定。

1.4 拉曼光谱监测油脂氧化进程

1)显微共聚焦拉曼光谱仪选用 785 nm 的激光光源,物镜使用 5 倍焦距镜头;

2)将 10 μ L 亚麻籽油、鱼油和山茶籽油分别滴在用锡箔纸包裹的载玻片上,将其置于显微共聚焦拉曼光谱仪载物台的物镜视野下并找到合适的位置,调整焦距至清晰可见;

3)设置扫描参数为光栅 600 mm^{-1} ,积分时间为 15 s,扫描次数为 1 次,扫描范围设为 200~2 000 cm^{-1} ,在视野中取点检测。

1.5 纳米银的制备

参照 Lili He^[10]的方法,用置换反应制备纳米银:

1) 准确称取 0.425 g 硝酸银晶体并溶于 50 mL 蒸馏水中, 配制成 50 mmol/L 的硝酸银溶液;

2) 取过量锌片在 0.02 mol/L 的稀盐酸中浸泡一段时间, 清洗掉表面杂质, 取出后用蒸馏水洗净、晾干;

3) 将锌片置于烧杯中, 缓缓加入配制好的硝酸银溶液, 反应 3 min;

4) 将硝酸银溶液慢慢倒掉, 将锌片上的银晶体轻轻刮下, 并用煮沸过的蒸馏水反复洗涤;

5) 将洗净的银晶体置于装有煮沸过的去离子水的小玻璃容器中, 避光贮存, 备用。

1.6 表面增强拉曼光谱监测油脂氧化过程

1) 将山茶籽油分别用正己烷和无水乙醇稀释, 得到 5 倍、10 倍、20 倍、50 倍的混合溶液。

2) 显微共聚焦拉曼光谱仪选取 785 nm 激光光源, 物镜使用 5 倍焦距镜头;

3) 在包有锡箔纸的载玻片上滴加 5 μL 纳米银, 烘干后在纳米银表面滴加 2.5 μL 经稀释的油样, 再次烘干, 将其置于显微共聚焦拉曼光谱仪载物台的物镜视野下, 找到合适的位置, 并调整焦距至清晰可见;

4) 设置扫描参数为光栅 600 mm^{-1} , 积分时间为 15 s, 扫描次数为 1 次, 扫描范围则设定为 200~2 000 cm^{-1} , 在视野中取合适的点, 调整焦距至清晰可见并检测, 与普通拉曼光谱的测定结果相比较。

5) 为了说明与普通拉曼光谱相比, 表面增强拉曼光谱的相应特征峰强度增强的情况, 通过下列公式^[11]计算增强因子(analytical enhancement factors, AEF):

$$AEF = \frac{I_{\text{SERS}}}{I_{\text{RS}}} \times \frac{C_{\text{RS}}}{C_{\text{SERS}}}$$

其中, I_{SERS} 为处于某位置的特征峰的 SERS 强度; I_{RS} 为相应特征峰的普通拉曼强度; C_{RS} 为在普通拉曼光谱的测定方法中该样品的浓度; C_{SERS} 为 SERS 测定所用样品的浓度。

2 结果与分析

2.1 储存过程中油脂的拉曼光谱变化

图 1 是亚麻籽油、鱼油和山茶籽油的拉曼光谱。由图 1 可以看出, 这 3 种食用油的拉曼峰主要集中于 800~1 800 cm^{-1} 的范围内, 且出峰的位置大致相同。在拉曼谱图中, 各特征峰可以显示出其组

分的分子基团结构的信息, 食用油脂在 2 000 cm^{-1} 以下的光谱区域的主要频段大约在: 865 cm^{-1} (—(CH₂)_n—伸缩振动)、974 cm^{-1} (反式双键 δ (=C—H) 弯曲振动)、1 082 cm^{-1} (—(CH₂)_n—伸缩振动)、1 265 cm^{-1} (顺式双键 δ (=C—H) 弯曲振动)、1 303 cm^{-1} (同相亚甲基弯曲振动)、1 442 cm^{-1} (甲基 δ (CH₂) 剪切弯曲振动)、1 658 cm^{-1} (顺式双键 ν (C=C) 伸缩振动) 和 1 745 cm^{-1} (酯 ν (C=O) 伸缩振动)^[12]。3 种油的脂肪酸组成不同, C=C 在碳链骨架中所占的比例也不同, 因此在拉曼光谱中, 它们的某些特征峰的相对强度有着一定差异^[13]。

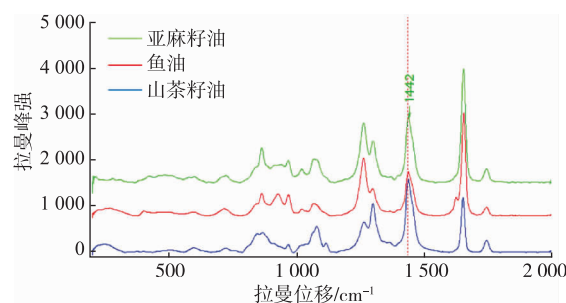
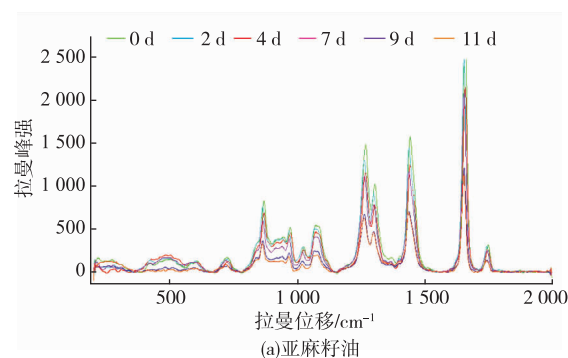


图 1 3 种不同油脂的普通拉曼光谱

Fig. 1 Normal Raman spectra of linseed oil, fish oil and camellia-seed oil

在加速氧化过程中, 随着氧化时间的推移, 亚麻籽油、鱼油和山茶籽油的拉曼光谱谱峰强度的变化情况及其某些特征峰的位置见图 2。油脂中的每一种分子基团都能跟某种具有拉曼活性的振动方式相匹配, 从而相应地在拉曼光谱中形成一个特征峰, 并且该特征峰的强度随着该分子基团浓度的增加或降低而增强或减弱, 即两者成正比关系。由于相邻基团之间有时候会相互影响, 从而导致拉曼光谱中的特征峰频率会发生微小的位移。由图 2 可知, 在整个氧化过程中, 3 种油的拉曼光谱强度均呈减弱趋势, 说明某些基团发生了变化。



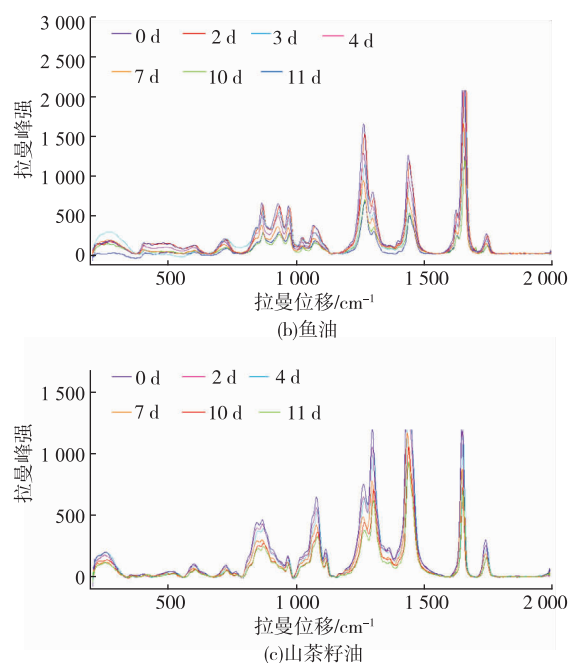


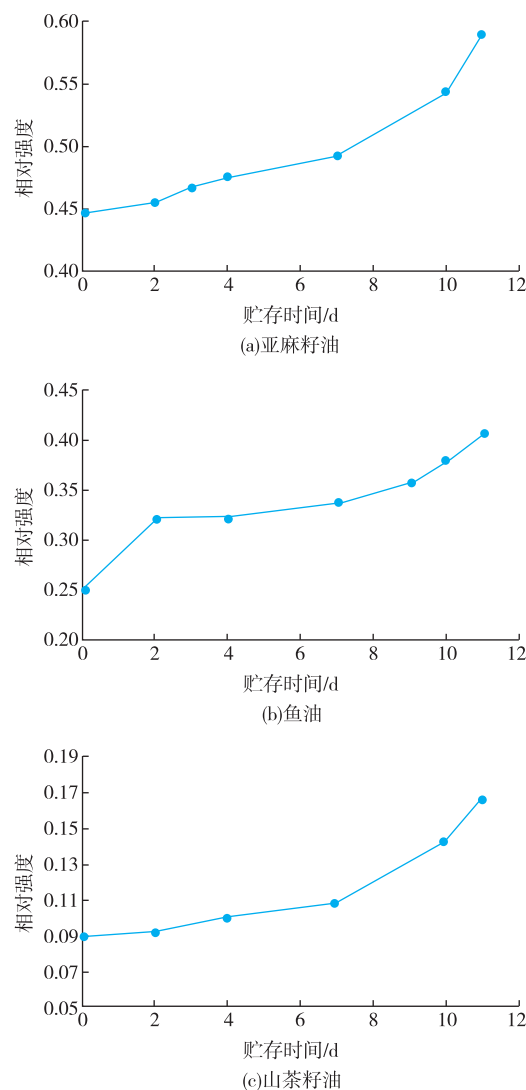
图2 3种油在氧化过程中的拉曼光谱

Fig. 2 Normal Raman spectra of linseed oil (a), fish oil (b) and camellia-seed oil (c) during the oxidation

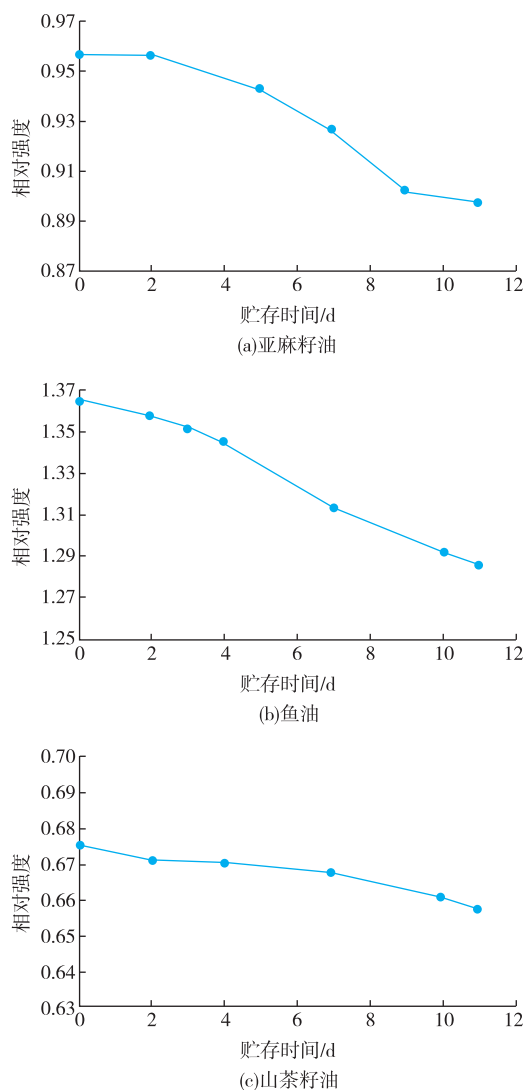
2.2 油脂不同位置的拉曼特征峰的相对强度的变化

拉曼峰强的变化主要来自两个方面:一方面是氧化导致的油脂结构的变化,这使得某些分子基团的含量减少,从而引起特征峰强度的变化;另一方面则是由各剂量组样品制备和测试时的条件(机器的状态、测试时间)的差异性而引起的。因此,为了尽量排除外界各种环境因素的干扰,作者采用内标法^[14]对特征峰的强度变化进行分析,以相对稳定的 $\delta(\text{CH}_2)$ 的特征峰 1442 cm^{-1} 作为内标,用相对强度来分析拉曼光谱的强度。

2.2.1 974 cm^{-1} 波长下不同油脂的拉曼光谱相对强度的变化 在油脂氧化的过程中,随着氧化程度的加深,顺式双键发生异构化并重排成为稳定的反式双键构型的趋势越来越强烈。反式双键 $\delta(=\text{C}-\text{H})$ 在拉曼光谱的 967 cm^{-1} 处有典型的吸收峰,图3显示了亚麻籽油、鱼油和在贮存过程中 I_{974}/I_{1442} 值的变化。这3种油呈相同的变化趋势,其 I_{974}/I_{1442} 值均随着加速氧化天数的增加而升高,说明在油脂的氧化过程中,其反式结构的成分持续增多。

图3 相对强度 I_{974}/I_{1442} 随时间的变化Fig. 3 Changes of relative intensity I_{974}/I_{1442} of linseed oil (a), fish oil (b) and camellia-seed oil (c) during the oxidation

2.2.2 1265 cm^{-1} 波长下不同油脂的拉曼光谱相对强度的变化 氧化过程中脂质结构最典型的变化是由于氧的存在和自由基反应导致的不饱和键的丢失,即在反式结构成分持续增多的同时,顺式结构普遍减少。油脂的顺式双键 $\delta(=\text{C}-\text{H})$ 在拉曼光谱中的特征峰位于 1265 cm^{-1} 处,图4显示了亚麻籽油、鱼油和山茶籽油在贮存过程中 I_{1265}/I_{1442} 值的变化。3种油的相对强度呈相同的变化趋势,其 I_{1265}/I_{1442} 值均随着加速氧化天数的增加而降低,且在第8~10天下降速度普遍减慢,说明油脂的自动氧化反应已到末期。

图4 相对强度 I_{1265}/I_{1442} 随时间的变化Fig. 4 Changes of relative intensity I_{1265}/I_{1442} of linseed oil (a), fish oil (b) and camellia-seed oil (c) during the oxidation

2.3 银基底的表征及其拉曼光谱

纳米银基底的制备采用的是电化学的方法。硝酸银溶液中的高价银离子被单质锌还原成零价,形成分散的纳米银离子,得到的纳米银的形貌表征见图5。从TEM的结果可见,银粒子相互聚集在一起,形成树枝状的纳米银结构。有文献将这类分形生长描述为为DLA (diffusion-limited aggregate)^[15-16],就是在一个粒子形成之后,另一个粒子会紧挨着继续生长,然后通过扩散和附着,在一个很宽的范围内不断生长,最后长成树枝状的结构。

纳米银树枝状结构分支对称排列有序,紧密地

生长在主干两侧。这种有序生长的树枝状晶体作为表面增强拉曼光谱的基底材料,能有效提高样品在其表面的吸附,并且产生显著的拉曼信号。

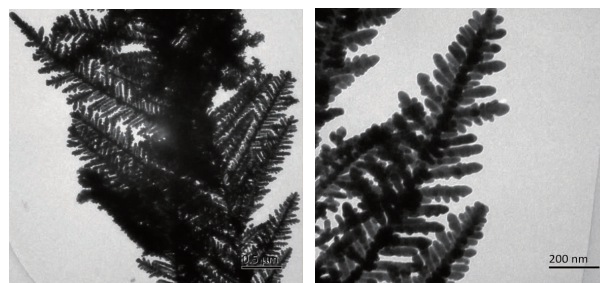


图5 纳米银的透射电子显微镜图(TEM)

Fig. 5 TEM images of dendritic silver nanosubstrate

图6是纳米银基底的拉曼光谱图。可以看出,在600~2 000 cm^{-1} 处,具有表面增强活性的银基底几乎没有拉曼信号,而实验所用油的主要峰分布在800~2 000 cm^{-1} ,因此使用该基底作为增强基底是可行的,实验所制纳米银本身的拉曼谱峰不会对油的峰造成干扰。

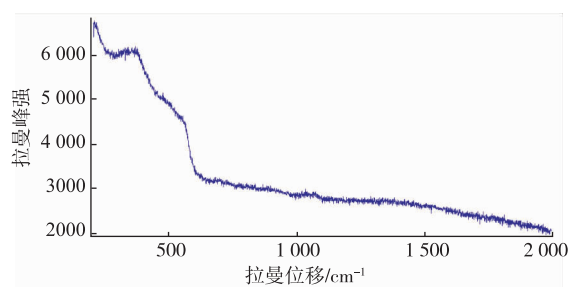


图6 纳米银的拉曼光谱

Fig. 6 Normal Raman spectra of silver nanosubstrate

2.4 以纳米银为基底的不同稀释倍数油脂的SERS

实验分别使用了正己烷和无水乙醇作为溶剂来稀释亚麻籽油,由于油样和无水乙醇的相容性不佳,不能均匀地分散在纳米银基衬表面,虽然能观察到信号成倍数的增强,但得不到稀释倍数和拉曼光谱信号强弱关系。

图7是用正己烷稀释的亚麻籽油的拉曼光谱,可以看出,亚麻籽油的表面增强拉曼光谱与普通拉曼光谱相比,有部分特征峰相对应,不过峰的位置出现了微弱的偏移,但前者的信号相对于普通拉曼光谱有很大的增强。SERS图中1 270 cm^{-1} 处的特征峰对应普通拉曼图的1 265 cm^{-1} 处;SERS图中1 308

cm^{-1} 处的特征峰对应普通拉曼图的 $1\,303\text{ cm}^{-1}$ 处。实验采用了不同的倍数 (5、10、20、50、100、200) 来稀释油样,经过表面增强以后信号强度比普通拉曼增加了几十倍到上百倍,根据公式计算的 $1\,270\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,308\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰的增强因子见表 1。由表 1 可知,稀释 50 倍后的亚麻籽油增强效果要好于低稀释倍数的油样。而稀释到 100 和 200 倍时没有观察到拉曼信号。在效果最好的 50 倍稀释倍数条件下, $1\,270\text{ cm}^{-1}$ 处的 SERS 的特征峰强度比普通拉曼光谱的增强了约 9 727 倍; $1\,308\text{ cm}^{-1}$ 处的 SERS 的特征峰强度比普通拉曼光谱的增强了约 4 194 倍。这与蔡恬恬^[17]研究生育酚的 SERS 时得到的结论类似:当稀释倍数较低时,有多层油脂分子吸附在纳米银表面,会降低拉曼信号;当到达某一倍数时,只有一层分子吸附在纳米银表面,这时信号最强;而当稀释倍数过高时,分子达不到发生聚合的临界浓度,使得没有足够的油脂分子吸附在基底表面,因此信号很弱。

表 1 不同稀释倍数的亚麻籽油在 $1\,265$ 和 $1\,308\text{ cm}^{-1}$ 处的 SERS 增强因子

Table 1 Analytical enhancement factors of linseed oil diluted at different concentrations by SERS analysis at $1\,265$ and $1\,308\text{ cm}^{-1}$

稀释倍数	$1\,270\text{ cm}^{-1}$ 增强因子	$1\,308\text{ cm}^{-1}$ 增强因子
5	490.94	228.51
10	1064.07	476.55
20	2760.06	2833.29
50	9727.20	4193.55
100	—	—
200	—	—

在油脂氧化的过程中,随着氧化程度的加深,顺式双键发生异构化并重排成为稳定的反式双键构型的趋势越来越强烈,这符合烷烃双键的基本规律。由图 7 可知,在拉曼分析中顺式双键 $\delta(\text{=C-H})$ 在 $1\,270\text{ cm}^{-1}$ 处有典型的吸收峰。仍然使用内标法^[14]对峰强的变化进行分析,以 $\delta(\text{CH}_2)$ 的特征峰 $1\,442\text{ cm}^{-1}$ 作为内标,用相对强度来分析拉曼光谱的强度。图 8 反映了不同稀释倍数的亚麻籽油在储存过程中 I_{1270}/I_{1442} 值的变化,由图 8 可知,不同稀释倍数的亚麻籽油呈相同变化趋势,其 I_{1270}/I_{1442} 值均随着加速氧化天数的增加而减小,说明在油脂的氧化过程

中,其顺式结构的成分持续减少。这与图 4 得到的结论相同,说明 SERS 分析方法和普通拉曼光谱所得到的脂肪酸结构变化信息相一致,且 SERS 更为灵敏,相对强度变化更大。

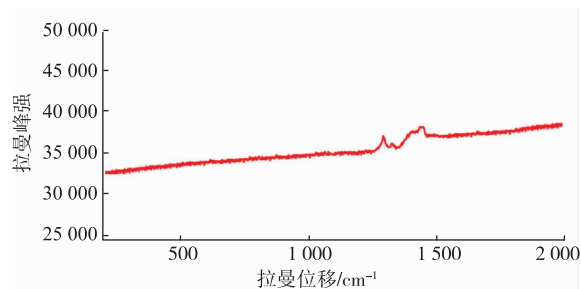


图 7 正己烷稀释 20 倍亚麻籽油的 SERS 图

Fig. 7 SERS of 0.05 mol/L linseed oil dilution (hexane as solvent)

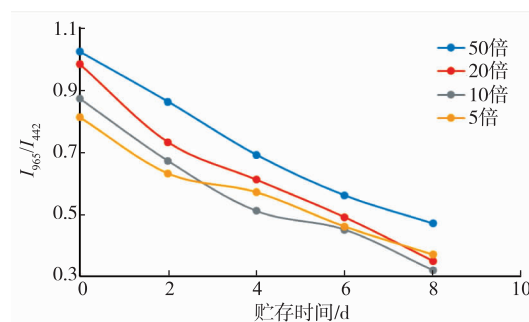


图 8 不同稀释倍数的亚麻籽油在储存过程中 I_{1270}/I_{1442} 值的变化

Fig. 8 Changes of relative intensity I_{1270}/I_{1442} of different dilutions of linseed oil during the oxidation

3 结 语

采用拉曼光谱测定并分析亚麻籽油、鱼油和山茶籽油在氧化反应进程中底物结构的变化。随着氧化时间的增加,这 3 种油的拉曼光谱在强度上呈减弱趋势。 974 cm^{-1} 处代表的反式结构在氧化过程中逐渐增多,特征峰的相对强度 I_{974}/I_{1442} 逐渐增加; $1\,265\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰代表顺式双键 $\delta(\text{=C-H})$,其相对强度 I_{1265}/I_{1442} 逐渐降低,说明顺式双键在油脂氧化过程中有所损失。用电化学法制备纳米银,作为增强基底,对用有机溶剂稀释的亚麻籽油、鱼油和山茶籽油进行 SERS 检测,发现信号强度大幅增强,且在正己烷作为溶剂、50 倍稀释条件下得到的 SERS 增强因子最大。通过对比亚麻籽油在贮存过程中 SERS 和普通拉曼光谱在同一位置的特征峰相

对强度的变化,发现两者反映的脂肪酸结构变化信息相一致,且前者更为灵敏,相对强度变化更大。因

此,采用拉曼光谱及 SERS 能够研究油脂氧化过程中微观结构的变化。

参考文献:

- [1] HE Zhiping, PANG Linjiang. Research progress on the detection methods of lipid oxidation[J]. **Journal of Anhui Agricultural Sciences**, 2010, 38(21): 11460-11462. (in Chinese)
- [2] LIU Jingna, ZHANG Jiali, XIA Wenshui. Study on the reduction of lipid peroxidization by chitosan[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2010, 29(6): 836-841. (in Chinese)
- [3] DENG Peng, WANG Shoujing, WANG Wenliang. Study on oxidation of edible oil and its test methods[J]. **Food and Nutrition in China**, 2008(8): 17-19. (in Chinese)
- [4] SNYDER J M, FRANKEL E N, SELKE E, WARNER K. Comparison of gas chromatographic methods for volatile lipid oxidation compounds in soybean oil[J]. **Journal of Oil & Fat Industries**, 1988, 65: 1617-1620.
- [5] SUN Shumin, XIE Yanli, ZHANG Yan. Research progress on authentication methods for edible oils adulteration[J]. **Journal of Food Safety and Quality**, 2014(9): 2623-2628. (in Chinese)
- [6] ZHAO Wei, LIU Cuiling, SUN Xiaorong, et al. Application of raman spectroscopy for classification of edible oils[J]. **Food Science and Technology**, 2015(3): 274-278. (in Chinese)
- [7] ZHOU Yadan, ZHANG Guozhi, FAN Lu. Application of raman spectroscopy in the analysis of lipid[J]. **Grain Science and Technology and Economy**, 2014, 39(2): 36-38. (in Chinese)
- [8] 杨序刚. 拉曼光谱的分析与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008. 1-3.
- [9] HUANG Ke, CUI Chun, ZHAO Mouming, et al. Comparative of rancimat method and the schaal oven method for the determination of oxidation stability of peanut oil and peanut butter[J]. **Food and Fermentation Industries**, 2011, 37(10): 145-148. (in Chinese)
- [10] HE L, LIN M, LI H, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with dendritic silver nanosubstrate for detection of restricted antibiotics[J]. **Journal of Raman Spectroscopy**, 2010, 41(7): 739-744.
- [11] LI Y, DRIVER M, DECKER E, et al. Lipid and lipid oxidation analysis using surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) coupled with silver dendrites[J]. **Food Research International**, 2014, 58(4): 1-6.
- [12] MUIK B, LENDL B, MOLINA-DIAZ A, et al. Direct monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier transform Raman spectroscopy[J]. **Chemistry & Physics of Lipids**, 2005, 134(2): 173-182.
- [13] YANG Kun, CHU Kunkun, ZHU Xiang, et al. Analysis on raman spectroscopy of several typical edible oils[J]. **Cereals and Oils**, 2015(11): 56-58. (in Chinese)
- [14] WU Xiaoqiong, ZHENG Jianzhen, LIU Wenhan, et al. Quantitative determination of glucose by internal standard laser raman spectra[J]. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, 2007, 27(7): 1344-1346. (in Chinese)
- [15] ZHU J J, LIU S, GEDANKEN A, et al. Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles by sonoelectrochemical methods[J]. **Langmuir**, 2000, 16: 6396-6399.
- [16] JACOB B, GARIK P. The formation of patterns in non-equilibrium growth[J]. **Nature**, 1990, 343: 523-528.
- [17] 蔡恬恬. Alpha-生育酚和维生素 C 的拉曼光谱研究[D]. 广州: 华南师范大学, 2012.