

拉曼光谱法快速检测硬糖中的诱惑红

Rapid detection of allura red in hard candy using raman scatter spectroscopy

陈思¹ 郭平² 骆鹏杰³ 吴瑞梅⁴ 王文君¹ 方焯¹

CHEN Si¹ GUO Ping² LUO Peng-jie³ WU Rui-mei⁴ WANG Wen-jun¹ FANG Tian¹

(1. 江西农业大学食品科学与工程学院, 江西 南昌 330045; 2. 江西省出入境检验检疫局技术中心, 江西 南昌 330002;

3. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100022; 4. 江西农业大学生物光电及应用重点实验室, 江西 南昌 330045)

(1. *Institute of Food and Biological Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330045, China;*

2. *Entry-Exit Inspection and Quarantine, Jiangxi province, Nanchang, Jiangxi 330002, China;*

3. *China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China;*

4. *Optics-Electrics Application of Biomaterials Lab, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330045, China)*

摘要:采用便携式拉曼光谱仪快速检测硬糖中的诱惑红色素。分析诱惑红分子的普通拉曼谱峰与密度泛函计算理论拉曼峰,对诱惑红分子进行谱峰归属,确定诱惑红分子的 6 个拉曼特征谱峰:1 222, 1 272, 1 330, 1 408, 1 500 和 1 580 cm^{-1} 。由峰强较高的特征峰 1 500 cm^{-1} 的强度,建立定量分析硬糖中诱惑红色素的标准曲线。该曲线在 0.1~1.0 g/kg 范围内呈现良好的线性关系,其决定系数为 0.995,回收率为 95.99%~102.92%,相对标准偏差为 3.19%~5.59%。该方法检测硬糖诱惑红色素的最低检测限低于 0.1 g/kg,能达到半定量检测的目的,可为拉曼光谱检测硬糖中诱惑红分子的快速检测提供参考依据。

关键词:拉曼光谱;诱惑红;硬糖;快速检测

Abstract: Raman spectroscopy was employed to detect the allura red in hard candy using portable raman spectrometer. After attributed and analyzed the raman peaks of allura red by density functional theory method and normal raman spectroscopy, six characteristic raman peaks were confirmed which were 1 222, 1 272, 1 330, 1 408, 1 500 and 1 580 cm^{-1} , respectively. Then the standard curve was established under the characteristic raman peaks with 1 500 cm^{-1} . The results indicated that the curve possessed a good linear relationship between 0.1~1.0 g/kg, the determination coefficient was 0.995, average recovery of allura red ranged from 95.99% to 102.92%, and the relative standard deviation (RSD) was between 3.19%~5.59%.

基金项目:十二五国家科技支撑计划项目(编号:2012BAK17B02);
江西省科技计划项目(编号:20151BBG70066)

作者简介:陈思,女,江西农业大学在读硕士研究生。

通讯作者:王文君(1971-),男,江西农业大学教授,博士。

E-mail: wwjun9999@sina.com

收稿日期:2016-03-02

The limits of detection (LOD) of allura red reached to 0.1 g/kg, which conformed to the national standard. These results would provide scientific reference for raman spectroscopy rapid detection, especially detected the allura red in hard candy.

Keywords: raman spectrum; allura red; hard candy; rapid detection

色素在食品中起到改善感官品质、促进食欲的作用,包括食用色素和违禁色素。诱惑红(allura red, 6-羟基-5-(2-甲氧基-4-磺酸-5-甲基)偶氮萘-2-磺酸二钠盐)是中国允许添加在硬糖中的合成色素之一,属水溶性色素,稳定性好,着色能力强^[1]。中国 GB 2760—2011 规定糖果中诱惑红最大添加量为 0.3 g/kg。色素常规检测方法主要有色谱法、质谱法、免疫学方法等^[2-4],色谱法、质谱法检测可靠性高,但需要复杂的样品前处理,耗时长,费用高,不适于合成色素的实时监测与快速筛查;免疫学方法制备抗体复杂,难以适应色素种类繁多多变的现状。

拉曼光谱是由物质与光相互作用后,引起分子中极化率改变,从而使分子产生特有的振动和转动,其振动和转动频率、振幅与分子结构性质有关,常用于物质结构的鉴定^[5]。该技术操作简便、检测速度快、检测灵敏度高,在食品、农产品中痕量农药残留、抗生素药物残留等质量安全问题的快速监测得到广泛应用^[6-9],在食品中合成色素快速检测也取得了一定的进展。张宗锦等^[10]采用壳核式 Au@SiO₂ 纳米材料为增强基底,实现瓜子壳中表面酸性橙 II 的快速检测,其检测限达到 10 mg/kg。杨昌彪等^[11]采用拉曼光谱技术定量分析了红酒中非法添加剂苋菜红的含量,其检测限为 50 mg/kg。李言等^[12]利用金溶胶增强基底检测赤藓红色素,其最低检测限达到 1 $\mu\text{g/mL}$ 。Haughey 等^[13]利用银溶

胶为增强基底,对辣椒粉中添加的违禁苏丹红染料进行拉曼光谱快速检测,其最低检测浓度达到 0.25%。Vlastimil 等^[14]采用 Au 纳米薄膜为增强基底,快速检测了甜饮料中的偶氮玉红含量,拉曼检测结果与高效液相色谱检测结果基本符合。

糖果是以白砂糖、粉糖浆、甜味剂(允许使用)以及食用色素、香精为原料,按一定生产工艺要求加工制成的固态或半固态甜味食品^[15],具有提供能量、缓解低血糖症状等功效。不同种类的糖果添加的色素种类不同。廖萍坚等^[16]采用分光光度法测定硬糖中的诱惑红含量,而分光光度法的检测精度较低,应用受到一定限制。目前,还未见采用拉曼光谱快速检测糖果中合成色素的相关报道。本研究拟利用拉曼光谱技术快速检测糖果中的诱惑红色素,建立糖果中合成色素的快速检测方法。

1 材料与方 法

1.1 仪器设备与试剂

便携式高灵敏激光拉曼光谱仪:RamTracer-200-HS 型,采用电控自动激光快门,欧普图斯光学纳米科技有限公司;

高效液相色谱仪:Agilent-1200 型,配带自动进样系统,美国安捷伦科技有限公司;

超声仪:KQ-600B 型,昆山超声仪器有限公司;

粉碎机:FW-100 型,天津市泰斯特仪器有限公司;

色谱柱:ODS-C₁₈ 型,美国 Waters 公司;

诱惑红标准品:纯度 80%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;

硬糖阴性样品:江西出入境检验检疫局检测检疫技术中心。

1.2 试验方法

1.2.1 诱惑红标准溶液配制 准确称取 0.125 0 g 诱惑红标准品,放入 100 mL 的棕色容量瓶中,用超纯水溶解,定容至刻度,制备得到浓度为 1 mg/mL 的诱惑红标准储备液。用超纯水依次稀释成梯度标准溶液:0.500,0.400,0.300,0.250,0.200,0.150,0.100,0.050,0.040,0.025 mg/mL,密封后避光低温保存,待用。

1.2.2 诱惑红的硬糖溶液配制 阴性糖果经粉碎后,称取糖果粉末 50.000 g,加入到 100 mL 的容量瓶中,加超纯水振荡、溶解,并定容,得到硬糖溶液。以硬糖溶液为基质,分别配制浓度为 1.00,0.80,0.60,0.50,0.40,0.30,0.20,0.10,0.08 g/kg 的诱惑红硬糖溶液,用于拉曼光谱检测。

1.2.3 液相色谱检测条件 色谱柱:5C₁₈-MS-II(250 mm×4.6 mm(i. d.));流动相:乙腈和 10 mmol/L 乙酸铵;梯度洗脱,流速为 1.0 mL/min;检测器:VWD 检测器;检测波长:430 nm,柱温:30 ℃;进样体积 10 μL。

图 1 是样本检测结果,其中图 1(a)是浓度为 2 mg/L 的诱惑红标准溶液色谱图。由图 1(a)可知,诱惑红的出峰时间为 16.709 min。图 1(b)中黑色线条为诱惑红标准溶液色谱图,红色线条为样品加标色谱图,绿色线条为试验所用硬糖基质的色谱图。由图 1(b)可知,试验所用硬糖基质中不含诱惑红色素。

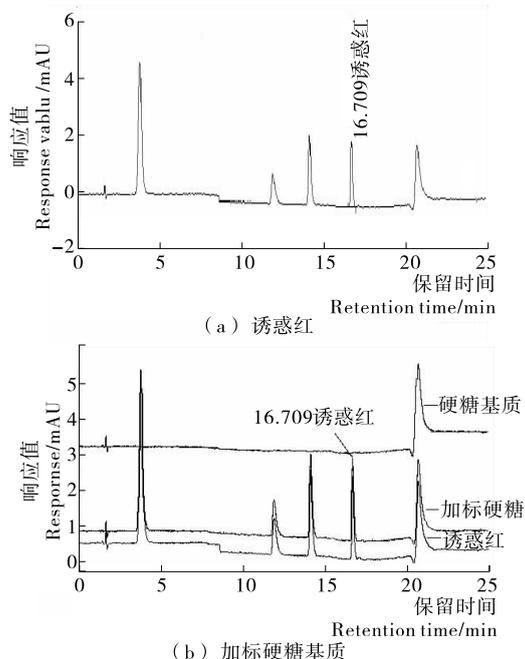


图 1 诱惑红色谱图及加标硬糖基质色谱图
Figure 1 Chromatogram chart of allura red standard solution, and allura red standard solution with hard candy

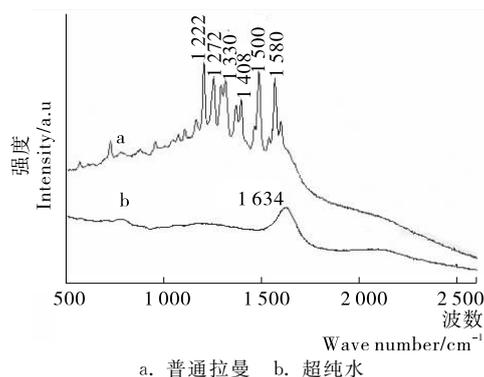
1.3 拉曼光谱数据采集

在石英瓶中加入待测溶液 600 μL,振荡后放入样品池中,采集拉曼光谱数据,每个样品平行测试 3 次,取其平均值。拉曼光谱采集参数:激光波长 785 nm,功率 200 mW,光谱扫描范围 500~2 000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,积分时间 10 s。

2 结果与分析

2.1 诱惑红标准溶液的普通拉曼光谱和表面增强拉曼光谱分析

由图 2 可知,诱惑红的普通拉曼出现了较多的拉曼谱峰,且均能清晰可见。对比图 2(a)和(b),超纯水溶剂的拉曼谱峰主要集中在波数 1 634 cm⁻¹,其出峰位置与诱惑红溶液出峰点位置不重叠,而且超纯水波峰很小,对目标物的谱峰干扰少,因此本方法用超纯水做溶剂,可避免溶剂对试验效果的影响。



a. 普通拉曼 b. 超纯水

图 2 拉曼光谱

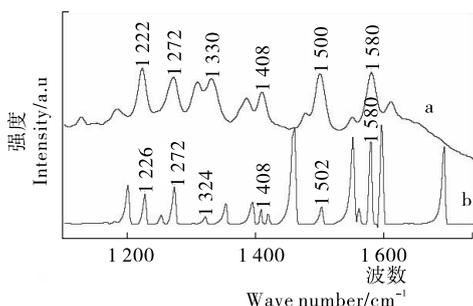
Figure 2 Raman spectroscopy

2.2 诱惑红分子拉曼谱峰的理论计算与试验值比较

诱惑红色素属于偶氮类着色剂,是苯与萘酚经偶氮、磺酸化后得到的化合物。采用 Gauss View3.07 软件优化诱惑红的分子结构,并用 Gaussian 03 模拟仿真其拉曼谱峰。图 3 是诱惑红分子的试验值和理论计算值,其中在 1 272,1 408,1 580 cm^{-1} 处的理论计算值与试验值完全一致,而在 1 222,1 330,1 500 cm^{-1} 处的谱峰位移与理论计算值略有偏移(位移偏移在 $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$ 之间),这主要是由于分子间的作用力和分子在溶剂中的存在形式等因素会影响基团的拉曼位移,而理论计算值并没考虑分子间作用力和分子在溶剂中的存在形式等因素的影响。图 4 是优化得到的分子结构图,由图 4 可知,诱惑红分子含有 $\text{N}=\text{N}$ 、萘环结构、 SO_3 、 CH_3 等基团,根据不同官能团结构具有不同的振动特性,对诱惑红分子的理论计算值和试验值进行谱峰归属^[17-18],其中 1 222 cm^{-1} 主要为诱惑红分子中 $-\text{SO}_2-$ 对称伸缩振动,1 272 cm^{-1} 为萘环和苯环上 $\text{C}-\text{O}$ 表面伸缩振动,1 330 cm^{-1} 为苯环上 $\text{O}-\text{H}$ 变形振动,1 408 cm^{-1} 为偶氮结构 $-\text{N}=\text{N}-$ 弯曲振动,1 500 cm^{-1} 为环上 $-\text{C}=\text{C}-$ 伸缩振动,1 580 cm^{-1} 为诱惑红分子中 $-\text{C}-\text{C}-$ 伸缩振动。由表 1 可知,波数在 1 222,1 272,1 500,1 580 cm^{-1} 处峰强较为突出,其主要以萘中 $-\text{C}-\text{C}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 伸缩振动和 $-\text{SO}_2-$ 对称伸缩振动为主。这些谱峰可作为定性定量鉴别糖果中诱惑红分子的特征谱峰。归属结果见表 1。

2.3 诱惑红标准溶液的拉曼光谱分析

图 5 是不同浓度诱惑红标准溶液的普通拉曼谱图。由



a. 试验值 b. 理论计算值

图 3 诱惑红的试验拉曼光谱和理论计算光谱

Figure 3 The experimental and theoretical raman spectrum of allura red



图 4 诱惑红分子结构式

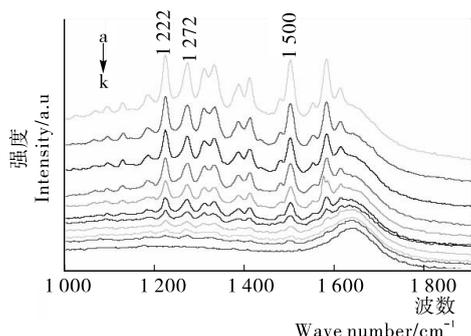
Figure 4 The molecular structural formula of allura red

表 1 诱惑红的理论和试验拉曼光谱及其主要拉曼峰归属[†]

Table 1 Theoretical and experimental normal raman spectrum of allura red and its assignments

计算波数/ cm^{-1}	试验波数/ cm^{-1}	拉曼峰归属
748(m)	750(m)	$\delta(\text{C}-\text{C})$ 环对称呼吸振动; $\nu(\text{C}-\text{H})$ 振动
1 226(m)	1 222(s)	$\nu_a(-\text{SO}_2-)$ 对称伸缩振动
1 272(s)	1 272(s)	$\nu(\text{C}-\text{O})$
1 324(w)	1 330(w)	$\delta(\text{O}-\text{H})$ 变形振动
1 408(m)	1 408(m)	$\delta(-\text{N}=\text{N}-)$ 弯曲振动
1 502(m)	1 500(vs)	$\nu(\text{C}=\text{C}-)$
1 580(vs)	1 580(vs)	$\nu(\text{C}-\text{C}-)$

[†] vs. 很强;s. 强;m. 中等强度;w. 弱;vw. 很弱; ν . 伸缩振动;
 δ . 弯曲振动; ν_a . 对称伸缩振动。



a~k. 分别表示 0.50,0.40,0.30,0.25,0.20,0.15,0.10,0.05,0.04,0.03 mg/mL 和超纯水

图 5 诱惑红标准溶液和超纯水的拉曼图谱

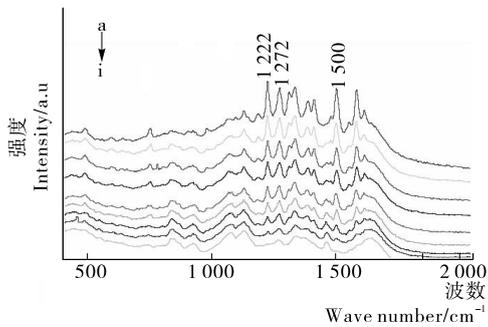
Figure 5 Raman scattering of allura red standard solution and ultrapure water

图 5 可知,波数在 1 222,1 272,1 500 cm^{-1} 处的峰强较高,且不受其他谱峰的干扰,各特征峰强度随着浓度的降低而逐渐减弱,当诱惑红溶液的浓度降低至 0.04 mg/mL 时,1 222,1 272,1 500 cm^{-1} 特征峰峰强变得很弱,但依然能辨别出峰型。浓度继续降至 0.03 mg/mL 时,诱惑红与超纯水的谱图基本一致,说明利用本方法检测标准溶液中诱惑红色素的最低检测浓度为 0.04 mg/mL 。

2.4 硬糖中诱惑红色素的快速检测

由图 6 可知,波数为 1 222,1 272,1 500 cm^{-1} 特征峰信号随诱惑红浓度的降低而逐渐减弱,当浓度为 0.1 g/kg ,3 个特征峰均清晰可见,而当诱惑红溶液的浓度降低至 0.08 g/kg 时,1 222 cm^{-1} 和 1 500 cm^{-1} 特征峰峰强已无法识别,而 1 272 cm^{-1} 峰信号很微弱,故此方法检测硬糖中诱惑红的最低限小于 0.1 g/kg 。根据 GB 2760—2011 糖果中诱惑红的最大使用量为 0.3 g/kg ,本方法可基本达到检测要求。

分别以 1 222,1 272,1 500 cm^{-1} 特征峰强度,建立诱惑红硬糖溶液的定量分析曲线,见表 2。由表 2 可知,在浓度为 0.1~1.0 g/kg 时,3 个波数的特征峰强度与强度均呈现良好的线性关系,但以 1 500 cm^{-1} 线性关系最好。图 7 是以 1 500 cm^{-1} 特征峰强度制作的标准曲线图。



a~i. 分别表示 1.0, 0.80, 0.60, 0.50, 0.40, 0.30, 0.20, 0.10, 0.08 g/kg

图6 硬糖加标诱惑红不同浓度拉曼谱图

Figure 6 The Raman Scattering of allura red standard solution with hard candy at different concentration

表2 以 1 222, 1 272, 1 500 cm⁻¹ 特征峰强度建立的标准曲线

Table 2 Standard curves based on peaks intensity of 1 222, 1 272 and 1 500 cm⁻¹

特征峰波数/cm ⁻¹	线性方程	决定系数(R ²)
1 222	y = 0.778 9x - 0.489 1	0.991 5
1 272	y = 1.037 3x + 0.722 4	0.994 2
1 500	y = 1.398 6x + 0.361 3	0.995 0

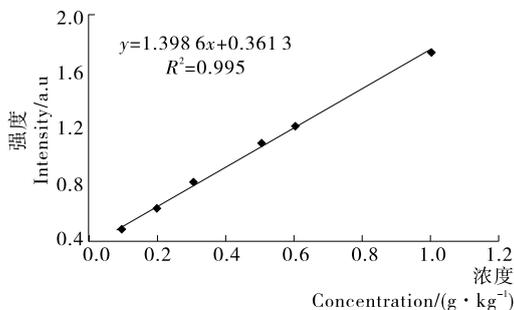


图7 硬糖中诱惑红溶液的标准曲线

Figure 7 Standard curve of allura red solutions with hard candy

2.5 方法的准确度与精密度分析

在阴性硬糖溶液中添加诱惑红标准溶液,分别配制硬糖中诱惑红浓度为 0.16, 0.24, 0.48 g/kg 3 个不同浓度的待测液,每个浓度制作 4 个平行样本,用于检验本方法的准确度与精密度。表 3 是添加回收率的试验分析结果,此方法的添加回收率在 95.99%~102.92%,相对标准偏差(RSD)在 3.19%~5.59%,表明本试验建立的硬糖中诱惑红拉曼光谱快速方法的准确度和精密度较好。

3 结论

本试验研究了硬糖中诱惑红着色剂的拉曼光谱快速检测方法,对比了银纳米增强基底、金纳米增强基底对诱惑红分子的增强效果,并与普通拉曼光谱进行了比较,得出银纳米粒子和金纳米粒子对诱惑红分子并没有增强效果,反而对诱惑红分子拉曼效应起抑制作用,而诱惑红分子的普通拉曼效应较好。结合密度泛函理论模拟值,分析不同浓度诱惑红

表3 准确度与精密度分析报告

Table 3 Comparison of calculated and added concentrations

添加浓度/ (mg · mL ⁻¹)	计算浓度/ (mg · mL ⁻¹)	平均回收率/ %	相对标准偏差 RSD/%
	0.153		
0.16	0.164	98.28	5.59
	0.167		
	0.145		
	0.237		
0.24	0.245	102.92	3.19
	0.259		
	0.247		
	0.475		
0.48	0.472	95.99	3.81
	0.465		
	0.431		

硬糖溶液的普通拉曼光谱,确定了定性定量分析诱惑红分子的 7 个拉曼特征谱峰,建立了定量分析硬糖中诱惑红色素的标准曲线,添加回收率试验表明方法的准确度和精密度较好。该方法检测硬糖中诱惑红色素的最低检测浓度低于 0.1 g/kg,小于中国 GB 2760—2011 中规定糖果的最大使用(0.3 g/kg)的要求。本方法检测硬糖中诱惑红色素含量,不需进行前处理,受基质干扰小,单个样本检测可在 15 min 内完成。

参考文献

- [1] 廖少霞,王鹏,徐渊金,等. 植物源天然食用色素及其开发利用研究进展[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(7): 211-216.
- [2] 孙娅娜,朱蕾,崔芳. 高效液相色谱法测定糕点中的柠檬黄、日落黄和亮蓝[J]. 食品科技, 2011, 36(12): 310-312.
- [3] 周法东,刘宪军,来创业,等. 超声波辅助萃取-液相色谱串联质谱法检测肉灌肠中的 8 种红色色素[J]. 肉类研究, 2013, 27(6): 19-21.
- [4] 龚强,丁利,肖家勇,等. 免疫 PCR 方法快速检测饮料中的赤藓红[J]. 食品与机械, 2014, 30(1): 75-77.
- [5] 李海波,徐抒平,刘钰,等. 等离激元激励表面增强拉曼光谱检测技术与仪器[J]. 中国科学, 2013, 43(12): 1 669-1 685.
- [6] 蔺磊,吴瑞梅,刘木华,等. 噻菌灵农药的表面增强拉曼光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(2): 404-408.
- [7] 欧阳思怡,叶冰,刘燕德. 表面增强拉曼光谱法在农药残留检测中的研究进展[J]. 食品与机械, 2013, 29(1): 243-246.
- [8] Aline L F, Diego P, Hélio F D S, et al. Adsorption study of antibiotics on silver nanoparticle surfaces by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 136(136PB): 979-985.
- [9] Smith G P S, Gordon K C, Holroyd S E. Raman spectroscopic quantification of calcium carbonate in spiked milk powder samples [J]. Vibrational Spectroscopy, 2013, 67(7): 87-91.

(下转第 142 页)

参考文献

- [1] 黄成洲, 谢如鹤. 我国食品冷链物流的发展与对策[J]. 商品储运与养护, 2007, 29(4): 37-39.
- [2] 张连军. 浅析我国食品冷链物流的现状与对策[J]. 物流技术, 2006(1): 102-104.
- [3] 周俊. 我国铁路冷藏集装箱运输发展及运营问题研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2009: 3-4.
- [4] 陈焕新, 蔡敏, 张春安. 冷板冷藏车运输过程中冷冻货物的温度分布[J]. 流体机械, 2005, 33(4): 65-68.
- [5] 汤毅, 谢晶, 王金锋, 等. 计算流体力学在冷库优化中的应用研究进展[J]. 食品与机械, 2011, 27(5): 186-189.
- [6] Zertal-Menia N, Moureh J, Flick D. Simplified modelling of air flows in refrigerated vehicles[J]. International Journal of Refrigeration, 2002, 25(5): 660-672.
- [7] Rodriguez-Bermejoa J, Barreiro P, Roblaa J I, et al. Thermal study of a transport container[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80(2): 517-527.
- [8] Ersin Alptekin, Mehmet Akif Eazn. Flow and heat transfer characteristics an empty refrigerated container[J]. Progress in Energy and the Environment, 2014, 62(1): 641-652.
- [9] 汤毅, 谢晶, 王金锋, 等. CFD 预测风机摆设形式对冷库的影响[J]. 食品与机械, 2012, 28(1): 124-128.
- [10] Moureh J, Tapsoba S, Derens E, et al. Air velocity characteristics within vented pallets loaded in a refrigerated vehicle with and without air ducts[J]. International Journal of Refrigeration, 2009(32): 220-234.
- [11] 郭嘉明, 吕恩利. 冷藏运输箱体结构对流场影响的数值模拟[J]. 农业工程学报, 2012, 28(增刊): 74-78.
- [12] 孟华, 杨培志. 冷板冷藏车内冷冻板冻结过程数学模型的建立[J]. 制冷与空调, 2004(4): 8-11.
- [13] 王以忠, 胡春园, 陈绍慧, 等. 冷藏车内温度场和湿度场的数值模拟研究[J]. 保鲜与加工, 2010, 10(3): 26-28.
- [14] 杨磊, 汪小昆. 冷藏库预冷降温过程中温度场的数值模拟与试验研究[J]. 西北农林科技大学学报, 2008, 36(9): 219-223.
- [15] 孙海亭, 周轲, 杨艳青, 等. 利用 CFD 模型研究苹果冷藏库内的空气流动[J]. 保鲜与加工, 2014, 14(4): 27-33.
- [16] 申江, 李超, 苗惠, 等. 冷藏运输车车内气体流场的数值模拟及分析[J]. 低温与超导, 2010, 38(11): 46-52.
- [17] 陶文铨. 数值传热学[M]. 2 版. 西安: 西安交通大学出版社, 2002: 33-34.
- [18] 杨世铭, 陶文铨. 传热学[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1998: 88-89.
- [19] 季阿敏. 果蔬气调贮藏冷却阶段温度变化的数值模拟及验证[J]. 农业工程学报, 2006, 22(5): 24-27.
- [20] 张哲, 郭永刚, 田津津, 等. 冷板冷藏汽车箱体温度场的数值模拟及试验[J]. 农业工程学报, 2013, 29(4): 18-24.
- (上接第 79 页)
- [10] 张宗绵, 刘睿, 徐敦明, 等. Au@SiO₂ 核壳结构—表面增强拉曼光谱原位检测食品中的酸性橙 II [J]. 化学学报, 2012, 70(16): 1 686-1 689.
- [11] 杨昌彪, 宋光林, 包娜, 等. 近红外光谱与表面增强拉曼光谱对红酒中非法添加剂苋菜红的分析研究[J]. 食品科技, 2014, 39(6): 294-298.
- [12] 李言, 谢云飞, 钱和, 等. 表面增强拉曼光谱快速检测赤藓红[J]. 食品工业科技, 2013, 34(11): 307-309.
- [13] Haughey S A, Galvin-King P, Ho Y C, et al. The feasibility of using near infrared and Raman spectroscopic techniques to detect fraudulent adulteration of chili powders with Sudan dye [J]. Food Control, 2015, 48: 75-83.
- [14] Vlastimil P, Martin J. Quantitative SERS analysis of azorubine (E 122) in sweet drinks [J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(5): 2 840-2 844.
- [15] 续欣欣. 敢问糖果业的未来在何方[J]. 中外食品, 2007(1): 28-31.
- [16] 廖萍坚, 翁小红, 吴文君, 等. 分光光度法测定硬质糖果中诱惑红、柠檬黄、亮蓝的含量[J]. 湛江师范学院学报, 2013, 34(6): 64-68.
- [17] 朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹. 拉曼光谱在化学中的应用[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1998: 71-158.
- [18] Dollish F R, Fateley W G, Bentley F F. 有机化合物的特征拉曼频率[M]. 朱自莹, 译. 北京: 中国化学会, 1980: 40-145.
- (上接第 83 页)
- [5] 李峰, 刘浩, 钟媛, 等. 沙棘叶中总多酚和总黄酮的提取工艺[J]. 食品与机械, 2012, 28(4): 128-130.
- [6] 牛广财, 朱丹, 王军, 等. 沙棘酒清除自由基作用的研究[J]. 中国食品学报, 2010, 10(1): 36-41.
- [7] 李春阳, 许时婴, 王璋. 低浓度香草醛—盐酸法测定葡萄籽中原花青素含量的研究[J]. 食品工业科技, 2004, 25(6): 128-130.
- [8] 肖纯, 张凯农, 阳长敏, 等. 铁氰化钾分光光度法测定单宁的适用性[J]. 华北农学报, 1996, 11(2): 127-130.
- [9] Silvina B L, Balz F. Relevance of apple polyphenols as antioxidants in human plasma: Contrasting in vitro and in vivo effects [J]. Free Radical Biology & Medicine, 2004, 36(2): 201-211.
- [10] Neuza Paixao, Rosa Perestrelo, Jose C Marques, et al. Relationship between antioxidant capacity and total phenolic content of red, rose and white wines[J]. Food Chemistry, 2007, 101(1): 204-214.
- [11] 徐佳, 辛立方, 张瑞廷, 等. 改良的 Folin-Ciocalteu 比色法测定核桃外果皮中总多酚含量[J]. 食品工业科技, 2012, 33(6): 60-63.
- [12] 李静, 聂继云, 王孝娣, 等. Folin-Ciocalteu 法测定葡萄酒中的总多酚[J]. 中国南方果树, 2007, 36(6): 86-87.
- [13] 王皎, 高颖, 赵艳敏, 等. 测定不同品种苹果果皮和果肉中总多酚的含量[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(20): 87-89.
- [14] 朱霞, 李焕荣, 罗游. Folin-Ciocalteu 比色法测定核桃青皮中多酚含量条件的优化[J]. 食品与机械, 2014, 30(4): 122-125.
- [15] 田桂芝, 李绍明, 王大超, 等. Folin-Ciocalteu 比色法测定板栗总苞提取液中总多酚的含量[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(6): 289-291, 370.
- [16] 李颖畅, 吕艳芳, 励建荣. Folin-Ciocalteu 法测定不同品种蓝莓叶中多酚含量[J]. 中国食品学报, 2014, 14(1): 273-278.
- [17] 范琼, 周聪, 赵敏, 等. Folin-Ciocalteu 比色法测定仔芥菜总多酚[J]. 南方农业学报, 2014, 45(12): 2 230-2 235.