

基于表面增强拉曼光谱和偶氮偶联反应对组氨酸的灵敏检测

关琦, 颜贤仔, 余莉莉, 王翠萍, 曾佩, 张欢, 王纯荣*
(江西农业大学食品科学与工程学院, 江西 南昌 330045)

摘要: 开发一种利用银枝晶作为表面增强拉曼光谱基底, 结合偶氮偶联反应对组氨酸进行快速灵敏检测的方法。通过分别考察3-氨基苄胺、3-苯胺磺酸和2-氟-4-巯基苯胺(2-fluoro-4-mercaptoaniline, 2-F-PATP)与组氨酸偶氮偶联反应得到衍生化产物的拉曼光谱发现: 2-F-PATP对组氨酸的拉曼指纹图谱效果最好, 对组氨酸检出限为 10^{-21} mol/L。选择组氨酸偶氮偶联反应后的偶氮产物特征峰($1\ 387\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 432\ \text{cm}^{-1}$)进行定量分析, 特征峰拉曼光谱强度与组氨酸浓度在一定范围内呈线性关系, 相关系数 R^2 分别为0.975 61和0.968 84。本方法可用于牛血清白蛋白、人血清白蛋白、 α -乳白蛋白和苹果汁等的检测。本检测方法将表面增强拉曼光谱和偶氮偶联反应结合, 具有灵敏度高、操作简便的特点, 有良好的应用前景。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 银枝晶; 偶氮偶联反应; 组氨酸

Sensitive Detection of Histidine Based on Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Azo-Coupling Reaction

GUAN Qi, YAN Xianzai, YU Lili, WANG Cuiping, ZENG Pei, ZHANG Huan, WANG Chunrong*
(College of Food Science and Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: A method was developed for the rapid and sensitive detection of histidine using silver dendrimers as a substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy in combination with azo-coupling reaction. The azo-coupling reaction of 3-aminobenzylamine, 3-anilinosulfonic acid or 2-fluoro-4-mercaptoaniline (2-F-PATP) with histidine was investigated. The Raman spectra of the resulting products revealed that 2-F-PATP gave the best Raman fingerprint for histidine, with a limit of detection (LOD) of 10^{-21} mol/L. The characteristic peaks (at $1\ 387$ and $1\ 432\ \text{cm}^{-1}$) of the azo-coupling product of histidine were selected for quantitative analysis, and the intensity of the characteristic peaks in the Raman spectra showed a linear relationship with histidine concentration in a certain range, with correlation coefficients (R^2) of 0.975 61 and 0.968 84, respectively. This method can be used for the determination of bovine serum albumin, human serum albumin, α -lactalbumin and apple juice. The proposed method is sensitive and simple to use, and has good application potential.

Keywords: surface-enhanced Raman spectroscopy; silver dendritic; azo-coupling reaction; histidine

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220614-145

中图分类号: O657.37

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2023)16-0237-06

引文格式:

关琦, 颜贤仔, 余莉莉, 等. 基于表面增强拉曼光谱和偶氮偶联反应对组氨酸的灵敏检测[J]. 食品科学, 2023, 44(16): 237-242. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220614-145. <http://www.spkx.net.cn>

GUAN Qi, YAN Xianzai, YU Lili, et al. Sensitive detection of histidine based on surface-enhanced Raman spectroscopy and azo-coupling reaction[J]. Food Science, 2023, 44(16): 237-242. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220614-145. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2022-06-14

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目(31960500)

第一作者简介: 关琦(1998—)(ORCID: 0000-0003-4780-1633), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品安全检测。

E-mail: guanqi2492@163.com

*通信作者简介: 王纯荣(1975—)(ORCID: 0000-0002-6984-037X), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品分析。

E-mail: crwang2017@jxau.edu.cn

氨基酸是一种在自然界中普遍存在的具有羧基(—COOH)和氨基(—NH₂)的有机酸,是组成蛋白质的基本单位,是生命代谢的物质基础^[1-2],是维持人体正常生理活性的物质,在人体内氨基酸可以帮助调节自身的免疫力。其中,组氨酸(histidine, His)作为一种半必需氨基酸,对于婴幼儿及动物的成长尤其重要;可作为生化试剂和药剂,还可作为治疗心脏病、贫血和风湿性关节炎等的药物^[3];His可以通过组胺作用参与神经系统的调节;His可以扩张血管、降低血压,在临床上可用于于心绞痛、心功能不全等疾病的治疗。因此,对His的快速检测具有重要意义。

目前,氨基酸的检测方法主要是分光光度法^[4-5]、气相色谱-串联质谱法^[6]、高效液相色谱法^[7-8]、毛细管电泳法^[9-10]、高效液相色谱-串联质谱法^[11-13]和氨基酸自动分析仪^[14-16]等;这些检测方法存在需要大量繁琐的样品前处理和较长时间等问题。因此,迫切需要建立一种灵敏、快速和稳定的氨基酸检测方法。

表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)是一种可以提供分子振动的专属性指纹信息并进行多重识别的高灵敏度的振动光谱技术,可以实现快速、无损和原位检测,现已被广泛应用到化学、物理学、生命科学和材料科学等领域中^[17-18];其中SERS性能优异、稳定性好和灵敏度高的基底可以对所测样品起到很好的信号增强效果^[19-20]。此外,通过衍生化反应有可能进一步提高拉曼光谱增强效果,Fan Min等^[21]采用偶氮偶联反应结合SERS对正常人和结肠癌患者血清中的色氨酸含量进行检测和比较,检出限低于国家标准。有研究表明,在强酸条件下,胺类物质(—NH₂)可通过偶氮偶联反应被氧化为重氮盐,并与酚类、苯胺和一些杂环化合物在碱性或中性溶液中发生偶联,生成偶氮产物(—N=N—);此化学反应可以生成拥有大拉曼散射截面的生色团,这为增强拉曼检测信号提供了可能^[22-23];Yu Shihua等^[24]应用偶氮偶联反应结合SERS对沙丁胺醇进行检测,检出限为2.39 pg/mL。Li Li等^[25]将偶氮偶联反应结合SERS对婴儿奶嘴中的*N*-甲基苯胺进行检测,检出限为0.5 mg/L。

本实验通过将偶氮偶联反应和SERS结合的方法对His进行检测。以氢氟酸刻蚀法制成的银枝晶为SERS活性基底,并挑选3种不同的重氮组分分别与His进行偶氮偶联反应,探讨重氮组分种类、固相萃取时间、Na₂CO₃质量浓度和重氮组分浓度等对衍生化反应产物SERS信号的影响,探出His的检出限,并根据His含量制作标准曲线进行线性拟合分析,又将此方法应用到实际样品检测。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

红富士苹果 江西农业大学超市。

硅片(单晶硅) 深圳市瑞格锐思科技有限公司;硝酸银(分析纯) 国药集团化学试剂有限公司;2-氟-4-巯基苯胺(2-fluoro-4-mercaptoaniline, 2-F-PATP)(分析纯) 上海韶远试剂有限公司;NaNO₂、Na₂CO₃、丙酮、40%氢氟酸、3-氨基苄胺(3-aminobenzylamine, 3-ABL)、3-苯胺磺酸(3-anilinosulfonic acid, 3-ACID)、His(均为分析纯) 上海阿拉丁生化科技有限公司;实验中用水均为去离子水。

1.2 仪器与设备

DXR2激光显微共焦拉曼光谱仪 美国赛默飞世尔科技有限公司;SU8010场发射扫描电镜 日本日立公司。

1.3 方法

1.3.1 银枝晶基底的制备

参考文献[26-27]的方法。取0.5 cm×0.5 cm大小的硅片用去离子水、丙酮超声清洗15 min后,将晾干后的硅片在10%氢氟酸溶液中浸泡30 min进行酸刻蚀;将刻蚀后的硅片放入2 mol/L硝酸银和40%氢氟酸(1:50, V/V)的混合溶液中,浸泡10 min,银离子被还原成银,在硅片表面形成一层均匀的银纳米,用去离子水淋洗后,60 ℃烘干,备用。

1.3.2 溶液配制

1×10⁻⁵ mol/L His溶液:称取所需His固体的质量,加入少量去离子水和盐酸溶解His,再置于100 mL容量瓶用去离子水定容;4×10⁻³ mol/L 3-ABL/3-ACID/2-F-PATP溶液:称取所需3-ABL/3-ACID/2-F-PATP的质量,用0.12 mol/L盐酸溶液配制,记为试剂A;质量浓度5 g/100 mL NaNO₂溶液:称取所需NaNO₂固体的质量,加入去离子水溶解并置于100 mL容量瓶中定容,记为试剂B;质量浓度10 g/100 mL Na₂CO₃溶液:称取所需Na₂CO₃固体的质量,加入去离子水溶解并置于100 mL容量瓶中定容,记为试剂C。以上试剂其他浓度均用去离子水逐级稀释,并均放置在4 ℃保存。苹果切块榨汁过滤后备用。

1.3.3 偶氮偶联反应及拉曼光谱信号采集与数据处理

偶氮偶联反应过程是在冰水浴的磁力搅拌条件下进行,试剂A、B、C、His的体积比为1:1:1:2,按照顺序加入试剂后,在磁力搅拌下反应5 min,然后将银枝晶基底放入反应所得的衍生产物溶液中浸泡,进行固相萃取^[28],取出晾干后进行拉曼检测。拉曼光谱仪采集参数:激光波长785 nm,激光能量5 mW,分辨率5 cm⁻¹,单次采集曝光时间为2 s,光谱扫描范围为500~2 000 cm⁻¹。光谱数据采用TQ 9.7软件进行处理。

2 结果与分析

2.1 SERS基底的结构特征

银枝晶基底是由氢氟酸刻蚀法制备, 采用SU8010场发射扫描电子显微镜对银枝晶的表面形貌进行表征。图1显示银枝晶的形貌如树枝状, 表面被密集覆盖, 有很多潜在的“热点”^[29-32], 在作为SERS活性基底方面有很大的应用潜力。

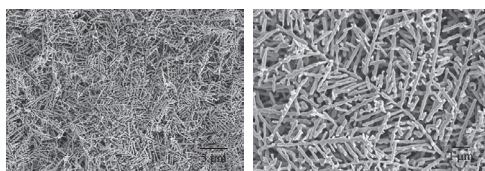


图1 银枝晶的SEM图片
Fig. 1 SEM photos of silver dendrite

2.2 银枝晶基底的稳定性检测

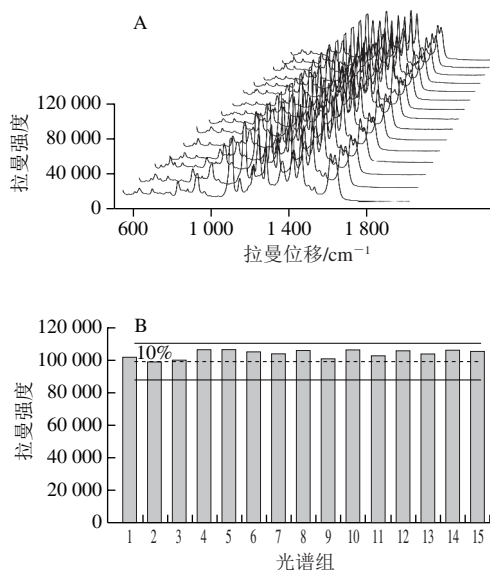


图2 在15个基底上测得His偶氮产物的SERS光谱图(A)及同一基底15个位置 1432 cm^{-1} 处的拉曼光谱强度图(B)

Fig. 2 SERS spectra of the histidine azo product measured on 15 substrates (A), Raman spectral intensity at 1432 cm^{-1} for 15 positions on the same substrate (B)

SERS基底性能的稳定性对其应用具有显著影响。图2中检测结果都是在2-F-PATP浓度为 $1 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 、 Na_2CO_3 质量浓度为 $6\text{ g}/100\text{ mL}$ 和固相萃取 5 min 条件下完成; 图2A中15个基底上均可检测到His偶氮偶联反应后的偶氮产物的2个特征峰, 拉曼光谱强度比较稳定; 由图2B可以看到, His偶氮产物在同一基底上特征峰为 1432 cm^{-1} 处的拉曼光谱强度变化, 相对标准差为 2.38% , 平均强度变化小于 10% 。以上结果可以表明银枝晶作为SERS基底用于检测His有较好的稳定性。

2.3 His常规拉曼光谱

如图3所示, His固体拉曼光谱中 1092 cm^{-1} 处特征峰为面内C—H弯曲振动峰, 1178 cm^{-1} 处特征峰为C—N伸缩振动峰, 1272 cm^{-1} 处特征峰为面内C—C弯曲振动峰, 1321 cm^{-1} 处特征峰来自 CH_2 摇摆^[33]。图3中, His溶液浓度为 10^{-3} mol/L , 其拉曼光谱检测时使用银枝晶基底。研究显示, His溶液基本检测不到其特征峰拉曼光谱。因此, 检测His的拉曼光谱需要改进检测方法。

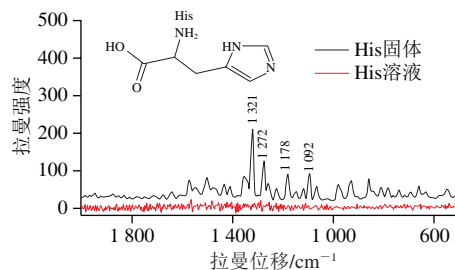


图3 His常规拉曼光谱
Fig. 3 Conventional Raman spectra of His

2.4 重氮组分的筛选

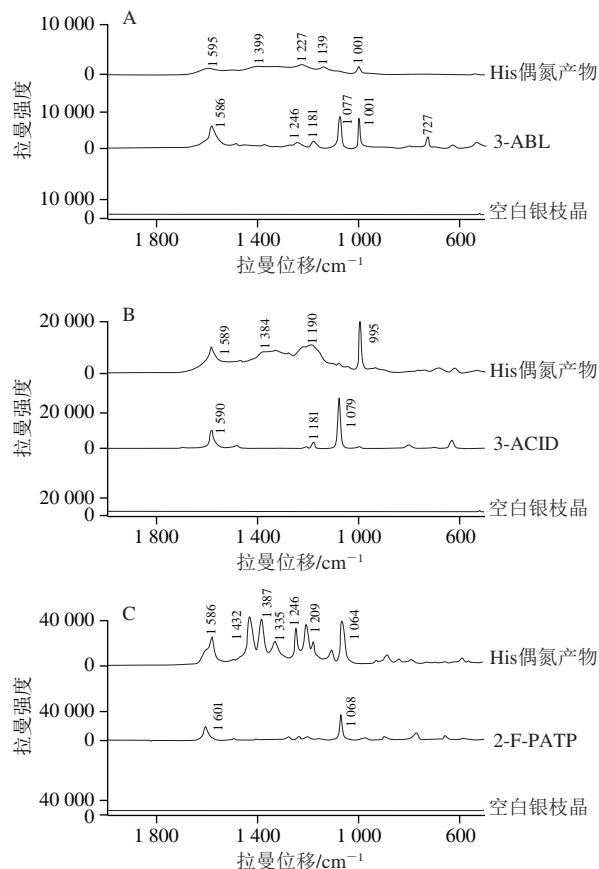


图4 3-ABL (A)、3-ACID (B)和2-F-PATP (C)与His偶氮产物SERS光谱

Fig. 4 SERS spectra of the azo products of 3-ABL (A), 3-ACID (B) and 2-F-PATP (C) with His

将同一浓度His分别与3种重氮组分进行偶氮偶联反应。选取其中出现偶氮产物(—N=N—)特征峰^[34]在1380~1440 cm⁻¹范围内,拉曼光谱指纹图谱清晰,且SERS信号增强效果显著的重氮组分。从图4可以看出,空白银枝晶基底的光谱图接近平线,因此在利用银枝晶基底对His偶氮产物进行检测时没有影响。在3种重氮组分中,3-ABL与His偶氮偶联反应后其产物在1001、1139、1227、1399 cm⁻¹和1595 cm⁻¹处出现拉曼光谱特征峰。其中,His偶氮产物(—N=N—)特征峰为1399 cm⁻¹,不过该峰的拉曼光谱信号强度较低(图4A)。当3-ACID用作重氮组分与His偶氮偶联反应后在995、1190、1384 cm⁻¹和1589 cm⁻¹处出现拉曼光谱特征峰。其中,His偶氮产物(—N=N—)特征峰为1384 cm⁻¹,其拉曼光谱信号强度不高,且特征峰不明显(图4B)。2-F-PATP用作重氮组分时,与His偶氮偶联反应后在1064、1209、1246、1335、1387、1432 cm⁻¹和1586 cm⁻¹处出现拉曼光谱特征峰,可以在1387 cm⁻¹和1432 cm⁻¹发现His偶氮产物(—N=N—)特征峰,且特征峰处的拉曼光谱信号比较显著(图4C)。根据偶氮产物特征峰的拉曼光谱信号强弱以及拉曼指纹图谱形状,最终选取2-F-PATP进行后续研究。

2.5 固相萃取时间对偶氮产物SERS信号的影响

从图5可以看出,固相萃取时间为5 min时,SERS信号最强,有比较显著的效果,在萃取时间超过5 min后,SERS信号随之减弱,得出固相萃取时间5 min为银枝晶基底浸泡在His偶氮产物的溶液中萃取的适宜条件。

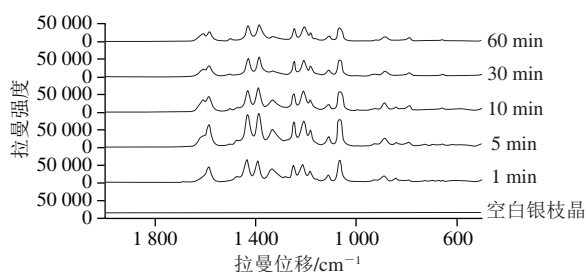


图5 不同固相萃取时间的His偶氮产物SERS光谱

Fig. 5 SERS spectra of the histidine azo products with different solid-phase extraction time

2.6 Na₂CO₃质量浓度对偶氮产物SERS信号的影响

Na₂CO₃作用是调节重氮盐溶液酸碱度,其含量对反应有一定影响。图6显示:在5种不同Na₂CO₃质量浓度下,都会产生偶氮产物(—N=N—)的特征峰。根据图6选取特征峰(1387 cm⁻¹和1432 cm⁻¹)的拉曼光强度变化,发现当Na₂CO₃质量浓度为6 g/100 mL时,SERS信号增强效果最好,因此选取此质量浓度作进一步研究。

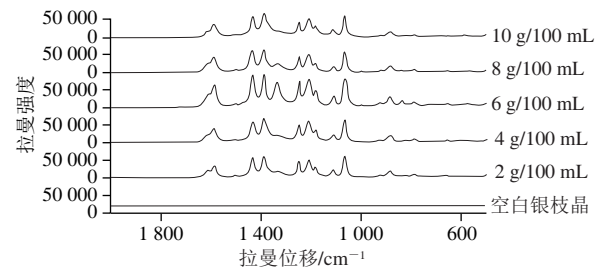


图6 不同质量浓度Na₂CO₃对His偶氮产物影响的SERS光谱

Fig. 6 SERS spectra of the effects of different concentrations of Na₂CO₃ on histidine azo products

2.7 2-F-PATP浓度对偶氮产物SERS信号的影响

图7显示:在2-F-PATP浓度为0.25×10⁻³、0.5×10⁻³ mol/L和4×10⁻³ mol/L时,均未发现明显的偶氮产物(—N=N—)的特征峰信号;在2-F-PATP浓度为0.5×10⁻³、1×10⁻³ mol/L下,都产生了偶氮产物(—N=N—)的特征峰信号。其中2-F-PATP浓度为1×10⁻³ mol/L时SERS信号增强效果更显著。

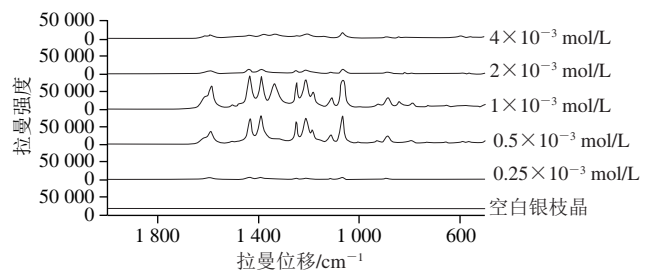


图7 不同浓度2-F-PATP与His偶氮产物的SERS光谱

Fig. 7 SERS spectra of the histidine azo products adding 2-fluoro-4-mercaptoaniline with different concentrations

2.8 His含量定量分析

用浓度为1×10⁻³ mol/L的2-F-PATP作为重氮组分与不同浓度(10⁻²¹~10⁻¹³ mol/L)的His进行偶氮偶联反应,反应中固相萃取时间5 min、Na₂CO₃质量浓度6 g/100 mL。由图8A可以看出,5个浓度都可以检测出偶氮产物(—N=N—)特征峰为1387 cm⁻¹和1432 cm⁻¹的SERS信号,并且随着His浓度增加偶氮产物(—N=N—)特征峰的SERS信号也有明显增加趋势;图8B和C分别是以His浓度结合特征峰1387 cm⁻¹和1432 cm⁻¹处拉曼光谱强度制作的标准曲线,可以看出特征峰1387 cm⁻¹和1432 cm⁻¹处拉曼光谱强度与His溶液浓度线性相关性良好。线性拟合方程分别为y=173 266.385 5+7 893.889 5x和y=178 462.959+8 115.819x,相关系数R²分别为0.975 61和0.968 84,均大于0.95,结果说明银枝晶作为SERS基底灵敏度较高,将偶氮偶联反应和SERS结合的方法较可靠,可以用来对微量氨基酸进行定量分析。

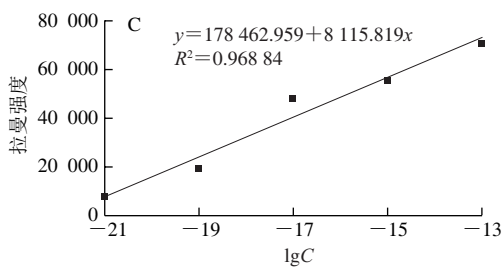
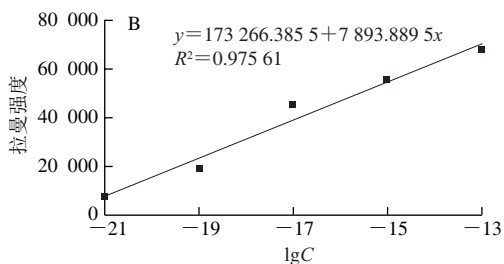
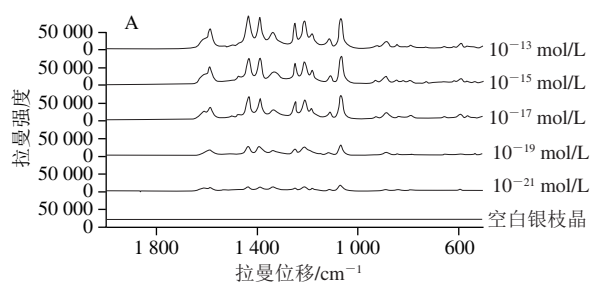


图8 不同浓度His反应得到的偶氮产物SERS光谱(A)及1 387 cm⁻¹ (B)和1 432 cm⁻¹ (C)处特征峰的标准曲线

Fig.8 SERS spectra of the azo product with different histidine concentrations (A), standard curve of the characteristic peak at 1 387 cm⁻¹ (B) and 1 432 cm⁻¹ (C)

2.9 实际样品中的应用

使用偶氮偶联反应对含有His残基的不同浓度的牛血清白蛋白 (bovine serum albumin, BSA)、人血清白蛋白 (human serum albumin, HSA)、 α -乳白蛋白 (α -lactalbumin, α -LA) 和苹果汁进行拉曼检测。从图9A~C可以看出, 直接检测蛋白并未检测到偶氮产物的特征峰; 但在 1 mg/L和0.1 mg/L的BSA、HAS和 α -LA与2-F-PATP偶氮偶联反应后, 都可以检测出偶氮产物的特征峰并且SERS信号显著。GB 5009.124—2016《食品中氨基酸的测定》中液体样品的His检出限为2.4 mg/L^[35]。红富士苹果的蛋白质含量约为3 g/kg^[36], 制成的苹果汁稀释10⁵倍后蛋白质质量浓度约为0.015 mg/L, 而果汁中His含量远低于该国家标准规定的His检测限。图9D显示, 红富士苹果汁没有明显的拉曼光谱, 而其稀释10⁵倍后与重氮组分2-F-PATP进行偶联偶联反应仍可以得到显著的His偶氮产物SERS信号。以上研究表明本衍生化方法可以应用到含His的实际样品的检测并且灵敏度较高。

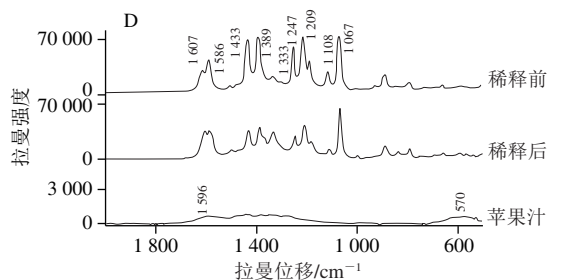
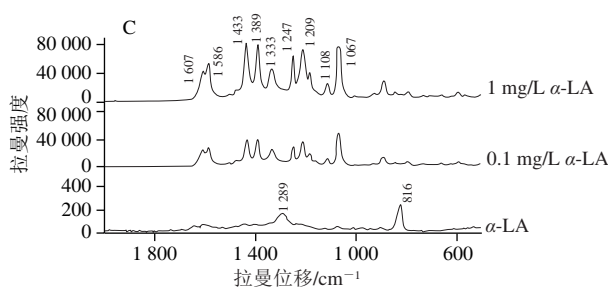
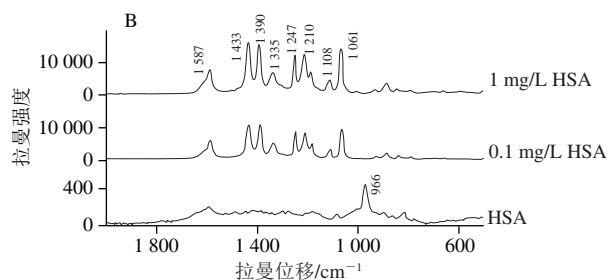
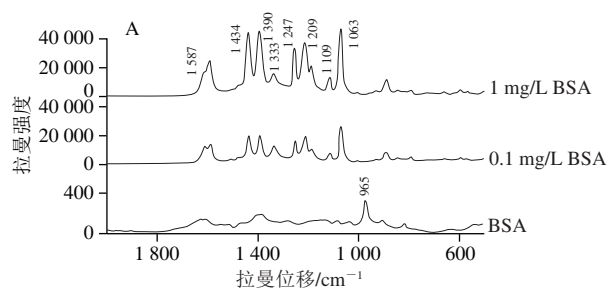


图9 BSA (A)、HSA (B)和 α -LA (C)两种质量浓度蛋白偶氮偶联反应后SERS光谱及苹果汁稀释前后偶氮偶联反应后的偶氮产物和直接在基底上检测苹果汁的SERS光谱(D)

Fig.9 SERS spectra of azo products after azo-coupling reactions of two proteins with different concentrations of BSA (A), HSA (B) and α -LA (C); SERS spectra of azo products after azo-coupling reaction before and after dilution of apple juice and SERS spectra of apple juice directly on the substrate (D)

3 结论

建立了SERS与偶氮偶联反应结合快速灵敏检测His的方法。发现在2-F-PATP浓度为 1×10^{-3} mol/L、Na₂CO₃质量浓度为6 g/100 mL, 并且固相萃取5 min后即可检测

到His偶氮产物明显的拉曼光谱指纹图谱,且特征峰拉曼光谱强度较高。本方法检测His的检出限为 10^{-21} mol/L。根据特征峰($1\ 397\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 432\ \text{cm}^{-1}$)对His进行定量分析,His浓度与特征峰拉曼光谱强度呈现出良好的线性关系, R^2 分别为0.975 61和0.968 84,均大于0.95,具有良好的线性关系。使用本方法可对含有His残基的BSA、HSA、 α -LA和苹果汁这些实际样品进行检测。该方法灵敏度较高、操作简便、检出限较低,在实际样品检测中具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 陈雪,梁克红,朱宏,等.游离氨基酸检测方法及其应用[J].食品安全质量检测学报,2021,12(18):7298-7304. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2021.18.029.
- [2] 杨苗苗.氨基酸分析方法的研究现状探讨[J].南方农机,2018,49(7):90-96. DOI:10.3969/j.issn.1672-3872.2018.07.068.
- [3] 宫春颖,王青云,粘靖祺,等.婴幼儿配方食品中氨基酸模式的研究进展[J].中国乳业,2020(7):59-63. DOI:10.16172/j.cnki.114768.2020.07.020.
- [4] 方乐霞,郭宣宣,张玲,等.可见分光光度法测定不同产地黄精中总氨基酸含量[J].安徽中医药大学学报,2018,37(5):71-74. DOI:10.3969/j.issn.2095-7246.2018.05.019.
- [5] 周顺珍,赵华富,郭灿,等.分光光度法测定茶游离氨基酸总量标准溶液的选择[J].化学分析计量,2020,29(5):37-39. DOI:10.3969/j.issn.1008-6145.2020.05.009.
- [6] GAO S P, XU B Q, ZHENG X Y, et al. Developing an analytical method for free amino acids in atmospheric precipitation using gas chromatography coupled with mass spectrometry[J]. Atmospheric Research, 2021, 256: 105579. DOI:10.1016/J.ATMOSRES.2021.105579.
- [7] GAŁĘZOWSKA G, RATAJCZYK J, WOLSKA L. Determination of amino acids in human biological fluids by high-performance liquid chromatography: critical review[J]. Amino Acids, 2021, 53(7): 993-1009. DOI:10.1007/S00726-021-03002-X.
- [8] 李莉,万子彦,周颖,等. HPLC法直接同时测定大鼠毛发中的胱氨酸、酪氨酸及组氨酸[J].分析测试学报,2018,37(12):1485-1489. DOI:10.3969/j.issn.1004-4957.2018.12.014.
- [9] 谢银凤,石瑞卿,张辉.氨基酸衍生物的非水毛细管电泳分离研究[J].广州化工,2021,49(23):87-89. DOI:10.3969/j.issn.1001-9677.2021.23.026.
- [10] FERREIRA SANTOS M S, CORDEIRO T G, NOELL A C, et al. Analysis of inorganic cations and amino acids in high salinity samples by capillary electrophoresis and conductivity detection: implications for *in-situ* exploration of ocean worlds[J]. Electrophoresis, 2018, 39(22): 2890-2897. DOI:10.1002/elps.201800266.
- [11] 彭真芬,王威,叶清华,等.高效液相色谱-串联质谱法定量分析橄榄果实氨基酸组分[J].食品科学,2018,39(24):231-238. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201824035.
- [12] WEN Y Q, YUAN X M, QIN F, et al. Development and validation of a hydrophilic interaction ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for rapid simultaneous determination of 19 free amino acids in rat plasma and urine[J]. Biomedical Chromatography, 2019, 33(1): e4387. DOI:10.1002/bmc.4387.
- [13] ZHAO L Q, ZHAO X D, XU Y P, et al. Simultaneous determination of 49 amino acids, B vitamins, flavonoids, and phenolic acids in commonly consumed vegetables by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2021, 344: 128712. DOI:10.1016/J.FOODCHEM.2020.128712.
- [14] 宋洁,王丽芳,姚一萍,等.微波水解-氨基酸自动分析仪法测定饲料中色氨酸的含量[J].畜牧与饲料科学,2021,42(2):19-25. DOI:10.12160/j.issn.1672-5190.2021.02.004.
- [15] 辛丽娜,刘常凯,何林飞,等.6种农业特种养殖动物肉中18种氨基酸含量分析[J].肉类研究,2019,33(2):58-63. DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20181126-219.
- [16] 张航,宋卿,林佑,等.氨基酸自动分析仪法测定云南新鲜羊肚菌中16种氨基酸的含量[J].食品安全质量检测学报,2019,10(22):7564-7569. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2019.22.021.
- [17] 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. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2007.12.132.
- [18] AI Y A, LIANG P, WU Y X, et al. Rapid qualitative and quantitative determination of food colorants by both Raman spectra and surface-enhanced Raman scattering (SERS)[J]. Food Chemistry, 2018, 241: 427-433. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.09.019.
- [19] 鲍士仟,马成举,李东明,等.银纳米材料表面增强拉曼散射基底的研究进展[J].分析实验室,2022,41(10):1221-1226. DOI:10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2021.083002.
- [20] 赵博儒,沈劲松,孙志,等.表面增强拉曼光谱活性基底的制备与性质研究[J].分析化学,2020,48(2):282-288. DOI:10.19756/j.issn.0253-3820.191352.
- [21] FAN M, LU D C, YOU R Y, et al. Highly sensitive detection of tryptophan (Trp) in serum based on diazo-reaction coupling with surface-enhanced Raman scattering and colorimetric assay[J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1119: 52-59. DOI:10.1016/j.aca.2020.04.039.
- [22] 潘军华,张星元.比色法快速测定发酵液中组氨酸[J].无锡轻工大学学报,2002(3):254-258. DOI:10.3321/j.issn:1673-1689.2002.03.008.
- [23] SUN F, SUTTAPITUGSAKUL S, WU R. An azo coupling-based chemoproteomic approach to systematically profile the tyrosine reactivity in the human proteome[J]. Analytical Chemistry, 2021, 93(29): 10334-10342. DOI:10.1021/acs.analchem.1c01935.
- [24] YU S H, LIU Z G, ZHANG J P, et al. An azo-coupling reaction-based surface enhanced resonance Raman scattering approach for ultrasensitive detection of salbutamol[J]. RSC Advances, 2018, 8(10): 5536-5541. DOI:10.1039/c7ra12927k.
- [25] LI L, XU F, SUN G, et al. Identification of *N*-methylaniline based on azo coupling reaction by combining TLC with SERS[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 252: 119490. DOI:10.1016/j.saa.2021.119490.
- [26] ZHANG H, GUAN Q, ZENG P, et al. Ultrasensitive detection of pectin based on the decarboxylation reaction and surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Analytical Methods, 2022, 14(23): 2266-2276. DOI:10.1039/d2ay00463a.
- [27] 黄剑,马大衍,徐可为.硅基银枝晶的湿化学法制备及其在SERS检测中的应用(英文)[J].稀有金属材料与工程,2019,48(6):1791-1796.
- [28] 熊满艳,王巧环,王俊杰.分子印迹固相萃取技术及其在环境中多环芳烃测定中的应用进展[J].环境化学,2022,41(5):1522-1529. DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021120707.
- [29] LIU H Y, ZHAO P N, XIU W L, et al. SERS paper slip based on 3D dendritic gold nanomaterials coupling with urchin-like nanoparticles for rapid detection of thiram[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 355: 131264. DOI:10.1016/J.SNB.2021.131264.
- [30] 王稳,陶霞芳,吴赞炎,等.三明治结构纳米银/氧化石墨烯基底的制备及SERS性能[J].高等学校化学学报,2019,40(4):667-675. DOI:10.7503/cjcu20180435.
- [31] 杨焕娣,林翔,刘远兰,等.银纳米立方三维SERS基底制备及用于多种溶剂中农药的快速检测[J].光谱学与光谱分析,2018,38(1):99-103. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2018)01-0099-05.
- [32] 付莹莹,张萍,郑大威,等.金纳米-Nylon柔性膜基底的制备及其SERS性能研究[J].光谱学与光谱分析,2022,42(3):692-698. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2022)03-0692-07.
- [33] 张丹.氨基酸的表面增强拉曼光谱研究[D].杭州:浙江工业大学,2006:42-44.
- [34] 多林希 FR,佛特利 W G,本特利 F F.有机化合物的特征拉曼频率[M].北京:中国化学会,1980:107-108.
- [35] 国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局.食品中氨基酸的测定:GB 5009.124—2016[S].北京:中国标准出版社,2016:5.
- [36] 王轩.不同产地红富士苹果品质评价及加工适宜性研究[D].北京:中国农业科学院,2013:26-27.