

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2019.02.016

基于表面增强拉曼光谱的鸭肉中 己烯雌酚残留检测

Detection of diethylstilbestrol residues in duck meat using surface-enhanced Raman spectroscopy

陶进江¹ 潘桂根^{1,2} 刘木华¹ 袁海超¹ 赵进辉¹TAO Jin-jiang¹ PAN Gui-gen^{1,2} LIU Mu-hua¹ YUAN Hai-chao¹ ZHAO Jin-hui¹

(1. 江西农业大学工学院生物光电及应用重点实验室, 江西 南昌 330045;

2. 江西工业贸易职业技术学院, 江西 南昌 330038)

(1. Optics-Electrics Application of Biomaterials Lab, College of Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330045, China; 2. Jiangxi Industry and Trade Vocational College, Nanchang, Jiangxi 330038, China)

摘要:采用表面增强拉曼光谱(SERS)法建立了一种快速检测鸭肉中己烯雌酚(DES)残留的方法。采用单因素分析法确定了合成金胶所需的柠檬酸三钠、纳米金胶、含DES的鸭肉提取液和硫酸镁溶液的最优加入量以及拉曼光谱的较佳采集时间。对鸭肉做简单的前处理后,建立鸭肉中的DES残留检测的定量分析模型。再以鸭肉提取液中DES浓度与819 cm⁻¹处特征峰峰强建立标准曲线方程,可达到0.5 mg/L的最低检测浓度。根据标准曲线方程得到其预测集的决定系数(R²)为0.969 0,预测均方根误差(RMSEP)为0.728 1 mg/L,平均回收率为83%~133%。试验结果表明,该方法可用于鸭肉中DES残留检测。

关键词:己烯雌酚;表面增强拉曼光谱;鸭肉;检测

Abstract: An approach based on surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) was developed to rapidly detect the diethylstilbestrol residues in duck meat in this study. Firstly, the single factor analysis method was adopted to determine the optimal amounts of sodium citrate, Au nanoparticles, duck meat extract containing diethylstilbestrol and magnesium sulfate solution, as well as the optimal measurement time. The quantitative analysis model for the detection of DES residues in duck meat was established after a simple pretreatment for duck meat was done.

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:31660485);江西省教育厅科技计划项目(编号:GJJ160350)

作者简介:陶进江,男,江西农业大学在读硕士研究生。

通信作者:赵进辉(1978—),男,江西农业大学副教授,博士。

E-mail: zjhxiaocao@sina.com

收稿日期:2018-09-10

Thereafter, based on the basis of the above study, the linear equation with minimum detection concentration of 0.5 mg/L was established using diethylstilbestrol concentrations in duck meat extract and Raman intensities at 819 cm⁻¹. Furthermore, the R² value for prediction set was 0.969 0, and the root mean square error for prediction (RMSEP) with average recovery of 83%~133% was 0.728 1 mg/L. The experimental results indicated that the method adopted in the present study could be applied to detect DES residues in duck meat.

Keywords: diethylstilbestrol; surface-enhanced Raman spectroscopy; duck meat; detection

己烯雌酚(DES)是一种雌性激素,如儿童食用含有DES的食品可导致性早熟,骨骺线提前闭合,身高提前停止生长^[1]。然而近些年来关于鸭肉中激素超标的新闻屡屡出现。为了促进鸭的快速生长,养殖户常在饲料中添加DES而造成鸭肉中的DES残留超标。采用气相色谱质谱联用(GC-MS)和液相色谱质谱联用(LC-MS)等方法检测DES不仅速度慢而且检测设备贵。因此,建立DES在鸭肉中残留的快速检测方法十分重要。

表面增强拉曼光谱(SERS)技术是在普通拉曼光谱法的基础上,结合表面增强技术而研发出来的一种新技术,由于具有稳定性强、受水与荧光干扰小、方便快捷等特点,已成为了一种高效实用的快速检测分析工具,并在许多领域获得了广泛的应用^[2-3]。马海宽等^[4]利用SERS和静电富集相结合的技术,实现了快速痕量探测水环境中环丙沙星、恩诺沙星、丁胺卡那霉素和磺胺甲基噻唑。马君等^[5]以银溶胶膜为基底对3种抗生素(氯霉素、

环丙沙星、恩诺沙星)进行了 SERS 检测研究。修梓侨等^[6]利用拉曼光谱分析法可以快速准确地检测出乙炔雌酚、甲状腺素和地塞米松 3 种激素。本课题组在前期研究^[7-9]中对鸭肉中的环丙沙星、萘夫西林、土霉素等抗生素残留进行了拉曼光谱检测的定性和定量分析,由于检测的抗生素对象不同,且构成的检测体系也不一样,导致检测不同抗生素的拉曼光谱检测的最优条件也不一样,因此,有必要对检测鸭肉中 DES 残留的拉曼光谱检测最优条件(柠檬酸三钠、纳米金胶、含 DES 的鸭肉提取液、硫酸镁溶液的加入量以及拉曼光谱的采集时间)进行优化。目前还未见有关基于 SERS 技术的鸭肉中 DES 残留快速检测的研究报道。基于此,本研究拟探索鸭肉中 DES 残留的 SERS 快速检测的可行性,为鸭肉中的激素残留检测提供技术支持。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

麻鸭:江西农业大学农贸市场;

DES 标准品:纯度约 99%,南昌精科科学仪器有限公司;

三水合氯金酸:金含量 $\geq 49.0\%$,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;

二水合柠檬酸三钠、乙腈、无水甲醇、硫酸镁、正己烷等:分析纯,南昌精科科学仪器有限公司。

1.2 仪器设备

便携式拉曼光谱检测系统:包括 QE 65000 型拉曼光谱仪、785 nm 激光器、光纤和采样附件等,美国海洋光学公司;

纯水机:全自动 RO 型,美国 Teledyne 公司;

高速组织匀浆机:DS-1 型,上海标本模型厂;

电子天平:FA1004B 型,上海上平仪器有限公司;

超声波清洗器:JK-50B 型,金尼克机械有限公司;

漩涡振荡器:VORTEX-5 型,其林贝尔仪器有限公司;

万用电炉:单联型,北京科伟永兴仪器有限公司;

低速离心机:JW-1024 型,嘉文仪器装备有限公司;

石英进样瓶:直径 11.5 mm,高 30 mm,北京瑞盛博源科技发展有限公司;

氮吹仪:HSC-24B 型,恒奥科技发展有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 纳米金胶的制备 取 0.01% 氯金酸 100 mL 加入到 150 mL 烧杯中,放至万用电磁炉上加热至沸腾后,迅速加入一定量(0.6,0.8,0.9,1.0,1.2 mL)1% 柠檬酸三钠溶液,并不停搅拌 9 min,冷却至室温后备用,共制得 5 种不同粒径的纳米金胶^[10]。

1.3.2 DES 标准溶液的配制 称取约 10 mg DES 标准

品,先用少量无水甲醇溶解,待超声后,冷却至室温,再用无水甲醇定容至 100 mL 棕色容量瓶刻度线,即可得到 100 mg/L 的标准溶液。再将其用无水甲醇稀释成一系列浓度 DES 标准品样本溶液备用。

1.3.3 硫酸镁溶液的制备 取 1.204 g 无水硫酸镁至烧杯中,加入 100 mL 的超纯水,待充分溶解后转移至棕色容量瓶,即可得到 0.1 mol/L 的硫酸镁溶液。

1.3.4 鸭肉提取液的制备 称取约 5 g 已匀浆好的鸭胸脯肉放入 50 mL 离心管中,加入 10 mL 无水甲醇,经涡旋、超声震荡,4 200 r/min 离心 10 min,残渣用无水甲醇再萃取 1 次。合并萃取液,在 30 °C 下氮气吹干,用 4 mL 乙腈溶解,加入 8 mL 正己烷,经涡旋、超声震荡,于 4 200 r/min 离心 10 min,取乙腈相,于 30 °C 水浴下氮气吹干,继续使用乙腈和正己烷重复去脂提取 1 次,氮气吹干后加入 10 mL 的无水甲醇,经 0.25 μm 有机系微孔膜过滤后得到空白鸭肉提取液备用^[11]。称取约 10 mg DES 标准品,用鸭肉提取液定容至 100 mL 即为含 100 mg/L DES 的鸭肉提取液。将含 100 mg/L DES 的鸭肉提取液用空白鸭肉提取液稀释即可得含不同浓度 DES 的鸭肉提取液。

1.3.5 检测条件的优化 调节 1% 柠檬酸三钠的加入量分别为 0.6,0.8,0.9,1.0,1.2 mL,制得 5 种不同粒径的纳米金胶,来确定适合本研究的纳米金胶的最优粒径。再加入 500 μL 纳米金胶、5 μL 含 DES 的鸭肉提取液(8 mg/L)和 70 μL 硫酸镁溶液(0.1 mol/L),确定柠檬酸三钠的最佳加入量。用不同体积(300,500,700,900,1 100 μL)的纳米金胶分别与 5 μL 的含 DES 的鸭肉提取液(8 mg/L)和 70 μL 的硫酸镁溶液(0.1 mol/L)混合,来确定纳米金胶最优加入量。试验中固定加入 500 μL 纳米金胶与 70 μL 硫酸镁(0.1 mol/L),改变含 DES 的鸭肉提取液(8 mg/L)的加入量(3,5,10,15,20 μL),来确定含 DES 的鸭肉提取液最优加入量。固定加入 500 μL 纳米金胶和 5 μL 含 DES 的鸭肉提取液(8 mg/L),再分别加入不同量(30,50,70,100,120,150 μL)的硫酸镁溶液(0.1 mol/L),来确定硫酸镁溶液的最优加入量。以加入纳米金胶 500 μL ,含 DES 的鸭肉提取液(8 mg/L) 5 μL ,硫酸镁溶液(0.1 mol/L) 70 μL ,经反应时间 0,1,5,10,15,20 min 后,来确定最优反应时间。

1.3.6 光谱测量与数据分析方法 将 500 μL 纳米金胶、5 μL 含 DES 的鸭肉提取液和 70 μL 硫酸镁溶液依次加入到 2 mL 石英瓶中进行振荡以充分混合,1 min 后将其放入样品池中进行拉曼光谱的采集。相关仪器参数设置如下:500 mW 的激光器的激光发射功率,分辨率 6 cm^{-1} ,积分时间 10 s,积分平均 2 次,平滑度为 1,并选取扫描光谱波段为 400~1 800 cm^{-1} 进行研究。每个浓度做 5 个平行样,并以其平均拉曼光谱作为该浓度样本

的拉曼光谱进行分析。根据 819 cm^{-1} 处的拉曼强度,采用单因素分析法对试验条件进行优化。用 819 cm^{-1} 处特征峰峰强建立预测鸭肉提取液中 DES 含量 ($0.5\sim 13.0\text{ mg/L}$) 的标准曲线,并对含不同 DES 浓度 ($2.0, 5.0, 8.0, 10.0, 12.0\text{ mg/L}$) 的鸭肉提取液样本进行回收率试验。

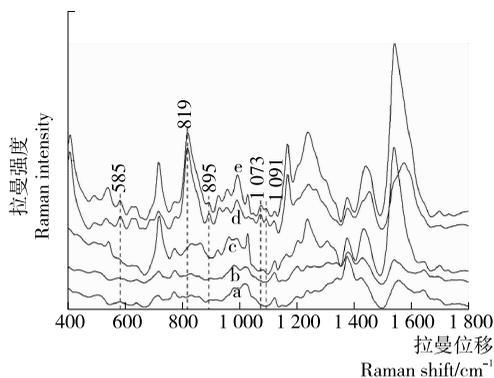
2 结果与分析

2.1 鸭肉中 DES 的 SERS 分析

图 1 中的曲线 a~e 分别表示纳米金胶+硫酸镁 (0.1 mol/L)、甲醇、鸭肉提取液、DES 标准品 (8 mg/L) 和含 DES 的鸭肉提取液 (8 mg/L) 的 SERS 光谱。由曲线 c 与曲线 e 对比可知,在曲线 e 中 $585, 819, 895, 1\ 073, 1\ 091\text{ cm}^{-1}$ 处出现比较明显的特征峰,而在曲线 b 上, $585, 895\text{ cm}^{-1}$ 处出现比较弱的峰,由此考虑将 $819, 1\ 073, 1\ 091\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰定为 DES 的拉曼特征峰,可能是鸭肉提取液中成分较复杂,影响了 DES 标准品溶液的一些分子基团性质,使 $585, 895\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰被覆盖。为进一步确定 DES 拉曼特征峰位置,将曲线 d 与曲线 b 进行对比,在 DES 标准品 SERS 曲线 d 中,上述 3 个拉曼位移 ($819, 1\ 073, 1\ 091\text{ cm}^{-1}$) 处也能得到与曲线 e 相同的特征峰,并且同在 819 cm^{-1} 拉曼位移处特征峰峰值最高,因此本研究将 819 cm^{-1} 处的峰作为后续检测鸭肉中 DES 残留量的最佳拉曼特征峰。将曲线 d 和曲线 a 对比可知,纳米金胶和硫酸镁作为增强基底,测得的 DES 标准品的拉曼光谱,具有特征峰数量增多,峰值强度提高的特点,证明纳米金胶和硫酸镁增强基底对 DES 标准品的拉曼峰有着不错的增强效果。

2.2 不同粒径纳米金胶对拉曼光谱的影响

不同柠檬酸三钠还原剂的加入量可以制得不同粒径的纳米金胶,进而对拉曼光谱的增强效果产生影响^[12]。以不同粒径纳米金胶制备所需的柠檬酸三钠加入量为横



a. 纳米金胶+硫酸镁 b. 甲醇 c. 鸭肉提取液 d. DES 标准品 (8 mg/L) e. 含 DES 的鸭肉提取液 (8 mg/L)

图 1 不同样品的 SERS 光谱

Figure 1 SERS spectra of different samples

坐标,特征峰 819 cm^{-1} 处的峰值强度为纵坐标绘制图 2。可看出随着柠檬酸三钠加入量的增加, 819 cm^{-1} 处的峰值强度呈先上升后下降的趋势,在其加入量为 0.9 mL 时,对应的峰值强度最高,证明了不同粒径纳米金胶对 DES 的鸭肉提取液的拉曼光谱有着紧密的关系。因柠檬酸三钠加入量为 0.9 mL 时峰值最强,所以,在后续试验中均采用柠檬酸三钠还原剂加入量为 0.9 mL 制备金胶。

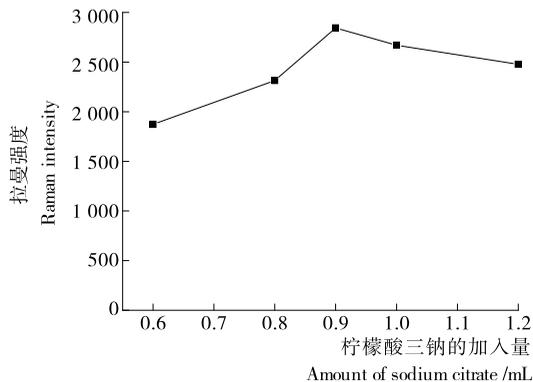


图 2 柠檬酸三钠加入量对含 DES 的鸭肉提取液 (8 mg/L) 的 SERS 强度的影响

Figure 2 Effect of the amount of the sodium citrate on SERS intensities of duck meat extract containing DES (8 mg/L)

2.3 纳米金胶加入量对 SERS 信号的影响

本研究中自制的纳米金胶是鸭肉中 DES 能产生 SERS 效应的必需条件。因此,有必要考察金胶的加入量对 SERS 信号强度的影响。图 3 为加入不同量纳米金胶时,在 819 cm^{-1} 拉曼位移处的 SERS 信号强度随金胶加入量变化的趋势图。从图 3 可看出,拉曼散射强度随着纳米金胶加入量的增大,呈先增后减再增最后减的趋势,但在纳米金胶加入量为 $500\text{ }\mu\text{L}$ 时拉曼散射强度达到最

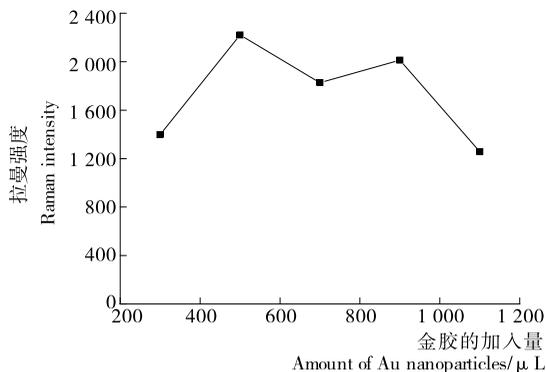


图 3 金胶加入量对含 DES 的鸭肉提取液 (8 mg/L) 的 SERS 强度的影响

Figure 3 Effect of the addition amount of the Au nanoparticles on SERS intensities of duck meat extract containing DES (8 mg/L)

高。因此,在后续试验纳米金胶加入量都建立在 500 μL 的基础上进行分析。纳米金胶加入量为 900 μL 时的拉曼强度比纳米金胶加入量为 700 μL 时增加的原因可能是鸭肉提取溶液中的 DES 分子和其他成分分子与纳米金胶颗粒发生竞争性吸附,此时有更多的 DES 分子吸附在纳米金胶颗粒表面。

2.4 待测液加入量对 SERS 信号的影响

在入射光照条件下,金胶纳米粒子中电子与鸭肉提取液中的分子产生等离子体共振进而产生 SERS 效应^[12-13]。由图 4 可以发现,819 cm^{-1} 处的拉曼特征峰峰强与含 DES 的鸭肉提取液加入量存在密切关系,其峰强在含 DES 的鸭肉提取液加入量为 3~5 μL 时呈上升趋势,可能是待测液的增加,导致 DES 分子数量增多,从而增大了 DES 分子吸附在纳米金胶活性位置上的概率。在加入量超过 5 μL 时拉曼特征峰强度下降到较低值,可能是过量的含 DES 的鸭肉提取液会导致纳米金胶、含 DES 的鸭肉提取液和硫酸镁溶液的混合液中一些蛋白质和脂肪杂质的增多,影响了 DES 分子与纳米金胶的吸附。故最佳待测液的加入量为 5 μL 。

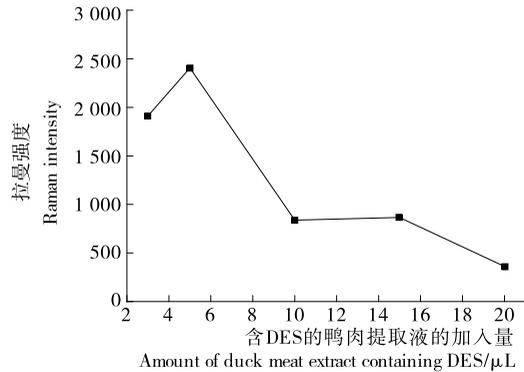


图 4 含 DES 的鸭肉提取液加入量对含 DES 的鸭肉提取液 (8 mg/L) 的 SERS 强度的影响

Figure 4 Effect of the addition amount of the duck meat extract containing DES on SERS intensities of duck meat extract containing DES (8 mg/L)

2.5 硫酸镁溶液加入量对 SERS 信号的影响

鸭肉提取液中的 DES 分子如仅仅在本研究中金纳米颗粒的吸附作用下,产生的拉曼信号非常弱,必须在活化剂存在的条件下才能够得到明显的增强,可能是活化剂分子对金纳米颗粒有诱导和活化效果,可增强鸭肉提取液中分子与基底之间的凝聚程度,进而影响电磁场的增强,从而增强鸭肉提取液中分子的 SERS^[13]。本研究以硫酸镁溶液为活化剂,来改变金纳米粒子的凝聚状态。图 5 为硫酸镁加入量对 819 cm^{-1} 处特征峰峰强的影响。根据图 5 可发现,当硫酸镁溶液的体积 < 70 μL 时,819 cm^{-1} 处的拉曼强度逐渐升高。这可能是少量的硫酸

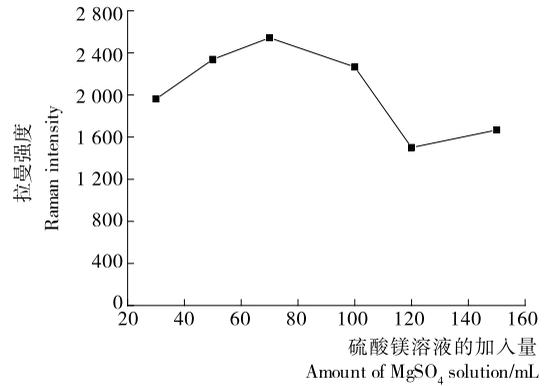


图 5 硫酸镁溶液加入量对含 DES 的鸭肉提取液 (8 mg/L) 的 SERS 强度的影响

Figure 5 Effect of the addition amount of the MgSO_4 solution on SERS intensities of duck meat extract containing DES (8 mg/L)

镁溶液可增强鸭肉提取液中的 DES 分子与金纳米颗粒的凝聚状态,从而增强 DES 分子在 819 cm^{-1} 处的拉曼信号强度。当硫酸镁溶液的体积 > 70 μL 且 $\leq 150 \mu\text{L}$ 时,过量的硫酸镁分子可能引起了金纳米颗粒的聚沉,反而降低了 DES 分子在 819 cm^{-1} 处的拉曼信号强度。150 μL 时的拉曼强度比 120 μL 时的增加可能是由竞争性吸附效应引起的,此时有更多的 DES 分子吸附在纳米金胶颗粒表面。基于此,将硫酸镁溶液 (0.1 mol/L) 的最佳加入量定为 70 μL 。

2.6 反应时间对 SERS 信号的影响

研究^[14]发现在表面增强拉曼散射中,会出现一些纳米粒子聚集点(称为“热点”),能使吸附在上面的样品分子或官能团的光散射强度得到最高可达 10^6 倍的增强;过长的吸附反应时间,可能会使金纳米粒子产生聚沉,减少热点数目,降低拉曼光谱强度。对所采集数据进行 air-PLS 处理,再以吸附时间为横坐标,819 cm^{-1} 处特征峰峰强为纵坐标建立关系曲线。如图 6 所示,随着时间的延长,拉曼特征峰强度先急剧下降后缓慢降低,虽然吸附 0 min 时的特征峰强度最高,但因 0 min 的吸附反应时间操作较困难,例如,纳米金胶、含丙酸睾酮的鸭肉提取液和硫酸镁溶液需多人同时且快速加入同一 2 mL 石英进样瓶中,易引起操作误差,故在试验中均选择 1 min 采集拉曼光谱。

2.7 鸭肉中 DES 的 SERS 定量分析

对采集到的鸭肉提取液中含不同 DES 浓度 (0.5, 1.0, 3.0, 4.0, 6.0, 7.0, 9.0, 11.0, 13.0 mg/L) 的样本 SERS 光谱进行分析,发现随着 DES 浓度的增加,819 cm^{-1} 拉曼位移处的特征峰峰强也在随之增高。因此,将 819 cm^{-1} 拉曼位移处的特征峰强度为依据对鸭肉中 DES 的含量进行定量分析。

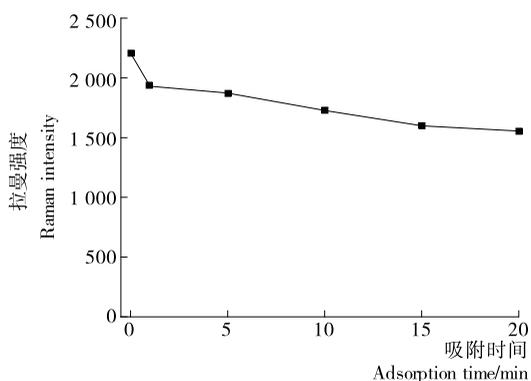


图 6 吸附时间对含 DES 的鸭肉提取液 (8 mg/L) 的 SERS 强度的影响

Figure 6 Effect of the adsorption time on SERS intensities of duck meat extract containing DES (8 mg/L)

分析含不同 DES 浓度 (0.5~13.0 mg/L) 的鸭肉提取液样本的拉曼光谱强度, 绘制出鸭肉提取液中 DES 浓度与各 DES 浓度在 819 cm⁻¹ 处特征峰峰强的关系曲线如图 7(a) 所示, 横坐标为鸭肉提取液中 DES 残留的浓度, 纵坐标为 819 cm⁻¹ 拉曼位移处的特征峰强度。由图 7 可知, 鸭肉提取液中 DES 浓度在 0.5~13.0 mg/L 时, 与 819 cm⁻¹ 处特征峰强度呈现良好的线性关系, 其线性方程为: $y=185.81x+1260$, 决定系数 (R^2) 为 0.942 4。为进一步做预测分析, 验证该方法的可靠性, 对含不同 DES 浓度 (2, 5, 8, 10, 12 mg/L) 的鸭肉提取液样本进行回收率试验。图 7(b) 给出了预测集样本中 DES 含量的实际值与预测值之间的关系, 它们之间的 R^2 为 0.969 0, 预测均方根误差 (RMSEP) 为 0.728 1 mg/L。对预测样本进行回收率试验, 样本回收率为 83%~133% (表 1)。试验结果表明, 基于本研究自制增强基底的 SERS 技术应用于快速检测鸭肉中 DES 残留量是可行的, 在现场检测中有较好的推广使用价值。

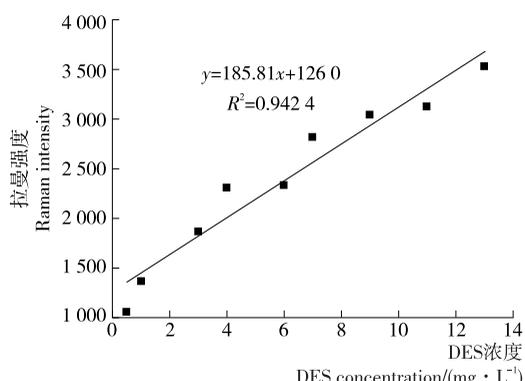
3 结论

本研究建立了一种鸭肉中 DES 残留的拉曼光谱快

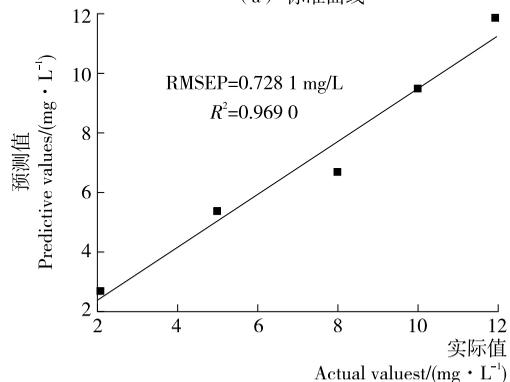
表 1 含 DES 的鸭肉提取液加标样本回收率

Table 1 Recovery rates of spiked samples for the duck meat extract containing DES ($n=5$)

样本号	标准加入量/ (mg · L ⁻¹)	回收量/ (mg · L ⁻¹)	回收率/%
1	2.0	2.668 2	133.41
2	5.0	5.350 8	107.02
3	8.0	6.667 8	83.35
4	10.0	9.459 0	94.59
5	12.0	11.822 5	98.52



(a) 标准曲线



(b) 预测集样本关系

图 7 鸭肉中 DES 的 SERS 定量分析结果

Figure 7 SERS quantitative analysis results for samples of duck meat extract containing DES

速检测方法。对检测鸭肉中 DES 残留的最优检测条件进行了分析, 得到纳米金胶、含 DES 的鸭肉提取液、硫酸镁溶液的最优加入量分别为 500, 5, 70 μL, 较优的测试时间为 1 min。在此研究基础上, 以鸭肉提取液中 DES 浓度与 819 cm⁻¹ 处特征峰峰强建立的标准曲线方程呈现良好的线性关系, 最低检测浓度可达到 0.5 mg/L。进一步做预测分析, 预测集 R^2 为 0.969 0, RMSEP 为 0.728 1 mg/L, 平均回收率为 83%~133%。本方法的样本前处理简单快速, 较好地满足了鸭肉中 DES 残留快速检测要求, 有较好的应用前景。但本方法只能检测鸭肉中的一种抗生素 DES 残留, 在后期的研究中, 可探索不同种纳米增强胶体或样本前处理方法对鸭肉中多种抗生素残留进行 SERS 多残留检测的可能性。

参考文献

[1] 林维宣, 董伟峰, 陈溪, 等. 气相色谱-质谱法同时检测动物组织中多种激素类兽药的残留量[J]. 色谱, 2009, 27(3): 294-298.
 [2] 吉薇. 表面增强拉曼光谱测定氯霉素及其琥珀酸钠的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013: 1-9.
 [3] 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: 1-6.

(下转第 195 页)

- [42] CHENG Yun-hui, TANG Wen-juan, XU Zhou, et al. Structure and functional properties of rice protein-dextran conjugates prepared by the Maillard reaction[J]. International Journal of Food Science And Technology, 2018, 53(2): 372-380.
- [43] KASRAN M, CUI S W, GOFF H D. Emulsifying properties of soy whey protein isolate-fenugreek gum conjugates in oil-in-water emulsion model system [J]. Food Hydrocolloids, 2013, 30(2): 691-697.
- [44] ALVAREZ C, GARCIA V, RENDUELES M, et al. Functional properties of isolated porcine blood proteins modified by Maillard's reaction[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 28(2): 267-274.
- [45] OLIVER C M, MELTON L D, STANLEY R A. Creating proteins with novel functionality via the Maillard reaction: A review [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2006, 46(4): 337-350.
- [46] RU Qiao-mei, CHO Younghee, HUANG Qing-rong. Biopolymer-stabilized emulsions on the basis of interactions between β -lactoglobulin and ι -carrageenan [J]. Frontiers of Chemical Engineering in China, 2009, 3(4): 399-406.
- [47] CASTEL V, RUBIOLO A C, CARRARA C R. Improvement of emulsifying properties of Brea gum by controlled thermal treatment[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 85: 93-101.
- [48] LI Wei-wei, ZHAO Hai-bo, HE Zhi-yong, et al. Modification of soy protein hydrolysates by Maillard reaction: Effects of carbohydrate chain length on structural and interfacial properties[J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2016, 138: 70-77.
- [49] PIRESTANI S, NASIRPOUR A, KERAMAT J, et al. Effect of glycosylation with gum Arabic by Maillard reaction in a liquid system on the emulsifying properties of canola protein isolate [J]. Carbohydr Polym, 2017, 157: 1 620-1 627.
- [50] JIAN Wen-jie, HE Jing, SUN Yuan-ming, et al. Comparative studies on physicochemical properties of bovine serum albumin-glucose and bovine serum albumin-mannose conjugates formed via Maillard reaction[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 69: 358-364.
- [51] OLIVER C M, MELTON L D, STANLEY R A. Functional properties of caseinate glycoconjugates prepared by controlled heating in the 'dry' state[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006, 86(5): 732-740.
- [52] FRANCISCO J Morales, SALVIO Jimeanezpearaz. Free radical scavenging capacity of Maillard reaction products as related to colour and fluorescence [J]. Food Chemistry, 2001, 72: 119-125.
- [53] LIU Qian, KONG Bao-hua, HAN Jian-chun, et al. Structure and antioxidant activity of whey protein isolate conjugated with glucose via the Maillard reaction under dry-heating conditions[J]. Food Structure, 2014, 1(2): 145-154.
- [54] TAGLIAZUCCHI D, VERZELLONI E. Relationship between the chemical composition and the biological activities of food melanoidins[J]. Food Science and Biotechnology, 2014, 23(2): 561-568.
- [55] HABINSHUTI I, CHEN X, YU J, et al. Antimicrobial, antioxidant and sensory properties of Maillard reaction products (MRPs) derived from sunflower, soybean and corn meal hydrolysates[J]. Lwt, 2019, 101: 694-702.
- [56] HASHEMI M M, AMINLARI M, MOOSAVINASAB M. Preparation of and studies on the functional properties and bactericidal activity of the lysozyme-xanthan gum conjugate[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 57(2): 594-602.

(上接第 86 页)

- [4] 马海宽, 张旭, 钟石磊, 等. 基于静电富集-表面增强拉曼光谱联用技术的抗生素检测[J]. 中国激光, 2018, 45(2): 306-313.
- [5] 马君, 孔德地, 韩晓红, 等. 应用银溶胶膜探测水中抗生素的表面增强拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(10): 2 688-2 693.
- [6] 修梓侨, 梅雪峰, 孙秀平. 激素类药品的拉曼光谱研究[J]. 长春理工大学学报: 自然科学版, 2015(5): 120-122.
- [7] 彭义杰, 刘木华, 赵进辉, 等. 应用表面增强拉曼光谱法检测鸭肉中萘夫西林残留的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(12): 3 736-3 742.
- [8] 郭红青, 刘木华, 袁海超, 等. 表面增强拉曼光谱技术快速检测鸭肉中的土霉素[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(1): 169-176.
- [9] PENG Yi-jie, LIU Mu-hua, CHEN Xiong-fei, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with gold nanoparticles for rapid detection of amoxicillin residues in duck meat [J]. Spectroscopy Letters, 2017, 50(10): 579-584.
- [10] 罗晓燕, 林玉娜, 刘莉治, 等. 固相萃取高效液相色谱法同时测定禽畜组织中雌性激素残留的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2005(4): 387-389.
- [11] 李维红, 熊琳, 高雅琴, 等. HPLC 法同时测定牛羊肉中 4 种雌激素的残留量[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2014(11): 207-209.
- [12] 李卫玲, 叶阳, 周有祥, 等. 柠檬酸三钠法制备胶体金的工艺条件优化[J]. 湖北农业科学, 2010(10): 2 529-2 532.
- [13] 高书燕, 张树霞, 杨恕霞, 等. 表面增强拉曼散射活性基底[J]. 化学通报, 2007, 70(12): 908-914.
- [14] 张亚南. 多吡啶铜配合物的合成及与 DNA 的相互作用研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2013: 38-51.