

基于顶空-SERS技术的不同产地、不同药源的薤白挥发物研究

张川云¹ 司民真² 李 伦² 张德清²

¹云南师范大学物理与电子信息学院, 云南 昆明 650500

²楚雄师范学院云南省高校分子光谱重点实验室, 云南 楚雄 675000

摘要 将顶空技术与表面增强拉曼散射(SERS)技术结合,以纳米银溶胶作为基底获得了不同产地、不同药源的薤白挥发物的 SERS 光谱。实验表明不同产地的小根蒜挥发物 SERS 谱及藠头挥发物 SERS 谱的峰位峰形非常相似,且重复性好。所检测的植物样品挥发物的 SERS 谱在 375、635、673、712、781、893、1025、1086、1222、1322、1629 cm^{-1} 附近的峰对应较好。与液态烯丙基甲基硫醚、1-丙硫醇及二者混合后的挥发物 SERS 谱进行比对,结果显示,小根蒜和藠头挥发物的 SERS 谱与液态烯丙基甲基硫醚和 1-丙硫醇混合后的挥发物 SERS 谱基本一致;说明不同产地的小根蒜和楚雄地区藠头的挥发物中都含有烯丙基甲基硫醚和 1-丙硫醇成分。说明顶空技术与 SERS 技术结合可直接用于新鲜薤白的挥发物研究。

关键词 光谱学;挥发物;表面增强拉曼散射;顶空;薤白;硫化物

中图分类号 O657.37

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0330001

Research on Volatiles of *Bulbus Allii Macrostemonis* from Different Areas and Different Original Plants Based on Headspace and SERS

Zhang Chuanyun¹ Si Minzhen² Li Lun² Zhang Deqing²

¹School of Physics and Electronic Information, Yunnan Normal University, Kunming, Yunnan 650500, China

²Key Laboratory of Molecular Spectroscopy of the Colleges and Universities in Yunnan Province, Chuxiong Normal University, Chuxiong, Yunnan 675000, China

Abstract The volatiles of *Bulbus Allii Macrostemonis* from different areas and different original plants have been studied by headspace combined with surface-enhanced Raman scattering (SERS) using nano-silver colloid as substrate. Volatile SERS spectra of *Allium macrostemon* Bunge from four different areas and *Allium chinense* from Chuxiong are very similar and well repeated. The peaks at 375, 635, 673, 712, 781, 893, 1025, 1086, 1222, 1322, 1629 cm^{-1} in their volatile SERS spectra match well with each other. The volatile SERS spectra are compared respectively with the volatile SERS spectra of liquid allyl methyl sulfide, 1-propanethiol and their mixture. The results show that the volatile SERS spectra of *Allium macrostemon* Bunge and *Allium chinense* are basically consistent with that of the mixture of liquid allyl methyl sulfide and 1-propanethiol. It illustrates that volatiles of *Allium macrostemon* Bunge from different areas and *Allium chinense* from Chuxiong contain allyl methyl sulfide and 1-propanethiol. All results have revealed that the headspace combining with SERS technology can be directly used to study volatiles of *Bulbus Allii Macrostemonis*.

Key words spectroscopy; volatiles; surface-enhanced Raman scattering; headspace; *Bulbus Allii Macrostemonis*; sulfide

OCIS codes 300.6450; 300.6170; 290.5860; 240.6695

收稿日期:2014-08-04;收到修改稿日期:2014-09-19

基金项目:国家自然科学基金(10864001,11364001)

作者简介:张川云(1990-),女,硕士研究生,主要从事分子光谱方面的研究。E-mail:992096795@qq.com

导师简介:司民真(1962-),女,博士,教授,主要从事分子光谱方面的研究。E-mail:siminzhen@cxtc.edu.cn(通信联系人)

1 引 言

中药薤白味苦、辛、温,有温中通阳、理气宽胸、还阳散结的功效,广泛应用于治疗心血管系统、呼吸系统和消化系统疾病,疗效显著^[1]。薤白的生药来源为葱属植物小根蒜(*Allium macrostemon* Bunge)或藠头(*Allium chinense* G. Don)的鳞茎。藠头为多年生宿根草本植物,原产我国,分布广泛,中国、朝鲜、日本以及东南亚等地均可见到,以我国南方各省栽培最多。小根蒜除新疆、青海外,全国均有分布,俄罗斯、朝鲜、日本也有分布。由于两者在中药中都作为薤白使用,而且一般认为葱属植物的药效在于其挥发性物质,因此彭军鹏等^[2-3]对藠头和小根蒜挥发油用水蒸气蒸馏石油醚收集后,进行气相色谱-质谱联用(GS-MS)方法分析,结果表明藠头的主要成分为二甲基三硫和甲基烯丙基三硫,含量分别为19.82%和23.06%;小根蒜共有19种含硫化合物,主要成分(含量超过10%)为二甲基三硫(21%),甲基丙基三硫(18.6%),甲基丙基二硫(17%)和丙基异丙基二硫(10.6%)。二者有共同的挥发物二甲基三硫。日本的Mochizuki等^[4]对藠头的挥发性物质也进行了研究,得出主要的挥发性物质(含量超过10%)为二甲基三硫(34.06%),二甲基二硫(19.32%)和甲基丙烯基二硫(12.26%)。Pino等^[5]利用同时蒸汽蒸馏-溶剂萃取结合气相色谱-质谱联用方法对藠头挥发油进行了研究,结果表明藠头的分离提取挥发物中硫化物占总数的94%,并且主要挥发物为甲基丙基三硫(9.9%),二甲基二硫(7.3%),二甲基三硫(6%)和甲基丙基二硫(5.5%)。各研究组得出的结论不尽相同,这与实验方法不同及葱属植物的热不稳定性有关(用气相色谱测定或气相色谱-质谱测定时,样品要经过250℃左右的高温)。因此对葱属植物挥发性物质进行研究时,找到一种常温下即可进行测定的方法是非常必要的。

表面增强拉曼散射(SERS)技术就是满足这一要求的技术,由于其简单、快速、无损且高灵敏度的优点,近些年SERS技术被用于科学研究及生产实践的多个领域,如环境污染物的检测^[6],癌症、肿瘤以及其他多种疾病^[7-11]的检测,药物的检测和分析^[12-13]等。但SERS进行挥发性物质检测的报道并不多见。直至2012年,美国劳伦斯-利弗莫尔国家实验室Chang等^[14]以银包裹的锥形纳米柱作为基底,测得了甲苯气体的SERS谱。

本文结合顶空技术与SERS技术对不同产地的小根蒜和楚雄的藠头的挥发物进行了研究。顶空分析自1939年Harger提出至今已发展成为一种完善、独立的样品处理技术,同时也是一种很适合与气相色谱联用的分析方法^[15]。其原理是将待测样品放置于密闭容器中,静置或加热使待测样品的挥发性成分从样品基质中挥发出来,达到平衡后直接抽取上部气体进行分析,从而检测样品中可挥发性物质的成分及含量,因此顶空技术在挥发性物质分析方面有独特的意义和价值。实验中顶空技术的使用,可以免除烦琐的样品前处理过程,可专一性收集样品中的易挥发性成分,避免有机溶剂带入的杂质对分析造成干扰,且胶态纳米银作为SERS基底,具有较好的稳定性。

2 实验部分

2.1 材料

小根蒜分别采自云南楚雄、云南昭通、云南曲靖、吉林长岭,藠头采自云南楚雄。硝酸银、柠檬酸三钠均为分析纯试剂。烯丙基甲基硫醚、1-丙硫醇购于北京百灵威公司。

2.2 实验仪器

DXR 激光共焦显微拉曼光谱仪(DXR Raman Microscope, Thermo Fisher, 美国),激发波长为785 nm,测定功率为2 mW,扫描范围为1800~100 cm⁻¹,曝光时间为30 s,样品曝光次数为3次。

2.3 纳米银溶胶的制备

纳米银溶胶的配制采用司民真等^[16]提出的微波加热法,去离子水(电阻率为18.25 MΩ·cm)配制的0.001 mol·L⁻¹硝酸银溶液1000 mL与去离子水配制的1%柠檬酸三钠溶液26 mL在室温下充分混合后,用微波炉加热27 min后自然冷却,制得纳米银溶胶。将银胶放入瓶中密封保存待用。

2.4 样品制备及拉曼光谱测试、光谱处理

取新鲜的小根蒜和藠头的鳞茎部,用清水冲洗干净,切成均匀的碎块,装入顶空瓶中,每瓶装10 g左右。装了样品的顶空瓶静置20 min左右,从顶空瓶顶部抽出挥发物,注入1 mL银胶中充分混合后置于拉曼光谱仪上进行测试,得到样品挥发物的SERS光谱图。分别抽取500 μL烯丙基甲基硫醚、1-丙硫醇液体放入

顶空瓶静置 20 min 左右,抽出挥发物注入到 1 mL 银胶中充分混合后在拉曼光谱仪上进行测试,得到烯丙基甲基硫醚、1-丙硫醇纯样的挥发物 SERS 光谱图。将一定比例的液态烯丙基甲基硫醚和液态 1-丙硫醇在顶空瓶中混合后静置 20 min,抽出挥发物注入到 1 mL 银胶中充分混合后在拉曼光谱仪上进行测试,得到烯丙基甲基硫醚和 1-丙硫醇混合后的挥发物 SERS 谱。用 DXR 激光共焦显微拉曼光谱仪配套 OMNIC 9.0 软件对光谱进行归一化、光谱相加处理。

3 结果和讨论

3.1 光谱稳定性测试

为了考察纳米银胶测试小根蒜和藟头的挥发物 SERS 谱的稳定性,本课题组分别用 2013 年 6 月制的银胶与 2013 年 9 月制的银胶测试了样品挥发物 SERS 谱,发现样品挥发物 SERS 谱重复性非常好,只是个别峰的相对强度有微小的变化。

另外,经查阅相关资料发现,Järvenpää 等^[17]用顶空固相微萃取气质联用方法研究取样时间对洋葱 (*Allium cepa* L.)挥发性物质的影响时,发现取样时间是 1 min 时,主要挥发性气体为丙硫醛;取样时间为 30 min 时,主要挥发性物质变为二丙基二硫;取样时间为 170 min 时主要挥发性物质变为二丙基二硫醚。为考察本实验所用方法是否也会有该现象产生,实验研究了取样时间对挥发性物质的影响。取样时间定义为将样品切碎后装瓶密封到使用注射器抽取的时间。图 1 为楚雄小根蒜在不同取样时间测试的挥发物 SERS 谱,谱线 a 为取样时间为 5 min 的挥发物 SERS 谱,谱线 b 为取样时间为 2 h 的挥发物 SERS 谱,对比谱线 a、b 可以看出光谱的峰位几乎没有变化,只是 673 cm^{-1} 与 698 cm^{-1} 附近的峰相对强度稍有变化,说明在常温下小根蒜的挥发性物质在顶空富集及 SERS 测量中具有稳定性。

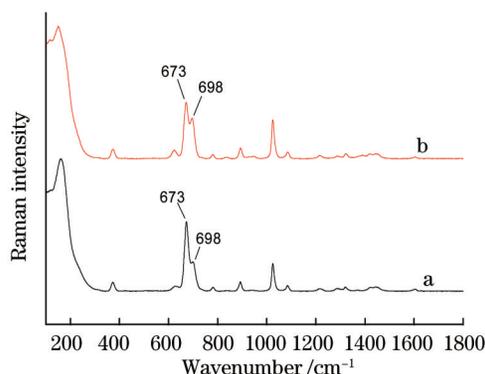


图 1 楚雄小根蒜挥发物不同取样时间的 SERS 谱,谱线 a 取样时间 5 min,谱线 b 取样时间 120 min

Fig.1 Volatile SERS spectra of *Allium macrostemon* Bunge from Chuxiong at different sampling time (5 min for spectrum a, 120 min for spectrum b)

3.2 不同产地的小根蒜和楚雄藟头的挥发物 SERS 谱分析

图 2 中谱线 c 为楚雄的藟头挥发物的 SERS 谱,谱线 d, e, f, g 为不同产地的小根蒜挥发物的 SERS 谱,可以看出图 2 中的谱线 c, d, e, f, g 非常相似,在 375、635、673、712、781、893、1025、1086、1222、1291、1322、1629 cm^{-1} 附近的峰对应较好。从图中还可看出,除曲靖小根蒜挥发物的 SERS 谱在 712 cm^{-1} 处的肩峰不明显外,其余挥发物的 SERS 谱在该处都有明显肩峰,并与 673 cm^{-1} 附近的峰叠加。为了增加光谱的分辨率,可以利用二阶导数光谱分辨出叠加峰,图 3 为不同产地的小根蒜和楚雄藟头的挥发物 SERS 谱的二阶导数光谱,二阶导数光谱明显地将 712 cm^{-1} 附近峰和 673 cm^{-1} 附近峰分辨出来,曲靖小根蒜挥发物的 SERS 谱中 712 cm^{-1} 附近峰也被分辨出来。

不同葱属植物的香味及风味来自于其含硫化合物,为确定小根蒜及藟头的主要挥发性物质,购买了一批与葱属植物相关的含硫化合物的样品,并让这些化合物在顶空瓶中挥发,以纳米银溶胶为基底进行了 SERS 检测。图 2 中谱线 a、b 为烯丙基甲基硫醚挥发物及 1-丙硫醇挥发物的 SERS 谱,与图 2 中谱线 c、d、e、f、g 对比发现,小根蒜和藟头挥发物的 SERS 光谱中,626 cm^{-1} 和 674 cm^{-1} 附近峰与烯丙基甲基硫醚的 SERS 谱

(图2中谱线a)的特征峰 626 cm^{-1} 和 674 cm^{-1} 对应较好; 374 、 700 、 894 、 1026 、 1086 、 1216 、 1323 、 1631 cm^{-1} 附近峰与1-丙硫醇挥发物的SERS谱(图2中谱线b)中 373 、 702 、 893 、 1024 、 1085 、 1215 、 1319 、 1627 cm^{-1} 处谱峰对应较好且相对强度非常相似。可以推测小根蒜和藟头挥发物主要含有烯丙基甲基硫醚和1-丙硫醇成分。

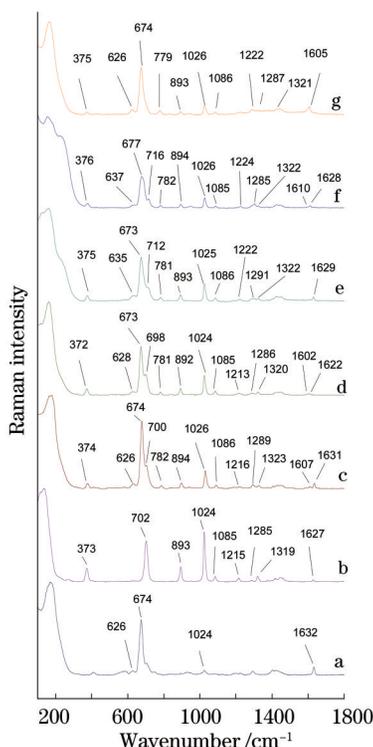


图2 烯丙基甲基硫醚挥发物(谱线a)、1-丙硫醇挥发物(谱线b)、藟头挥发物(谱线c)和小根蒜(谱线d楚雄、谱线e吉林、谱线f昭通、谱线g曲靖)挥发物的SERS谱

Fig.2 Volatile SERS spectra of allyl methyl sulfide (spectrum a), 1-propanethiol (spectrum b), *Allium chinense* from Chuxiong (spectrum c) and *Allium macrostemon* Bunge from four different areas including Chuxiong (spectrum d), Jilin (spectrum e), Zhaotong (spectrum f) and Qujing (spectrum g)

小根蒜和藟头挥发物含有烯丙基甲基硫醚成分的实验结果和林琳等^[18]的实验结果相符,林琳等比较超临界 CO_2 萃取和水蒸气蒸馏两种方法提取的薤白挥发油理化性质时,用气相色谱-质谱联用仪进行了定性、定量分析,结果发现超临界 CO_2 萃取提取的薤白挥发油中能检测到烯丙基甲基硫醚成分,但水蒸气蒸馏提取的薤白挥发油中没有检测到烯丙基甲基硫醚成分。彭军鹏等^[2-3,5]在实验中也是采用水蒸气蒸馏提取小根蒜和藟头的挥发油,结果都没有检测到烯丙基甲基硫醚及1-丙硫醇成分,所以可以断定水蒸气蒸馏提取薤白挥发油时其中的有效成分被破坏。采用顶空结合SERS技术应用于薤白的挥发性物质检测得到其主要含有烯丙基甲基硫醚和1-丙硫醇成分,而这两种成分在以往的检测中要么不是主要挥发成分,要么检测不到。可见本实验方法能够互补色谱与质谱联用的方法。

从上述分析可知纳米银胶作为SERS基底测得不同产地的小根蒜和楚雄藟头的挥发物SERS谱主要由烯丙基甲基硫醚、1-丙硫醇的挥发物SERS谱带组成,通过对烯丙基甲基硫醚、1-丙硫醇的挥发物SERS谱峰进行归属判断得到不同产地的小根蒜和楚雄藟头的挥发物SERS谱的归属,归属结果如表1所示。SERS谱的归属对照了液态烯丙基甲基硫醚、1-丙硫醇的普通拉曼光谱的振动归属结果(图4)。

3.3 液态烯丙基甲基硫醚、1-丙硫醇混合后的挥发物SERS谱

为了进一步验证小根蒜和藟头挥发物的主要成分为烯丙基甲基硫醚和1-丙硫醇,将烯丙基甲基硫醚和1-丙硫醇按一定比例混合后,置于顶空瓶中待其挥发后,检测其SERS谱。对气相烯丙基甲基硫醚SERS谱和气相1-丙硫醇SERS谱用OMNIC 9.0软件作加谱计算。

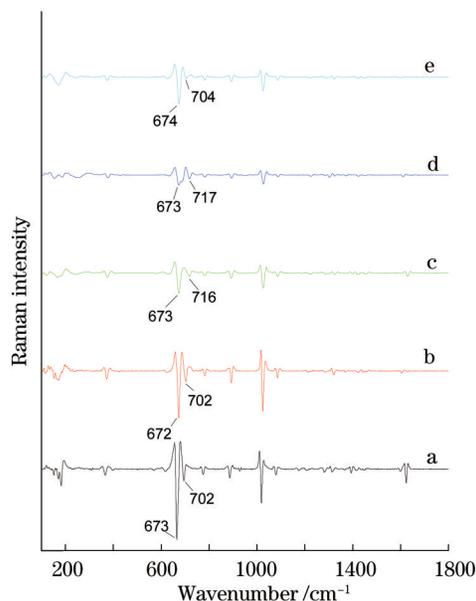


图 3 藠头挥发物(谱线 a)和小根蒜 (谱线 b 楚雄、谱线 c 吉林, 谱线 d 昭通, 谱线 e 曲靖) 挥发物 SERS 谱的二阶导数谱
 Fig.3 Second derivative SERS spectra of volatiles of *Allium chinense* (spectrum a) from Chuxiong and *Allium macrostemon* Bunge from four different areas including Chuxiong (spectrum b), Jilin (spectrum c), Zhaotong (spectrum d) and Qujing (spectrum e)

表 1 不同产地的小根蒜和楚雄藠头的挥发物 SERS 谱归属表^[19-20]

Table 1 Tentative assignments of volatile SERS bands of *Allium chinense* from Chuxiong and *Allium macrostemon* Bunge from four different areas

| | A | B | C | D | E | F | G | |
|----|------|------|------|------|------|------|------|--------------------------|
| 1 | 374 | 372 | 375 | 376 | 375 | 373 | | S-C-C deformation |
| 2 | 626 | 628 | 635 | 637 | 626 | | 626 | S-C stretching |
| 3 | 674 | 673 | 673 | 677 | 674 | | 674 | C-S-C stretching |
| 4 | 700 | 698 | 712 | 716 | | 702 | | S-C stretching |
| 5 | 782 | 781 | 781 | 782 | 779 | | | |
| 6 | 894 | 892 | 893 | 894 | 893 | 893 | | CH ₃ rocking |
| 7 | 1026 | 1024 | 1025 | 1026 | 1026 | 1024 | | C-C-C stretching |
| 8 | 1086 | 1085 | 1086 | 1085 | 1086 | 1085 | | CH ₂ rocking |
| 9 | 1216 | 1213 | 1222 | 1224 | 1222 | 1215 | | CH ₂ twisting |
| 10 | 1289 | 1286 | 1291 | 1285 | 1287 | 1285 | | CH ₂ twisting |
| 11 | 1323 | 1320 | 1322 | 1322 | 1321 | 1319 | | CH ₂ wagging |
| 12 | 1607 | 1602 | | 1610 | 1605 | | | |
| 13 | 1631 | 1622 | 1629 | 1628 | | 1627 | 1632 | C-C, C=C stretching |

(A) *Allium chinense* from Chuxiong; *Allium macrostemon* Bunge from four different areas including (B) Chuxiong, (C) Jilin, (D) Zhaotong and (E) Qujing; (F) 1-propanethiol, (G) allyl methyl sulfide

图 5 中谱线 a、b 分别为烯丙基甲基硫醚挥发物与 1-丙硫醇挥发物的 SERS 谱, 谱线 c 为气相 1-丙硫醇 SERS 谱和气相烯丙基甲基硫醚 SERS 谱的加谱, 谱线 d 为两者按一定比例混合后挥发物的 SERS 谱。比较谱线 c、d, 谱线 d 比谱线 c 多了 778 cm⁻¹ 和 1608 cm⁻¹ 附近的两个峰, 而这两个峰与小根蒜和藠头挥发物 SERS 谱中 781 cm⁻¹、1602 cm⁻¹ 附近的两个峰对应(图 2 中谱线 c、d、e、f、g), 并且图 5 中谱线 d 与图 2 中小根蒜和藠头挥发物 SERS 谱的峰位峰形对应非常好, 这再次说明小根蒜和藠头挥发物的 SERS 光谱主要由 1-丙硫醇和烯丙基甲基硫醚混合后的挥发物 SERS 谱带组成, 小根蒜和藠头的挥发物中都含有 1-丙硫醇和烯丙基甲基硫醚成分。由于加谱谱线 c 中没有 778 cm⁻¹ 和 1608 cm⁻¹ 附近的两个峰, 而谱线 d 中出现了这两个峰, 由此推断 1-丙硫醇和烯丙基甲基硫醚吸附在纳米银胶上的 SERS 谱, 并不是两者 SERS 谱的单纯叠加, 可能还存在某些相互作用。

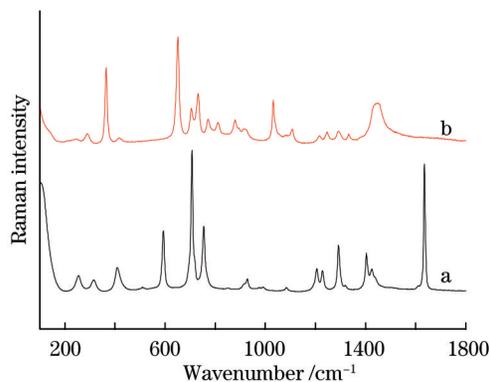


图 4 液态烯丙基甲基硫醚(谱线 a)和 1-丙硫醇(谱线 b)的普通拉曼光谱

Fig.4 Raman spectra of liquid allyl methyl sulfide (spectrum a) and 1-propanethiol (spectrum b)

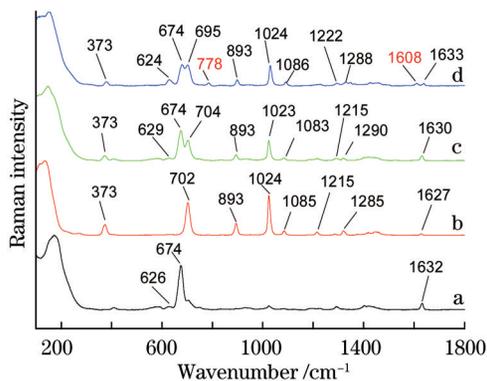


图 5 烯丙基甲基硫醚挥发物(谱线 a)、1-丙硫醇挥发物(谱线 b) SERS 谱;1-丙硫醇挥发物 SERS 谱和烯丙基甲基硫醚挥发物 SERS 谱的加谱(谱线 c);1-丙硫醇与烯丙基甲基硫醚按一定比例混合的挥发物 SERS 谱(谱线 d)

Fig.5 Volatile SERS spectra of allyl methyl sulfide (spectrum a) and 1-propanethiol (spectrum b); sum spectrum of volatile SERS spectra of allyl methyl sulfide and 1-propanethiol (spectrum c); volatile SERS spectrum of the mixture of liquid allyl methyl sulfide and 1-propanethiol (spectrum d)

4 结 论

以纳米银溶胶为基底测试 4 个不同产区的新鲜小根蒜及楚雄产区新鲜蒜头的挥发物 SERS 光谱,4 个不同产区的新鲜小根蒜及楚雄地区新鲜蒜头的挥发物 SERS 光谱都非常相似,尽管 5 个 SERS 谱的特征峰的相对强度有一定变化,但峰位基本不变,光谱重现性很好,且与烯丙基甲基硫醚和 1-丙硫醇混合挥发后的 SERS 谱极为相似。说明不同产地、不同药源的薤白挥发物中都含有烯丙基甲基硫醚、1-丙硫醇成分,这为不同产地、不同药源薤白的开发利用提供了分子水平上的参考。利用纳米银溶胶作为 SERS 基底对薤白挥发物进行检测,具有操作快捷、制备样品简单且用量少、无损、灵敏度高、廉价且只需在常温下进行等优点。希望利用顶空与 SERS 技术结合的方法可以检测出更多植物的挥发物成分,为植物化学、植物药理学、分子生物学等学科提供一些光谱信息。

参 考 文 献

- 1 Su Limei, Yuan Dejun, Jiang Honglan. Progress in pharmacological research of *Bulbus Allii Macrostemonis* [J]. Progress in Pharmaceutical Sciences, 2009, 19(1): 28-29.
苏丽梅,袁德俊,蒋红兰. 薤白的药理研究进展[J]. 药学进展,2009, 19(1): 28-29.
- 2 Peng Junpeng, Qiao Yanqiu, Xiao Keyue, et al.. Further study on the volatile oil of *Allium chinense* G. Don [J]. Chinese Journal of Medicinal Chemistry, 1994, 4(4): 282-283.
彭军鹏,乔艳秋,肖克岳,等. 葱属植物挥发油研究 III. 薤(*Allium chinense* G. Don) 挥发油成分的研究[J]. 中国药物化学杂志, 1994, 4(4): 282-283.

- 3 Wu Yan, Peng Junpeng, Yao Liqiang, *et al.*. A study on the volatile oils of *Allium macrostemon* Bunge [J]. Journal of Shenyang College of Pharmacy, 1993, 10(1): 45-46.
吴雁, 彭军鹏, 姚利强, 等. 葱属植物挥发油研究 I. 中药薤白(*Allium macrostemon* Bunge)挥发油成分的研究[J]. 沈阳药学院学报, 1993, 10(1): 45-46.
- 4 M Emiko, Y Takao, K Yoshihiro, *et al.*. Identification of allium products using flame photometric detection gas chromatography and distribution patterns of volatile sulfur compounds [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46: 5170-5176.
- 5 J A Pino, V Fuentes, C M Teresa. Volatile constituents of Chinese chive (*Allium tuberosum* Rottl. ex Sprengel) and Rakkyo (*Allium chinense* G. Don) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49: 1328-1330.
- 6 Yang Pan, Ding Shuaijun, Chen Fansheng, *et al.*. Application of surface-enhanced Raman spectrum technology in detecting environment pollutants [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(3): 030003.
杨盼, 丁帅军, 陈凡圣, 等. 表面增强拉曼光谱技术在环境污染物检测中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(3): 030003.
- 7 Lin Juqiang, Ruan Qiuyong, Chen Guannan, *et al.*. Research progress of surface-enhanced Raman spectroscopy for cancer detection [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(8): 080020.
林居强, 阮秋咏, 陈冠楠, 等. 基于表面增强拉曼散射技术的癌症检测研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(8): 080020.
- 8 Xi Gangqin, Chen Yanping, Chen Gang, *et al.*. Surface-enhanced Raman scattering spectroscopic assay of immunohistochemically stained human colon cancer tissue [J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(9): 0904001.
席刚琴, 陈燕坪, 陈刚, 等. 基于表面增强拉曼光谱的结肠癌组织免疫分析[J]. 中国激光, 2011, 38(9): 0904001.
- 9 Liu Shupeng, Zhu Hongfei, Chen Na, *et al.*. Surface-enhanced Raman scattering spectrum analysis of nude mouse serum with Au nanoparticles active substrate [J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(5): 0504004.
刘书朋, 朱鸿飞, 陈娜, 等. 金颗粒为活性基底的裸鼠血清表面增强拉曼散射光谱分析[J]. 中国激光, 2012, 39(5): 0504004.
- 10 Liu Renming, Liu Ruiming, Wu Yanchun, *et al.*. Investigations on NIR-SERS spectra of serum for liver cancer based on NIR-SERS substrate [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(6): 0630001.
刘仁明, 刘瑞明, 武延春, 等. 基于新型 NIR-SERS 基底的肝癌血清 NIR-SERS 光谱研究[J]. 光学学报, 2011, 31(6): 0630001.
- 11 Han Hongwen, Yan Xunling, Ban Ge, *et al.*. Surface-enhanced Raman spectra analysis of serum from diabetes mellitus and complication [J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(4): 1122-1125.
韩洪文, 闫循领, 班戈, 等. 糖尿病及并发症血清的表面增强拉曼光谱[J]. 光学学报, 2009, 29(4): 1122-1125.
- 12 Feng Shangyuan, Chen Rong, Li Yongzeng, *et al.*. Surface-enhanced Raman spectroscopy of Dangshen decoction [J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(1): 121-124.
冯尚源, 陈荣, 李永增, 等. 党参煎剂表面增强拉曼光谱[J]. 中国激光, 2010, 37(1): 121-124.
- 13 S Feng, W Chen, W Huang, *et al.*. Surface-enhanced Raman spectroscopy of morphine in silver colloid [J]. Chinese Optics Letters, 2009, 7(11): 1055-1057.
- 14 A S Chang, A Maiti, N Ileri, *et al.*. Detection of volatile organic compounds by using surface enhanced Raman scattering [C]. SPIE, 2012, 8366: 83660S.
- 15 Wang Haoyang, Guo Yinlong, Zhang Zhengxing, *et al.*. The progress of headspace-gas chromatography analysis [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2003, 9(3): 129-135.
王昊阳, 郭寅龙, 张正行, 等. 顶空-气相色谱法进展[J]. 分析测试技术与仪器, 2003, 9(3): 129-135.
- 16 M Z Si, Y P Kang, Z G Zhang. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectra of chloramphenicol in Ag colloids prepared by microwave heating method [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2009, 40(9): 1319-1323.
- 17 E P Järvenpää, Z Zhang, R Huopalahti, *et al.*. Determination of fresh onion (*Allium cepa* L.) volatiles by solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. European Food Research and Technology, 1998, 207(1): 39-43.
- 18 Lin Lin, Jiang Hezhong, Luo Liqin, *et al.*. GC-MS analysis of the volatile oil from *Bulbus Allii Macrostemonis* extracted by supercritical carbon dioxide [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(1): 115-118.
林琳, 蒋合众, 罗丽勤, 等. 薤白挥发油成分的超临界 CO₂ 萃取及 GC-MS 分析[J]. 分析实验室, 2008, 27(1): 115-118.
- 19 G Socrates. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts [M]. New York: John Wiley & Sons Ltd, 2001: 209-228.
- 20 Zhu Ziyang, Gu Ren'ao, Lu Tianhong. Raman Spectroscopy Application in Chemistry [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1998: 295-301.
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: 295-301.