

# 基于不同化学还原法制备的 Au/XC-72 及其对 L-CySH 的催化氧化反应研究

刘海雄<sup>1</sup>, 梁振兴<sup>2</sup>, 孙为正<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510641)(2. 华南理工大学化学与化工学院, 广东广州 510641)

**摘要:** 本文采用乙二醇还原法、抗坏血酸还原法、柠檬酸三钠还原法及硼氢化钠还原法合成胶体金溶液, 并将其负载于 XC-72 上制备 Au/XC-72 催化剂。X 射线衍射 (XRD) 表明四种方法制备的催化剂均具有明显的 Au 特征衍射峰, 且硼氢化钠还原法制备的 Au 衍射峰最平缓。透射电子显微镜 (TEM) 表明硼氢化钠还原法制备的金纳米颗粒 (Au NPs) 粒径最小, 在 XC-72 表面分布均匀, 其他三种方法制备的 Au NPs 粒径较大, 且发生不同程度的团聚。利用制备的催化剂 (Au/XC-72) 修饰玻碳电极 (GCE) 并用于 L-半胱氨酸 (L-CySH) 的电催化氧化机制研究, 结果显示硼氢化钠还原法制备的 Au/XC-72 在 pH 为 2 时对 L-CySH 的催化氧化较其它三种方法制备的材料表现出最优的活性, 且在 1 mM-10 mM 的范围内呈现线性关系, 表明 L-CySH 在 Au/XC-72 上的氧化反应的速率是受扩散过程控制的。电催化活性高粒径小的 Au/XC-72 修饰 GCE 构建的传感器具有广泛的实际应用价值。

**关键词:** Au/XC-72 催化剂; 电催化氧化; 循环伏安; 传感器

文章编号: 1673-9078(2019)05-144-150

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.5.021

## Preparation of Au/XC-72 Based on Different Chemical Reduction

## Methods and Its Catalytic Oxidation of L-CySH

LIU Hai-xiong<sup>1</sup>, LIANG Zhen-xing<sup>2</sup>, SUN Wei-zheng<sup>1</sup>

(1.School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(2.School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract:** A colloidal gold solution was prepared by the methods of ethylene glycol reduction, ascorbic acid reduction, trisodium citrate reduction, and sodium borohydride reduction and supported on XC-72 substrate. Results of X-ray diffraction (XRD) showed that the catalyst prepared by the four methods contained obvious characteristic peak of Au. The Au/XC-72 diffraction peak prepared by sodium borohydride reduction method was the most gradual. Results of transmission electron microscopy (TEM) indicated that the Au NPs prepared by the sodium borohydride reduction method achieved a particle size of less than 5 nm and revealed a uniform distribution on the surface of XC-72. The Au NPs prepared by the other three methods presented larger particle size agglomeration. These catalysts (Au/XC-72) were modified on glassy carbon electrode (GCE) and used for electrochemical oxidation of L-cysteine (L-CySH). The results showed that the preparation of Au/XC-72 modified GCE by sodium borohydride reduction exhibited the best electrocatalytic activity of L-CySH in pH 2 PBS. The L-CySH oxidation was a diffusion-controlled process. It showed a good linear relationship ranging from 1 mM to 10 mM. The sensor constructed by Au/XC-72 modified GCE with high electrocatalytic activity and small particle size has great potential in practical applications.

**Key words:** Au/XC-72 catalyst; electrocatalytic oxidation; cyclic voltammetry; sensor

半胱氨酸作为含硫氨基酸是许多蛋白质和酶结构的重要组成部分, 参与许多生物体内重要的生理化学

收稿日期: 2019-03-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31671870); 广东省公益研究与能力建设专项资金项目 (2016B020203001); 广州市科技计划项目对外科技合作计划 (201807010102); 广州市珠江科技新星专项 (201610010105)

作者简介: 刘海雄 (1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品蛋白质化学  
通讯作者: 孙为正 (1983-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品蛋白质化学与营养

反应, 如作为重要的抗氧化剂可有效清除代谢过程中产生过量的氧化活性物质, 增强生物体的抗病能力, 被广泛的应用于疾病预防和调控、食品及化妆品行业<sup>[1,2]</sup>。在正常生理条件下, 机体的半胱氨酸含量维持在一定水平, 但疾病和衰老过程加速了半胱氨酸的消耗, 引起含量的变化。故通过测定半胱氨酸的含量变化可以监测细胞和机体的健康状态, 用于疾病诊断、衰老及损伤评价等研究<sup>[3,4]</sup>。

目前已有多种技术用于半胱氨酸的检测, 包括毛

细管电泳、离子交换色谱、气相色谱、液相色谱和质谱等。这些技术普遍采用紫外可见光、荧光或化学发光检测器<sup>[5,6]</sup>,而半胱氨酸具有光谱信号弱、易气化、保留时间较短等缺点,且测试过程中必须采用相应衍生化技术以提高其灵敏度和选择性,但衍生化过程繁琐,同时会引入大量新的环境污染物。此外,上述仪器购置和维护费用均较为昂贵,不利于批量式和快速检测<sup>[5]</sup>。电化学具有采样简单、灵敏度高、无放射性、无污染和成本低等优点,适用于半胱氨酸等具有氧化还原活性基团等氨基酸的检测。研究表明金纳米颗粒(Au NPs)对L-CySH氧化反应具有良好的电催化活性,在Au表面形成的胱氨酸膜有利于界面电荷转移<sup>[7]</sup>。XC-72作为常用的催化剂载体材料,具有较高的电子传导率和比表面积,蛋白质分子可通过疏水作用吸附到其表面进行电催化反应<sup>[8]</sup>。

本研究分别采用乙二醇、柠檬酸三钠、抗坏血酸和硼氢化钠作为还原剂制备胶体金溶液<sup>[4,9,10]</sup>,并将其负载于XC-72载体上形成复合催化材料,与Nafion溶液混合均匀后修饰于玻碳电极上。通过对材料进行表征,并利用电化学循环伏安法研究该催化剂对L-CySH的电催化活性及其机制。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

XC-72购于卡博特(中国)投资有限公司;氯金酸、柠檬酸三钠、抗坏血酸、乙二醇购买自国药集团化学试剂有限公司;L-CySH购自美国Sigma;5%Nafion溶液购自美国DuPont;Ar气(99.999%)、N<sub>2</sub>气(99.999%)由广州卓正气体有限公司提供。所有其他化学品均为分析纯,所有溶液均由超纯水配制。

### 1.2 仪器与设备

紫外可见吸收分光光度计(Perkin Elmer Lambda 650)用于胶体金溶液的检测;X射线衍射仪(TD-3500X)用于所制材料金属元素判断;透射电子显微镜(JEM-2100)用于所制纳米材料微观形貌及金纳米颗粒尺寸分析;CHI 660E电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)用于催化材料的电化学性能测试。所有电化学测试均采用三电极体系在氮气除氧气条件下进行。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 XC-72的功能化

称取一定的XC-72于盐酸中,80℃加热搅拌回

流120 min后,用超纯水洗涤至中性,真空干燥。再于硝酸中120℃加热搅拌回流8 h,抽滤洗涤至中性,样品真空干燥研磨备用<sup>[8]</sup>。

#### 1.3.2 乙二醇还原法制备 Au/XC-72 催化剂

取功能化的XC-72分散均匀后,依次加入HAuCl<sub>4</sub>溶液、乙二醇,用NaOH调节pH至13。微波还原3 min后,用盐酸调节pH至2,洗涤抽滤,滤液进行UV-vis检测,样品真空干燥研磨备用<sup>[11~13]</sup>。

#### 1.3.3 柠檬酸三钠还原法制备 Au/XC-72 催化剂

取HAuCl<sub>4</sub>溶液加热沸腾后加柠檬酸三钠,25 s后变蓝色,70 s后变红褐色,待颜色稳定后保持沸腾30 min。另取功能化XC-72分散均匀,与胶体金混合,盐酸调pH,洗涤抽滤,滤液进行UV-vis检测,样品真空干燥研磨待用<sup>[14]</sup>。

#### 1.3.4 抗坏血酸还原法制备 Au/XC-72 催化剂

取HAuCl<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和抗坏血酸溶液于聚四氟烧杯中,充分混匀后搅拌加热10 min,冷却后加超纯水至原体积备用。取功能化XC-72分散均匀,胶体金与碳分散液混合,盐酸调pH,洗涤抽滤,滤液进行UV-vis检测,样品真空干燥研磨待用。

#### 1.3.5 硼氢化钠还原法制备 Au/XC-72 催化剂

把HAuCl<sub>4</sub>溶液和柠檬酸三钠混匀,并快速加一定NaBH<sub>4</sub>溶液,待颜色稳定后静置2 h。取功能化的XC-72于烧杯中分散均匀。将胶体金与碳分散液混匀后用盐酸调pH破胶。洗涤抽滤,滤液进行UV-vis检测,样品真空干燥研磨待用<sup>[9]</sup>。

#### 1.3.6 薄层电极的制备

玻碳电极(GC)用0.05 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉在麂皮上抛光,依次在无水乙醇和超纯水中超声清洗后,晾干备用。将10.0 mg的Au/XC-72催化剂在1.0 mL Nafion/乙醇溶液中超声分散。用微量注射器移取4.0 μL浆液滴于GC电极表面,室温下晾干待测。在使用不同化学还原法制备Au/XC-72催化剂时,所取HAuCl<sub>4</sub>前驱体溶液以及所加XC-72均恒定。

#### 1.3.7 循环伏安法

三电极体系中,工作电极为Au/XC-72修饰的玻碳电极,对电极和参比电极分别为金网和饱和甘汞电极(SCE)。电解液为磷酸缓冲液,测试前通N<sub>2</sub>除去溶解氧,测试温度为25℃。

#### 1.3.8 数据统计分析

采用Microsoft Excel 2010(Microsoft, USA)和Origin 8.5(OriginLab, USA)软件对数据进行统计分析与作图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Au/XC-72 催化剂的制备及其表征

#### 2.1.1 不同方法制备的胶体金溶液外观形态比较

金纳米粒子表面受到入射电磁波影响而产生电子云共振,在 520 nm 可见光区域内出现表面等离子共振 (SPR),根据所处体系和粒径大小的不同,胶体金粒径由小到大波长逐渐发生红移,溶液颜色也由橙黄色到紫色不断加深。根据这一特点,观察胶体金的颜色可粗略估计金颗粒的大小。以乙二醇、柠檬酸三钠、抗坏血酸、硼氢化钠为还原剂分别制得的胶体金溶液颜色如图 1 所示,溶液分别呈现不同程度的红色,表明金粒子的成功制备。硼氢化钠还原法的溶液呈现出澄澈的酒红色,说明该胶体金纳米颗粒的大小约为 10~20 nm,而其他方法制得的胶体金溶液均呈现较深的紫红色,说明大粒径的金胶体的形成<sup>[15,16]</sup>。

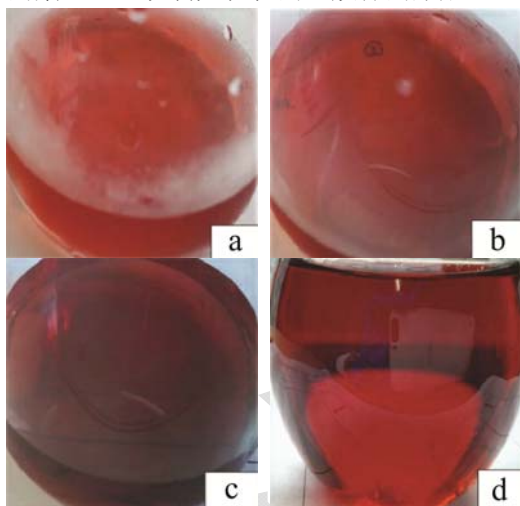


图 1 不同方法制备胶体金溶液

Fig.1 Preparation of colloidal gold solution by different methods

注: a: 乙二醇还原法; b: 柠檬酸三钠还原法; c: 抗坏血酸还原法; d: 硼氢化钠还原法。

#### 2.1.2 紫外可见吸收光谱 (UV-vis) 分析

图 2 为 1% HAuCl<sub>4</sub> 溶液、胶体金溶液及四种不同方法制得催化剂后滤液的 UV-vis 图。1% HAuCl<sub>4</sub> 溶液在 282 nm 处有明显 Cl<sup>-</sup>向 Au<sup>3+</sup>的荷移跃迁吸收峰,而胶体溶液和滤液均无此特征峰,说明溶液中的 Au<sup>3+</sup>全部被还原。同时胶体金溶液在 520 nm 左右有吸收峰,而滤液均没有吸收峰,说明胶体金溶液用盐酸的破胶完全,均负载于 XC-72 基底上。因此,四种方法制备的催化剂 Au/XC-72 中 Au NPs 载量相同,后期电化学测试中修饰在基底玻碳电极上的金纳米粒子负载量相

一致。

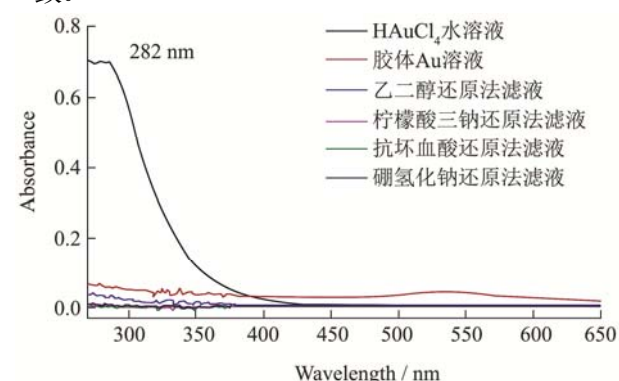


图 2 HAuCl<sub>4</sub>溶液、胶体金溶液及四种不同方法制备的催化剂滤液 UV-vis 图

Fig.2 Uv-vis images of HAuCl<sub>4</sub> solution, colloidal gold solution and filtrate of catalyst prepared by four different methods

#### 2.1.3 XRD 分析

图 3 为功能化 XC-72 及四种不同还原方法制得的 Au/XC-72 催化剂的 XRD 衍射图谱。所有催化剂在 38°、44°和 65°均有明显的 Au 特征衍射峰,分别对应于面心立方 (fcc) 的 Au 的 111、200 以及 220 晶面,表明制备的 Au NPs 的良好晶体结构。此外,硼氢化钠还原法制备的 Au/XC-72 催化剂衍射峰较宽且较低,表明其粒径较小,其他三种方法制备的催化剂衍射峰锐且高,表明 Au NPs 的粒径较大<sup>[11]</sup>。

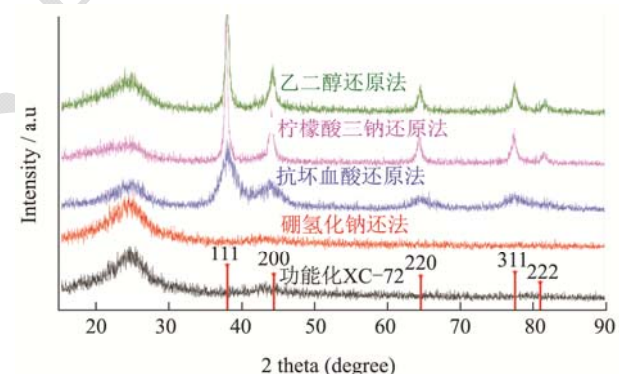


图 3 功能化的 XC-72 及四种不同方法制备的 Au/XC-72 的 XRD 衍射谱图

Fig.3 XRD spectra of the Functional XC-72 and Au/XC-72 catalyst prepared by four different methods

#### 2.1.4 TEM 分析

图 4 是制备四种 Au/XC-72 材料的透射电子显微镜图。如图 4a、b 和 c 中所示,合成的 Au NPs 粒径均较大,且粒径分布不均匀,存在明显的团聚现象;相比之下,硼氢化钠还原法制备的 Au NPs (图 4d) 粒径小且无明显的团聚现象,材料均匀地负载在碳载体上,这与 XRD 测试一致。这是因为微波还原易使溶液受热不均匀,而柠檬酸三钠还原法反应速度慢,倾向于长大。相反,硼氢化钠还原能力强,倾向于快

速成核, 基底碳材料 XC-72 比表面积较大, 能为 Au 粒子的负载提供足够空间, 同时功能化 XC-72 表面引入含氧官能团, 有利于纳米颗粒的锚定, 形成颗粒较小的纳米粒子。金属纳米粒子的尺寸小有利于表面原子的暴露, 进而增加催化剂表面活性位点数量, 提升催化性能。

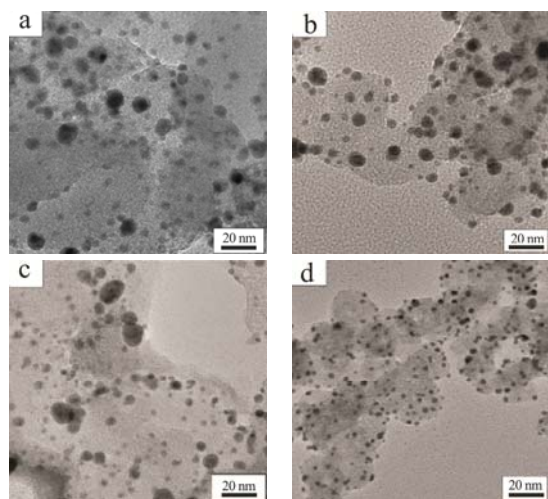


图4 不同还原剂制备 Au/XC-72 TEM 图

Fig.4 TEM images of Au/XC-72 prepared by four different methods

注: a: 乙二醇还原法; b: 柠檬酸三钠还原法; c: 抗坏血酸还原法; d: 硼氢化钠还原。

## 2.2 四种方法制备的 Au/XC-72 修饰电极对 L-CySH 催化氧化的研究

图5 是不同 Au/XC-72 在 0.1 M PBS 溶液(pH=2) 中的循环伏安测试曲线。由图可见, 四种催化剂均在 0.40~0.65 V 的电位区间内出现一个归属于 L-CySH 的氧化峰, 说明材料对 L-CySH 均有一定催化活性。硼氢化钠还原法制备的 Au/XC-72 具有最明显的氧化峰, 氧化峰电流 ( $\approx 300 \mu\text{A}$ ) 远高于其它 3 种材料的电流 ( $\approx 100 \mu\text{A}$ ), 说明硼氢化钠还原法制备的 Au/XC-72 有较高的催化活性, 这与其粒径较小、暴露更多活性位点密不可分。

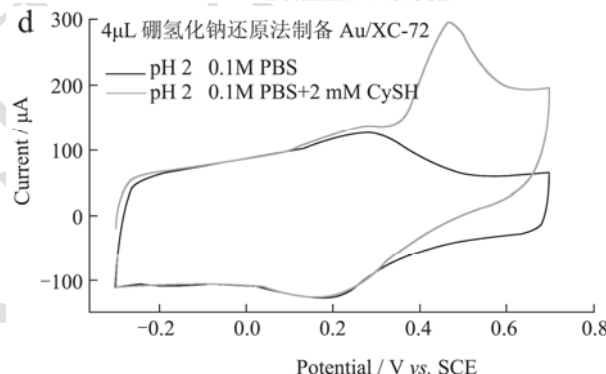
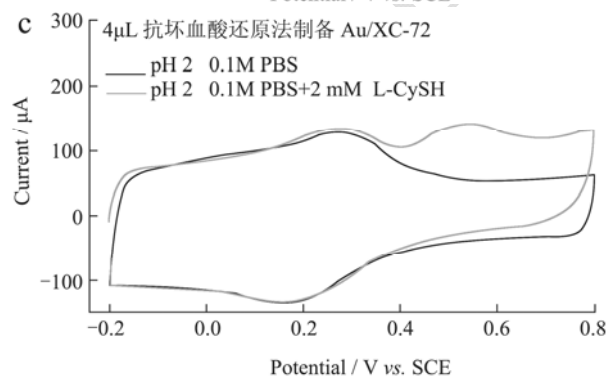
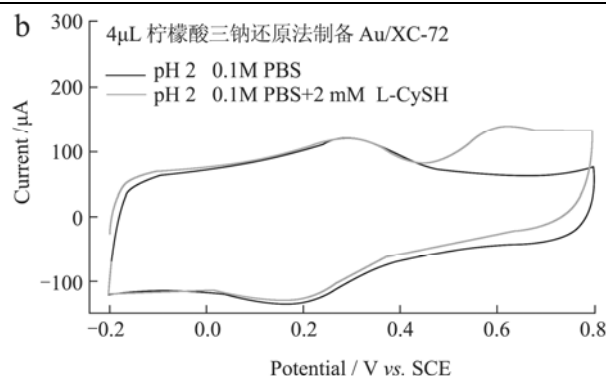
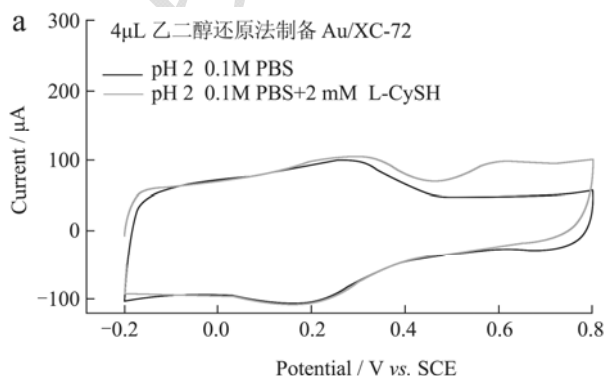


图5 四种方法制备的 Au/XC-72 催化剂修饰的电极对 L-CySH 催化氧化的循环伏安曲线

Fig.5 CV curves of Au/XC-72 modified electrode for L-CySH catalysis

## 2.3 Au/XC-72/GCE 对 L-CySH 电化学行为研究

图 6a 是硼氢化钠还原法制备的修饰电极在不同扫描速率下于 0.1 M PBS (pH=2.0) 中对 1 mM 的 L-CySH 的循环伏安曲线图。由图中可以发现, 随着扫描速率从 10 mV/s 增加到 125 mV/s (10, 20, 50, 75, 100, 125), 双电层电流和氧化还原电流均相应的增加。另外, 氧化、还原峰电位分别向正、负方向产生了较小的偏移。一方面是由于电极表面存在溶液电阻 R, 从而产生了 IR 电压差, 另一方面是由于检测系统的原因, 使得电位快速增加的同时, 电流检测滞后。图 6b 是取峰电流对数  $\log |i_p|$  与扫速对数  $\log v$  作图,

由图可知两者呈线性关系, 其线性方程为  $\log |ip| = 0.524 \log v + 1.081$ , 相关系数为  $R^2 = 0.990$ , 方程斜率为 0.524, 接近 0.5 电化学反应中的扩散控制系数。说明 L-CySH 在 Au/XC-72/GCE 上的催化氧化是一个扩散控制的过程。

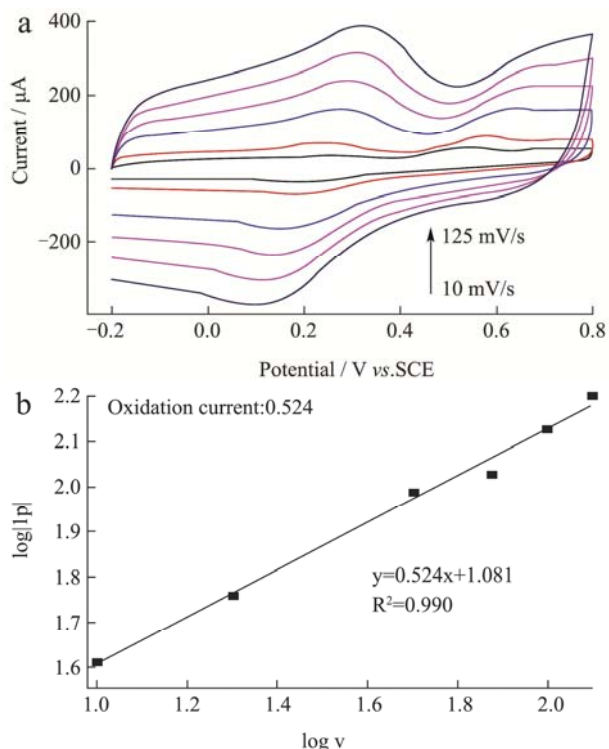


图 6 (a) 不同扫速下 Au/XC-72 修饰电极在对 L-CySH 溶液中的循环伏安曲线; (b) 氧化峰电流与扫速的线性拟合图

Fig.6 (a) CV electrode with different scan rates; (b) The plots of the oxidation peak current vs. scan rate

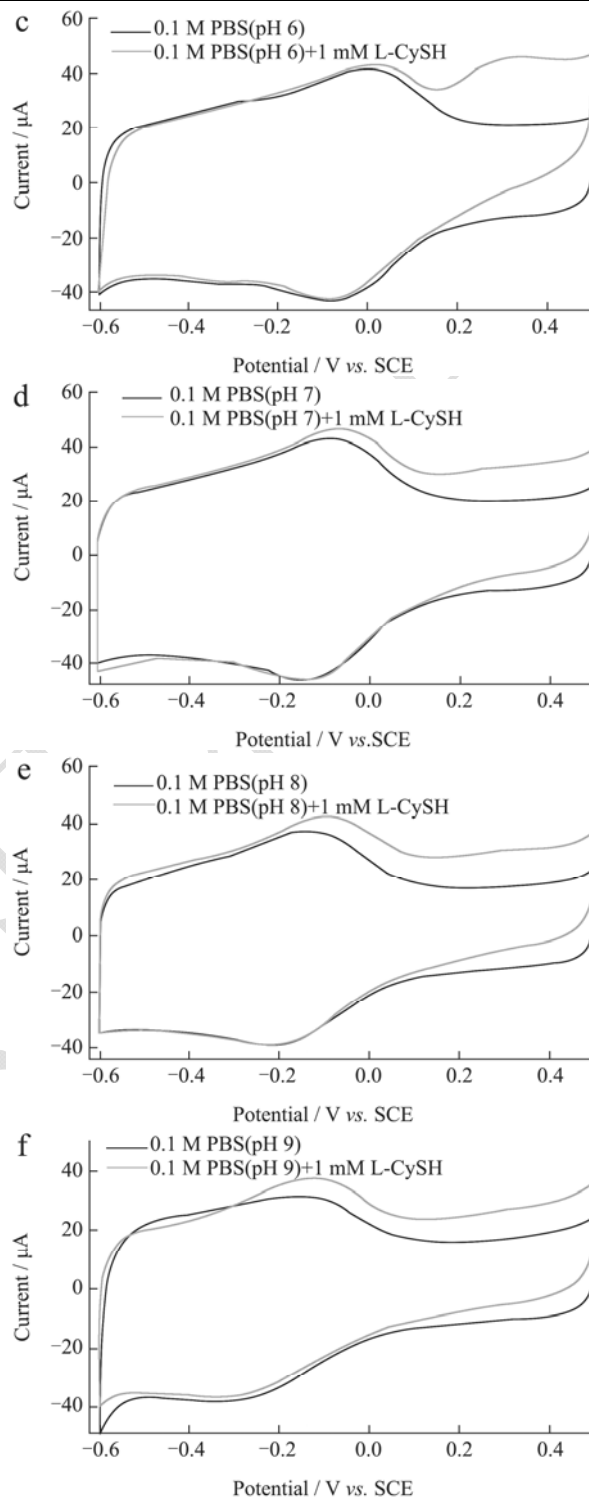
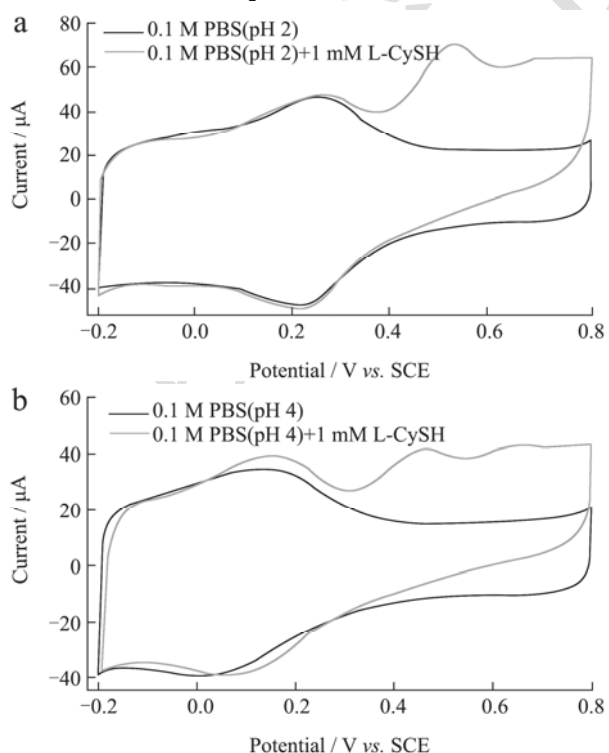


图 7 不同 pH 反应体系下 Au/XC-72 修饰电极对半胱氨酸的催化氧化的影响

Fig.7 The electrochemical performance of L-CySH Au/XC-72 modified electrode at different pH condition

## 2.4 Au/XC-72/GCE 在不同 pH 电解液 L-CySH

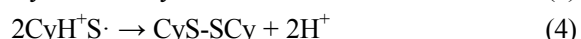
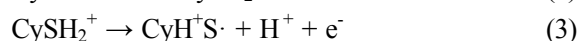
电化学行为研究

图 7 为 Au/XC-72 修饰玻碳电极在不同 pH 的 0.1

M PBS 溶液中对 L-CySH 的催化氧化影响。随着 pH 值的不断增加, 氧化峰电流逐渐减小, 说明 L-CySH 在修饰电极上的催化氧化是一个质子参与过程, pH 值越小氧化越明显。据此推断 L-CySH 在 Au/XC-72/GCE 界面的催化氧化过程如下<sup>[3,4,9,17]</sup>:



在 pH=2~6 的电解液中的催化氧化过程如下:



## 2.5 Au/XC-72/GCE 对不同浓度 L-CySH 电化学行为研究

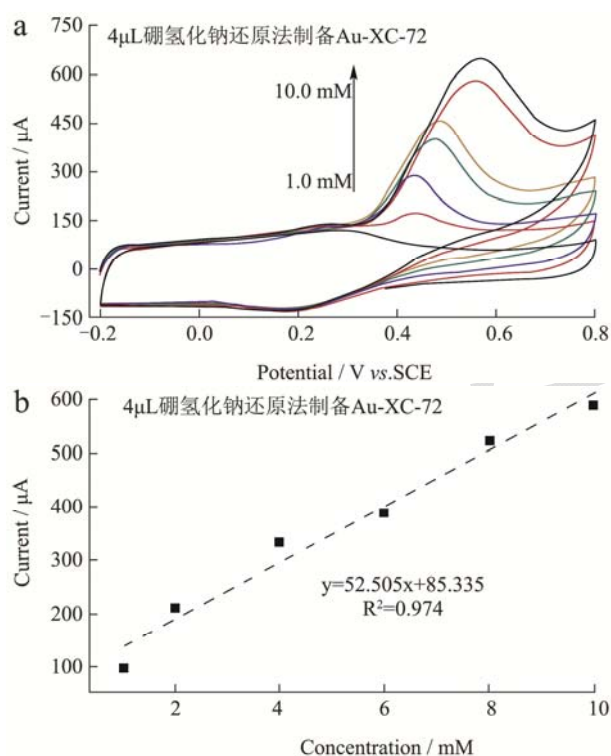


图8 不同浓度的L-CySH在Au/XC-72修饰电极下对响应电流的影响

Fig.8 Effects of different concentrations of L-CySH on response current at Au/ XC-72 modified electrode

注: a: 循环伏安曲线图; b: 不同 L-CySH 浓度对响应电流的影响。

图8为硼氢化钠还原法制备的 Au/XC-72/GCE 在浓度为 1.0~10.0 mM (1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mM) L-CySH 溶液中的循环伏安曲线。据图可以知 L-CySH 浓度与氧化峰电流呈现良好的线性关系, 线性方程为  $I_{pc}(\mu\text{A})=52.505c+85.335$ , 相关系数为  $R^2=0.974$ 。因此, 本研究制备的 Au/XC-72/GCE 可用于构建生物电化学传感器对 L-CySH 及其相关肽类进行灵敏、快速的检

测及抗氧化能力强弱的评价。

## 3 结论

本文基于半胱氨酸的电催化氧化, 通过乙二醇还原法、抗坏血酸还原法、柠檬酸三钠还原法和硼氢化钠还原法四种方法制备得到胶体金溶液, 并将其负载于功能化的 XC-72 上形成复合催化材料。结果表明, 硼氢化钠还原法制得的 Au NPs 粒径最小, 在碳材料上分散均匀, 且无团聚现象, 循环伏安测试也表明由其制备的 Au/XC-72 对 L-CySH 具有最高的氧化电流。表明 L-CySH 的催化氧化是一个粒径相关的反应过程, 小尺寸的 Au NPs 更有利于 L-CySH 的催化活性。L-CySH 在 Au/XC-72/GCE 上是一个扩散过程为速率决定步骤的反应, 是一个质子参与过程并表现出很强的 pH 效应。利用修饰电极的方法, 本文制备的 Au/XC-72 修饰玻碳电极可用于半胱氨酸及其相关衍生物的灵敏、快速、高效检测及其相关电化学传感器的构建。

## 参考文献

- [1] Chen H, Chen Q S, Huang B, et al. High-potential use of L-CySH modified bentonite for efficient removal of U(VI) from aqueous solution [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2018, 316(1): 71-80
- [2] Geng D, Li M, Bo X, et al. Molybdenum nitride/nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes hybrid nanocomposites as novel electrochemical sensor for detection L-cysteine [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2016, 237: 581-590
- [3] Zong W, Liu R, Zhao L, et al. Side-chain oxidative damage to cysteine on a glassy carbon electrode [J]. Amino Acids, 2009, 37(4): 559-564
- [4] Ge S, Yan M, Lu J, et al. Electrochemical biosensor based on graphene oxide-Au nanoclusters composites for L-cysteine analysis [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2012, 31(1): 49-54
- [5] 刘忠, 杨文博, 金永杰, 等. 5,5'-二硫硝基苯甲酸柱前衍生高效液相色谱法测定酶促反应液中的 L-半胱氨酸[J]. 色谱, 2004, 22(3): 231-233
- [6] LIU Zhong, YANG Wen-bo, JIN Yong-jie, et al. Determination of L-cysteine in enzymatic reaction mixture with pre-column derivatization by high performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2004, 22(3): 231-233
- [6] 黄晓婉, 王杉, 揭琴丰, 等. 手性色谱法测定 L-硒-甲基硒代半胱氨酸含量的研究[J]. 现代食品科技, 2015, 9: 309-313
- HUANG Xiao-wan, WANG Shan, JIE Qin-feng, et al.

- Determination of L-se-methylselenocysteine content by chiral chromatography [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 9: 309-313
- [7] Ye Y, Ji J, Pi F, et al. A novel electrochemical biosensor for antioxidant evaluation of phloretin based on cell-alginate/L-cysteine/gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2018, 119: 119-125
- [8] Zhang L, Wang Y, Wan K, et al. Effective sulfur-doping in carbon by high-temperature molten salt bath and its electrocatalysis for oxygen reduction reaction [J]. *Electrochemistry Communications*, 2018, 86: 53-56
- [9] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. Seeding growth for size control of 5-40 nm diameter gold nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2001, 17(22): 6782-6786
- [10] Xu F, Wang F, Yang D, et al. Electrochemical sensing platform for L-CySH based on nearly uniform Au nanoparticles decorated graphene nanosheets [J]. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 2014, 38: 292-298
- [11] Long G-F, Li X-H, Wan K, et al. Pt/CN-doped electrocatalysts: Superior electrocatalytic activity for methanol oxidation reaction and mechanistic insight into interfacial enhancement [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, 203: 541-548
- [12] Harpeness R, Gedanken A. Microwave synthesis of core-shell gold/palladium bimetallic nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2004, 20(8): 3431-3434
- [13] Huanca D R, Salcedo W J. Physical and electrochemical characterization of crystalline silicon surfaces modified by aluminum [J]. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 2018, 215(2):170543
- [14] Li L-H, Zhang W-D. Preparation of carbon nanotubes supported platinum nanoparticles by an organic colloidal process for nonenzymatic glucose sensing [J]. *Microchimica Acta*, 2008, 163(3-4): 305-311
- [15] 杨玉新,叶阳,周有祥,等.四种化学还原法制备胶体金的比较研究 [J].*湖北农业科学*,2011,50(3):476-478  
YANG Yu-xin, YE Yang, ZHOU You-xiang, et al. Comparative study on four chemical reduction methods for preparing colloidal gold [J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2011, 50(3): 476-478
- [16] 刘颖沙,李建科,张琳,等.胶体金制备技术的改进与优化[J].*食品与发酵工业*,2015,41(11):110-114  
LIU Ying-sha, LI Jian-ke, ZHANG Lin, et al. Improvement and optimization of preparation technology of colloidal gold [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2015, 41(11): 110-114
- [17] Wu L, Li J, Zhang H-M. One step fabrication of au nanoparticles-ni-al layered double hydroxide composite film for the determination of l-cysteine [J]. *Electroanalysis*, 2015, 27(5): 1195-1201

---

(上接第 190 页)

- [18] 孙萍,郭丽琼,梁景龙,等.白藜芦醇在酿酒酵母中的组合表达[J].*食品与发酵工业*,2013,39(8):7-12  
SUN Ping, GUO Li-qiong, LIANG Jing-long, et al. Combinatorial expression of resveratrol in engineered *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *Food and Fermentation Industry*, 2013, 39(8): 7-12
- [19] John VW Becker, Gareth O Armstrong, Marthinus J van der Merwe, et al. Metabolic engineering of *Saccharomyces cerevisiae* for the synthesis of the wine-related antioxidant resveratrol [J]. *FEMS Yeast Research*, 2003, 4(1): 79-85
- [20] Wang Ye-chun, Halls Coralie, Zhang Juan, et al. Stepwise increase of resveratrol biosynthesis in yeast *Saccharomyces cerevisiae* by metabolic engineering [J]. *Metabolic Engineering*, 2011, 13(5): 455-463
- [21] Shin So-Yeon, Jung Sang-Min, Kim Myoung-dong, et al. Production of resveratrol from tyrosine in metabolically engineered *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2012, 51(4): 211-216
- [22] 孙萍,郭丽琼,黄佳俊,等.酿酒酵母工程菌生物合成白藜芦醇[J].*中国食品学报*,2016,16(3):68-74  
SUN Ping, GUO Li-qiong, HUANG Jia-jun, et al. Biosynthesis of resveratrol in engineered *Saccharomyces cerevisiae* strain [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2016, 16(3): 68-74