

液相色谱/元素分析-同位素比值质谱联用法鉴定蜂蜜掺假

费晓庆*, 吴斌, 沈崇钰, 丁涛, 李丽花, 路颖

(江苏出入境检验检疫局食品实验室, 江苏南京 210001)

摘要 :采用液相色谱/元素分析-同位素比值质谱联用法(LC/EA-IRMS)对国内蜂蜜掺假情况进行了研究。基于测定得到的38个纯正蜂蜜样品的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值数据,提出了纯正蜂蜜样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值要求:蛋白质和蜂蜜的 $\delta^{13}\text{C}$ 差值($\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{P-H}}$) $\geq -0.95\%$,果糖和葡萄糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 差值($\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{F-G}}$) $\text{在 } -0.64\%$ 至 0.53% 范围内,各个组分间的 $\delta^{13}\text{C}$ 最大差值($\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{max}}$) $< 2.09\%$ 。对150个日常检测样品、蜂农和蜂蜜供应商的蜂蜜样品分别采用本文建立的LC/EA-IRMS和国家标准方法(EA-IRMS)进行鉴定,LC/EA-IRMS方法检出58个掺有C3或C4植物糖浆的阳性样品,而EA-IRMS方法仅检出7个掺有C4植物糖浆的阳性样品,可见新方法大大提高了对蜂蜜掺假的鉴别能力。

关键词 :液相色谱;元素分析;同位素比值质谱;掺假;蜂蜜

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2011)01-0015-05

Honey adulteration detection using liquid chromatography/elemental analysis-isotope ratio mass spectrometry

FEI Xiaoqing*, WU Bin, SEHN Chongyu, DING Tao, LI Lihua, LU Ying

(Laboratory of Food, Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210001, China)

Abstract : A new method for honey adulteration detection using liquid chromatography/elemental analysis-isotope ratio mass spectrometry (LC/EA-IRMS) was developed. Based on the individual $\delta^{13}\text{C}$ values detected for 38 authentic honey samples, the limits for the authentic honey samples were proposed: the $\delta^{13}\text{C}$ difference between protein and honey ($\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{P-H}}$) should be higher or equal to than -0.95% , the $\delta^{13}\text{C}$ difference between fructose and glucose ($\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{F-G}}$) should be from -0.64% to 0.53% , and the maximum difference of $\delta^{13}\text{C}$ values between all the components ($\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{max}}$) should be lower than 2.09% . Based on the above criteria, the 58 positive samples spiked with C4 or C3 plant sugar syrup were confirmed by LC/EA-IRMS method from 150 commercial honey samples, while only 7 samples spiked with C4 plant sugar syrup were confirmed by the official EA-IRMS method. The proposed method represents a significant improvement in comparing with the official EA-IRMS method.

Key words : liquid chromatography (LC); elemental analysis (EA); isotope ratio mass spectrometry (IRMS); adulteration; honey

天然纯正的蜂蜜是一种高附加值的营养品,随着人们生活水平的提高,人们对蜂蜜的需求日益增长。然而少数不法商人为了牟取暴利,在纯正的蜂蜜中掺入价格相对便宜的糖浆,欺骗广大消费者,这对蜂产品市场造成了极大的负面影响。因此,开发有效、灵敏的蜂蜜掺假检测方法显得极为迫切。

目前,蜂蜜掺伪检测方法有理化参数检测(糖指纹图谱^[1]、氨基酸指纹图谱^[2]、5-羟甲基糠醛含

量、脯氨酸含量)、红外光谱法^[3]、薄层色谱法(TLC)、核磁共振法^[4]等。这些检测方法各有特点,但都存在着耗时长、灵敏度较低的问题。

近年来,稳定同位素比值质谱技术逐渐成为国际上用于产地溯源和鉴别食品成分掺假的一种直接而有效的工具^[4-7]。Woodbury等^[7]利用气相色谱-燃烧-同位素比值质谱法测得食用油中脂肪酸的稳定同位素值($\delta^{13}\text{C}$ 值),并尝试检测玉米油与大豆

* 通讯联系人:费晓庆,硕士,工程师,研究方向为食品检测和食品掺假鉴定研究。Tel: (025) 52345193, E-mail: dui01208@163.com.

基金项目:国家质量监督检验检疫总局“食品中同位素溯源特征物质与掺假研究”课题。

收稿日期:2010-10-18

油、花生油之间的掺伪问题。

植物光合作用中 C3 和 C4 两种代谢途径的产物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值有较大的差异。利用这个差异,通过测定蜂蜜的 $\delta^{13}\text{C}$ 值能够鉴别蜂蜜(主要含 C3 植物糖)中是否掺入了 C4 植物糖浆(如玉米糖浆)。现在国际上通用的检测方法是元素分析-同位素比值质谱法(EA-IRMS),该法已经成为检测蜂蜜中 C4 植物糖浆含量的官方方法^[8-10]。但是这种离线方法只能判定掺入较高含量 C4 植物糖浆的蜂蜜,对于更低含量的掺假以及最近出现的掺入 C3 植物糖浆(如大米糖浆、甜菜糖浆)的掺假判定存在缺陷。

液相色谱-同位素比值质谱法(LC-IRMS)的引入为更精确地测定蜂蜜的同位素值、判定蜂蜜掺假情况开辟了更为广阔的前景^[11-14]。蜂蜜样品经 LC 分离后,各个组分依次被氧化成 CO_2 ,通过 IRMS 在线测定各个组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。这样可以克服之前离线方法的缺点,提高检测方法的灵敏度,并且可以对 C3 植物糖浆的掺假进行鉴定。国外已经开展了相关的研究工作^[11-14],而国内采用 LC-IRMS 鉴定蜂蜜掺假的报道尚未出现。

本文结合液相色谱-同位素比值质谱法和元素分析-同位素比值质谱法(LC/EA-IRMS)对蜂蜜中掺入 C4 和 C3 植物糖浆的检测进行了初步研究。采集不同来源的纯正蜂蜜样品,测定其蜂蜜、蛋白质及各种糖组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,并计算蛋白质与蜂蜜的 $\delta^{13}\text{C}$ 差值($\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{P-H}}$)、果糖与葡萄糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 差值($\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{F-G}}$)以及各个组分间最大的 $\delta^{13}\text{C}$ 差值($\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{max}}$),并根据上述 3 个参数来确认蜂蜜中是否掺假。同时也建立了不同产地、不同品种蜂蜜产品稳定的同位素值数据库,为我国有关部门进一步开展蜂蜜的品质、来源以及所标注的产品名称、产地和加工过程的真实性的监管工作提供科学的根据和数据基础,在保护消费者利益方面起到重要的作用。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

Surveryor LC 仪、NC 2500 EA 仪、与 EA 联用的同位素比值质谱仪为 DELTA PLUS 同位素比值质谱仪(用于测定蜂蜜的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和蜂蜜中蛋白质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值)、与 LC 联用的同位素比值质谱仪为 DELTA V PLUS 同位素比值质谱仪(用于测定蜂蜜中各种糖组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值)(Thermo Fisher 公司)。

LC-IRMS 所用水均为 Millipore 公司的 Milli-Q 超纯水仪制备的超纯水(电阻率为 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$),EA-IRMS 所用水均为煮沸的无二氧化碳蒸馏

水。纯度 $\geq 99\%$ 的过二硫酸钠和磷酸均购于 Fluka 公司,钨酸钠和硫酸为分析纯, $5\text{ mm}\times 3.5\text{ mm}$ 锡杯购于 Element Microanalysis 公司。

LC-IRMS 的标准物质为 IAEA-CH-6(蔗糖)($\delta^{13}\text{C}$ 值为 -10.45% ,国际原子能机构(IAEA));EA-IRMS 的标准物质为 IA-R005¹³C(甜菜糖)($\delta^{13}\text{C}$ 值为 -26.03% ,Sercon 公司)。质量控制样品为 D-(+)-蜜二糖(纯度 $\geq 98\%$,Fluka 公司)。

对于 LC-IRMS 分析,需每天新鲜配制 1.12 mol/L 过二硫酸钠溶液和 0.33 mol/L 磷酸溶液,置于棕色瓶中。对于 EA-IRMS 分析,以 10% 钨酸钠溶液和 0.335 mol/L 硫酸溶液作为蛋白质沉淀剂。

38 个纯正蜂蜜样品:包括油菜蜜、百花蜜、荆条蜜、洋槐蜜、椴树蜜和紫云英蜜,来自国内不同地区的蜂农或者蜂蜜供应商。这些蜂蜜通过其他检测手段(包括 TLC、糖的组成、5-羟甲基糠醛含量、脯氨酸含量、酶值)被确认为纯正蜂蜜。

150 个蜂蜜样品:来自日常检测样品、蜂农和蜂蜜供应商。

1.2 样品处理

用于 EA-IRMS 测定蜂蜜蛋白质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的样品处理:称取适量的样品置于离心管中,加入水 40 mL 、沉淀剂钨酸钠溶液和硫酸溶液各 1 mL ,静置沉淀至少 1 h ,离心 5 min 后弃去上清液。以 40 mL 水涡旋洗涤沉淀物 2 min ,离心 5 min ,弃去上清液。如此反复洗涤沉淀物 3 次,得到蜂蜜蛋白质。用微量进样器移取适量的蜂蜜和蜂蜜蛋白质,密封备用。

用于 LC-IRMS 分析的样品处理:将蜂蜜样品溶于超纯水中,配制质量浓度约 1 g/L 的水溶液,经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,滤液用于测定。

1.3 实验条件

LC-IRMS 条件:色谱柱为 Carbomix Ca-NP5 柱(交联度为 8% ; $300\text{ mm}\times 7.8\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$; Sepax Technologies 公司);流动相为超纯水,流速为 $350\text{ }\mu\text{L/min}$,柱温为 $85.0\text{ }^\circ\text{C}$ 。进行样品测定时,每个样品的分析起始阶段和结尾阶段通入 CO_2 参考气进行系统稳定性评价。

EA-IRMS 条件:氧化管温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$,还原管温度为 $825\text{ }^\circ\text{C}$,炉温为 $50\text{ }^\circ\text{C}$,氦气流速为 120 mL/min 。每个样品平行测定 2 次。

2 结果与讨论

$\delta^{13}\text{C}$ 值的计算是基于一个国际标准物质(Vienna Pee Dee Belemnite Standard(VPDB)),计算公式为 $\delta^{13}\text{C} = (R_{\text{sample}} - R_{\text{VPDB}}) / R_{\text{VPDB}} \times 1000\%$,其中

R 为同位素比率 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $R_{\text{VPDB}} = 0.011\ 237\ 2$ 。

使用参考气前,用已知 $\delta^{13}\text{C}$ 值的标准物质对 CO_2 参考气进行反标定。由于标准物质的稀缺,在测定样品时每个批次都采用质量控制样品来评价仪器的稳定性。本实验选取蜜二糖作为 LC-IRMS 和 EA-IRMS 测定的质量控制样品,两种方法对其 $\delta^{13}\text{C}$ 值的标定结果分别为 -25.07% 和 -25.03% 。两个结果相当吻合,充分说明了两种检测方法的结果一致性。

2.1 LC/EA-IRMS 检测纯正蜂蜜样品

首先采用 EA-IRMS 对 38 个纯正蜂蜜样品进行了测试,记录蛋白质的 $\delta^{13}\text{C}_\text{P}$ 值和蜂蜜的 $\delta^{13}\text{C}_\text{H}$ 值,计算两者的 $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{P-H}}$ 。同时根据国家标准方法(GB/T 18932.1-2002)计算蜂蜜中 C4 植物糖的含量(X),计算公式为: $X = \Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{P-H}} / [\delta^{13}\text{C}_\text{P} - (-9.7)] \times 100\%$,其中 -9.7 为玉米糖浆的平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

当计算结果大于或等于 7% 时,认为蜂蜜样品中掺入了 C4 植物糖浆。而收集的 38 个纯正蜂蜜中 C4 植物糖的含量在 $0 \sim 5.79\%$ 范围内(见表 1),故鉴定 38 个蜂蜜样品均为阴性样品。

本实验同时利用 LC-IRMS 测试了上述 38 个纯正蜂蜜样品中的果糖、葡萄糖、二糖和三糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,结果列于表 1。

表 1 LC/EA-IRMS 测试纯正蜂蜜样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($n = 38$)

Table 1 $\delta^{13}\text{C}$ values of authentic honey samples by LC/EA-IRMS ($n = 38$) %

Parameter	Average	SD	Range
$\delta^{13}\text{C}_\text{H}$ (honey)	-26.45	1.19	-23.05 to -28.72
$\delta^{13}\text{C}_\text{P}$ (protein)	-25.78	1.16	-21.93 to -27.58
$\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{P-H}}$	0.67	-	-0.95 to 2.01
Content of C4 sugar	0.56*	1.41*	0.00 to 5.79*
$\delta^{13}\text{C}_\text{F}$ (fructose)	-26.38	1.39	-22.69 to -28.82
$\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ (glucose)	-26.35	1.37	-22.60 to -28.72
$\delta^{13}\text{C}_\text{D}$ (disaccharides)	-27.46	1.85	-20.60 to -30.72
$\delta^{13}\text{C}_\text{T}$ (trisaccharides)	-23.64	1.62	-21.08 to -26.20
$\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{F-G}}$	-0.03	-	-0.64 to 0.53
$\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{max}}$	1.39	-	0.26 to 2.09

* %.

为了评价 LC/EA-IRMS 测定结果的重现性,同时从纯正蜂蜜中挑选一个油菜蜜,于 2 个月内对该蜂蜜进行测定共计 43 次,测定其 $\delta^{13}\text{C}_\text{H}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_\text{P}$ 以及果糖、葡萄糖、二糖和三糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,并计算相应的标准偏差,结果见表 2。其中最大的标准偏差为 0.28% ,与文献[13]报道的结果相近。由于二糖含量相对较低,所得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的标准偏差明显大于其他组分。

表 2 采用 LC/EA-IRMS 于 2 个月内测定某油菜蜂蜜样品的重现性数据 ($n = 43$)

Table 2 Reproducibility data of the LC/EA-IRMS for an authentic rape honey sample in two months ($n = 43$) %

Parameter	Average	SD
$\delta^{13}\text{C}_\text{H}$	-26.69	0.14
$\delta^{13}\text{C}_\text{P}$	-26.21	0.21
$\delta^{13}\text{C}_\text{F}$	-26.48	0.12
$\delta^{13}\text{C}_\text{G}$	-26.48	0.12
$\delta^{13}\text{C}_\text{D}$	-28.29	0.28
$\delta^{13}\text{C}_\text{T}$	n. d.	-

n. d. : not detected.

2.2 蜂蜜掺假鉴定新方法及应用

结合 EA-IRMS 和 LC-IRMS 测得的 38 个纯正蜂蜜样品中各组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(见表 1),从中可以发现: $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{P-H}}$ 在 -0.95% 至 2.01% 范围内, $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{F-G}}$ 在 $-0.64\% \sim 0.53\%$ 范围内,该结果与 Cabanero 等^[12]报道的结果(-0.50% 至 0.50%)相当接近。各组分间的 $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{max}}$ 在 $0.26\% \sim 2.09\%$ 范围内,即没有超过 2.09% ,这个数值与 Elflein 等^[13]报道的 2.10% 相吻合。

根据上述 3 个检测参数的结果,我们认为纯正蜂蜜的 $\delta^{13}\text{C}$ 值应该同时符合以下要求: $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{P-H}} \geq -0.95\%$, $-0.64\% < \Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{F-G}} < 0.53\%$, $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{max}} \leq 2.09\%$ 。对于不符合以上任何一项要求的蜂蜜,我们判定其是掺假蜂蜜。图 1 是符合纯正蜂蜜 $\delta^{13}\text{C}$ 值要求的一个油菜蜜样品的 LC-IRMS 谱图。

分别采用本文建立的新方法和国家标准方法对同一个转化糖浆(C3 植物糖浆)样品(即表 3 中的 5 号样品)进行测定,以比较两种方法鉴定的灵敏度。LC/EA-IRMS 的测定结果为 $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{F-G}} = 3.22\%$,

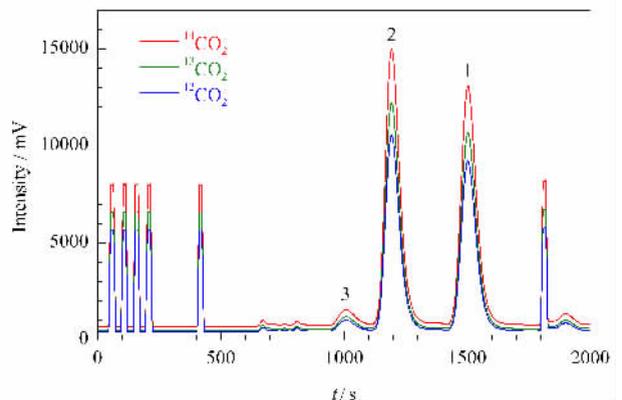


图 1 一个纯正油菜蜜样品的 LC-IRMS 谱图

Fig. 1 LC-IRMS chromatogram of an authentic rape honey sample

Conditions: column, Carboxim Ca-NP5 (8% of cross-linking, 300 mm \times 7.8 mm, 5 μm); column temperature, 85 $^\circ\text{C}$; mobile phase, ultrapure water; flow rate, 350 $\mu\text{L}/\text{min}$.

Peaks ($\delta^{13}\text{C}$ value): 1. fructose (-26.37%); 2. glucose (-26.62%); 3. disaccharides (-27.32%).

$\Delta\delta^{13}C_{max} = 3.22\%$ (见图 2),因此判定其为明显的阳性样品。而由于该样品的蛋白质无法提取出来,无法获得 $\delta^{13}C_P$ 值,因此采用 EA-IRMS 方法无法确证其是否为阳性。由此显示了 LC/EA-IRMS 判定方法的优越性。

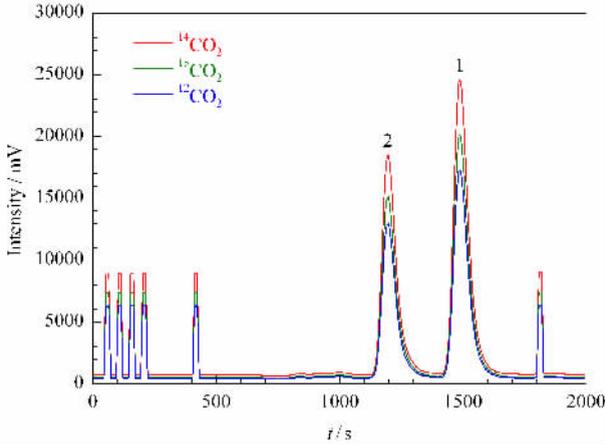


图 2 一个转化糖浆样品的 LC-IRMS 谱图

Fig. 2 LC-IRMS chromatogram of an invert sugar syrup
Conditions are the same as in Fig. 1.
Peaks ($\delta^{13}C$ value): 1. fructose (- 22.56%); 2. glucose (- 25.78%).

利用 LC/EA-IRMS 对平时检测工作中的 150 个蜂蜜样品或糖浆样品进行了分析检测(详细测试结果未列出)。同时与国家标准方法(GB/T 18932.1-2002)中采用 EA-IRMS 法得到的检测结论进行比较。根据测试结果,按照国家标准方法的规定(经计算 C4 植物糖含量小于 7% 为阴性样品,大于或等于 7% 为阳性样品),150 个检测样品中仅有 7 个样品为阳性,样品阳性率为 4.67%。而利用 LC/EA-IRMS 法检测出阳性样品数达 58 个,阳性率达 38.67%,也就是说其中有 51 个经新方法判定为阳性的样品按国家标准方法检测为合格。可见本文建立的新方法相对于国家标准方法有更高的灵敏度,可以大大提高对蜂蜜掺假的检测能力。

从上述样品中选取一些代表性的样品进一步比较两种方法的检测能力(见表 3)。1 号样品为图 1

所示的纯正油菜蜂蜜,两种方法均鉴定其为合格。2 号样品经国家标准方法鉴定为合格(C4 植物糖含量为 1.31%,小于 7%),而本文建立的方法鉴定为阳性($\Delta\delta^{13}C_{F-G} = 1.88\%$)(见图 3),该样品被认为掺入了 C4 植物糖浆。

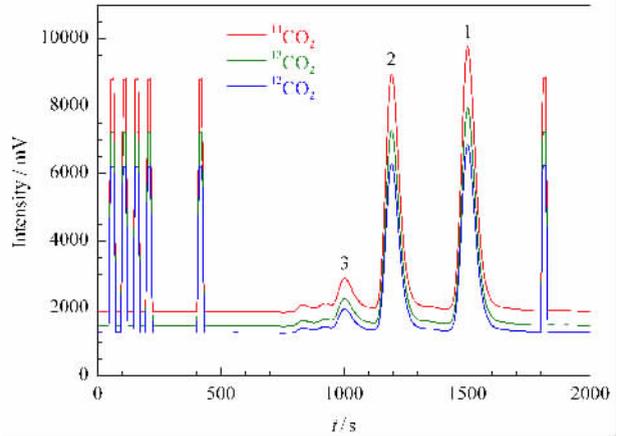


图 3 掺入 C4 植物糖浆的蜂蜜样品的 LC-IRMS 谱图

Fig. 3 LC-IRMS chromatogram of a honey sample adulterated with C4 plant sugar syrup
Conditions are the same as in Fig. 1.
Peaks ($\delta^{13}C$ value): 1. fructose (- 24.33%); 2. glucose (- 26.21%); 3. disaccharides (- 25.76%).

根据 Elflein 等^[13]的报道,若出现三糖以上的寡糖信号,可判定这个样品掺入了 C3 植物糖浆。3 号样品经国家标准方法检测为合格(C4 植物糖含量为 0.0%,小于 7%),但经本文建立的方法鉴定为阳性样品($\Delta\delta^{13}C_{F-G} = 2.17\%$, $\Delta\delta^{13}C_{max} = 4.18\%$)(见图 4)。从图 4 中可见该样品掺入了 C3 植物糖浆。4 号样品经两种方法检测均确认为阳性样品,经计算该样品中 C4 植物糖含量为 7.79%。

作为后续工作,我们将尽可能地各个地区收集纯正的蜂蜜,扩大纯正蜂蜜数据库的样本量,使得数据库更具有代表性。另外,我们将从市场上购买不同种类的 C3 植物糖浆和 C4 植物糖浆,并将这些糖浆与某个纯正蜂蜜按照不同比例(1%、2%、5%、10%、15%、20%)混合,进一步比较两种检测方法对掺假蜂蜜的检测能力。

表 3 LC/EA-IRMS 和国家标准方法(EA-IRMS)对纯正蜂蜜和掺假蜂蜜样品的测试结果比较

Table 3 Comparison of LC/EA-IRMS and official EA-IRMS results for some representative authentic and adulterated honey samples

Sample No.	$\delta^{13}C_H/\%$	$\delta^{13}C_P/\%$	$\Delta\delta^{13}C_{P-H}/\%$	Content of C4 sugar/%	$\delta^{13}C_F/\%$	$\delta^{13}C_G/\%$	$\delta^{13}C_D/\%$	$\delta^{13}C_T/\%$	$\delta^{13}C_O/\%$	$\Delta\delta^{13}C_{F-G}/\%$	$\Delta\delta^{13}C_{max}/\%$	LC/EA-IRMS	EA-IRMS
1	-26.69	-26.21	0.48	0.00	-26.37	-26.62	-27.32	n. d.	n. d.	0.25	1.95	P	P
2	-24.74	-24.94	-0.20	1.31	-24.33	-26.21	-25.76	n. d.	n. d.	1.88	1.88	A	P
3	-25.46	-25.34	0.12	0.00	-24.22	-26.39	-28.40	-26.52	-28.16	2.17	4.18	A	P
4	-22.84	-23.95	-1.11	7.79	-23.14	-22.12	-22.23	-19.92	n. d.	-1.02	3.22	A	A
5	-24.77	no protein	-	-	-22.56	-25.78	n. d.	n. d.	n. d.	3.22	3.22	A	N

n. d. : not detected. * $\delta^{13}C_O$: $\delta^{13}C$ of oligosaccharides. P : pure ; A : adulterated ; N : not confirmed.

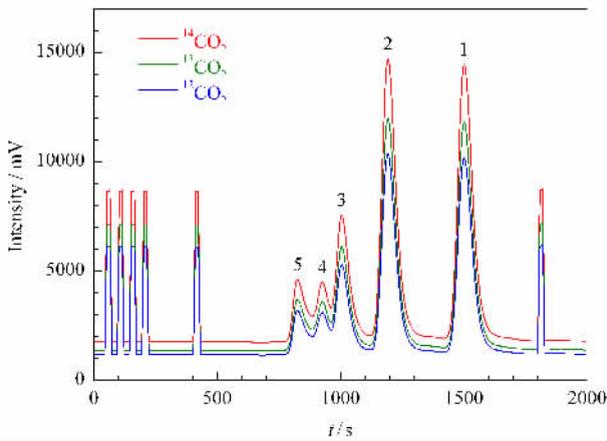


图 4 掺入 C3 植物糖浆的阳性蜂蜜样品的 LC-IRMS 谱图

Fig. 4 LC-IRMS chromatogram of a honey sample adulterated with C3 plant sugar syrup

Conditions are the same as in Fig. 1.

Peaks ($\delta^{13}\text{C}$ value): 1. fructose (- 24. 22‰); 2. glucose (- 26. 39‰); 3. disaccharides (- 28. 40‰); 4. trisaccharides (- 26. 52‰); 5. oligosaccharides (- 28. 16‰).

3 结论

结合液相色谱-同位素比值质谱法与元素分析-同位素比值质谱法对我国一些产地的纯正蜂蜜进行了分析检测,初步建立了纯正蜂蜜的数据库,提出了新的判定蜂蜜掺假的方法,对蜂蜜掺假检测的国家标准方法进行了改进。新方法在掺假鉴定的灵敏度

方面显示了较大的优势,大大提高了蜂蜜掺假的检测能力。

参考文献:

- [1] Megherbi M, Herbreteau B, Faure R, et al. J Agric Food Chem, 2009, 57(6): 2105
- [2] Cotte J F, Casabianca H, Giround B, et al. Anal Bioanal Chem, 2004, 378(5): 1342
- [3] Kelly J D, Petisco C, Downey G. J Agric Food Chem, 2006, 54(17): 6166
- [4] Cotte J F, Casabianca H, Lheritier J, et al. Anal Chim Acta, 2007, 582(1): 125
- [5] Padovan G J, De Jong D, Rodrigues L P, et al. Food Chem, 2003, 82(2): 633
- [6] Cabanero A I, Recio J L, Ruperez M. Rapid Commun Mass Spectrom, 2008, 22(20): 3111
- [7] Woodbury S E, Evershed R P, Rossel J B, et al. Anal Chem, 1995, 67(15): 2685
- [8] AOAC Official Method 998. 12
- [9] AOAC Official Method 991. 41
- [10] GB/T 18932. 1-2002
- [11] Krummen M, Hilker A W, Juchelka D, et al. Rapid Commun Mass Spectrom, 2004, 18(19): 2260
- [12] Cabanero A I, Recio J L, Ruperez M. J Agric Food Chem, 2006, 54(26): 9719
- [13] Elflein L, Raezke K P. Apidologie, 2008, 39(5): 574
- [14] Boschker H T S, Moerdijk-Poortvliet T C W, van Breugel P, et al. Rapid Commun Mass Spectrom, 2008, 22(23): 3902