

有机同位素稀释质谱法在食品安全分析中的应用

刘卫霞, 罗 勇*, 杨维成

(上海化工研究院 技术开发中心, 上海 200062)

摘 要: 有机同位素稀释质谱法具有高精度、高准确度、样品无需严格分离等优点, 已广泛应用于食品安全领域。简要介绍了有机同位素稀释质谱技术的机理和特点, 综述了其在食品安全领域中的应用, 并对其发展趋势进行了展望。

关键词: 有机同位素稀释质谱; 色谱-质谱联用技术; 食品分析

中图分类号: O 657.63 **文献标志码:** A

文章编号: 0367-6358(2011)03-0184-04

Applications of Organic Isotope Dilution Mass Spectrometry in Food Safety Analysis

LIU Wei-xia, LUO Yong*, YANG Wei-cheng

(Shanghai Research Institute of Chemical Industry, R & D Center, Shanghai 200062, China)

Abstract: Organic isotope dilution mass spectrometry has been widely used in food safety analysis because of the high precision, high accuracy, and simple pretreatment for samples. The mechanism and characteristics of organic isotope dilution mass spectrometry was briefly introduced. Its applications in food safety analysis were reviewed, and the prospect of the method was also discussed.

Key words: organic isotope dilution mass spectrometry; chromatography-mass spectrometry; food analysis

近年来国际上食品安全恶性事件频频发生, 如英国的疯牛病事件, 1999 年比利时的禽产品二噁英污染事件, 2005 年的“苏丹红”事件等。在我国, 由各种食品安全问题引发的进出口贸易纠纷时有报道, 特别是 2008 年的三聚氰胺事件, 对我国经济的发展产生了极为负面的影响。在世界范围内, 食品安全已成为各国消费者和政府关注的焦点。食品中有害物质的残留可以直接引发对人体的急慢性中毒、过敏和变态反应, 并通过环境和食物链的作用对人体导致直接或潜在危害, 各国立法机关纷纷对其最大残留量进行了严格的限制。为了满足这些法规的检测需求, 高选择性高灵敏性的检测技术成为当今的研究趋势^[1,2]。

色谱-质谱联用技术具有高分离能力、高灵敏

度、高选择性、应用范围广、分析速度快和自动化程度高等优点, 近年来在食品分析中得到了广泛应用^[3-5]。但由于受到基质效应的制约, 不科学的前处理方法往往会使分析结果产生较大偏差, 在可获得标记目标化合物的情况下, 稳定同位素稀释技术 (IDMS) 是消除定量过程中基质效应影响最有效的方法。

1 有机同位素稀释质谱法

有机同位素稀释色谱-质谱法采用与待测物具有相同分子结构的稳定同位素 (^{13}C 、 ^{15}N 、 ^2H 等) 标记的有机物作为内标 (即稀释剂), 通过分别对同位素丰度的精确质谱测量和加入稀释剂的准确称量, 求得样品中待测有机物的绝对量。其分析步骤通常为: 在基质中添加稳定同位素标记的目标有机物做

收稿日期: 2010-09-08

基金项目: 科技部转制院所专项项目 (2009EG116086) 和上海市科委科研计划项目 (09dz2200700) 资助

作者简介: 刘卫霞 (1981~), 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 仪器分析及有机合成等。* E-mail: real_luoyong@hotmail.com

为稀释剂,使稀释剂和待测物达到平衡;分离纯化或半分离纯化目标物(稀释剂和待测物);质谱法测定稀释剂和待测物的同位素比值,即可确定待测物在样品物中的浓度。在实验过程中测量的仅仅是样品里内标和待测物的摩尔离子数之比,而不是浓度,测量结果可直接溯源到摩尔。一旦稀释剂加入并与待测物达到平衡,同位素比值即已恒定,很少受到各种物理、化学因素的干扰,即使存在干扰,也会以几乎相同的几率贡献给稀释剂和待测物的丰度,对分析结果也无影响,不需严格定量分离^[6,7]。有效消除了信号所受到的基质抑制效应,因此该方法在微量组分准确定量分析方面有很大优势。同位素稀释质谱法最早应用于核物理和地质上,20世纪70年代, Schaffer 等将其应用到血浆中有机物的分析,从此有机同位素稀释质谱法在医学、环境和食品安全等领域的应用得到迅猛发展^[3,6,8,9]。

2 有机同位素稀释质谱法在食品安全方面的应用

2.1 在农药残留方面的应用

目前在世界范围内,大约有 1000 多种有机合成农药用于防止病虫害,农药残留的检测对保护人民群众的身体健康和农业对外贸易都具有十分重大的意义。食品中发现的残留农药主要包括有机氯农药、有机磷农药、氨基甲酸酯农药以及拟除虫菊酯类农药等。目前,主要的检测方法包括气相色谱和高效液相色谱及其联用技术、超临界流体色谱法和免疫分析技术。有机同位素稀释技术与色谱-质谱联用技术的结合可最大程度地降低人为因素造成的误差和样品转移处理过程中的损失^[10]。

Serena 等以有机同位素稀释气相色谱-质谱法分析检测了人参中六氯苯和六氯环己烷(α , β , γ , δ 异构体)五种有机氯农药的残留量。该方法测定同一批人参根中有机氯含量的日内和日间的变异系数 $\leq 1.4\%$,当扩充系数为 2 时相对扩展不确定度为 4.0%~6.5%,远远优于使用常规 GC-MS 法(内标法或外标法)进行检测的结果^[11]。Goranka 等建立了蔬菜和水果中三种二硫代氨基甲酸酯除菌剂(DTC)的同位素稀释高效液相色谱/电喷雾质谱(LG-ESI-MS)测定方法,采用选择离子监测模式(SIM),确定限(CC α)和检测容量(CC β)分别为 0.03 mg/kg 和 0.05 mg/kg,加标回收率为 90%~100%。该方法可快速灵敏地对蔬菜和水果中残留的三种 DTC 进行同时分析^[12]。Lorna 等以氘代物为内标,采用 LC-ESI-MS 法建立了水和植物基质中百草枯和敌草快的分析方法,水基质中的百草枯和敌草快的检测限为 0.2 和 0.1 $\mu\text{g/L}$,植物基质

中的百草枯和敌草快的检测限为 0.02 和 0.01 $\mu\text{g/L}$ ^[13]。

2.2 在兽药残留方面的应用

现代畜牧业中,大量兽药的违法滥用不可避免地造成了动物性产品中的药物残留。残留超标不仅可以对人体产生急慢性毒性作用,引起细菌耐药性增强,还可以通过环境和食物链进入人体,对人类健康造成危害,并影响我国养殖行业的发展。目前,在动物源性食品中发现的药物残留主要有抗生素类、抗球虫类、激素类等药物^[14]。

2.2.1 抗生素类

氯霉素(CAP)是一种高效广谱抗生素,其在动物性食品中的残留可对骨髓造血功能造成严重损害,各国均禁止其在供人类食用的动物源产品中使用。欧盟(EEC)96/23 指令中把 CAP 列入禁用药,并规定氯霉素 MRPL (minimum required performance limits) 值为 0.3 $\mu\text{g/kg}$ ^[14]。我国每年动物性食品出口贸易中因氯霉素超标带来的经济损失相当巨大,建立一种准确快速的检测方法具有重大意义^[15]。

Philippe 等以 D₅-CAP 为内标,采用多反应离子监测(MRM)模式对奶粉中氯霉素(CAP)的残留量进行了定量分析。该方法的对 CAP 的确定限(CC α)为 0.02 $\mu\text{g/kg}$,检测容量(CC β)为 0.03 $\mu\text{g/kg}$ 。该方法适用于多种奶粉基质(如全脂奶粉、脱脂奶粉等),做为一种检测工具,可有效防止含 CAP 残留量超标的食品进入大众食物链^[16]。

潘玉香等以 D₅-CAP 为内标, SIM 扫描模式,建立了一种用于各种动物源性食品中 CAP 残留量的同位素稀释气相色谱-负化学离子源质谱检测方法。CAP 的回收率为 87.8%~107.0%,相对标准偏差(RSD) $\leq 8.5\%$,基质复杂样品中 CAP 残留的检出限达到 0.1 $\mu\text{g/kg}$,基质简单样品的检测限可达 0.05 $\mu\text{g/kg}$ 。该方法适合各种动物源性食品中氯霉素残留量的确证分析^[17]。

Pascal 等采用同位素内标,负离子 MRM 扫描模式对肉类和海产品中 CAP 的残留量进行了分析。CC α 和 CC β 分别为 0.01 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.02 $\mu\text{g/kg}$ 。将该方法用于检测多种肉类(如火鸡肉、猪肉和牛肉)和海产品(如鱼和虾)中 CAP 的含量,都得到较好的结果,证明其非常适用于日常的质量控制操作,而且对仪器的污染很小^[18]。

2.2.2 抗球虫类

抗球虫类兽药主要有硝基咪唑类(MRPL 为 1 $\mu\text{g/kg}$)和硝基咪唑类(MRPL 为 3 $\mu\text{g/kg}$)药物。研

究发现其有慢性毒性和致癌作用,因此已被大多数国家明令禁止在人类可食用的动物源性食品中使用。

Pascal 等建立了肉类食品中四种硝基咪唑类兽药代谢物残留量的同位素稀释液相色谱-串联质谱(LG-IDMS)分析法。该方法的 $CC\alpha$ 为 0.11~0.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$, $CC\beta$ 为 0.19~0.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 均小于欧盟规定的 MRPL 值。该方法非常适合于常规的质量控制操作,而且对于其它基质(如鱼肉、鸡蛋、蜂蜜)亦适用^[19]。Seu 等以 LC-IDMS 法对全球各个产地的蜂蜜产品中硝基咪唑类兽药的残留量进行了测定。该方法的 $CC\alpha$ 为 0.07~0.46 $\mu\text{g}/\text{kg}$, $CC\beta$ 为 0.12~0.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 结果表明在四种咪唑类兽药残留中咪唑啉酮的残留量最多^[20]。Pascal 等以氘代物为内标,多反应监测模式,同时分析鸡蛋、蛋制品及鸡肉中多种 5-硝基咪唑及其羟基化代谢物,方法回收率为 88%~111%; $CC\alpha$ 为 0.07~0.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$; $CC\beta$ 为 0.11~0.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$; $RSD \leq 15\%$ ^[21]。Kamila 等以 LC-IDMS 法对家禽的肉、血液、蛋中硝基咪唑及其代谢物的残留量进行了测定。该方法在各种基质中的回收率达到 93%~103%, 变异系数 $\leq 14.0\%$, $CC\alpha$ 与 $CC\beta$ 分别为 0.05~0.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.08~0.90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[22]。

上述方法验证结果符合欧盟委员会决议 2002/657/EC 的要求,检测限远低于欧盟标准对该类物质设置的 MRPL,应用于多种基质中均得到令人满意的结果。采用串联质谱 MRM 扫描模式与同位素稀释质谱联用技术检测抗球虫类药物具有选择性强、精准度高、相对快速的优点。

2.2.3 激素类

激素类药物主要包括同化性激素、皮质类激素和 β 受体激动剂等。此类药物添加在家畜饲料中能够促进动物生长,提高饲料转化率和畜体的瘦肉率。在家畜饲料中大量添加此类药物会导致其在动物体内的蓄积从而影响人类健康。

Della 等以 D_4 -QCA 为内标,建立了猪肝中卡巴多司代谢物(喹啉 2-羧基 QCA)含量的 GC-MS 分析方法。方法定量限低至 0.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[23]。该方法具有简便、稳定、高通量的特点,适合 QCA 的超痕量检测。Philippe 等以 D_9 -克伦特罗为内标,建立了肉类及肝脏类产品中克伦特罗残留量的 LC-IDMS 分析法。在加标水平为 0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,回收率为 63 \pm 7%。该方法具有较高的灵敏度,检测下限为 10 ng/kg,定量下限为 15 ng/kg^[24]。

2.3 在食品加工过程中产生的有害物质方面的应

用

丙烯酰胺是一种水溶性神经毒性物质,具有致畸、致癌作用,食品在高温加工过程中会产生丙烯酰胺,炸薯片、面包、可可粉、咖啡、饼干等食品中普遍含有相当高浓度的丙烯酰胺。检测方法主要有液相色谱、气相色谱、液相色谱-串联质谱法、气相色谱-串联质谱法^[25],前两者灵敏度和确证定性不理想,后两者需要繁琐的前处理步骤,而有机同位素稀释质谱的应用可优化方法的灵敏度和确证定性结果,简化前处理步骤。

Sonja 等建立了多种食品基质(香酥面包、煎饼、杏仁糖和坚果等)中丙烯酰胺的有机同位素稀释质谱检测方法。批内与批间变异系数均低于 10%,检测限分别为 20 和 15 $\mu\text{g}/\text{kg}$,回收率为 58%~76%^[26]。Jiao 等以同位素试剂为内标,建立了婴儿奶粉和罐装食品中丙烯酰胺含量的分析方法。回收率为 86%~97%, $RSD < 5\%$,完全满足欧盟标准。该方法已成功的应用于婴幼儿食品中痕量丙烯酰胺的分析^[27]。Lenka 等采用同位素稀释气相色谱-高分辨飞行时间质谱法对多种食品基质中丙烯酰胺的含量进行了分析,定量限为 15~40 $\mu\text{g}/\text{kg}$,回收率为 97%~108%^[28]。赵榕等对加热淀粉类食品中的丙烯酰胺进行了测定。方法的定性检出限为 6 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量检出限为 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。高、中、低 3 个浓度水平的加标回收率为 96.8%~97.4%, RSD 小于 10%^[29]。有机同位素稀释技术检测丙烯酰胺快速、灵敏、准确,检测限与精密度都满足痕量分析要求。

2.4 在天然毒素方面的应用

食用的动植物产品可能在自身机体或其它微生物作用下,产生危害人体健康的天然毒素,如黄曲霉素可造成人体严重肝损伤等,需要严格加以监控。

Michael 等以 LC-IDMS 法建立了食品中赭曲霉毒素 A(OTA)的检测方法。该方法具有较高的灵敏度和准确度,检测限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[30]。于村等也采用 LC-IDMS 法同时测定了玉米中的的赭曲霉毒素 A 等 10 种霉菌毒素。加标平均回收率为 75.8%~106.5%, RSD 为 1.7%~9.6%, LOQ 在 0.09~8.48 $\mu\text{g}/\text{kg}$,完全满足欧盟限量标准。该方法具有预处理简单、检测速度快、灵敏度高的优点,可满足各国对霉菌毒素的最低检出要求^[31]。

2.5 在环境污染物方面的应用

环境污染物种类繁多,化学性质稳定,不易分解,广泛残留于生态系统中。经食物链富集后,可对人体健康产生严重威胁。二噁英类化合物

(PCDDs) 是典型的环境污染物。其检测属超痕量、多组分检测, 对特异性、选择性和灵敏度要求极高, 一般采用有机同位素稀释质谱法进行检测。

张建清等以同位素稀释高分辨气相色谱-双聚焦磁式质谱联用仪定量检测了市售猪肉中 17 个 4~8 个氯原子取代的二噁英和呋喃(PCDD/Fs)。该方法的检出限为 0.01 pg/g。同位素标准物的加标回收率分布于 68.6%~92.4% 之间^[32]。李敬光等使用气相色谱-高分辨质谱联用仪, 结合同位素稀释技术, 对鱼样中的二噁英和共平面多氯联苯进行定性和定量。样品中 PCDDs 和 PFs 同位素内标的平均回收率为 62.4%~84.3%, 共平面 PCBs 同位素内标的平均回收率为 53.1%~89.2%^[33]。Jian 等用同位素稀释高分辨气相色谱-质谱法测定了多种零售食品中多氯代二噁英/多氯代二苯并呋喃(PCDD/Fs) 和 18 种多氯联苯(PCBs) 的含量^[34]。Jearr Francois 等以二维气相色谱-飞行时间质谱法测定了食品中二噁英和多氯联苯的含量, 检测了多种基质如鱼、猪肉和牛奶样品, 该方法定量可精确到 pg/g 水平^[35]。有机同位素稀释质谱法对二噁英类化合物确证、定量准确, 为目前国际上权威认可的定量检测方法。

3 结束语

随着世界范围内食品安全问题日益受到关注, 建立一种准确、灵敏、快速的痕量分析检测技术具有重大社会意义。有机同位素稀释色谱-质谱技术的应用可以大大提高分析结果的精密度, 作为一种权威测量方法, 可直接溯源到国际基本测量单位, 测量环节清楚、严谨, 不确定度能够有效估计和表达, 非常适合为实验室间的比对提供参照值。

在国际上同位素稀释色谱-质谱技术已在食品安全、生命科学、环境监测等领域获得长足发展, 但在我国相关领域的应用仍显滞后。制约其发展的主要因素是同位素标记试剂种类稀缺而且价格昂贵, 国内主要依赖进口, 造成我国检测单位对其应用较少的现状。目前, 我国在多种稳定同位素¹⁵N、¹³C、¹⁸O 和 ²H 的分离技术已具备较好基础, 针对科研用同位素标记试剂的研发工作也在国内多个研究院所开展。随着质谱仪器的发展完善和各种新型同位素内标试剂的不断开发, 同位素稀释色谱-质谱技术将会在我国食品安全等领域发挥越来越重要的作用。

参考文献:

[1] Ashok K M, Cristina B, Yolanda P. J Chromatography A[J], 2010, 1217(25): 4018-4040.

- [2] Stolker A A M, Brinkman U A T. J Chromatography A[J], 2005, 1067(1-2): 15-53.
- [3] Oscar N, Encarnación M, Maria T G. TrAC[J], 2005, 24(7): 683-703.
- [4] Amadeo R, Ferrández Alba, Juan F, *et al.* TrAC[J], 2008, 27(11): 973-990.
- [5] Careri M, Mangia A, Musci M. J Chromatography A[J], 1996, 727(2): 153-184.
- [6] George N B, John D F, Edward W, Anal Chem[J], 1993, 65(12): 475-479.
- [7] 徐锐锋, 方向, 徐蓓, 等. 质谱学报[J], 2000, 21(34): 167-168.
- [8] Reinhard Z, Franz U, Petra G, *et al.* TrAC[J], 2006, 25(9): 927-936.
- [9] Mechlńska A, Wolska L, Namieśnik J. TrAC[J], 2010, In Press.
- [10] Amadeo R, Fernandez A, Juan F. TrAC[J], 2008, 27(11), 973-990.
- [11] Serena C, Kong M F, Wong Y C, *et al.* J Agric Food Chem[J], 2007, 55: 3339-3345.
- [12] Goranka C, Wolfgang S. Rapid Commun Mass Spectrom[J], 2007, 21: 4009-4016.
- [13] Lorna G, Bick N, Paul Y. J Chromatography A[J], 2002, 958(1-2): 25-33.
- [14] Bizec B L, Pinel G, Antignac J P, J Chromatography A[J], 2009, 1216(46): 8016-8034.
- [15] 谢文, 丁慧瑛, 章晓氢, 等. 分析化学[J], 2005, 33(12): 1767-1770.
- [16] Philippe A G, Delphine R, Pascal M, *et al.* J Chromatography A[J], 2004, 1054(1-2): 365-371.
- [17] 潘玉香, 董静, 吕建霞, 等. 分析试验室[J], 2010, 29(3): 105-110.
- [18] Pascal M, Véronique P, Eric G, *et al.* J Chromatography A[J], 2003, 994(1-2): 75-84.
- [19] Pascal M, Seur Ping K, Eric G, *et al.* J Chromatography A[J], 2005, 1067(1-2): 85-91.
- [20] Seu P K, Eeic G, Janique R, *et al.* J Agric Food Chem[J], 2004, 52: 5209-5315.
- [21] Pascal M, Isabelle H, Eric G, *et al.* J Agric Food Chem[J], 2006, 54: 2018-2026.
- [22] Kamila M, Andrzej P, Jan Z. Talanta[J], 2010, 81: 273-1280.
- [23] Della W M S, Lucy P K C, Martin M C L, *et al.* Anal Chim Acta.[J], 2004, 508(2): 147-158.
- [24] Philippe A G, Marie Claude S, Richard H S. J Chromatography B[J], 1999, 736(1-2): 209-219.
- [25] 沈伟健, 沈崇钰, 赵增运, 等. 色谱[J], 2006, 24(6): 625-628.

(下转第 177 页)

盐物质的量比为 1: 2 时, 姜黄素烟酸酯的产率只有 25%, 随着反应物配比的加大, 收率也随之增加。而当增加到 1: 4 时, 产率增加到 62% 左右, 再加大反应物配比, 产率增幅不大, 从成本计我们将原料姜黄素和烟酰氯盐酸盐物质的量定为 1: 4。从表 2 可以看出反应的温度对反应有一定的影响, 冰水浴中反应, 反应进程缓慢, 而室温反应与回流条件下反应均能够达到较好的收率。表 3 说明反应液的 pH=8 时产物收率较高, 这可能跟姜黄素的稳定性及反应的机理相关。当反应液碱性较强时, 姜黄素不稳定, 易分解; 当反应液偏酸时, 姜黄素稳定性加大, 但反应生成的 HCl 不能被中和, 影响反应物向产物转化, 其结果使产物收率下降。因此, 经过多次实验, 确定了最佳的反应条件, 即姜黄素和烟酰氯盐酸盐物质的量比为 1: 4, 反应温度为 25 °C, 反应液 pH = 8。

3 结论

通过对姜黄素烟酸酯合成工艺的研究和条件的优化, 以烟酸和姜黄素为起始原料, 采用酰氯法经过二步反应合成了姜黄素烟酸酯, 并确定了最佳合成工艺条件: $n(\text{姜黄素}) : n(\text{烟酰氯盐酸盐}) = 1 : 4$

(摩尔比)、反应温度 25~ 30 °C、反应液 pH 值为 7~ 8。目标化合物的化学结构经红外光谱、核磁共振氢谱及质谱确证。本合成方法操作简单, 为工业化生产提供了可能的技术途径。

参考文献:

- [1] 肖东琼, 秦 玲. 中西医结合心脑血管病杂志[J], 2007, 5(9): 854-856.
- [2] 黄良月, 张白嘉, 刘常五. 中成药研究[J], 1987, (5): 44.
- [3] Christopher S, Ramadan A, Sameer H, *et al.* J Clin Lipidol[J], 2007, (4): 248-255.
- [4] 黄燕芬, 洪行球. 中成药[J], 2008, 30(11): 1691-1692.
- [5] 颜廷仁, 李银贵, 梅和珊, 等. 河北医科大学学报[J], 2000, 21(5): 287-288.
- [6] 黄 琴. 武汉生物工程学院学报[J], 2007, 3(3): 128-132.
- [7] ZHANG Xue jing, ZHU Jie, XIONG Xiaorun, *et al.* Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences[J], 2004, 13(1): 10-13.
- [8] Ricouart A, Gesquiere J C, Tartar A, *et al.* J Med Chem[J], 1991, 34: 73-78.

(上接第 142 页)

3 结论

1) 在由木醋液制 CMA 类环保型融雪剂的过程中, 其浓缩馏出物中氨基酸的含量约为 1.4 g/L, 不同活性炭用量不影响馏出物中氨基酸的含量。

2) 馏出物的 pH 值对茚三酮显色反应有影响, 应将馏出物调整到弱酸性条件(pH = 4 左右), 才能保证稳定的氨基酸含量。

参考文献:

- [1] 周 岭, 蒋恩臣, 张 强, 等. 可再生能源[J], 2007, 25(4): 56-60.
- [2] 许英梅, 张秋民, 姜慧明, 等. 大连理工大学学报[J], 2007, 47(4): 44-49.
- [3] 许英梅, 张秋民, 等. CN[P]. ZL200510054964. 5, 2008 06 12.
- [4] 许英梅, 张秋民, 等. 木醋液利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008, 07.
- [5] 王成稿. 韩国公开特许公报[P]. 特 2000 0001074, 2000 01 15.
- [6] Tribble. US[P]. US 4308293, 1981 12 29.
- [7] Sato. US[P]. US 4296098, 1981 10 20.
- [8] 三枝敏郎. 养殖[J], 2003, 40(12): 16-19.
- [9] 寺尾俊郎. 养殖[J], 2003, 40(12): 20-24.
- [10] 王海英. 木醋液对植物生长调节机理研究[D]. 黑龙江: 东北林业大学, 2005.
- [11] 王 昂, 王丽丽, 仪 宏, 等. 中国调味品[J], 2005(8): 50-52.
- [12] 唐 静, 周 玲, 田小琼, 等. 大理学院学报[J], 2008, 12(7): 10-13.

(上接第 187 页)

- [26] Sonja R, Richard H S. J Chromatography A[J], 2003, 1020(1): 121-130.
- [27] Jing J J, Yu Z, Yi P R, *et al.* J Chromatography A[J], 2005, 1099(1-2): 198-202.
- [28] Lenka D, Tomáš Č, Jana H, *et al.* Anal. Chim. Acta[J], 2006, 578(2): 234-240.
- [29] 赵 榕, 邵 兵, 赵 婕, 等. 色谱[J], 2005, 23(3): 289-291.
- [30] Michael L, Peter S, Michael R. J Chromatography A[J], 2004, 1023(1): 57-66.
- [31] 于 村, 韩 铮, 潘红锋, 等. 中国卫生检验杂志[J], 2009, 19(5): 979-983.
- [32] 张建清, 钟伟祥, 单慧梅. 分析化学[J], 2002, 30(12): 1481-1485.
- [33] 李敬光, 吴永宁, 张建清, 等. 中国食品卫生杂志[J], 2005, 17(3): 212-216.
- [34] Jian Q Z, You S J, Jian Z, *et al.* Environ Internat[J], 2008, 34(6): 799-803.
- [35] Jean F F, Gauthier E, Marie L S, *et al.* J Chromatography A[J], 2005, 1086(1-2): 45-60.