

改进的离子色谱法测定乳制品中亚硝酸盐和硝酸盐

钟莺莺, 陈 平, 俞雪钧, 许迪明, 房科腾, 彭锦峰*

(宁波出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 浙江 宁波 315012)

摘要: 改进了国家标准方法 GB 5009.33-2010《食品安全国家标准 食品中亚硝酸盐和硝酸盐的测定》中离子色谱法用于乳制品中亚硝酸盐(以亚硝酸根计)和硝酸盐(以硝酸根计)的测定方法。乳制品经水提取后,加入 3% 乙酸溶液沉淀蛋白,离心后上清液用反相固相萃取柱净化,以 NaOH 为淋洗液,加入乙腈作为有机改进剂分离亚硝酸根和硝酸根,外加水模式抑制,离子色谱分析柱为 AS 19,柱温 30 ℃,池温 35 ℃,检测波长设定为 225 nm,进样量 200 μ L。在上述条件下,亚硝酸盐和硝酸盐的质量浓度分别在 0.005 ~ 0.50 和 0.05 ~ 1.50 mg/L 时与色谱峰面积之间的线性关系良好。在电导检测模式下,亚硝酸盐的检出限为 0.2 mg/kg,硝酸盐的检出限为 0.04 mg/kg;在紫外检测模式下,两者检出限分别为 0.02 mg/kg 和 0.01 mg/kg。将该方法用于乳制品的检测,加标回收率为 84.0% ~ 104.1%。该法简便、快速、准确,适用于乳制品中低含量亚硝酸盐和硝酸盐的检测。

关键词: 离子色谱; 电导检测; 紫外检测; 亚硝酸盐; 硝酸盐; 乳制品; 改进; 国家标准方法

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-8713(2012)06-0635-06

Determination of nitrite and nitrate in dairy products by improved ion chromatography

ZHONG Yingying, CHEN Ping, YU Xuejun, XU Diming, FANG Keteng, PENG Jinfeng*

(Technical Center of Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315012, China)

Abstract: Nitrite and nitrate are common inorganic salts in the diet and drinking water. It is generally believed that excessive intake of these substances may result in methemoglobinemia or other diseases. However, the traditional detection methods for nitrite and nitrate in dairy products restrain their applications to routine analysis due to the presence of certain limitations. In order to solve this problem, an improved national food safety standard method for the determination of nitrite and nitrate in dairy products has been studied. After water extraction, protein precipitation and centrifugation, the supernatant was cleaned up by a solid phase extraction (SPE) column. The eluent mainly composed of sodium hydroxide with acetonitrile as organic modifier. External water mode was used for suppressor. An AS 19 column was used as the analytical column, and the oven temperature was 30 ℃ while the cell temperature was 35 ℃. The detection wavelength was 225 nm and the injection volume was 200 μ L. The results showed that good linearity existed when the concentrations of nitrite and nitrate were between 0.005 – 0.50 and 0.05 – 1.50 mg/L respectively. The detection limits of nitrite and nitrate were 0.2 and 0.04 mg/kg respectively when using a conductivity detector; while the values were only 0.02 and 0.01 mg/kg using an ultraviolet (UV) detector. The recoveries were between 84.0% and 104.1% when analyzing dairy products. It is a simple, fast and highly sensitive way for nitrite and nitrate detections.

Key words: ion chromatography; conductivity detection; ultraviolet detection; nitrite; nitrate; dairy products; improve; national standard method

* 通讯联系人: 彭锦峰, 高级工程师, 博士, 研究方向为食品安全分析。Tel: (0574) 87022693, E-mail: pengjf@nbciq.gov.cn.

基金项目: 宁波市自然科学基金项目 (No. 2011A610007)。

收稿日期: 2011-12-27

亚硝酸盐和硝酸盐是日常饮食和饮用水中常见的无机盐类。一般认为过量的摄入该类物质可能导致高铁血红蛋白血症,并在体内转变成致癌性的亚硝胺^[1]。除饮食外,这些盐类也可能来源于环境中一氧化氮的循环及转变。植物、霉菌、人的口腔和肠道细菌有将硝酸盐转化为亚硝酸盐的能力,因此,硝酸盐往往表现为亚硝酸盐的毒性^[2,3]。

对于乳制品中的亚硝酸盐和硝酸盐,其含量通常是痕量的,只要没有其他的污染,一般成年人在日常饮食中摄入这一含量的亚硝酸盐和硝酸盐,对健康几乎没有影响。但是新生婴儿对这两种污染物非常敏感,且乳制品摄入量较大,其健康风险较高^[4],所以我国国家标准对婴儿配方乳制品中这类物质的含量做了严格的限量要求,规定亚硝酸盐的含量不超过 2 mg/kg,硝酸盐的含量应小于 100 mg/kg^[5]。

目前,乳与乳制品中亚硝酸盐和硝酸盐检测的方法通常采用手动、分段注射或流动注射镉还原法,这些方法不仅费时费力,而且引入的镉对环境危害很大。同时,大多数样品基质中含有游离氨基酸,容易干扰亚硝酸盐和硝酸盐的精确测定^[6-9]。为了克服这些困难,离子色谱被越来越多地应用于亚硝酸盐和硝酸盐的快速检测^[10-13]。目前食品中的亚硝酸盐和硝酸盐检测最通用的方法是食品安全国家标准 GB 5009.33-2010^[14],该标准第一法中采用离子色谱法检测各类食品中的亚硝酸盐和硝酸盐,包括水果、蔬菜、鱼、肉、奶等各种类型的样品。面对种类如此繁多的样品,通用的前处理方法并不适用。同时,国家卫生标准针对不同的产品,对其中硝酸盐和亚硝酸盐含量有不同的限量标准,若完全按照同一方法检测,可能会因样品前处理不够完善、基质干扰等原因造成检测结果不够准确。

在这些样品中,乳制品的基质成分相对复杂,配方奶粉中许多添加组分也很容易干扰亚硝酸盐和硝酸盐的检测,常规的淋洗液会将某些杂质与检测物共洗脱,从而造成假阳性,影响结果判断^[15]。尤其是亚硝酸盐的限量通常只有 2 mg/kg,少量的杂质即可能干扰亚硝酸盐的准确测定。我们通过实验发现,在奶粉基质中经常存在一既有电导响应又有紫外吸收的干扰物质,使用不同的离子色谱柱和不同浓度的 KOH 淋洗液都不能将其与亚硝酸根完全分离,如果采用现行国家标准方法,可以通过色谱图计算硝酸盐含量,但是对于亚硝酸盐,由于干扰峰的存在,很难获得其准确含量。因此,本文采用乙腈作为有机改进剂添加于常规淋洗液中,并使用外接水模式抑制,消除了杂质物质对亚硝酸盐的干扰。同时

使用紫外检测器与电导检测器串联,用于亚硝酸盐和硝酸盐的进一步确证。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

所有的色谱分离都在 ICS3000 离子色谱系统(Dionex, 美国)上完成。该系统包括一个四元梯度泵、一个可加热电导检测器和一个可变波长紫外检测器、一个柱温箱、一个六通阀(Cotati, 美国)和一个 200 μ L 定量环。ASRS 300 抑制器(4 mm),采用外加水模式抑制;再生液为去离子水,装于高密度聚乙烯瓶中,用氮气压送到抑制器中,流速控制为 2 mL/min。抑制器电流设定为 15 mA。Chromeleon 6.80 色谱工作站(Dionex, 美国)用来记录数据和控制仪器。戴安公司 IonPac AS 19 分析柱(250 mm $\times$ 4 mm)和 IonPac AG 19 保护柱(50 mm $\times$ 4 mm)用来分析目标离子。另外还使用了戴安公司 IonPac AS 18 分析柱(250 mm $\times$ 4 mm)和 IonPac AG 18 保护柱(50 mm $\times$ 4 mm)以及 IonPac AS 9-HC 分析柱(250 mm $\times$ 4 mm)和 IonPac AG 9-HC 保护柱(50 mm $\times$ 4 mm)作为比较。高速台式离心机(型号 Sigma 2-16P)。超声波清洗仪(型号 250LH)购自上海科导超声仪器有限公司。

氢氧化钠溶液(50%, w/w)购自 Fisher Scientific;乙腈(HPLC 级)购自 Dikma;亚硝酸钠、硝酸钾、冰乙酸均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。固相萃取柱 OnGuard II RP 柱、OnGuard II Ag 柱和 OnGuard II Na 柱均为 1 mL,购于戴安公司。0.22 μ m 水系滤膜购于天津恒奥公司。去离子水由 Milli-Q Element 纯水器(Millipore, 美国)净化至 18.2 M Ω $\cdot$ cm。

1.2 溶液配制

标准储备液:将亚硝酸钠和硝酸钾使用前置于马弗炉中于 105 $^{\circ}$ C 下干燥 3 h 除去水分。准确称取亚硝酸钠 0.150 0 g 和硝酸钾 0.163 0 g,用超纯水定容至 100 mL,得到亚硝酸根和硝酸根含量均为 1 000 mg/L 的标准储备液,混匀,超声脱气,储存于 4 $^{\circ}$ C 冰箱内。实验所用的标准工作溶液均由储备液根据所需浓度稀释而成。

60 mmol/L NaOH 淋洗液:快速称取 9.6 g 50% NaOH(w/w)溶液,加水定容至 2 L,超声脱气后保存于氮气中。

3% 乙酸溶液:取 3 mL 冰乙酸于 100 mL 容量瓶中,加水定容至刻度,混匀,储存于 4 $^{\circ}$ C 冰箱。

为了减少溶液配制过程中各种杂质对溶液的污

染 配制过程中须使用无粉乳胶手套。配制好的各种储备溶液置入聚乙烯瓶中保存于 4 ℃ 冰箱中。

1.3 色谱条件

色谱柱:戴安 IonPac AS 19 分析柱(250 mm × 4 mm)和 IonPac AG 19 保护柱(50 mm × 4 mm);进样量:200 μL;流速:1 mL/min;检测波长:225 nm;抑制器电流:15 mA;柱温:30 ℃;池温:35 ℃;抑制器外加水由戴安 Ultimate 3000 泵泵入,流速设定为 2 mL/min。淋洗条件:梯度淋洗,淋洗液由去离子水、60 mmol/L NaOH 溶液和乙腈按比例组成,具体淋洗条件为:0 ~ 29 min 去离子水 82%, 60 mmol/L 氢氧化钠 8%, 乙腈 10%; 29 ~ 31 min 仪器按照程序设定的梯度自动线性变化;31 min 去离子水降至 15%, 氢氧化钠增加到 75%;维持上述比例至 37 min; 37 ~ 39 min 仪器按照程序设定的梯度自动线性变化;39 min 回到初始条件并保持至 45 min;整个淋洗过程中乙腈比例保持 10% 不变。

1.4 样品前处理

本实验选择两种儿童奶粉、两种成人奶粉、一种鲜奶和一种米粉作为待测样品。称取 1.25 g 粉状样品(精确至 0.01 g)或 5 g 液体样品(精确至 0.01 g)溶于 40 mL 超纯水中,超声提取 20 min,加入 3% 乙酸溶液 1 mL,于 4 ℃ 静置 10 min,取出放置至室温,加水至 50 mL。离心后,取上清液经针头式固相萃取小柱手动注射过柱净化。固相萃取柱使用前需经过活化,具体净化步骤如下:RP 固相萃取柱使用前依次用 10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水预淋洗,然后静置活化 30 min;Ag 柱和 Na 柱使用前用 10 mL 超纯水预淋洗,然后静置活化 30 min。根据样品中亚硝酸盐及硝酸盐含量的不同,取上清液适量,依次通过 RP 柱、Ag 柱和 Na 柱,弃去前面 7 mL,收集后面的洗脱液经 0.22 μm 水系滤膜过滤,进样测试。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

通过紫外可见分光光度计对亚硝酸盐及硝酸盐标准溶液的波长扫描以及色谱实验证明,用 225 nm 波长进行测定时,不但干扰较小,还可得到较好的检测灵敏度。实验最终选择 225 nm 作为检测波长。

2.2 淋洗液淋洗条件的优化

实验中由于干扰物质对亚硝酸根检测的影响,因此尝试了多种手段来减少干扰,例如更换色谱柱,调节淋洗液发生器电流大小等。实验中尝试了 AS 18 和 AS 9-HC 色谱柱,结果发现它们的分离效果不如 AS 19,因此采用 AS 19 作为分离柱。此外,实验

中还尝试改变淋洗液发生器电流,从而调节淋洗液浓度,但是干扰物质始终不能去除(见图 1)。因此,考虑加入有机改进剂改善分离效果,除去干扰。实验中选择乙腈作为有机改进剂,但是由于乙腈直接进入淋洗液发生器会造成基线噪声增大,所以采用手动配制淋洗液,利用四元梯度泵进行梯度淋洗,通过改变乙腈的比例,优化最佳的淋洗条件。并利用外加水模式进行抑制,避免乙腈对抑制器的损害。实验中尝试了多种浓度梯度,乙腈的含量变化范围为 0 ~ 12% (v/v),其相关的色谱图见图 2,由该图可以看出,在乙腈浓度变化过程中,干扰物质与亚硝酸根的分离情况也在发生变化,随着乙腈用量的增大,分离度逐渐增加,但是当乙腈用量超过 10% (v/v) 之后,有另一物质对亚硝酸根产生干扰,因此选择 10% (v/v) 作为优化的乙腈用量。在此用量下,硝酸根也能快速地与样品基质进行分离洗脱,快速地得到测定。最终选取的淋洗条件见 1.3 节。

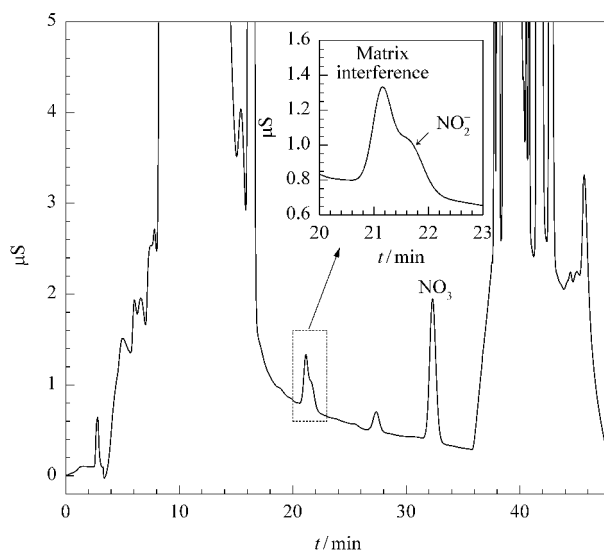


图 1 现行国家标准方法分析乳制品中亚硝酸根和硝酸根的色谱图(电导检测器)

Fig. 1 Chromatogram of nitrite and nitrate in a dairy product using current national standard method (conductivity detector)

Column: IonPac AS 19; injection volume: 200 μL; flow rate: 1 mL/min; suppressor current: 149 mA; column temperature: 30 ℃; mobile phase: 6 mmol/L KOH.

2.3 进样量的优化

进样量对色谱的分离有一定影响,一般在痕量分析时会尽量加大进样量以提高灵敏度,但如果进样量过大,会造成色谱柱过载,峰形、分离度等都会受到影响。研究中尝试了 25、100、200、500、1 000、1 500 μL 6 种进样体积,并且比较了不同进样量所得到的色谱图,包括峰面积、峰的对称性、分离度、基线、信噪比等,最终采用 200 μL 作为优化的进样体

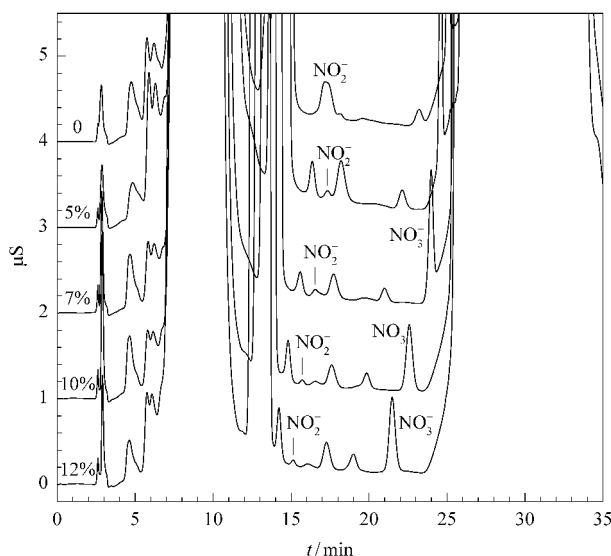


图 2 淋洗液中乙腈含量变化对亚硝酸盐和硝酸盐分离的影响(电导检测器)

Fig. 2 Effects of the acetonitrile content in eluent on the separation of nitrite and nitrate (conductivity detector)

Column: IonPac AS 19; injection volume: 200 μ L; flow rate: 1 mL/min; suppressor current: 15 mA; column temperature: 30 $^{\circ}$ C; external water flow rate: 2 mL/min.

积。在该进样量下,色谱峰的对称性较好,基线稳定,噪声较小,灵敏度较高。

2.4 称样量的优化

在进样量确定之后,根据不同的样品,选择较为合适的称样量。因为乳制品配方复杂,样品基质干扰较多,简单的前处理过程不能完全将干扰物质除去,只能尽可能通过色谱分离将目标离子与干扰物质分开。若称样量过小,则可能达不到检测要求的灵敏度;若称样量过大,则很容易引起干扰,响应过高的基质会掩盖目标离子峰,从而给定量测定造成一定的困难。试验中通过比较 0.625 ~ 5.0 g 称样量对测定结果的影响,最终选择 1.25 g 称样量,从而既能够满足检出限的要求,又能够避免测定时的干扰,得到分离效果较好的色谱图。

2.5 样品提取与净化条件的优化

乳制品中含有大量的蛋白质、脂肪、有机酸和无机盐等物质,简单的溶剂提取并不能将这些干扰物质完全去除。实验中首先采用 40 mL 蒸馏水溶解样品,然后超声提取其中的亚硝酸根和硝酸根离子。分别超声 10、15、20、25、30 min,实验结果如图 3 所示。在 10 ~ 20 min 内,随着超声时间的增加,待测物提取效率增加;但超声时间超过 20 min 后,硝酸根离子提取效率略有升高,而亚硝酸根提取效率反而略有下降;但是从总体趋势看来,这两者的提取

效率基本变化不大。为了加快前处理速度,设定超声时间为 20 min。

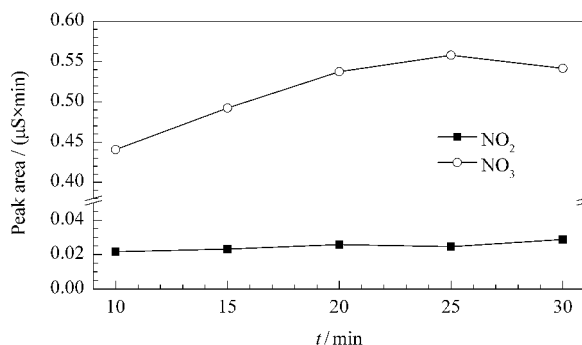


图 3 超声提取时间对样品提取效率的影响

Fig. 3 Influence of ultrasonic extraction time on extraction efficiency

对于样品中的蛋白质,通常采用加热变性、有机试剂沉淀、重金属沉淀或酸沉淀除去。重金属离子会损害离子色谱柱,不适用于乳制品中蛋白质的沉淀;加热变性对乳制品中蛋白质的消除没有明显效果;有机试剂沉淀蛋白质的效果很好,但在后续的固相萃取小柱净化样品过程中,容易将杂质物质洗脱,也不适用于乳制品的前处理。实验结果表明,在提取后的样品中加入 3% 的乙酸溶液沉淀蛋白质的效果较好。

为进一步消除样品基质对测定的干扰,实验中还采用反相固相萃取柱去除脂肪和有机酸类杂质,利用该类杂质在固相萃取柱上有一定的保留,而亚硝酸根和硝酸根不能保留的特点,将杂质与目标物分离。同时,使用 Ag 柱去除盐含量较高的配方奶粉中的氯离子,避免过量的氯离子对亚硝酸根检测造成的较大干扰。

2.6 标准工作曲线

准确移取相应体积的标准储备液配制成亚硝酸盐含量分别为 0.005、0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.15、0.50 mg/L,硝酸盐含量分别为 0.05、0.10、0.20、0.40、0.50、0.60、0.80、1.00、1.50 mg/L 的混合标准溶液,依次进样,以峰面积(Y)为纵坐标,标准溶液质量浓度(X , mg/L)为横坐标建立标准工作曲线,其线性方程、线性范围及相关系数见表 1。

2.7 方法检出限

在最优化实验条件下,以信噪比(S/N)为 3 作为检出限,对实际样品逐级稀释测定。在电导检测器模式下,亚硝酸盐的检出限为 0.2 mg/kg,硝酸盐的检出限为 0.04 mg/kg;在紫外检测器模式下,两者的检出限分别为 0.02 mg/kg 和 0.01 mg/kg。

表 1 亚硝酸盐和硝酸盐的线性方程、线性范围和相关系数
Table 1 Regression equations, linear ranges, correlation coefficients (*r*) of nitrite and nitrate

Analyte	Conductivity detector			UV detector		
	Regression equation	Linear range/(mg/L)	<i>r</i>	Regression equation	Linear range/(mg/L)	<i>r</i>
Nitrite	$Y = 0.6583X + 0.0017$	0.005 – 0.50	0.9998	$Y = 15.7951X + 0.0127$	0.005 – 0.50	1.0000
Nitrate	$Y = 0.5381X - 0.0062$	0.05 – 1.50	0.9998	$Y = 7.6695X + 0.0493$	0.05 – 1.50	0.9999

Y: peak area; X: mass concentration of standard solution, mg/L.

2.8 精密度试验

吸取亚硝酸盐和硝酸盐质量浓度分别为 0.15 mg/L 和 1.50 mg/L 的混合标准溶液, 重复 6 次进样, 记录色谱图, 测定峰面积, 计算其相对标准偏差 (RSD)。使用电导检测器检测时, 亚硝酸盐和硝酸盐的 RSD 分别为 5.68% 和 6.32%; 紫外检测器检测时, RSD 分别为 0.51% 和 0.21%。

另称取 6 份奶粉样品作为平行样, 按上述最优化方法分别测定, 以峰面积定量, 计算相对标准偏差。使用电导检测器检测时, 亚硝酸盐和硝酸盐含量的 RSD 分别为 7.90% 和 8.24%; 紫外检测器检测时, RSD 分别为 2.81% 和 2.09%。

2.9 实际样品测定及加标回收率

在最佳实验条件下分别测定了两种婴幼儿奶粉、两种成人奶粉、一种鲜奶和一种米粉中亚硝酸盐和硝酸盐的含量。分别吸取样品空白和试样溶液, 在相同工作条件下, 依次注入离子色谱仪, 每个样品平行测定 6 次取平均值, 结果发现每种样品中均有亚硝酸盐和硝酸盐检出, 扣除空白值后, 结果见表 2。奶粉样品中亚硝酸盐和硝酸盐的实际样品检测图见图 4。

同时对样品进行了加标回收试验, 每个样品平行测定 3 次取平均值, 5 种样品的加标回收率为 84.0%~104.1% (见表 3)。

表 2 样品中亚硝酸根和硝酸根的含量测定结果 (*n* = 6)
Table 2 Contents of nitrite and nitrate in samples (*n* = 6)

Sample	Conductivity detector				UV detector			
	Nitrite		Nitrate		Nitrite		Nitrate	
	Content/(μg/g)	RSD/%	Content/(μg/g)	RSD/%	Content/(μg/g)	RSD/%	Content/(μg/g)	RSD/%
Baby milk powder I	0.29	12.0	28.25	9.5	0.36	4.5	26.48	1.6
Baby milk powder II	0.37	10.6	42.77	6.1	0.42	2.1	40.62	2.9
Adult milk powder I	0.39	9.8	34.81	8.2	0.46	3.0	34.26	1.8
Adult milk powder II	0.79	7.9	101.22	7.1	0.83	1.1	93.12	1.9
Fresh milk	0.07	12.0	2.88	6.8	–	–	2.70	2.3
Rice powder	1.76	7.9	23.40	10.8	1.91	2.0	24.11	1.6

–: Interference.

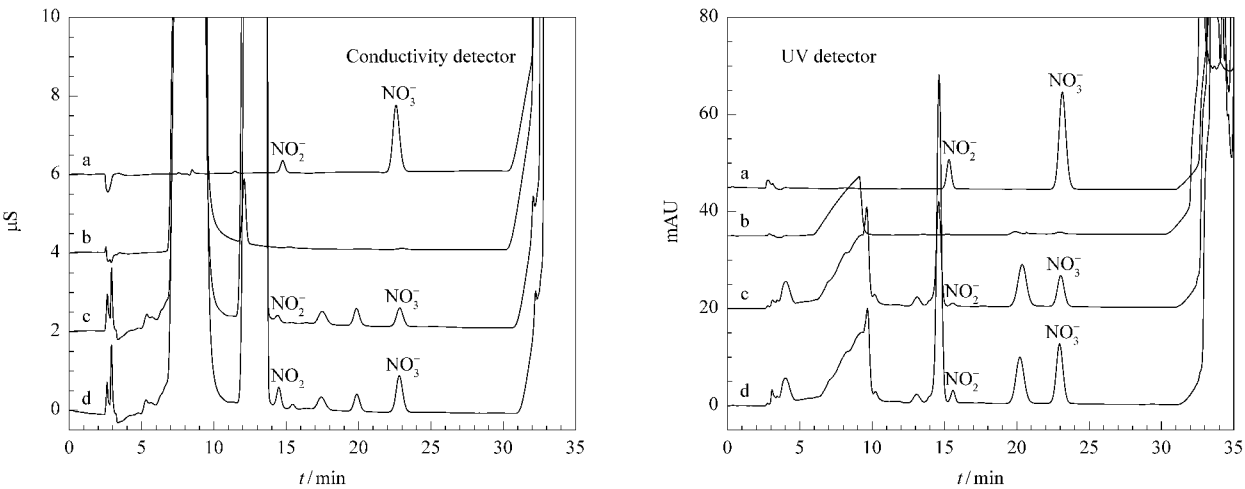


图 4 优化条件下 (a) 混合标准溶液、(b) 空白样品、(c) 奶粉样品、(d) 奶粉加标样品 (亚硝酸盐 0.4 μg/g, 硝酸盐 30 μg/g) 的色谱图

Fig. 4 Chromatograms of (a) a mixture of standards, (b) a blank sample, (c) a milk powder sample and (d) a spiked milk powder sample (nitrite: 0.4 μg/g added, nitrate 30 μg/g added) under optimized conditions

Column: IonPac AS 19; injection volume: 200 μL; flow rate: 1 mL/min; wavelength: 225 nm; suppressor current: 15 mA; column temperature: 30 °C; external water flow rate: 2 mL/min.

表 3 样品中亚硝酸根和硝酸根的加标回收率测定结果($n=3$)
Table 3 Spiked recoveries of nitrite and nitrate in samples ($n=3$)

Sample	Nitrite			Nitrate		
	Added/ ($\mu\text{g/g}$)	(Recovery $\pm$ SD) / %		Added/ ($\mu\text{g/g}$)	(Recovery $\pm$ SD) / %	
		CD	UV		CD	UV
Baby milk powder I	0.60	84.0 $\pm$ 3.5	84.0 $\pm$ 1.0	30.0	96.1 $\pm$ 6.0	98.2 $\pm$ 7.8
Baby milk powder II	0.60	88.1 $\pm$ 3.7	89.4 $\pm$ 4.4	30.0	94.3 $\pm$ 1.2	92.6 $\pm$ 4.9
Adult milk powder I	0.60	92.3 $\pm$ 5.5	96.1 $\pm$ 2.0	30.0	101.7 $\pm$ 3.2	100.5 $\pm$ 8.4
Adult milk powder II	0.80	89.9 $\pm$ 4.5	92.7 $\pm$ 4.9	80.0	95.9 $\pm$ 5.3	94.8 $\pm$ 9.0
Fresh milk	0.40	97.8 $\pm$ 4.3	—	10.0	102.4 $\pm$ 4.5	104.1 $\pm$ 6.2
Rice powder	0.80	85.0 $\pm$ 4.4	88.8 $\pm$ 3.8	30.0	90.0 $\pm$ 4.4	89.3 $\pm$ 2.5

—: Interference. CD: conductivity detector; UV: ultraviolet detector.

3 结论

本文建立了一种同时检测乳制品中亚硝酸盐和硝酸盐的离子色谱方法。通过在淋洗液中加入有机试剂改进剂,外接水模式进行抑制,并将电导检测器与紫外检测器串联,改进了现有国家标准方法,使之更能够满足日常工作中对痕量亚硝酸盐和硝酸盐进行准确定量检测的需要。将本方法用于几种不同乳制品样品的分析测定,亚硝酸盐和硝酸盐的加标回收率为 84.0% ~ 104.1%。该测定方法相对于现行标准方法,测定结果更为准确、可靠,适用于乳制品中超低含量亚硝酸盐和硝酸盐的检测。

参考文献:

- [1] Gapper L W, Fong B Y, Otter D E, et al. Int Dairy J, 2004, 14(10): 881
- [2] Machha A, Schechter A N. Eur J Nutr, 2011, 50(5): 293
- [3] Xian J A, Wang A L, Chen X D, et al. Aquaculture, 2011, 317(1-4): 240
- [4] Buldini P L, Cavalli S, Sharma J L. Microchem J, 2002, 72(3): 277
- [5] GB 10765-2010
- [6] British Standard, BS EN ISO 14673-1: 2004, Incorporating Corrigendum No. 1
- [7] British Standard, BS EN ISO 14673-2: 2004, Incorporating Corrigendum No. 1
- [8] British Standard, BS EN ISO 14673-3: 2004, Incorporating Corrigendum No. 1
- [9] Lü Y Q, Chen Y H, Ye B Y, et al. Chinese Journal of Health Laboratory Technology (吕玉琼, 陈裕华, 叶宝英, 等. 中国卫生检验杂志), 2008, 18(2): 277
- [10] Zhou G Z, Zhao X Q, Sun J, et al. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition (周贵忠, 赵小青, 孙静, 等. 青岛科技大学学报: 自然科学版), 2010, 31(6): 259
- [11] Li L, Wang Q, Jiang Y, et al. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis (李良, 王晴, 江勇, 等. 理化检验-化学分册), 2007, 43(2): 835
- [12] Blount B C, Valentin-Blasini L. Anal Chim Acta, 2006, 567(1): 87
- [13] Connolly D, Barron L, Paull B. J Chromatogr B, 2002, 767(1): 175
- [14] GB 5009.33-2010
- [15] Cabaleiro N, Calle I D L, Gil S, et al. Talanta, 2010, 83(2): 386