

超高效液相色谱—串联质谱法测定 蜂蜜中 10-羟基-2-癸烯酸

Determination of 10-hydroxy-2-decenoic acid in honey by ultra high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

胡丽俐 黎 瑛 汪 辉 皮露露 陈先桂 蒋 莉

HU Li-li LI Ying WANG Hui PI Lu-lu CHEN Xian-gui JIANG Li

(长沙市食品药品检验所国家酒类产品质量监督检验中心, 湖南 长沙 410006)

(Changsha Institute for Food and Drug Control, National Centre of Quality Supervision and Testing of Alcoholic Products, Changsha, Hunan 410006, China)

摘要:目的:为蜂蜜的真假鉴别提供一种内源性成分分析方法。方法:采用超高效液相色谱—串联质谱(UHPLC-MS/MS)检测方法,样品用甲醇—水溶液提取,经 PLS 固相萃取柱净化,用 Agilent ZORBAX SB C₁₈ 色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.8 μm)分离,以甲醇—5 mmol/L 乙酸铵溶液为流动相进行梯度洗脱,采用电喷雾负离子扫描,多反应监测模式检测,外标法定量。结果:10-羟基-2-癸烯酸在质量浓度为 0.05~0.80 μg/mL 内呈良好的线性关系,相关系数为 0.995;方法检出限为 0.03 mg/kg,定量限为 0.10 mg/kg。在 0.10, 0.20, 1.00 mg/kg 添加浓度下,10-羟基-2-癸烯酸平均回收率为 96.9%~108.3%,相对标准偏差为 4.5%~10.7%;日内精密度和日间精密度分别为 5.9%~9.2%和 3.5%~14.3%。结论:该方法适用于蜂蜜中 10-羟基-2-癸烯酸的检测,实际样品测定结果表明 10-羟基-2-癸烯酸作为内源性成分在蜂蜜中是普遍存在的。

关键词:超高效液相色谱—串联质谱;10-羟基-2-癸烯酸;蜂蜜;回收率;灵敏度

Abstract: Objective: This study aimed to establish a method using ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS) to determine 10-hydroxy-2-decenoic acid in honey. Methods: The samples were extracted with methanol-water and cleaned up by a PLS solid-phase extraction column. The separation was performed on an Agilent ZORBAX SB-C18 column (2.1 mm×50 mm, 1.8 μm) and methanol -

5 mmol/L ammonium acetate solution was used as the mobile phase for gradient elution. Mass spectrometry was carried out under the multiple reaction monitoring (MRM) mode with negative electrospray ionization (ESI-) and standard external method for quantitative analysis. Results: Good linearity of the developed analytical method was obtained in the range of 0.05 ~ 0.80 μg/mL with the correlation coefficient of 0.995. The limit of detection (LOD) and the limit of quantitation (LOQ) was 0.04 mg/kg and 0.10 mg/kg, respectively. The recoveries at 0.10, 0.20, 1.00 mg/kg spiked levels ranged from 96.9% to 108.3% and the relative standard deviations (RSDs) ranged from 4.5% to 10.7%. Intra-day RSDs ranged from 5.9% to 9.2%, and inter-day RSDs ranged from 3.5% to 14.2%. Conclusion: The established method is rapid, sensitive, and accurate, and suitable for determining 10-hydroxy-2-decenoic acid in honey. It was found that 10-hydroxy-2-decenoic acid was ubiquitous in honey as an endogenous component.

Keywords: ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; 10-hydroxy-2-decenoic acid; honey; recovery; sensitivity

蜂蜜是一种营养丰富的天然食品,其中 60%~80% 是人体容易吸收的葡萄糖和果糖,还含有丰富的矿物质、维生素、氨基酸、酶等生物活性成分,具有抗菌消炎、抗氧化防衰老、抗癌增强免疫等生物功能,对骨质疏松症、胃肠道问题以及肝脏、心血管疾病有治疗作用^[1]。随着消费者对蜂蜜需求量的增加,蜂蜜市场造假现象日趋严重,假蜂蜜不仅对人体的滋补效果较小,还容易引发肥胖、糖尿病、高血压、脂肪肝、急性肾损伤等疾病,严重危害消费者的身体健康^[2]。同时,这种不正当的竞争损害了正规商户的利益,扰乱了正常的市场秩序。蜂蜜造假手段

基金项目:湖南省市场监督管理局科技计划项目(编号:2020KJJH40)

作者简介:胡丽俐,女,长沙市食品药品检验所工程师,硕士。

通信作者:汪辉(1983—),男,长沙市食品药品检验所高级工程师,硕士。E-mail: wanghui158@163.com

收稿日期:2021-05-02

多样,常见的造假模式是以葡萄糖、果糖糖浆等为原料,添加色素、蜂蜜香精进行勾兑^[3-4]。目前已建立了多种蜂蜜的鉴别检测方法,但大多数是基于蜂蜜外源性掺假物质成分的分析^[5],而有关其内源性成分的分析方法较少。

10-羟基-2-癸烯酸(10-HDA)是由 Butenandt 从蜂王浆中分离出来,并且通过红外光谱确定了其结构^[6]。10-HDA 主要分泌于工蜂的上颚腺^[7]。潘建国等^[8-9]先后从蜂胶和蜂王胎中成功分离出 10-HDA,平均含量分别为 0.22% 和 0.15%。现有 10-HDA 的检测方法主要有高效液相色谱法^[10-11]、气相色谱法^[12]、气相色谱—质谱联用法^[13]、薄层色谱法^[14]、毛细管电泳法^[15-16]、分光光度法^[17]和红外光谱法^[18]等。气相色谱法需进行甲基化衍生,操作繁琐;薄层色谱法易受试验环境等多因素影响,方法重现性差。以上方法仅适用于蜂王浆及其制剂中高含量 10-HDA 的测定,对于含量较低的蜂蜜难以达到检测要求。试验拟建立 10-HDA 的超高效液相色谱—串联质谱方法,并结合固相萃取技术实现蜂蜜中 10-HDA 的测定,以期对蜂蜜的真假鉴别提供一种内源性成分分析方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

10-羟基-2-癸烯酸(10-HDA)标准品:纯度>97.5%,中国食品药品鉴定研究院;

乙酸铵:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲醇、乙腈:色谱纯,德国 Merck 公司;

试验用水:超纯水,美国 Millipore 超纯水仪制备;

固相萃取柱:ProElut PLS 200 mg/6 mL,北京迪马科技有限公司;

蜂蜜:市售。

1.2 仪器与设备

超高效液相色谱仪:1290 Infinity II 型,美国安捷伦科技有限公司;

三重四级杆串联质谱仪:6470 型,美国安捷伦科技有限公司;

电子天平:X5205DU 型,梅特勒—托利多国际贸易(上海)有限公司;

超声波清洗仪:KQ5200DE 型,昆山市超声仪器有限公司;

固相萃取装置:HSE-24B 型,天津市恒奥科技发展有限公司;

氮吹仪:N-ECAP45 型,美国 Organomation 公司;

涡旋混合器:SK-1 型,江苏省金坛市医疗仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配制

(1) 标准储备液:准确称取 10-HDA 标准品

10.56 mg,用甲醇溶解并定容至 100 mL,配制成 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液,于-20 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

(2) 标准中间液:准确吸取标准储备液 1.00 mL,用甲醇稀释并定容至 100 mL,配制成 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 的标准中间液,于-20 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

(3) 溶剂标准工作液配制:准确吸取一定体积的 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 的标准中间液至 10 mL 容量瓶中,甲醇定容,配制成质量浓度分别为 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作液,现用现配。

(4) 基质匹配标准工作液配制:将 1.3.2 净化处理后的基质溶液氮气吹干,分别准确吸取 1.00 mL 相应浓度的标准溶液复溶,配制成质量浓度分别为 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80 $\mu\text{g/mL}$ 的基质匹配标准工作液,经 0.22 μm 有机滤膜过滤,现用现配。

1.3.2 样品前处理

(1) 提取:准确称取 1.00 g 试样置于 10 mL 螺旋盖聚丙烯离心管中,加入 8 mL 甲醇—水溶液($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=4:6$),涡旋溶解,超声提取 10 min,用甲醇—水溶液定容至 10 mL,待净化。

(2) 净化:准确吸取 5 mL 提取液,加入到预先用 5 mL 甲醇和 5 mL 水平衡的 ProElut PLS 200 mg/6 mL 固相萃取柱中,用 5 mL 水进行淋洗,弃去所有流出液,抽干固相萃取柱,再用 5 mL 甲醇进行洗脱,收集洗脱液,于 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下氮气吹至近干,加入甲醇溶解并定容至 1 mL,涡旋混匀 1 min,经 0.22 μm 有机滤膜过滤,供超高效液相色谱—串联质谱测定。

1.3.3 前处理条件优化 按 1.3.2 的方法对样品前处理过程中的提取溶剂($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2$)进行优化。

1.3.4 液相色谱条件优化 采用 Agilent ZORBAX SB C₁₈ 色谱柱(50 mm $\times$ 2.1 mm, 1.8 μm)对目标物进行分离,优化有机相和水相溶液,通过比较峰形和响应,选择合适的流动相(乙腈—水、甲醇—水、乙腈—0.1%甲酸水、甲醇—0.1%甲酸水、乙腈—5 mmol/L 乙酸铵、甲醇—5 mmol/L 乙酸铵)。优化梯度洗脱程序,确定液相色谱条件。

1.3.5 质谱条件优化 分别在电喷雾正离子(ESI^+)和电喷雾负离子(ESI^-)模式下进行 Scan 扫描,得到对应的质谱总离子流图,确定化合物的母离子。对选定的母离子进行 Product ion 扫描,得到二级质谱图,选取丰度最强的碎片离子作为定量离子,次强的碎片离子作为定性离子,分别对子离子的碰撞能进行优化。在多反应监测模式(MRM)下,优化干燥气温度、干燥气流量、雾化气压力、鞘气温度、鞘气流量、毛细管电压、喷嘴电压等参数。

1.3.6 方法学验证

(1) 基质效应:分别用甲醇和 1.3.2 净化处理后的基

质溶液制备相同浓度的低、中、高 3 个水平的标准工作溶液,评价基质效应。

(2) 线性范围、检出限和定量限:配制质量浓度分别为 0.05,0.10,0.20,0.40,0.60,0.80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的基质匹配标准工作液,绘制基质匹配标准曲线。取代表样品,逐步定量地添加标准溶液,按 1.3.2 的方法进行处理,信噪比 >3 时的添加量为检出限,信噪比 >10 时的添加量为定量限。

(3) 准确度和精密度:取代表样品进行低、中、高 3 个浓度水平添加,每个添加水平平行测定 6 次,计算回收率。同时对等分样品进行 6 次平行测定,评估目标物的日内精密度。连续 3 d 内,对等分样品进行 6 次平行测定,评估目标物的日间精密度。

(4) 干扰试验:在代表样品提取液中加入喹诺酮类、四环素类、氯霉素类药物,配成最终质量浓度均为 0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的溶液,用试验方法进行分析,考察其他物质对目标物是否存在干扰。

1.3.7 数据处理 测量数据由 Data Acquisition 进行采集,定量软件 Quantitative Analysis 10.0 分析,使用 Origin 软件作图。

2 结果与分析

2.1 前处理条件的确定

试验发现,当样品提取液经过固相萃取小柱时,强极性物质如果糖和葡萄糖等直接流出,目标物 10-HDA 被吸附在小柱上,先用水淋洗将样品中残留的强极性杂质去除,再用甲醇将 10-HDA 洗脱下来。当提取溶剂中甲醇体积分数 $\leq 40\%$ 时,提取液经 ProElut PLS 固相萃取小柱的流出液和水淋洗液中均未检测到 10-HDA;当 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=5:5$ 时,流出液中检出 10-HDA。故采用甲醇—水溶液($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=4:6$)作为提取溶液。

2.2 液相色谱条件的确定

结果表明,采用乙腈—水为流动相体系时,10-HDA 的响应值最高,但峰形不佳;采用甲醇—水为流动相体系时,10-HDA 的响应一般,且峰形较差;采用乙腈—0.1%甲酸水和甲醇—0.1%甲酸水为流动相体系时,10-HDA 离子化受到抑制,响应明显降低;采用乙腈—5 mmol/L 乙酸铵、甲醇—5 mmol/L 乙酸铵为流动相体系时,均能得到良好的峰形、最佳的分离效果和稳定的响应值(见图 1)。由于甲醇毒性较小且成本较低,因此选择 5 mmol/L 乙酸铵(A)—甲醇(B)作为流动相,优化梯度洗脱程序见表 1,色谱柱温度为 35 $^{\circ}\text{C}$,进样量为 5 μL 。

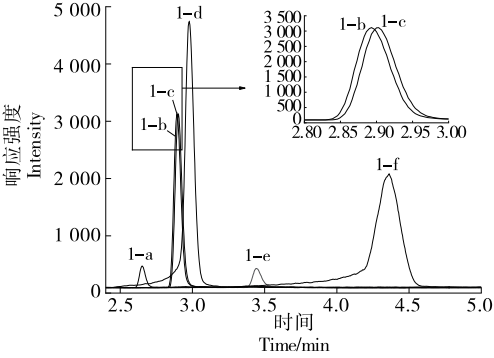
2.3 质谱条件的确定

10-HDA 的分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$,相对分子质量为 186.2。试验过程中,ESI $^{+}$ 、ESI $^{-}$ 模式下准分子离子峰 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$ 和 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$ 的 m/z 分别为 187.2,184.9,

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution conditions

时间/min	流速/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	0.3	94	6
1.0	0.3	94	6
2.0	0.3	40	60
4.0	0.3	40	60
4.1	0.3	94	6
10.0	0.3	94	6



1. 10-HDA a. 乙腈—0.1%甲酸 b. 乙腈—5 mmol/L 乙酸铵
c. 甲醇—5 mmol/L 乙酸铵 d. 乙腈—水 e. 甲醇—0.1%甲酸
f. 甲醇—水

图 1 目标物在不同流动相下的 MRM 色谱图

Figure 1 MRM chromatograms of the target at different mobile phases

ESI—模式下的响应值高于 ESI $^{+}$ 的,故采用 ESI—模式。在 ESI—模式下,选择 m/z 为 184.9 的离子作为母离子,进行 Product ion 扫描,得到 10-HDA 的二级质谱图。10-HDA 在碰撞室中主要碎裂成 m/z 为 138.8,110.8 的碎片,推测其可能的裂解途径为图 2。选择 184.9/138.8、184.9/110.8 离子对作为多反应监测(MRM)的离子对,其中 184.9/138.8 的响应值更高,故将其作为定量离子对,184.9/110.8 作为定性离子对。在多反应监测(MRM)下优化各项参数,得干燥气温度为 325 $^{\circ}\text{C}$ 、干燥气流量为 8 L/min、雾化气压力为 0.31 MPa、鞘气温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 、鞘气流量为 11 L/min、毛细管电压为—3 500 V、喷嘴电压为 500 V,目标物的相关质谱参数见表 2。

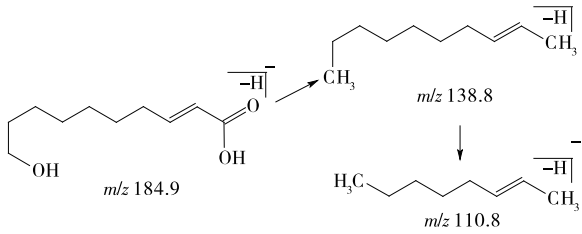


图 2 10-HDA 可能的裂解途径

Figure 2 Possible fragmentation pathways of 10-HDA

表 2 10-HDA 的质谱参数

Table 2 Parameters of mass spectrometry of 10-HDA

母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	裂解电压/V	碰撞能/V
184.9	138.8	80	15
	110.8	80	12

2.4 方法学验证

2.4.1 基质效应评价 样品基质中的干扰物质对目标物电离效率的影响用基质效应(ME)来评价。当 $|ME| \leq 20\%$ 时,基质效应对结果的准确性影响不大,可以忽略不计;当 $|ME| > 20\%$ 时,基质效应较强,对定量结果会产生较大干扰。由表 3 可知,蜂蜜中 10-HDA 在低、中、高 3 个浓度水平的 ME 为 $-29.9\% \sim -45.5\%$,存在明显基质抑制效应。因此,采用基质匹配标准曲线来定量,以获得更加准确的结果。

2.4.2 线性范围、检出限和定量限 10-HDA 的基质匹配标准溶液在 $0.05 \sim 0.80 \mu\text{g/mL}$ 质量浓度范围内呈良好

的线性关系,线性回归方程为 $Y = 12.4X - 283.7$,相关系数为 0.995。方法的检出限为 0.03 mg/kg ,定量限为 0.10 mg/kg 。

2.4.3 准确度和精密度 在 $0.10, 0.20, 1.00 \text{ mg/kg}$ 添加浓度水平下,10-HDA 的平均回收率为 $96.9\% \sim 108.3\%$,相对标准偏差为 $4.5\% \sim 10.7\%$ 。由表 4 可知,日内精密度和日间精密度分别为 $5.9\% \sim 9.2\%$ 和 $3.5\% \sim 14.3\%$ 。

2.4.4 干扰试验 文献[19—20]报道,蜂蜜中可能有喹诺酮类、四环素类、氯霉素类、硝基呋喃类药物残留。采用试验方法分析含有以上药物的溶液,在目标物保留时间区域未发现干扰,将以上药物加入到代表性样品中,目标物浓度未发生改变^[21]。因此,试验方法有良好的抗干扰能力。

2.5 实际样品分析

应用试验方法对 12 个蜂蜜样品进行检测,由图 3 可知,除 1 个假蜂蜜样品未检出 10-HDA 外,其余 11 个蜂蜜样品中均有检出 10-HDA,最高含量为 0.96 mg/kg ,最低含量为 0.22 mg/kg ,说明 10-HDA 作为内源性成分在蜂蜜中普遍存在的。

表 3 蜂蜜中 10-HDA 的基质效应

Table 3 Matrix effects (ME) of 10-HDA in honey ($n=3$)

质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	基质标准溶液 平均响应强度	溶剂标准溶液 平均响应强度	ME/%
0.05	606	864	-29.9
0.10	1 017	1 867	-45.5
0.40	4 223	7 587	-44.3

表 4 方法的回收率与精密度

Table 4 Recovery and precision of this method

添加水平/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收 率/%	相对标准 偏差/%	日内精 密度/%	日间精 密度/%
0.1	108.3	10.1	6.9	6.7
0.2	103.1	10.7	5.9	3.5
1.0	96.9	4.5	9.2	14.3

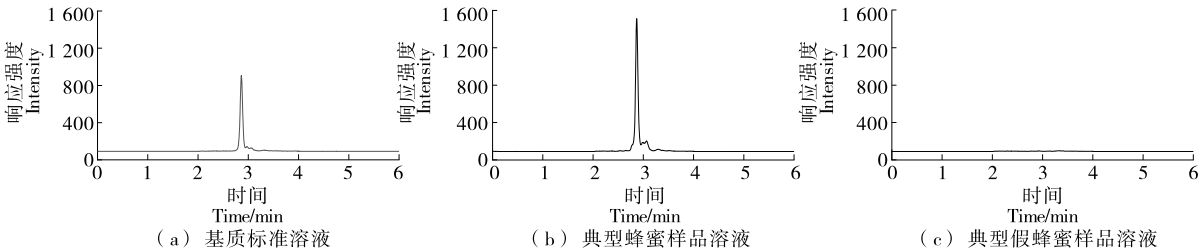


图 3 基质标准溶液和典型样品溶液 MRM 色谱图

Figure 3 MRM chromatograms of matrix standard solution and typical sample solution

3 结论

建立了蜂蜜中 10-羟基-2-癸烯酸的超高效液相色谱—串联质谱检测方法。该方法操作简便,无需进行气相色谱法繁琐的衍生化处理;灵敏度高,检出限和线性范围等参数均优于高效液相色谱法;且重现性好,抗干扰能力强于薄层色谱法。试验方法能够满足蜂蜜中 10-羟基-2-癸烯酸的定性定量分析。由于蜂蜜中 10-羟基-2-癸烯酸的含量受蜜源种类、地理环境等因素影响,后续将加大对不同种类和产地的蜂蜜监测,完善蜂蜜中 10-羟基-2-癸烯酸含量的数据。

参考文献

[1] 郝彬秀,应剑,刘婷,等.蜂蜜活性和功效的研究进展[J].食品研究与开发,2015,36(1): 148-152.
HAO Bin-xiu, YING Jian, LIU Ting, et al. Research progress of honey bioactivities and functions[J]. Food Research and Development, 2015, 36(1): 148-152.
[2] FAKHLAEI R, SELAMAT J, KHATIB A, et al. The toxic impact of honey adulteration: A review[J]. Foods, 2020, 9: 1 538.
[3] 张路遥,陈瑞盈,张萌,等.基于固相萃取—薄层色谱图像分析法鉴别糖浆掺假蜂蜜[J].中国食品学报,2021,21(3): 263-273.
ZHANG Lu-yao, CHEN Rui-ying, ZHANG Meng, et al. Identifica-

- tion of syrup adulterated honey based on solid phase extraction-thin layer chromatography image analysis[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(3): 263-273.
- [4] 贾洪峰, 李维, 段丽丽, 等. 电子舌对掺入果葡糖浆掺假蜂蜜的识别[J]. 食品与机械, 2015, 31(4): 68-71.
- JIA Hong-feng, LI Wei, DUAN Li-li, et al. Adulteration detection of honey based on electronic tongue[J]. Food & Machinery, 2015, 31(4): 68-71.
- [5] 李杰, 吕琳, 陈蕊, 等. 蜂蜜掺假检测现状及一种快速鉴别方法探讨[J]. 中国调味品, 2020, 45(7): 164-167.
- LI Jie, LU Lin, CHEN Rui, et al. Current situation of honey adulteration detection and discussion on a fast identification method[J]. China Condiment, 2020, 45(7): 164-167.
- [6] BARKER S A, FOSTER A B, LAMB D C. Biological origin and configuration of 10-hydroxy-2-decenoic acid[J]. Nature, 1959, 184(9): 634.
- [7] 史伯伦. 蜂王浆与 10-羟基癸烯酸[J]. 中国养蜂, 1993(2): 27-28.
- SHI Bo-lun. Royal jelly and 10-hydroxydecenoic acid[J]. Apiculture of China, 1993(2): 27-28.
- [8] 潘建国, 王开发, 段怡, 等. 蜂胶中 10-羟基-2-癸烯酸的含量测定[J]. 中药材, 2002, 25(7): 505-506.
- PAN Jian-guo, WANG Kai-fa, DUAN Yi, et al. Determination of 10-hydroxy-2-decenoic acid in propolis[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2002, 25(7): 505-506.
- [9] 潘建国, 郑尧隆, 段怡, 等. 蜂王胎中 10-羟基-癸烯酸含量的测定[J]. 养蜂科技, 2004(4): 2-4.
- PAN Jian-guo, ZHENG Yao-long, DUAN Yi, et al. Determination of the content of 10-hydroxy-decenoic acid in bee larva[J]. Apicultural Science and Technology, 2004(4): 2-4.
- [10] 王粉琴, 王桂云. 蜂王浆冻干粉中 10-羟基-2-癸烯酸的检测方法研究[J]. 中国蜂业, 2008, 59(9): 8-9.
- WANG Fen-qin, WANG Gui-yun. Study on the determination of 10-hydroxy-2-decenoic acid in lyophilized royal jelly powder[J]. Apiculture of China, 2008, 59(9): 8-9.
- [11] 张娟, 邹丽君, 谭婷. HPLC 法检测不同温度和时间对蜂王浆中癸烯酸的影响[J]. 食品科技, 2014, 39(3): 270-272.
- ZHANG Juan, ZOU Li-jun, TAN Ting, et al. Determination of 10-hydroxy-2-decenoic acid in royal jelly at different temperature and time by high performance liquid chromatography[J]. Food Science and Technology, 2014, 39(3): 270-272.
- [12] 吉宁, 于如报, 杨清华, 等. 毛细管柱气相色谱法定量分析蜂王浆中 10-羟基-反-2-癸烯酸[J]. 中草药, 1990, 21(9): 15-16.
- JI Ning, YU Ru-guo, YANG Qin-hua, et al. Determination of 10-hydroxy-2-decenoic acid in royal jelly by capillary column gas chromatography[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 1990, 21(9): 15-16.
- [13] 牟梁, 梁春, 王立杰. 气相色谱-质谱法测定蜂王浆及其制品中 10-羟基- α -癸烯酸[J]. 化学分析计量, 1999, 8(2): 10-12.
- MOU Jun, LIANG Chun, WANG Li-jie. Determination of 10-hydroxy- α -decenoic acid in royal jelly by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 1999, 8(2): 10-12.
- [14] 杨振宇. 王浆中的癸烯酸的定性及定量(高效薄层色谱法)[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(3): 318-319.
- YANG Zhen-yu. Qualitative and quantitative analysis of decenoic acid in royal jelly by high performance thin layer chromatography[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2005, 15(3): 318-319.
- [15] 孙保国, 姚昌莉, 侯鹏亮. 胶束电动毛细管色谱法测定蜂王浆及制品中的 10-羟基癸烯酸[J]. 药物分析杂志, 1998, 18(5): 329-331.
- SUN Bao-guo, YAO Chang-li, HOU Peng-liang. Determination of 10-HDA in royal jelly and its products with micellar electrokinetic capillary chromatography[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 1998, 18(5): 329-331.
- [16] DUONG H A, VU M T, NGUYEN T D, et al. Determination of 10-hydroxy-2-decenoic acid and free amino acids in royal jelly supplements with purpose-made capillary electrophoresis coupled with contactless conductivity detection[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2020, 87: 103422.
- [17] 徐焰, 李柏林, 程明, 等. 10-羟基-2-癸烯酸的紫外分光光度法快速测定的研究[J]. 上海水产大学学报, 2004, 13(1): 84-87.
- XU Yan, LI Bai-lin, CHEN Ming, et al. Study on the rapid determination of 10-hydroxy-2-decenoic acid by ultraviolet spectrophotometry[J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2004, 13(1): 84-87.
- [18] YANG Xin-hao, LI Yuan-peng, WANG Lei, et al. Determination of 10-hydroxy-2-decenoic acid of royal jelly using near-infrared spectroscopy combined with chemometrics[J]. Journal of Food Science, 2019, 84(9): 2 458-2 466.
- [19] 杜洪森. 蜂蜜中喹诺酮类、四环素类、氯霉素类抗生素的液相色谱-串联质谱测定法[J]. 广东化工, 2020, 47(11): 202-205.
- DU Hong-miao. Simultaneous determination of quinolones tetracyclines and chloramphenicol in honey by UPLC-MS/MS[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(11): 202-205.
- [20] 毛思浩, 刘柱, 梁晶晶, 等. 全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中硝基呋喃类代谢物[J]. 分析科学学报, 2020, 36(4): 572-578.
- MAO Si-hao, LIU Zhu, LIANG Jing-jing, et al. Determination of nitrofurans metabolites in honey by auto-solid phase extraction-ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2020, 36(4): 572-578.
- [21] 国家市场监督管理总局. 合格评定 化学分析方法确认和验证指南: GB/T 27417—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 1-14.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine. Conformity assessment-Guidance on validation and verification of chemical analytical methods: GB/T 27417—2017[S]. Beijing: China Quality and Standards Press, 2017: 1-14.