

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2020.07.014

气相色谱—串联质谱结合固相萃取技术同时测定 番茄和黄瓜中 10 种杀菌剂

Simultaneous determination of 10 kinds of fungicides in tomatoes and cucumbers by GC-MS/MS combined with solid phase extraction

张 瑶¹ 吴龙国² 马桂娟¹ 龚 慧¹ 高 琳¹ 孙 谦³

ZHANG Yao¹ WU Long-guo² MA Gui-juan¹ GONG Hui¹ GAO Lin¹ SUN Qian³

(1. 宁夏食品检测研究院, 宁夏 银川 750021; 2. 宁夏大学, 宁夏 银川 750021;

3. 岛津企业管理(中国)有限公司, 陕西 西安 710032)

(1. Institute of Food Testing in Ningxia, Yinchuan, Ningxia 750021, China; 2. Ningxia University, Yinchuan, Ningxia 750021, China; 3. Shimazu Enterprise Management [China] Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi 710032, China)

摘要:建立了气相色谱—串联质谱(GC-MS/MS)测定蔬菜中啶氧菌酯、E-苯氧菌酯、醚菌酯等 10 种杀菌剂残留的检测方法。采用乙酸乙酯与环己烷的混合液对样品进行提取, 优选出氨基固相萃取柱的净化方法, 采用多反应监测(MRM)检测, 外标法定量。结果表明, 10 种蔬菜杀菌剂药在 15~500 ng/mL 的质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.999 1, 方法检出限为 0.1~0.5 μg/kg。实际样品加标回收率为 84.7%~117.0%, 相对标准偏差(n=6)为 0.4%~4.7%, 该方法适用于蔬菜中多种杀菌剂的同时检测。

关键词: 气相色谱—串联质谱法; 固相萃取; 杀菌剂; 番茄; 黄瓜

Abstract: A method for the simultaneous determination of 10 fungicides residues in vegetables by gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS/MS) was established. The samples were extracted by ethyl acetate cyclohexane, and the aminosolid phase extraction column purification was preferred. Which were detected by multi-reaction monitoring (MRM), and quantified by external standard method. The results showed that the linear relationship of 10 fungicides in the mass concentration range of 15~500 ng/mL was good, and the correlation coefficient was all greater than 0.999 1, with the detection limit of 0.1~0.5 μg/kg.

基金项目: 宁夏自然基金项目(编号:2019AAC03057); 宁夏青年科技人才托举工程项目(编号:TJGC065); 宁夏大学自然基金项目(编号:ZR18013)

作者简介: 张瑶, 女, 宁夏食品检测研究院工程师, 硕士。

通信作者: 吴龙国(1988—), 男, 宁夏大学讲师, 博士。

E-mail: wlg@nxu.edu.cn

收稿日期: 2020-03-01

The actual recoveries of the samples were 84.7%~117.0%, and the relative standard deviation (n=6) was 0.4%~4.7%. This method is suitable for the simultaneous detection of a variety of fungicides in vegetables.

Keywords: GC-MS/MS; solid phase extraction (SPE); fungicides; tomato; cucumber

蔬菜作为人们日常饮食中不可或缺的食物之一, 主要为机体提供所需的维生素、矿物质、纤维等营养物质, 以满足机体正常的新陈代谢。而在蔬菜种植过程中会发生各种各样的病虫害, 种植者常常会使用农药杀菌剂进行防治, 避免蔬菜进一步受到病虫害的侵染, 这就很容易造成杀菌剂在蔬菜中的残留问题, 对人体身体健康存在潜在的危害。

目前, 中国蔬菜作物上登记的杀菌剂成分 150 种, 不同成分登记的杀菌剂产品达 220 种^[1]。最新发布的《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》, 新增了 51 种农药、2 967 项农药最大残留限量标准^[2]。中国学者针对杀菌剂在水果^[3-7]、蔬菜^[8-13]以及土壤^[14-15]中的残留做了大量的研究, 结果表明在农产品中杀菌剂残留检出率较高, 尤其番茄和黄瓜中常见的啶氧菌酯、E-苯氧菌酯、醚菌酯、啞螨酯、肟菌酯、醚菌胺、肟醚菌酯、氟啞菌酯、吡唑醚菌酯、啞菌酯 10 种杀菌剂残留尤为突出。

随着现代分析化学技术的提高, 农药残留检测也有了迅速的发展, 农药残留检测主要采用气相色谱串联质谱法^[16-17]、液相色谱—串联质谱法^[18-20]等。液相色谱法和气相色谱质谱联用法容易受到基质的干扰, 耗时耗力、检测效率低, 不能满足目前杀菌剂种类不断增加、分析通量相应提高的需求。由于固相萃取(Solid Phase Ex-

traction, SPE)通过选择性吸附、选择性洗脱的方式对样品进行富集、分离、纯化,可同时完成样品富集与净化,大大提高了检测灵敏度。因此,试验拟采用气相色谱—串联质谱法结合固相萃取技术对番茄和黄瓜中杀菌剂残留的检测进行研究,旨在为监测其他蔬菜中的农药残留提供依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

1.1.1 材料与试剂

啶氧菌酯、E-苯氧菌酯、醚菌酯、嘧螨酯、肟菌酯、醚菌胺、肟醚菌酯、氟啶菌酯、吡唑醚菌酯、啉菌酯标准品:纯度>99%,德国 Dr.Ehrenstorfer 公司;

甲苯、丙酮、环己烷、正己烷、乙酸乙酯:色谱纯,赛默飞世尔科技有限公司;

氯化钠:优级纯,国药集团化学试剂有限公司;

乙二胺-N-丙基硅烷(PSA):色谱纯,美国安捷伦公司。

1.1.2 主要仪器设备

三重四级杆气相色谱质谱联用仪:GCMS-TQ 8040 型,岛津企业管理(中国)有限公司;

数显型分散机:IKAT25 型,德国 IKA 公司;

旋转蒸发器:BUCHI V-850 型,瑞士步琦实验室公司;

全自动凝胶净化系统:GPC1000 型,北京莱伯泰科仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的配制 将啶氧菌酯、E-苯氧菌酯、醚菌酯、嘧螨酯、肟菌酯、醚菌胺、肟醚菌酯、氟啶菌酯、吡唑醚菌酯、啉菌酯的标准品用甲苯配制成 1.0 mg/mL 的杀菌剂标准溶液。再根据试验所需配置成一定浓度的标准

溶液。

1.2.2 样品前处理 分别称取 15.00 g 制备好的番茄和黄瓜蔬菜混匀的试样于 50 mL 塑料离心管中,加入 5 g 氯化钠,加入 15 mL 乙腈溶液,先 10 000 r/min 高速匀浆 2 min,再以 4 000 r/min 离心 6 min,转移上清液于梨形瓶中,加入 30 mL 乙腈,重复提取 1 次,合并 2 次上清液,40 °C 浓缩至近干,用 2 mL 环己烷—乙酸乙酯溶解鸡心瓶中残留物。

1.2.3 SPE 净化 将 1.2.2 中溶解液过固相萃取柱,以乙酸乙酯/环己烷为洗脱液,收集洗脱液,40 °C 旋蒸,用 2 mL 乙酸乙酯/环己烷定容,加入 PSA,混匀,0.22 μm 滤膜过滤,供 GC-MS/MS 测定。

1.2.4 GPC 净化 将 1.2.2 中溶解液置于 GPC 样品瓶中,采用 GPC 进行净化,环己烷乙酸乙酯作为流动相,设置参数:进样体积 2 mL,流速 4 mL/min,在波长 254 nm 下进行检测。在第 11~19 min 内收集洗脱液至鸡心瓶中,40 °C 旋蒸,用 2 mL 乙酸乙酯/环己烷定容,加入 PSA,混匀,0.22 μm 滤膜过滤,供 GC-MS/MS 测定。

1.3 仪器条件

色谱柱:HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm);柱温程序:初设温度 160 °C,保持 1 min;以 15 °C/min 升至 280 °C,保持 2 min;再以 10 °C/min 升温至 300 °C,保持 10 min。流速:1.4 mL/min;进样量:1 μL;进样方式:不分流进样;载气:氮气,纯度≥99.999%;进样口温度:300 °C;流速控制方式:恒线速度方式;柱流量:1.2 mL/min;进样方式:不分流进样;高压进样:250 kPa (1 min);离子化方式:EI;离子源温度:230 °C;色谱质谱接口温度:280 °C;检测器电压:调谐电压+0.6 kV;采集模式:MRM;啶氧菌酯、E-苯氧菌酯、醚菌酯、嘧螨酯、肟菌酯、醚菌胺、肟醚菌酯、氟啶菌酯、吡唑醚菌酯、啉菌酯的离子对及保留时间信息见表 1。

表 1 化合物名称、保留时间及选择离子

Table 1 The compound name, retention time and detection iron

化合物名称	保留时间/min	定量离子对	定性离子对 1	定性离子对 2
啶氧菌酯	7.560	335.1>115.2	303.0>157.0	335.0>173.1
E-苯氧菌酯	7.731	238.0>195.0	238.0>210.0	226.0>195.1
醚菌酯	7.957	205.0>116.1	205.0>116.1	282.0>205.2
嘧螨酯	8.518	204.0>101.1	204.0>129.1	204.0>189.1
肟菌酯	8.783	190.0>130.1	222.0>130.1	222.0>190.1
醚菌胺	9.511	204.0>101.1	204.0>129.1	204.0>189.1
肟醚菌酯	9.866	190.0>130.1	222.0>190.1	222.0>130.1
氟啶菌酯	11.092	363.0>230.0	363.0>313.1	363.0>305.1
吡唑醚菌酯	12.355	132.0>51.1	132.0>77.1	164.0>132.1
啉菌酯	15.363	344.0>329.1	344.0>156.1	344.0>172.1

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化

在 SCAN 扫描模式下,将 10 种杀菌剂(啉氧菌酯、*E*-苯氧菌酯、醚菌酯、嘧啶酯、肟菌酯、醚菌胺、肟醚菌酯、氟啶菌酯、吡唑醚菌酯、嘧菌酯)目标化合物进行全扫描,获得各个物质的保留时间以及质荷比较大、丰度较高的特征性一级碎片离子。利用 EI 源采用不同能量值轰击母离子,得到不同能量下的二级质谱图。选择丰度较高、质荷比较大、特征性强的离子以确定最优的碰撞能量,在此能量值合适范围内做进一步优化,获取最佳碰撞能量,得到 100 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度的 10 种杀菌剂标准溶液色谱图,如图 1 所示。

2.2 前处理条件优化

2.2.1 提取试剂的选择 因啉氧菌酯、*E*-苯氧菌酯、醚菌酯、嘧啶酯、肟菌酯、醚菌胺、肟醚菌酯、氟啶菌酯、吡唑醚菌酯、嘧菌酯 10 种杀菌剂属于不同结构的化合物,但易溶于甲苯、乙腈等有机试剂,而且以乙腈作为提取溶剂,可以减少杂质干扰,同时沉淀蛋白质,使提取率更高,提高待测组分的回收率。

相比采用乙酸乙酯/正己烷(1:1),正己烷/丙酮(4:6),采用乙腈作为提取试剂对 10 种杀菌剂的回收率范围较合适,主要是因为乙酸乙酯/正己烷(1:1)与正己烷/丙酮(4:6)作提取剂时,提取的色素等杂质较多,不宜净化,对待测目标物的干扰较大。

2.2.2 提取方式的选择 对比了匀浆、超声、振荡 3 种提取方式:均质提取 2 min、超声提取 20 min 和震荡提取 30 min。经试验证明,超声和振荡对样品的粉碎程度要求较高,且回收率偏低。匀浆提取,花费时间较短,样品均匀分散,且经过两次反复提取,回收率较高。

2.2.3 净化方式的选择 对比分析了石墨氨基柱、GPC 以及氨基柱的固相萃取净化方式对除去色素干扰的效

果。试验结果表明:10 种甲氧基丙烯酸酯类化合物经石墨氨基柱净化后,除氟啶菌酯回收率低于 30%,剩余物质均介于 83.6%~117.9%,主要是源于石墨化炭黑对平面结构的农药有一定的吸附作用。氟啶菌酯分子结构中含氯苯氧基和苯基以及六元杂环,容易被吸附,因此,难以从石墨氨基柱上洗脱。采用 GPC 净化时,由于不同基质对吸收波长下样品接收存在不同程度的干扰,容易造成回收率偏高,且对试剂的消耗量较大,虽净化效果较好,但不适合大批量、多种复杂基质的检测。而采用氨基柱,10 种物质在番茄中的回收率范围均为 84.7%~117.0%,回收范围较好,且方便快捷,可应用于不同基质的大批量样品的同时检测分析。因此,最终选择氨基柱进行净化。

2.2.4 基质效应 由于基质效应的存在,容易得到假阳性或假阴性的错误检测结果,并对待测样的准确定量造成严重干扰^[15]。为了避免基质效应的影响,同时提高待测样品的检测准确度,采用不含杀菌剂的提取液作为空白基质,绘制标准曲线,从而降低基质对测定结果的影响。为了对比不同杀菌剂的基质效应,按式(1)求得 10 种杀菌剂的基质效应。10 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂在番茄和黄瓜中的基质效应如图 2 所示。

$$ME = K_m / K_s, \quad (1)$$

式中:

ME ——基质效应;

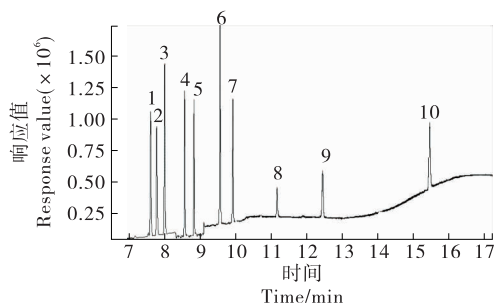
K_m ——基质标准曲线的斜率;

K_s ——溶剂标准曲线的斜率。

2.2.5 标准曲线、线性范围及检出限 为降低基质中的干扰物质对目标化合物产生基质效应,分别提取了不含杀菌剂的番茄与黄瓜提取液作为空白基质液。用空白基质提取液将混合标准溶液稀释成相应浓度的标准曲线,然后进行测定。10 种杀菌剂的线性回归方程、相关系数、线性范围及检出限(信噪比 $S/N \geq 3$)见表 2。结果表明,10 种杀菌剂在基质中相关系数均达到 0.999 1 以上。

2.3 回收率和重现性

通过回收试验,测定方法的准确度和精密度($n=6$),



1. 啉氧菌酯 2. *E*-苯氧菌酯 3. 醚菌酯 4. 嘧啶酯 5. 肟菌酯
6. 醚菌胺 7. 肟醚菌酯 8. 氟啶菌酯 9. 吡唑醚菌酯 10. 嘧菌酯

图 1 10 种杀菌剂标准溶液色谱图

Figure 1 The spectrum of standard solution of 10 kinds of strobilurin fungicides residues

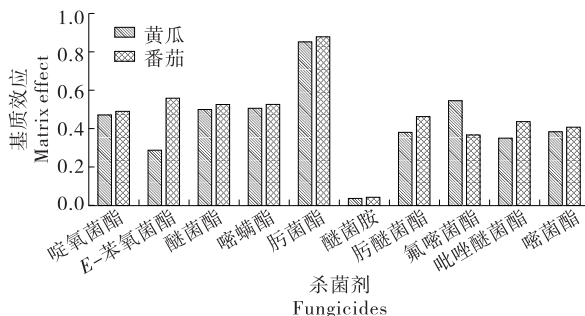


图 2 10 种杀菌剂在黄瓜和番茄中的基质效应

Figure 2 Matrix effect of 10 fungicides in cucumber and tomato

添加回收率试验结果见表 3。取不含待测成分的空白样品在 0.05,0.01 mg/kg 的浓度水平上进行加标回收试验,每个水平重复 6 次,按照试验方法对样品进行提取、净化,测得番茄、黄瓜中的加标回收率及相对标准偏差(RSD)如表 3 所示。

2.4 实际样品的检测

随机抽取检测市场上购买的蔬菜样品 19 份,其中啞

菌酯、吡唑醚菌酯、醚菌酯、肟菌酯、啞氧菌酯的检出率分别是 28.1%,15.6%,12.5%,6.2%,3.1%,其余均为未检出。

3 结论

试验采用气相色谱—串联质谱结合固相萃取技术,对蔬菜中啞氧菌酯、E-苯氧菌酯、醚菌酯、啞螨酯、肟菌酯、醚菌胺、肟醚菌酯、氟啞菌酯、吡唑醚菌酯、啞菌酯 10 种杀菌剂残留进行了测定。结果显示,10 种杀菌剂药

表 2 相关系数及灵敏度测试结果

Table 2 Relevance coefficient and sensitivity test results

组分名称	线性回归方程	相关系数(R)	线性范围/(ng · mL ⁻¹)	检出限/(μg · kg ⁻¹)
啞氧菌酯	Y=429.881 1X+233.602 6	0.999 7	15~500	0.1
E-苯氧菌酯	Y=757.109 5X+1 545.9	0.999 7	15~500	0.3
醚菌酯	Y=908.156 4X+789.388 2	0.999 1	15~500	0.2
啞螨酯	Y=759.537 9X+673.868 8	0.999 4	15~500	0.2
肟菌酯	Y=1 614.553X+861.379 5	0.999 4	15~500	0.1
醚菌胺	Y=200.493 5X-1 436.335	0.999 7	15~500	0.5
肟醚菌酯	Y=1 259.481X-4 670.545	0.999 1	15~500	0.3
氟啞菌酯	Y=208.640X-4 817.505	0.999 0	15~500	0.2
吡唑醚菌酯	Y=646.400 7X+195.100 1	0.999 8	15~500	0.1
啞菌酯	Y=1 064.088X+845.815 8	0.999 4	15~500	0.3

表 3 番茄和黄瓜中 10 种杀菌剂的平均回收率和相对标准偏差

Table 3 Average recoveries and RSDs of the 10 kinds of fungicides in tomato and cucumber (n=6)

名称	添加水平/ (mg · kg ⁻¹)	番茄		黄瓜	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
啞氧菌酯	0.05	93.8	6.3	101.8	1.1
	0.01	116.9	0.4	116.9	0.4
E-苯氧菌酯	0.05	108.4	6.1	104.1	3.5
	0.01	102.7	1.8	106.5	1.9
醚菌酯	0.05	89.0	1.5	100.1	1.4
	0.01	115.0	0.9	117.0	0.8
啞螨酯	0.05	107.6	1.5	107.7	1.6
	0.01	114.9	1.9	113.6	1.9
肟菌酯	0.05	105.4	6.1	105.9	3.8
	0.01	109.4	3.8	106.3	4.1
醚菌胺	0.05	104.4	1.6	98.1	3.7
	0.01	109.3	2.8	101.4	3.2
肟醚菌酯	0.05	92.1	4.7	96.0	4.7
	0.01	108.8	2.1	100.9	2.3
氟啞菌酯	0.05	106.8	2.0	114.8	1.1
	0.01	108.9	2.8	106.1	3.1
吡唑醚菌酯	0.05	83.9	6.8	112.9	1.6
	0.01	92.5	1.7	84.7	3.2
啞菌酯	0.05	102.6	6.5	99.6	4.2
	0.01	112.6	1.8	90.8	3.9

在1.0~200.0 $\mu\text{g/L}$ 的质量浓度范围内,具有良好的线性关系,相关系数均 >0.999 ,方法检出限为0.1~0.5 $\mu\text{g/kg}$ 。实际样品加标回收率为84.7%~117.0%,相对标准偏差($n=6$)为0.4%~4.7%。结果表明,采用高效气相色谱—串联质谱法结合固相萃取技术的试验方法净化效果较好,稳定准确,灵敏度高。后续将扩大检测样品的类型和数量,不断去验证该方法的稳定性。

参考文献

- [1] 路粉,王文桥.我国蔬菜杀菌剂及其应用状况[J].中国蔬菜,2017(10):6-13.
- [2] 国家市场监督管理总局.GB 2763—2019 食品中农药最大残留量[S].北京:中国农业出版社,2019:14.
- [3] 许秀敏,龙朝阳,黄伟雄,等.QuEChERS超高效液相色谱—串联质谱法同时快速检测果蔬中35种甲氧基丙烯酸酯类和三唑类杀菌剂的残留量[J].食品安全质量检测学报,2019,10(4):1039-1047.
- [4] 张瑶,孙谦,马桂娟,等.GC/MS/MS法测定水果中10种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留量[J].环境化学,2019,38(5):1204-1206.
- [5] 陈丽惠,陈秦秦,蔡伟鹏,等.液相色谱—串联质谱检测水果中杀菌剂及其污染情况调查[J].分析实验室,2017,36(8):961-965.
- [6] 邓育才,骆冲,马镭,等.杀菌剂在荔枝贮藏过程中的残留动态及安全管控研究[J].农产品质量与安全,2018(4):81-84.
- [7] 项园,熊万明,廖晓宁,等.基于单层二硫化钨—多壁碳纳米管电化学传感器的构建及其对猕猴桃中多菌灵的检测研究[J].江西农业大学学报,2017,39(6):1147-1153.
- [8] 曹海潮,李秀环,王晓坤,等.吡唑醚菌酯及三唑类杀菌剂对番茄颈腐根腐病的防治效果[J].中国农业科学,2018,51(21):4065-4075.

- [9] 刘兆良,袁忠林,罗兰.8种杀菌剂对黄瓜细菌性角斑病的防治效果[J].山东农业科学,2017,49(6):107-111.
- [10] 李运朝,及华,王蒙,等.8种杀菌剂在河北番茄和黄瓜中残留分析及其膳食暴露评估[J].食品安全质量检测学报,2018,9(17):4570-4576.
- [11] 潘兴鲁.手性杀菌剂啶菌噁唑和苯酰菌胺对映体生物活性、生态毒性及环境行为研究[D].北京:中国农业科学院,2018:14.
- [12] 蒋建功,杨松,林璉,等.优化的QuEChERS超高效液相色谱—串联质谱法检测黄瓜中29种杀菌剂残留[J].农药学报,2017,19(6):735-743.
- [13] 晏姣,胡军和,欧晓明,等.杀菌剂苯噻菌胺在马铃薯中的残留检测方法研究[J].农药,2018,57(2):130-132.
- [14] 魏磊,韩枫,王威.固相萃取富集—气相色谱法测定地表水中5种三唑类杀菌剂[J].分析仪器,2019(3):19-23.
- [15] 王璐芳,李春梅,许佳彬,等.QuEChERS超高效液相色谱—串联质谱法测定不同植被类型土壤中11种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂[J].色谱,2018,36(8):730-737.
- [16] 刘俊,杨飞,粟有志,等.QuEChERS气相色谱—串联质谱法测定葡萄干中的80种农药残留[J].分析科学学报,2020,36(1):88-94.
- [17] 王雅楠,郭欣然,王宗义,等.盐辅助分散液微萃取—气相色谱—串联质谱法检测葡萄酒中的氨基甲酸乙酯[J].食品安全质量检测学报,2020,11(5):1364-1368.
- [18] 廖艳华,唐阳,周劭恒,等.基质分散固相萃取和超高效液相色谱—串联质谱法测定水果、蔬菜中的11种杀菌剂[J].现代预防医学,2018,45(7):1268-1273.
- [19] 师真,陈俊秀,李旭,等.高效液相色谱—串联质谱法测定蔬菜中13种氨基甲酸酯类农药和杀菌剂残留[J].食品安全质量检测学报,2018,9(20):5438-5444.
- [20] 程水连,何建国,卢桂英,等.食品中多组分甜味剂和防腐剂同时快速测定方法的建立[J].食品与机械,2020,36(1):88-94.

(上接第27页)

- [8] 史然,王欣,刘宝林,等.油脂低场核磁(LF-NMR)检测参数的优化试验[J].分析测试学报,2012,31(11):1365-1372.
- [9] 董晓光,胡文娟,刘毅,等.利用LF-NMR研究浸泡式真空冷却对白煮猪肉水分的影响[J].农产品加工(学刊),2011(8):9-11,33.
- [10] 许倩,朱秋劲,叶春,等.低场核磁共振分析冰温牛肉中不同状态水分变化[J].肉类研究,2013,27(5):17-21.
- [11] 刘云宏,孙畅莹,曾雅.直触式超声功率对梨片超声强化热风干燥水分迁移的影响[J].农业工程学报,2018,34(19):284-292.
- [12] 徐国恒.蛋白质的变性[J].生物学通报,2010,45(4):23.
- [13] 康怀彬,邹良亮,张慧芸,等.高温处理对牛肉蛋白质化学作用力及肌原纤维蛋白结构的影响[J].食品科学,2018,39(23):80-86.
- [14] 李杰,汪之和,施文正.鱼糜凝胶形成过程中物理化学变化[J].食品科学,2010,31(17):103-106.

- [15] 张莉莉.高温(100~120 $^{\circ}\text{C}$)处理对鱼糜及其复合凝胶热稳定性的影响[D].青岛:中国海洋大学,2013:22-23.
- [16] MUYONGA J H, CGB C, DUODUK G. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*) [J]. Food Chemistry, 2004, 86(3): 325-332.
- [17] FRIESS W, LEE G. Basic thermoanalytical studies of insoluble collagen matrices [J]. Biomaterials, 1996, 17(23): 2289-2294.
- [18] 谢安国,康怀彬,王飞翔,等.高光谱成像检测煎制中调理牛肉品质的变化[J].食品与机械,2018,34(11):20-23,54.
- [19] RUSO J M, GONZÁLEZPÉREZ A, PRIETO G, et al. Study of the interactions between lysozyme and a fully-fluorinated surfactant in aqueous solution at different surfactant-protein ratios [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2003, 33(1): 67-73.