

蜂王浆中甾体激素类物质检测分析研究进展

Progress in the analysis and detection of steroidal hormones in royal jelly

李 铮¹ 杨 静² 焦丽丽¹ 李 慧¹ 吴 巍¹

LI Zheng¹ YANG Jing² JIAO Li-li¹ LI Hui¹ WU Wei¹

(1. 长春中医药大学, 吉林 长春 130000; 2. 通化吉通药业有限公司, 吉林 通化 134000)

(1. Changchun University of Chinese Medicine, Changchun, Jilin 130000, China;

2. Tonghua Jitong Pharmaceutical Co., Ltd., Tonghua, Jilin 134000, China)

摘要:文章综述了以分子印迹技术及高效液相色谱—质谱法为原理的快速检测蜂王浆中甾体激素类成分及其含量的方法。重点介绍了液液萃取法、固相萃取法、QuEChERS 等前处理方法以及高效液相色谱—质谱法 (HPLC-MS)、气相色谱—质谱法 (GC-MS)、放射免疫测定法、酶联免疫吸附法等分析方法的研究进展, 分析比较了各种前处理方法及分析方法的优缺点, 并对分子印迹技术与高效液相色谱—质谱法联用检测蜂王浆中甾体激素的可行性进行了展望。

关键词:蜂王浆; 甾体激素; 前处理方法; 分析方法

Abstract: The rapid determination of steroidal hormones and their contents in royal jelly by molecular imprinting and high performance liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS) was reviewed. The research progress of liquid-liquid extraction, solid phase extraction, QuEChERS and other pretreatment methods, as well as HPLC-MS, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), radioimmunoassay and enzyme-linked immunosorbent assay were introduced. The advantages and disadvantages of various pretreatment methods and analytical methods were analyzed and compared. Finally, the feasibility of using molecular imprinting technology and HPLC-MS to detect steroid hormones in royal jelly was prospected.

Keywords: royal jelly; steroid hormones; pre-treatment method; analytical method

蜂王浆(Royal Jelly, RJ), 又名蜂皇浆、皇浆, 是工蜂咽腺分泌的一种浆状物质^[1], 具有抗衰老^[2-3]、调节生

育^[4]、调节内分泌系统^[5]等功效。在蜂王浆中除水分、蛋白质、碳水化合物、脂类(脂肪酸)等成分外^[6], 还存在一类小分子化合物甾体激素, 这类化合物对人体的功能调节具有十分重要的作用^[7]。

甾体激素又称类固醇激素, 是一类四环脂肪烃化合物, 其母核为环戊烷多氢菲。已有研究表明在 RJ 中存在多种甾体激素, 如雌二醇^[8-11]、雌三醇^[8-9]、雌酮^[8-9, 12]、孕酮^[10, 12]、睾酮^[10-11]、糖皮质激素^[13-15]等。这些甾体激素在胆固醇和脂肪酸的代谢^[16-17]、抑制早期肝癌发展^[18]、降低冠心病发病率^[19]、降低子宫出血和子宫内膜癌风险^[20-21]等过程中起到关键作用。但甾体激素是 RJ 中的痕量激素, 提取难度大, 因此鲜有关于 RJ 甾体激素检测的研究报道。文章拟综述国内外关于 RJ 甾体激素检测技术的研究现状, 以期构建一种简便、快捷、准确应用于检测 RJ 甾体激素的方法提供理论支撑。

1 RJ 中甾体激素检测前处理方法

目前有关 RJ 中甾体激素的前处理并没有特殊方法, 以常规激素类成分前处理方法为主。激素类成分常用的前处理方法为: 液液萃取法^[22-23]、固相萃取法^[24]、QuEChERS^[25-26]、微波辅助萃取法^[27]、固相微萃取法^[28]等, 前 3 种方法在 RJ 甾体激素的提取中应用较多。

1.1 液液萃取法

曹均等^[10]将 RJ 用少量水进行水解后, 加入无水乙醇萃取, 可得到雌二醇、睾酮、孕酮 3 种甾体激素。Sidor 等^[11]将 RJ 用适量蒸馏水溶解后, 在组织匀浆器中 (15 000 r/min) 匀浆 2 min, 4 ℃ 下以 10 000 r/min 离心 20 min, 上清液用 0.45 μm 尼龙注射器过滤, 4 ℃ 保存。采用液液萃取法操作简便、处理样品量大, 但该方法耗时较长、有机溶剂消耗量大^[29-30]。

1.2 固相萃取法

王强^[9]在提取 RJ 中雌激素时, 以乙酸钠溶液作为缓冲液, 乙腈、乙酸乙酯作为提取液, 随后用 Oasis HLB 小

基金项目:吉林省科技发展项目(编号:20200708042YY)

作者简介:李铮, 女, 长春中医药大学在读硕士研究生。

通信作者:李慧(1984—), 女, 长春中医药大学助理研究员, 博士。

E-mail: lihuiterrisa@163.com

吴巍(1974—), 女, 长春中医药大学研究员, 博士。

E-mail: weiwu_ccucm@126.com

收稿日期:2022-05-21 **改回日期:**2022-08-19

柱和 Bond Elut-NH₂ 小柱进行连续净化,二氯甲烷—甲醇为洗脱液,可得到雌二醇、雌三醇、雌酮等雌激素。Ma 等^[12]在研究中用固相萃取法对蜂蜜中的雌激素进行提取,用试剂将样品溶解后在 HLB 柱上上样,以乙酸甲醇混合液淋洗,10% 甲醇—乙酸乙酯、甲醇—氨水洗脱,洗脱液吹干后复溶,可得到雌酮、孕酮。刘素琴等^[13]采用固相萃取法对蜂蜜中的雌激素进行提取,将 HLB 柱活化上样后,用 10% 甲醇水、10% 甲醇氨水、20% 四氢呋喃水进行淋洗,洗脱液吹干复溶,可得到雌酮、雌二醇、雌三醇、炔雌醇、己烷雌酚和双酚 A 6 种雌激素。钱艳等^[14]将 RJ 经乙酸铵缓冲溶液、 β -葡萄糖醛酸苷酶、甲醇等溶剂溶解处理后,HLB 柱吸附,适当比例甲醇、水淋洗后,甲醇洗脱,洗脱液过氨基柱,得到氢化可的松、泼尼松、泼尼松龙等 7 种糖皮质激素。固相萃取法的有机溶剂消耗少,既可做到富集又可除杂,但该方法缺乏专属性和专一性。

分子印迹技术(MIT)是固相萃取方法之一,以某一特定的所需分子为模板分子,制备具有高选择性聚合物^[31]。Dong 等^[32]将模板分子与功能单体甲基丙烯酸、交联剂乙二醇二甲基丙烯酸及引发剂偶氮二异丁腈混合后采用紫外光照法引发聚合,制得的分子印迹聚合物可用于污水中的雌激素的检测。采用紫外光照法制备的分子印迹聚合物均能够从污水、牛奶、肉制品中检测出雌激素,且浓度范围内线性良好,可应用于实际检测中^[33-35]。区别于其他固相萃取法,MIT 具有良好的机械强度和热稳定性、耐酸碱性、专属性、专一性,非常适合分离富集复杂样品中痕量成分。目前,该技术已被广泛应用于中药研究的部分领域,主要包括中药中有效成分的提取分离、净化富集、成分测定及活性成分筛选等方面^[36-37]。综上,该技术可应用于 RJ 中甾体激素的检测。

1.3 QuEChERS 法

QuEChERS 是一种以基质固相分散为基础的快速样品处理技术,该技术操作简单,目前在农残检测中较为常用^[38-39]。张文文^[8]将 RJ 溶于乙酸锌溶液以沉淀蛋白,用适量乙腈、二氯甲烷萃取上清液,随后加入盐包 Na₂SO₄,PSA 作为净化材料去除 RJ 中极性物质,以丹磺酰氯—丙酮溶液作为衍生化试剂,得到雌二醇、雌三醇、雌酮。李璐等^[15]采用 QuEChERS 技术对蜂蜜中的糖皮质激素进行提取。以乙腈作为提取溶剂,PSA、C₁₈作为固相萃取剂,获得甲基泼尼松龙等糖皮质激素。该法回收率高、准确度高、溶剂消耗少,但净化效果较差且缺乏专一性。

1.4 其他方法

微波辅助萃取法具有溶剂消耗少、萃取时间短、有机物完全分解、样品提取多等优点^[40]。Hibberd 等^[41]采用该法对河流沉积物中的雌激素进行萃取,首先以甲醇为萃取剂并进行微波加热,随后采用固相萃取法净化样品,

最后进行衍生化,成功得到雌酮、雌二醇、雌三醇。该法需要对样品进行加热,但 RJ 受热易分解,因此该法尚未应用于 RJ 前处理。

固相微萃取法比固相萃取法所需样品量更小,溶剂消耗量更少,并且可达到集分离、浓缩、进样于一体的效果^[42]。姚键梅等^[43]通过衍生瓜环固相微萃取搅拌棒法结合 HPLC-UV 可检测出动物源性食品中“痕量”雌激素。邓鑫雨等^[44]制备 MIL-101(Cr)填充针头式过滤器并结合 HPLC-FLD 对水中雌激素进行分离富集,在试验范围内线性良好。目前微波辅助萃取法和固相微萃取法均未见应用于 RJ 中甾体激素的检测,因此可进一步研究这两种方法应用于 RJ 甾体激素检测的可能性。

综上,在 RJ 前处理过程中,液液萃取法一般以乙酸钠、乙酸铵为缓冲溶剂,乙腈为萃取剂,固相萃取法一般选用 HLB 小柱吸附,淋洗液多选用甲醇混合溶液,洗脱液多选用甲醇—乙酸乙酯。RJ 经过前处理,可获得甾体激素,其中固相萃取法效果最佳,这是由于该法可以同时完成样品的分离和富集,提高了检测灵敏度,缩短预处理时间、节省溶剂且重现性好^[45]。由此认为固相萃取法可作为提取 RJ 中甾体激素的前处理的最优方法。但普通的固相萃取法仍存在缺乏专一性、回收率不高、样品损失等问题,由此认为采用具有高专属性、高选择性的分子印迹技术作为前处理方法,能够更好地提取富集目标化合物,利于检测。

2 RJ 中甾体激素检测分析方法

目前,甾体激素的分析检测方法包括高效液相色谱—质谱法(HPLC-MS)^[46-48]、气相色谱—质谱法(GC-MS)^[49-50]、放射免疫测定法^[51]、酶联免疫吸附法^[52]等。

2.1 HPLC-MS 法

HPLC-MS 技术具有操作简便,耗时少等特点^[53]。王强^[9]采用高效液相色谱—四级杆时间飞行质谱法(HPLC-Q-TOF MS)对 RJ 中的雌激素进行检测,选用 C₁₈ 色谱柱,以甲醇和水作为流动相进行梯度洗脱,选用 ESI⁻作为离子源,以多反应监测模式进行质谱扫描,该方法无衍生,最终结果显示检出限(LOD)为 2.4~5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限(LOQ)为 5.2~10.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$,回收率为 64.5%~86.3%。张文文^[8]通过 HPLC-MS/MS 检测 RJ 中的雌激素,选用 C₁₈ 色谱柱,以 0.1% 甲酸水和乙腈作为流动相进行梯度洗脱,选用 ESI⁺、ESI⁻作为离子源,以多反应监测模式进行质谱扫描,最终结果显示 LOD 为 0.015~0.020 ng/kg,LOQ 为 0.1 ng/kg,回收率为 80.7%~113.0%。在实际 237 批次 RJ 样品中检测出了雌三醇、17 α -雌二醇、17 β -雌二醇以及雌酮 4 种雌激素,其中 17 β -雌二醇检出率最高。Ma 等^[12]采用超高效液相色谱—质谱法对蜂蜜中甾体激素进行检测,色谱柱选用 C₁₈,以氨水及乙腈甲醇混合液

为流动相,选用 ESI^- 为离子源,以多反应监测模式进行质谱扫描,结果表明该方法的 LOD 为 $0.01 \sim 0.33 \mu\text{g}/\text{kg}$,加样回收率为 $71.2\% \sim 99.7\%$ 。刘素琴等^[13]采用超高效液相色谱—质谱法对蜂蜜中甾体激素进行检测,选用 ACQUITY UPLC BEH Shield RP18 作为色谱柱,以氨水及乙腈甲醇混合液为流动相,选用 ESI^- 作为离子源,以多反应监测模式进行质谱扫描,结果表明 LOD 和 LOQ 分别为 $0.04 \sim 0.19 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $0.15 \sim 0.62 \mu\text{g}/\text{kg}$,6 种雌激素加标回收率为 $78.5\% \sim 112.9\%$ 。李璐等^[15]采用超高效液相色谱—质谱法对蜂蜜中甾体激素进行检测,选用 C_{18} 色谱柱,以乙酸水(含 0.1%)作为流动相,选用 ESI^+ 作为离子源,以多反应监测模式进行质谱扫描,结果表明 41 种糖皮质激素 LOQ 为 $0.55 \sim 3.90 \mu\text{g}/\text{kg}$,加样回收率为 $83.9\% \sim 111.2\%$ 。钱艳等^[14]采用液相色谱—质谱法对 RJ 进行检测,色谱柱选用 C_8 ,流动相为乙腈和水,选用 ESI^+ 作为离子源,以多反应监测模式进行质谱扫描,结果表明 LOD 均为 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$,加样回收率为 $84.7\% \sim 100.0\%$ 。

2.2 GC-MS 法

GC-MS 具有检测识别特异性,但需要对所检测的样品进行衍生化,在此过程中待测样品可能出现一定量的损失^[54]。王强^[9]利用 GC-MS 分析 RJ 中雌激素,选用 HP-5 MS 石英毛细管色谱柱,载气为高纯 He ,恒流脱气,选用 EI 作为离子源,以离子监测模式进行质谱扫描,除上述操作外,试验前需使用吡啶和衍生化试剂对目标产物进行衍生化,结果表明 LOD 为 $1.8 \sim 3.3 \mu\text{g}/\text{kg}$,LOQ 为 $5.3 \sim 7.4 \mu\text{g}/\text{kg}$,回收率为 $63.5\% \sim 75.5\%$ 。

2.3 其他方法

放射免疫法(RIA)指利用同位素标记的抗原和未标记的抗原与抗体发生竞争性抑制反应,从而检测生物体内各种物质的方法。曹均等^[10]采用放射免疫法对 RJ 中 3 种雌激素(雌二醇、睾酮和孕酮)进行分析检测,操作如下:取经过前处理包含待测物的上清液加入闪烁液一并放入闪烁仪中进行测定,三者平均含量分别为 $4.167, 1.082, 1.167 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

酶联免疫是基于抗原与抗体的特异性非放射性反应的方法^[55]。Sidor 等^[11]严格使用酶联免疫(ELISA)检测试剂盒证明了该法可测试蜂制品中睾酮和雌二醇的活性,研究表明蜂王浆中睾酮平均含量为 $1.961 \mu\text{g}/\text{kg}$,雌二醇平均含量为 $289.98 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。此外,Swart 等^[56]、Manickum 等^[57]均采用酶联免疫吸附法检测出污水中含有雌酮、雌二醇、雌三醇等雌激素,且检测限均到达 $0.2 \sim 5.0 \text{ ng}/\text{L}$,因此,酶联免疫法是一种有效检测雌激素的分析方法。

在采用放射免疫法时,由于不同厂家所提供的 RIA 试剂盒准确性会出现差异,且该技术操作复杂,因此该法

不利于检测^[58]。酶联免疫吸附法容易出现假阳性,导致定量检测准确度降低。HPLC-MS、GC-MS 等分析方法近年来较为常用,具有高灵敏度、低检测限等优点,但甾体激素本身具有难以挥发的特性,使用 GC-MS 法时在进样前需要对样品进行衍生化,不仅费时费力,还会在一定程度上造成样品损失,因此 HPLC-MS 是最适合检测 RJ 甾体激素的方法。

3 总结与展望

目前关于蜂王浆的研究较多,而甾体激素作为蜂王浆中一种“痕量”成分却鲜有人开发利用。分子印迹技术作为前处理方法能够有效提高目标化合物富集率,高效液相色谱—质谱作为检测手段能够更快捷、更灵敏地检测出目标化合物。因此,以分子印迹技术与高效液相色谱—质谱为基础,建立出一套拥有良好方法学考察结果的分析方法或将成为接下来的研究重点。

参考文献

- [1] 宋卫中,周伟,许启泰.蜂王浆的研究和应用综述[J].亚太传统医药,2006(11):51-54.
- [2] SONG W Z, ZHOU W, XU Q T. Review on the research and application of royal jelly[J]. Asia-Pacific Traditional Medicine, 2006(11):51-54.
- [3] QIU W, CHEN X, TIAN Y, et al. Protection against oxidative stress and anti-aging effect in Drosophila of royal jelly-collagen peptide[J]. Food and Chemical Toxicology, 2020, 135: 110881.
- [4] JUANG C M, LIU X, LI C X, et al. Anti-senescence effect and molecular mechanism of the major royal jelly proteins on human embryonic lung fibroblast (HFL-1) cell line[J]. Journal of Zhejiang University-Science B, 2018, 19: 960-972.
- [5] ABDELHAFIZ A T, MUHAMAD J A. Midcycle pericoital intravaginal bee honey and royal jelly for male factor infertility[J]. International Journal of Gynecology & Obstetrics, 2008, 101: 146-149.
- [6] SEYYEDI F, RAFIEAN-KOPAEI M, MIRAJ S. Comparison of the effects of vaginal royal jelly and vaginal estrogen on quality of life, sexual and urinary function in postmenopausal women[J]. Journal of Clinical and Diagnostic Research, 2016, 10(5): QC01.
- [7] 雷明霞.蜂王浆中有效成分对人体的保健功效[J].甘肃畜牧兽医,2017,47(7):112-113.
- [8] LEI M X. The health care effect of the active ingredient in royal jelly on human body[J]. Gansu Animal Husbandry and Veterinary Medicine, 2017, 47(7): 112-113.
- [9] 李慧,付玉娟,焦丽丽,等.内源性甾体激素 GC/MS 分析中酮基衍生规律的研究[J].质谱学报,2019,40(6):499-509.
- [10] LI H, FU Y J, JIAO L L, et al. Study on the groups derivatization of endogenous steroid hormones with GC/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2019, 40(6): 499-509.
- [11] 张文文.蜂王浆中类固醇激素化合物检测方法的开发和应

用[D].北京:中国农业科学院,2017:34-37.

- ZHANG W W. Development and application of detection methods for steroid hormones in royal jelly[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2017: 34-37.
- [9] 王强. 蜂王浆中雌激素活性化合物的分析方法研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2014: 27-29.
- WANG Q. Analysis of estrogen active compounds in royal jelly[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2014: 27-29.
- [10] 曹均, 史伯伦, 张艺圃, 等. 蜂王浆中性激素的研究[J]. 中国蜂业, 1988(2): 4-5.
- CAO J, SHI B L, ZHANG Y P, et al. Study on sex hormones in royal jelly[J]. *Apiculture of China*, 1988(2): 4-5.
- [11] SIDOR E, MILEK M, ZAGULA G, et al. Searching for differences in chemical composition and biological activity of crude drone brood and royal jelly useful for their Authentication[J]. *Foods*, 2021, 10(9): 2 233.
- [12] MA L, ASHWORTH D, YATES S R. Simultaneous determination of estrogens and progestogens in honey using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2016, 131: 303-308.
- [13] 刘素琴, 刘让东, 王薇薇, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中 6 种雌激素[J]. *分析试验室*, 2019, 38(4): 470-474.
- LIU S Q, LIU R D, WANG W W, et al. Determination of six estrogens in honey using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2019, 38(4): 470-474.
- [14] 钱艳, 朱加进. 液相色谱-串联质谱法检测蜂王浆中 7 种糖皮质激素的残留[J]. *现代食品*, 2017(18): 106-110.
- QIAN Y, ZHU J J. Determination of seven glucocorticoids residues in royal jelly by high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Modern Food*, 2017 (18): 106-110.
- [15] 李璐, 李丹凤. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中 41 种糖皮质激素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(2): 500-509.
- LI L, LI D F. Determination of 41 kinds of glucocorticoids in honey by QuEChERS coupled with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 10(2): 500-509.
- [16] YANG M, MA F, GUAN M. Role of steroid hormones in the pathogenesis of nonalcoholic fatty liver disease[J]. *Metabolites*, 2021, 11(5): 320.
- [17] MILLER W L, AUCHUS R J. The molecular biology, biochemistry, and physiology of human steroidogenesis and its disorders[J]. *Endocrine Reviews*, 2011, 32: 81-151.
- [18] ALI M A, LACIN S, ABDEL-WAHAB R, et al. Nonalcoholic steatohepatitis-related hepatocellular carcinoma: Is there a role for the androgen receptor pathway? [J]. *Oncotargets and Therapy*, 2017, 10: 1 403-1 412.
- [19] LOBO R A, PICKAR J H, STEVENSON J C, et al. Back to the future: Hormone replacement therapy as part of a prevention strategy for women at the onset of menopause[J]. *Atherosclerosis*, 2016, 254: 282-290.
- [20] NELSON L R, BULUN S E. Estrogen production and action[J]. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 2001, 45: S116-S124.
- [21] TRABERT B, WENTZENSEN N, YANG H P, et al. Is estrogen plus progestin menopausal hormone therapy safe with respect to endometrial cancer risk? [J]. *International Journal of Cancer*, 2013, 132: 417-426.
- [22] NEY L J, FELMINGHAM K L, BRUNO R, et al. Chloroform-based liquid-liquid extraction and LC-MS/MS quantification of endocannabinoids, cortisol and progesterone in human hair [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2021, 201: 114103.
- [23] BATTAL D, SUKUROGLU A A, KOCADAL K, et al. Establishment of rapid, sensitive, and quantitative LC-ESI-MS/MS method coupled with liquid-liquid extraction for measurement of urinary bisphenol A, 4-t-octylphenol, and 4-nonylphenol[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2021, 35(12): e9084.
- [24] ZHOU Y, GONG J, YANG K, et al. Simultaneous determination of 24 corticosteroids in sediments based on ultrasonic extraction, solid-phase extraction, liquid chromatography, and tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2022, 40(2): 165-174.
- [25] 王敬, 张海超, 贾海涛, 等. QuEChERS/高效液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中 14 种蛋白同化激素残留[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(20): 291-299.
- WANG J, ZHANG H C, JIA H T, et al. Determination of 14 protein anabolic hormone residues in food of animal origin by QuEChERS/ HIGH performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(20): 291-299.
- [26] LU Y S, ZHAO L J, ZHANG Y T, et al. Simultaneous determination of 13 hormones in Testis et Penis Cervi using QuEChERS-ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2021, 46(24): 6 447-6 453.
- [27] GUEDES-ALONSO R, SOSA-FERRERA Z, SANTANA-RODRIGUEZ J J. Determination of steroid hormones in fish tissues by microwave-assisted extraction coupled to ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2017, 237: 1 012-1 020.
- [28] 翁少梅, 曹林波, 姜丽华, 等. 响应面优化固相微萃取-超高效液相色谱法测定化妆品中 7 种激素[J]. *中国卫生检验杂志*, 2021, 31(12): 1 419-1 423.
- WENG S M, CAO L B, JIANG L H, et al. Optimization of solid phase micro extraction-ultra high performance liquid chromatography for the determination of 7 hormones in cosmetics by response surface optimization methodology[J]. *Chinese Journal of Health*

- Laboratory Technology, 2021, 31(12): 1 419-1 423.
- [29] 张建伟, 孟蕾, 吴志明, 等. 牛奶中兽药残留检测前处理技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(22): 8 745-8 751.
ZHANG J W, MENG L, WU Z M, et al. Research progress of pre-treatment technology for detection of veterinary drug residues in milk[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(22): 8 745-8 751.
- [30] 林潇, 王君, 杨艳伟, 等. 环境和人体中的双酚 A 分析方法研究进展[J]. 环境卫生学杂志, 2020, 10(3): 329-336.
LIN X, WANG J, YANG Y W, et al. Progress of detection of bisphenol a in environment and in humankind[J]. Journal of Environmental Hygiene, 2020, 10(3): 329-336.
- [31] 左海根, 丁园, 刘淑芬, 等. 雌二醇分子印迹技术研究与应用[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 50(8): 1 047-1 055.
ZUO H G, DING Y, LIU S F, et al. Research and application of estradiol molecular imprinting technique[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 50(8): 1 047-1 055.
- [32] DONG H, TONG A J, LI L D. Syntheses of steroid-based molecularly imprinted polymers and their molecular recognition study with spectrometric detection[J]. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2003, 59: 279-284.
- [33] 薛敏, 王安, 王瑜, 等. 分子印迹固相萃取技术检测江水、尿液及牛奶中雌激素残留[J]. 分析化学, 2011, 39(6): 793-798.
XUE M, WANG A, WANG Y, et al. Determination of estrogen residues in river water, urine and milk by molecular imprinted solid phase extraction[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(6): 793-798.
- [34] 韦克波, 郑丹, 石云, 等. 分子印迹聚合物固相萃取检测食品中痕量雌二醇[J]. 华中科技大学学报(医学版), 2011, 40(3): 326-328, 336.
WEI K B, ZHENG D, SHI Y, et al. Detection of trace 17 β -estradiol in food samples using molecularly imprinted solid-phase extraction[J]. Acta Medicinæ Universitatis Scientiæ et Technologiæ Huazhong, 2011, 40(3): 326-328, 336.
- [35] MENG Z H, CHEN W, MULCHANDANI A. Removal of estrogenic pollutants from contaminated water using molecularly imprinted polymers[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39: 8 958-8 962.
- [36] 徐硕, 邝咏梅, 吴学军, 等. 分子印迹技术在中药研究中的应用[J]. 西北药学杂志, 2019, 34(3): 422-425.
XU S, KUANG Y M, WU X J, et al. Advances on molecular imprinting technology in application of traditional Chinese medicine[J]. Northwest Pharmaceutical Journal, 2019, 34(3): 422-425.
- [37] WAN Q, LIU H, DENG Z, et al. A critical review of molecularly imprinted solid phase extraction technology[J]. Journal of Polymer Research, 2021, 28(10): 1-16.
- [38] 曾霞, 于雅汇, 王鸟, 等. QuEChERS 前处理技术在农药多残留检测中的研究进展[J]. 当代化工研究, 2022(6): 33-35.
ZENG X, YU Y H, WANG N, et al. Research progress of QuEChERS pretreatment technology in the detection of pesticide residues[J]. Modern Chemical Research, 2022(6): 33-35.
- [39] 王晓园, 李志梅, 谢循策. QuEChERS-气相色谱—串联质谱法测定山药中 50 种农药残留[J]. 药物分析杂志, 2021, 41(11): 1 979-1 989.
WANG X Y, LI Z M, XIE X C. Determination of 50 pesticide residues in Chinese Yam by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2021, 41(11): 1 979-1 989.
- [40] ANA D, SANDRA P, ZORAN Z, et al. Microwave assisted extraction and pressurized liquid extraction of sulfated polysaccharides from fucus virsoides and cystoseira barbata[J]. Foods, 2021, 10(7): 1 481.
- [41] HIBBERD A, MASKAOUI K, ZHANG Z, et al. An improved method for the simultaneous analysis of phenolic and steroidal estrogens in water and sediment[J]. Talanta, 2009, 77: 1 315-1 321.
- [42] 吴芳华. 固相萃取新技术研究进展[J]. 分析测试技术与仪器, 2012, 18(2): 114-120.
WU F H. Advances in solid phase extraction[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2012, 18(2): 114-120.
- [43] 姚键梅, 董美玉, 张凌雪, 等. 衍生瓜环固相微萃取搅拌棒—高效液相色谱测定食品中残留雌激素[J]. 分析化学, 2019, 47(3): 463-470.
YAO J M, DONG M Y, ZHANG L X, et al. Determination of estrogens in food by solid-phase microextraction stirred bar with high performance liquid chromatography derived from Melon ring[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(3): 463-470.
- [44] 邓鑫雨, 魏皓东, 庞月红, 等. MIL-101(Cr)填充针头式过滤器固相微萃取/高效液相色谱法检测水中雌激素[J]. 分析测试学报, 2021, 40(9): 1 271-1 278.
DENG X Y, WEI H D, PANG Y H, et al. Determination of estrogens in water by high performance liquid chromatography with MIL-101(Cr) filled syringe filter based solid-phase microextraction[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(9): 1 271-1 278.
- [45] 华叙荣, 于涛, 徐哲婷. 固相萃取技术的作用机制及在化学分析中的应用进展[J]. 江西化工, 2019(1): 26-29.
HUA X R, YU T, XU Z T. Mechanism of solid phase extraction and its application in chemical analysis[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2019(1): 26-29.
- [46] ALEXANDRE A, JELLA W, CLEMENS K. Sex steroids and glucocorticoid ratios in Iberian lynx hair[J]. Conservation Physiology, 2020, 8(1): coaa075.
- [47] 余鹏飞, 倪娟桢, 赵月钧, 等. GO/HF-SPME-HPLC-MS/MS 测定牛奶中 7 种糖皮质激素[J]. 食品工业, 2020, 41(1): 306-310.
YU P F, NI J Z, ZHAO Y J, et al. Determination of 7 glucocorticoids residues in milk by GO/HF-SPME-HPLC-MS/MS[J]. The Food Industry, 2020, 41(1): 306-310.
- [48] YOU J, SHI Y, LI J, et al. Rapid quantification of human urinary estrogens and estrogen metabolites by HPLC mass spectrometry[J].

- Microchemical Journal, 2019, 147: 157-162.
- [49] TANG Z, LIU Z H, WANG H. Trace determination of eleven natural estrogens and insights from their occurrence in a municipal wastewater treatment plant and river water[J]. Water Research, 2020, 182: 115976.
- [50] DAVOODI R, NODEHI R N, RASTKARI N. Solid-phase extraction followed by deep eutectic solvent based dispersive liquid-liquid microextraction and GC-MS detection of the estrogenic compounds in wastewater samples[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(23): 9 844-9 851.
- [51] 李毓斌, 张奇洲, 秦永德, 等. 电化学发光法和放射免疫法在甲状腺激素检测中的应用效果[J]. 当代医药论丛, 2018, 16(15): 158-159.
- LI Y B, ZHANG Q Z, QIN Y D, et al. Application of electrochemiluminescence and radioimmunoassay in thyroid hormone detection[J]. Contemporary Medical Symposium, 2018, 16(15): 158-159.
- [52] 祝英, 杨晓迪, 王乐, 等. 化学发光法与酶联免疫法检测血样、尿样睾酮的对比分析[J]. 辽宁体育科技, 2016, 38(6): 49-51.
- ZHU Y, YANG X D, WANG L, et al. A comparative analysis of testosterone in blood and urine sample between chemiluminescence method and euzymelinked immunosorbent assay[J]. Liaoning Sport Science and Technology, 2016, 38(6): 49-51.
- [53] NISHIKAWA T, SATOH F, TAKASHI Y, et al. Comparison and commutability study between standardized liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry (LC-MS/MS) and chemiluminescent enzyme immunoassay for aldosterone measurement in blood[J]. Endocrine Journal, 2022, 69(1): 45-54.
- [54] JIANG H, ZHAO B, CAO X. Research progress in the application of gas chromatography/mass spectrometry technology[J]. International Core Journal of Engineering, 2022, 8(1): 330-334.
- [55] 王长健, 骆骄阳, 秦家安, 等. 间接和直接竞争酶联免疫吸附法快速检测中药材中黄曲霉毒素 B₁ 的对比研究[J]. 中国中药杂志, 2021, 46(22): 5 861-5 866.
- WANG C J, LUO J Y, QIN J A, et al. Rapid detection of aflatoxin B₁ in Chinese herbal medicines by indirect and direct competitive enzyme-linked immunosorbent assays: A comparative analysis[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2021, 46(22): 5 861-5 866.
- [56] SWART N, POOL E. Rapid detection of selected steroid hormones from sewage effluents using an ELISA in the kuils river water catchment area, South Africa[J]. Journal of Immunoassay & Immunochimistry, 2007, 28: 395-408.
- [57] MANICKUM T, JOHN W. Occurrence, fate and environmental risk assessment of endocrine disrupting compounds at the wastewater treatment works in Pietermaritzburg (South Africa)[J]. Science of the Total Environment, 2014, 468: 584-597.
- [58] 洪阳宁, 孙芳, 张和轩, 等. 化学发光法和放射免疫法对原发性醛固酮增多症的诊断效果比较[J]. 第三军医大学学报, 2019, 41(21): 2 080-2 086.
- HONG Y N, SUN F, ZHANG H X, et al. Diagnostic efficacy of chemiluminescence immunoassay versus radioimmunoassay in screening primary aldosteronism[J]. Journal of Army Medical University, 2019, 41(21): 2 080-2 086.
-
- (上接第 197 页)
- [14] 廖光联, 钟敏, 黄春辉, 等. 果实糖代谢及其相关酶基因研究进展[J]. 江西农业大学学报, 2020, 42(1): 187-195.
- LIAO G L, ZHONG M, HUANG C H, et al. Progress in research on sugar metabolism and related enzyme genes in fruit[J]. Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis, 2020, 42(1): 187-195.
- [15] 赵卿宇, 王占占, 陈博睿, 等. 大米储藏期间风味品质的变化研究[J]. 中国食品学报, 2021, 21(6): 203-215.
- ZHAO Q Y, WANG Z Z, CHEN B R, et al. Changes of flavor quality of rice during storage[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(6): 203-215.
- [16] 许丽梅, 徐旭耀, 马琳. 蔗糖水解反应速率常数测定实验的设计及改进[J]. 实验室科学, 2016, 19(1): 23-25.
- XU L M, XU X Y, MA L. Design and improvement of speed constant determination in sucrose hydrolysis reaction[J]. Laboratory Science, 2016, 19(1): 23-25.
- [17] 张娟, 于有伟, 张丽, 等. 加工方法及提取因素对甘薯中可溶性糖含量影响的研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(21): 254-258, 261.
- ZHANG J, YU Y W, ZHANG L, et al. The influential research of processing method and extraction factors on the soluble sugar content of sweet potato[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(21): 254-258, 261.
- [18] 刘森, 宝心, 祁立波, 等. 不同焙烤条件的烤马铃薯条品质对比[J]. 现代食品科技, 2020, 36(4): 202-209.
- LIU M, BAO X, QI L B, et al. Quality comparison of baked potato strips under different baking conditions[J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(4): 202-209.
- [19] 于森, 王长远, 王霞. 煮制加工对黑豆中多酚类代谢产物的影响[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(22): 141-149.
- YU M, WANG C Y, WANG X. The effect of cooking on polyphenol metabolites in black soybeans[J]. Food and Fermentation Industry, 2021, 47(22): 141-149.
- [20] 程爱青, 尉万聪, 扎巴土多, 等. 烹调对蔬菜中总多酚和总黄酮含量的影响[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2017, 43(1): 87-91.
- CHENG A Q, WEI W C, Zhabatuduo, et al. Effects of cooking on content of total polyphenols and flavonoids in vegetables[J]. Journal of Hunan Agricultural University (Natural Sciences), 2017, 43(1): 87-91.