

肉质食品中克伦特罗和丙卡特罗的内部萃取电喷雾电离质谱检测

卢海艳, 张华, 周炜, 陈焕文

(东华理工大学, 江西省质谱科学与仪器重点实验室, 江西南昌 330013)

摘要: 肉质食品中痕量瘦肉精成分的快速检测对食品的质量控制与安全保障具有重要的意义。本文采用瘦猪肉、肥猪肉、猪肺、牛肉、火腿肠、猪心、熏猪蹄及腊肉等为代表性样品, 以自行研制的内部萃取电喷雾电离质谱(iEESI-MS)技术为基础, 在正离子检测模式下, 选择甲醇水(V/V 35/65)作萃取剂, 在无需任何样品预处理的条件下对样品进行直接质谱分析, 获得了样品在 m/z 50-1000 范围内的化学指纹谱图, 并对谱图中瘦肉精成分疑似物的目标离子进行碰撞诱导解离(CID)实验, 通过特征碎片离子排除假阳性, 实现了样品中痕量瘦肉精成分的快速高通量筛查。实验表明, iEESI-MS 可快速检测到猪肉样品中克伦特罗(Clenbuterol)、丙卡特罗(Procaterol)等瘦肉精成分, 单个样品分析时间少于 1 min, 样品耗量低于 100 mg, 具有操作简便、分析速度快等优点, 为肉类产品的质量与安全保障提供了新方法。

关键词: 克伦特罗; 丙卡特罗; 肉质食品; 内部萃取电喷雾电离; 质谱

文章编号: 1673-9078(2016)6-298-303

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.6.045

Rapid Detection of Clenbuterol and Procaterol in Meat Samples using Internal Extractive Electrospray Ionization Mass Spectrometry

LU Hai-yan, ZHANG Hua, ZHOU Wei, CHEN Huan-wen

(Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, East China Institute of Technology, Nanchang 330013)

Abstract: Rapid detection of trace levels of β -agonists in meat samples plays an important role in the quality and safety control of meat products. In this study, meat samples, including lean pork, fat pork, pig lung, beef, ham sausage, pig heart, smoked pig feet, and bacon were used as representative samples and were directly analyzed using a homemade internal extractive electrospray ionization (iEESI) source coupled with an LTQ mass spectrometer (MS) under the positive ion detection model. Methanol/water (V/V, 35/65) was selected as the extracting agent; no pretreatment was conducted on the samples, and the mass spectra for chemical fingerprints within an m/z range of 50–1000 were obtained. The collision-induced dissociation (CID) experiments were carried out on the target ions suspected to be “ β -agonists”. False positive results were avoided by comparing the characteristic fragment ions with the literature, and a high-throughput screening was performed for traces of β -agonists in meat samples. The results demonstrated that iEESI-MS could rapidly detect clenbuterol, procaterol, and other β -agonists in pork samples; the duration of single sample analysis was less than one minute, and the amount of sample consumed was less than 100 mg. This method has the advantages of simple operation and rapid analysis, and provides a new approach for the quality and safety control of meat products.

Key words: clenbuterol; procaterol; meat products; internal extractive electrospray ionization; mass spectrometry

“瘦肉精”是指一类具有相似结构的 β -激动剂化合物, 临床上一般用于治疗休克和哮喘等疾病^[1]。由于

收稿日期: 2015-08-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(21365002); 国家科技支撑计划项目(2012BAD29B01-3); 江西省高等学校科技落地计划项目(KJD13051); 长江学者和创新团队发展计划项目(IRT13054)

作者简介: 卢海艳(1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事生物有机质谱分析

通讯作者: 陈焕文(1973-), 男, 教授, 主要从事质谱分析

该类药物具有抑制动物脂肪的合成、增加肌肉蛋白的沉积和促进瘦肉生长、可重新分配家畜脂肪与瘦肉比例等作用, 被非法添加在家畜的饲料中来提高畜牧生产效率。人食用含有“瘦肉精”成分的肉类产品后, 会导致血压升高、心率失常等不良反应, 对心血管系统带来严重的危害, 甚至会导致生命的危险^[2]。因此, 了解并掌握“瘦肉精”的危害, 建立一种肉类食品中“瘦肉精”快速、准确的检测方法, 对保障食品安全及人体

健康和畜禽工作开展具有重大的意义。

目前,动物组织中“瘦肉精”的检测方法主要是基于生物分析、受体测定和生物传感:如胶体金免疫层析法、酶联免疫吸附法(ELSA)^[3]和表面等离子体共振生物芯片^[4]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[5]、液相色谱-质谱法(LC-MS)^[6]等。胶体金免疫层析法,检测样本一般为尿液或血液,该方法主要用于大量筛查,但检测结果因受环境或者人为因素的影响而存在一定的误差,较适合初步判定;酶联免疫吸附法虽然灵敏度较高,但存在假阳性结果,重现性与特异性较HLPC-MS法差;HLPC-MS法灵敏度较低且易受样品中其他组分的干扰和污染,通常在进行检测之前需要组织破碎、离心和萃取分离等复杂的样品预处理步骤,检测耗时较长,导致效率低;GC-MS法灵敏度相对较低,一般要对样品进行浓缩净化、衍生化等处理,操作过程繁琐,仍然不能满足大量样品分析的实际需要。因此,开发出新的快速分析技术,对肉质食品中瘦肉精成分及其他对人体有毒有害物质的检测具有重要的现实意义。

近年来发展起来的直接分析质谱法(Ambient Mass Spectrometry)为复杂基体样品的直接质谱分析提供了快速可靠的途径。与常规气/液相色谱-质谱等技术不同,直接分析质谱技术可以在无需样品预处理的前提下对复杂基体样品中痕量待测组分进行直接的定性或定量分析^[7]。近期报道的内部萃取电喷雾电离质谱技术(iEESI-MS)^[8]可以在非破坏、无需样品预处理的前提下,快速地对生物样品组织内部化学成分进行直接质谱分析。此外,iEESI“内部萃取”的特点,使iEESI更适合分析组织样品内部不稳定活性成分,得到更丰富的分子信息。因此,本研究选择人们日常生活中经常食用的部分肉质品为实验样品,以iEESI-MS技术为基础,旨在发展一种能够在无需任何样品预处理的条件下,对肉质食品中痕量瘦肉精成分进行快速直接检测的质谱分析技术。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

由于瘦肉精类药物成分易在动物体内残留蓄积、分布广泛、代谢较慢,且在不同器官中具有不同的代谢速率。相比较而言,肺脏等组织或器官比尿液更适合做检测瘦肉精成分等违法试剂使用的靶(器官)组织,因此,本研究以购于当地菜市场的瘦猪肉、肥猪肉、猪肺、猪心、熏猪蹄、腊肉及牛肉为实验样品,样品均冷藏于-80℃超低温冰箱。在进行实验前先将

样品从冰箱取出来,放置在室温环境下进行解冻,然后从每个组织样品的不同部位切取一定体积直接用于iEESI-MS检测;每次进行检测前,将与待测样品直接接触的毛细管等部位用甲醇进行擦洗,以避免因为污染等因素影响实验结果的准确度。此外,为了研究瘦肉精成分在食品不同加工阶段的迁移转化情况,本文还对当地部分超市买来的火腿肠样品进行了检测。

内部萃取电喷雾电离源(iEESI)为本实验室自制;LTQ-XL线性离子阱质谱仪并配有Xcalibur数据处理系统(美国Thermo Scientific公司);石英毛细管(内径0.10 mm,外径0.19 mm,美国Agilent Technologies);甲醇(色谱纯,美国ROE公司);实验用水为二次蒸馏水。

1.2 iEESI-MS原理及实验条件

1.2.1 iEESI-MS的实施方式

iEESI-MS的实施方式如图1所示。将石英毛细管平行插入组织样品内部,插入组织样品内部的毛细管前端离样品前端的距离约2 mm;样品前段离质谱入口的距离为5-6 mm。本实验选择甲醇水(v/v 35/65)作萃取溶剂,将萃取溶剂由毛细管直接导入到整体样品(如组织)内部,实验选择萃取剂的最佳流速为0.5-1 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。在微量进样针的钢针部位施加5.5 kV的正高压,在电场作用下,在样品尖端产生大量承载待测化学成分的微小带电液滴,微小带电液滴中的带测物去溶剂化后得到待测物离子,进入质谱仪离子入口检测。

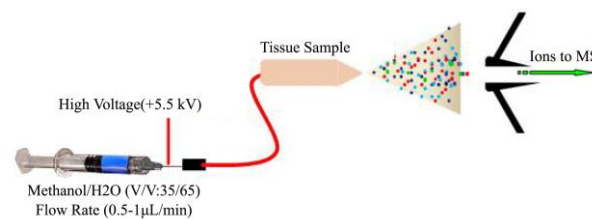


图1 iEESI-MS示意图

Fig.1 A schematic diagram of iEESI-MS

1.2.2 质谱条件

质谱仪设置在正离子检测模式下,质量扫描范围为 m/z 50-1000,电离电压5.5 kV,离子传输管温度为150℃,毛细管电压10 V,透镜电压为155 V,在进行串联质谱时,母离子隔离宽度为1.5 u,设置碰撞能量为10~30%,碰撞时间为30 ms;其他检测参数由LTQ-Tune系统自动优化。

2 结果与讨论

2.1 猪肺样品中瘦肉精成分的iEESI-MS分析

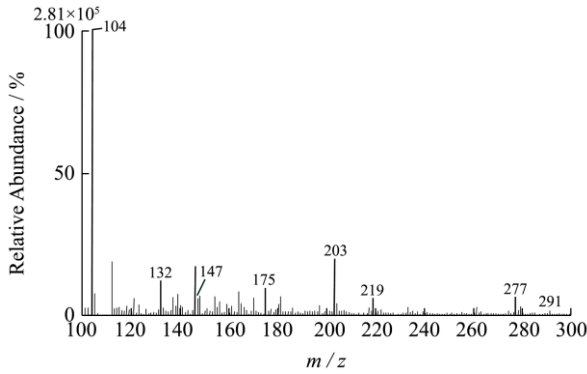


图2 iEESI-MS 分析猪肺样品的一级化学指纹谱图

Fig.2 Primary mass spectrum of a pig lung sample for chemical fingerprinting by iEESI-MS

图2为在 m/z 100-300 质量范围内检测到猪肺样品中瘦肉精成分的 iEESI-MS 一级化学指纹谱图。通过对谱图中瘦肉精成分疑似物进行 CID 实验,并将碎片离子信息与相关文献报道^[9,10,11,12]比较证实,在猪肺组织样品检测到的 m/z 277 和 m/z 291 分别是克伦特罗和质子化的丙卡特罗。此外,从图2也可以发现,在 m/z 100-300 范围内, iEESI-MS 除检测到猪肺样品中的两种瘦肉精成分 m/z 277 [Clenbuterol]⁺和 m/z 291 [Procaterol + H]⁺之外,也检测到组织样品中的其它一些物质如 m/z 104、132、147、175、203 和 219 等。

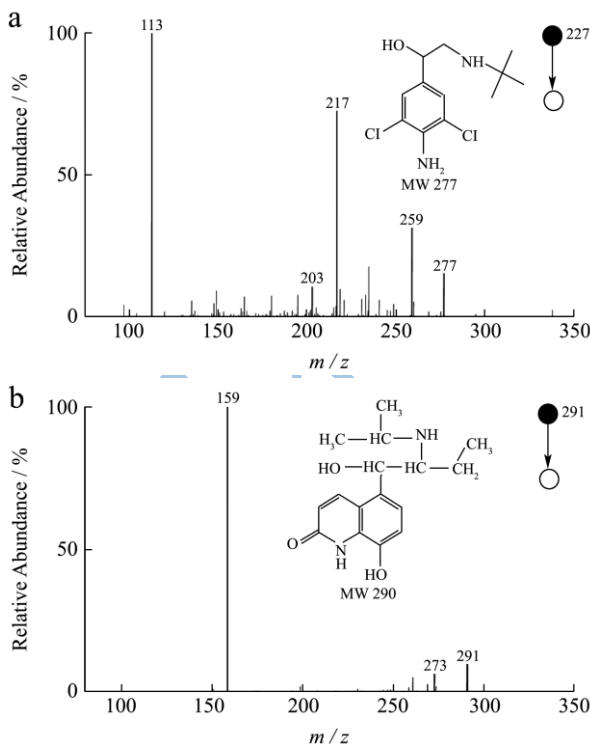


图3 猪肺样品中克伦特罗 (m/z 277) (a) 和质子化丙卡特罗 (m/z 291) (b) 的串联谱图

Fig.3 MS² spectra of m/z 277 [clenbuterol]⁺ (a) and m/z 291 [procaterol + H]⁺ (b) from pig lung

为避免假阳性结果,按照实验条件对离子 m/z 277

[Clenbuterol]⁺和 m/z 291 [Procaterol + H]⁺进行 CID 实验, 所获得的 MS/MS 谱图分别如 3(a)和(b)所示。在 CID 条件下, 母离子 m/z 277 丢失 18 (H₂O) 后产生碎片离子 m/z 259, 该碎片离子不稳定, 能够分别丢失 57 [-C(CH₃)₃]、42 (-C₂H₄N-) 得到碎片离子 m/z 203 和 217; 类似地, 碎片离子 m/z 113 是由碎片离子 m/z 203 进一步丢失 90 (2HCl+NH₃) 得到的, 这与文献报道相一致^[9, 10, 11]; 同样地, 选择质子化的丙卡特罗 (m/z 291) 进行 CID 实验, 其主要碎片离子为 m/z 273 和 159, 碎片离子 m/z 273 是由母离子丢失一个水分子 18 (H₂O) 得到的, 这与文献报道相一致^[12]。由于丙卡特罗分子中羟基 (-OH) 质子化的能力比较弱, 失去一分子水 (H₂O) 相对困难, 因此, 谱图中 m/z 273 碎片离子的丰度较低。经分析推断, 碎片离子 m/z 159 可能是由 m/z 273 继续失去 114 (-C₇NH₁₆-) 而得到的。

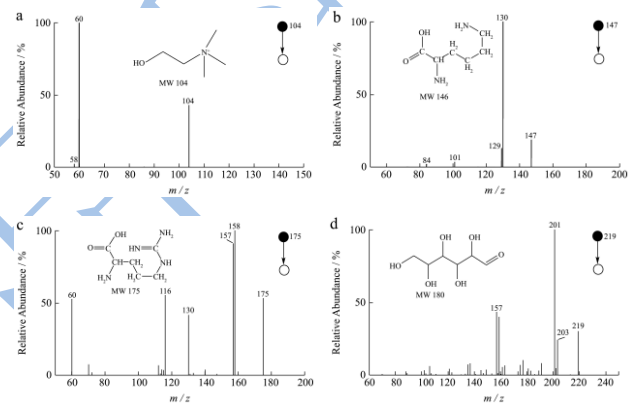


图4 组织样品中离子化胆碱 (m/z 104) (a)、赖氨酸 (m/z 147) (b)、精氨酸 (m/z 175) (c) 和葡萄糖 (m/z 180) (d) 的串联谱图
Fig.4 MS² spectra of choline (m/z 104), [lysine+H]⁺ (m/z 147), [arginine+H]⁺ (m/z 175), and [glucose+K]⁺ (m/z 219) from tissue samples

由于在 iEESI-MS 中直接以萃取溶剂萃取一定体积样品且电喷雾产生于组织样品的尖端表面, 组织中丰富的无机离子 (如 Na⁺、K⁺) 等都会参与电离反应, 从而使样品中的物质电离得到多种离子化产物, 如 [M + Na]⁺和 [M + K]⁺, 选择这些母离子进行 CID 实验, 通过分析其特征碎片离子信息并与相关文献比较证实, 它们分别为生物碱、糖类、氨基酸类等一些小分子物质, 如 m/z 104 [Choline]⁺、 m/z 132 [Leucine + H]⁺、 m/z 147 [Lysine + H]⁺、 m/z 175 [Arginine + H]⁺、 m/z 203 [Glucose + Na]⁺和 m/z 219 [Glucose + K]⁺等 (二级谱图如图 4 所示)。对肉质品中检测到的部分主要物质的 CID 碎片离子进行总结, 结果如表 1 所示, 从表 1 可以直接观察到各物质的碎裂规律及其在组织样品中的离子化形式。

表 1 肉质品中主要物质的 iEESI-MS/MS 碎片离子

Table 1 Fragments of characteristic ions of iEESI-MS/MS from meat products

化合物	结构式	分子离子量	离子化形式	碎片离子
盐酸克伦特罗		277	[M+H] ⁺	259[M + H - H ₂ O] ⁺ 217[M + H - H ₂ O - C ₂ H ₄ N] ⁺ 203[M + H - C(CH ₃) ₃ - H ₂ O] ⁺ 113[M + H - C(CH ₃) ₃ - 2H ₂ O - 2HCl] ⁺
丙卡特罗		291	[M+H] ⁺	273[M + H - H ₂ O] ⁺ 159[M + H - H ₂ O - C ₇ NH ₁₆] ⁺
胆碱		104	[M] ⁺	60[M - CH ₂ CH ₂ O] ⁺
赖氨酸		147	[M+H] ⁺	130[M + H - NH ₃] ⁺ 129[M + H - H ₂ O] ⁺ 101[M + H - HCOOH] ⁺ 84[M + H - NH ₃ - HCOOH] ⁺
精氨酸		175	[M+H] ⁺	158[M + H - NH ₃] ⁺ 157[M + H - H ₂ O] ⁺ 130[M + H - HCOOH] ⁺ 116[M + H - NH = C(NH ₂) ₂] ⁺
葡萄糖		219	[M+K] ⁺	203[M + K - O] ⁺ 201[M + K - H ₂ O] ⁺ 157[M + K - C ₂ H ₆ O ₂] ⁺

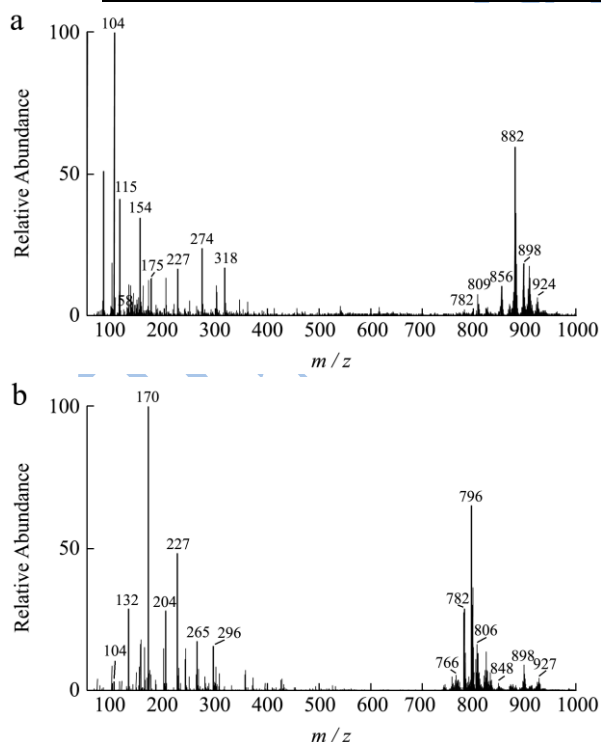


图5 iEESI-MS 分析肥猪肉(a)与瘦猪肉(b)的一级化学指纹谱图
Fig.5 Primary mass spectra of fat pork (a) and lean pork (b) for chemical fingerprinting by iEESI-MS

2.2 肥猪肉与瘦猪肉样品的 iEESI-MS 分析

图(5a)和(5b)分别为肥猪肉和瘦猪肉在 m/z 50-1000 范围的 iEESI-MS 一级化学指纹谱图,通过分析谱图及对瘦肉精成分疑似物进行 CID 实验,证实在肥猪肉与瘦猪肉组织样品中没有检测到瘦肉精成分,但可以检测到与猪肺样品中一些相同的小分子化学物质如 m/z 104 [Choline]⁺、 m/z 132 [Leucine + H]⁺、 m/z 175 [Arginine + H]⁺、 m/z 203 [Glucose + Na]⁺和 m/z 219 [Glucose + K]⁺等,此外,在 m/z 700~900 范围内也可以检测到一些相对丰度较高的磷脂类物质。在实验条件下,选择这些母离子进行 CID 实验分析,证实这些物质分别为 m/z 782 [PC(36:4) + H]⁺、 m/z 796 [PC(34:2) + K]⁺、 m/z 806 [PC(36:3) + Na]⁺、 m/z 809 [PC(36:2) + Na]⁺,这与文献报道相一致^[13, 14]。

从以上谱图可以发现,肥猪肉中的小分子物质主要为 m/z 104、115、154、175,而瘦猪肉中的主要物质为 m/z 132、170、204 等,且 m/z 104 [Choline]⁺在肥猪肉中的分子离子峰丰度明显要比其在瘦猪肉中高很多。 m/z 104 [Choline]⁺是卵磷脂和鞘磷脂的重要组成部分,广泛存在于动植物体内,具有促进脑发育和提

高记忆力、保证信息传递、调控细胞凋亡等多种生理功能; m/z 132 [Leucine + H]⁺在瘦猪肉组织中的分子离子峰丰度明显要比其在肥猪肉组织中高。另外,从谱图还可以发现,肥猪肉与瘦猪肉在 m/z 700~900 范围内检测到的磷脂类物质不仅种类不同,而且同一物质在不同组织中分子离子峰的相对丰度存在差异。

通过在猪肺中同时检测到两种瘦肉精成分克伦特罗 m/z 277 和质子化的丙卡特罗 m/z 291,但在肥猪肉和瘦猪肉中却没有检测到瘦肉精成分的分析可以推断,瘦肉精类物质可能在内脏等器官中的残留量较其他部位稍高一些。部分研究报道:克伦特罗在动物体内残留量最高的地方是眼睛和毛发;其次是肝、肺、肾和骨髓等器官;肌肉中的含量较肝、肺中的含量低很多^[15]。克伦特罗等兽药被吸收后在各组织的分布是不均匀的,且在体内分布直接关系着兽药的贮存、清除和毒理效应。影响兽药残留在体内的分布因素有很多,除与各组织器官的血流量密切相关外,还跟兽药与血浆蛋白的结合率、兽药与组织的亲和力、血脑屏障和兽药本身的理化性质等有关^[16]。

2.3 火腿肠样品的 iEESI-MS 分析

表 2 不同品牌火腿肠中瘦肉精成分检测结果

Table 2 Detection results of β -agonists in different brands of ham sausage

品牌	A						B						
	泡面 搭档	润口香 甜王	王中 王	爆炒 王	新王 中王	Q趣	肉花 肠	台式小 烤肠	泡面 搭档	台式小 烤肠	泡面 搭档	特品肉 花肠	爆炒 肠
克伦特罗(m/z 277)	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
丙卡特罗(m/z 291)	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-

注:此结果仅针对从当地部分超市购买的火腿肠。A和B代指品牌名;“+”表示阳性结果,“-”表示阴性结果。

3 结论

本研究采用 iEESI-MS 技术,在无需任何样品预处理的条件下,快速、成功地检测到了部分肉质品中瘦肉精成分克伦特罗 (Clenbuterol) 和丙卡特罗 (Procaterol),这说明 iEESI-MS 方法具有操作简便、分析速度快等优点,为肉类产品的质量与安全保障提供了一种技术支撑,同时也有望应用于食品领域其他有毒有害物质的分析检测。

参考文献

- [1] 周彦珍,郑丹丹.“瘦肉精”的危害、检测技术和监管[J].农业灾害研究,2013,3(11):51-56
- ZHOU Yan-zhen, ZHENG Dan-dan. Hazard, Detection and supervision of clenbuterol residue in meat and meat products [J]. Journal of Agricultural Catastrophology, 2013, 3(11):

此外,为了帮助人们更好地了解残留在猪肉等样品中的瘦肉精成分在食品不同加工阶段的迁移转化情况,保障肉质食品的安全,推动肉制品生产的快速发展。本研究从当地部分超市购买人们日常生活中经常食用的两种品牌(A和B)、共12种不同口味的火腿肠进行检测,其中,A品牌包括泡面搭档、润口香甜王、王中王、爆炒王、新王中王、Q趣、肉花肠和台式小烤肠共8种;B品牌包括台式小烤肠、泡面搭档、特品肉花肠和爆炒王共4种,检测结果如(表2)所示。从表2可以发现,在12种不同的样品中,有三种检测结果呈阳性,一份检测出含有克伦特罗(m/z 277),两份检测出含有丙卡特罗(m/z 291),这说明以上火腿肠的制作原材料中可能掺入了含有瘦肉精成分的猪肺等样品。

另外,本研究对腊肉、熏猪蹄、猪心和牛肉样品也进行了检测,结果发现,除在牛肉样品中未检测出任何瘦肉精成分,而在腊肉、熏猪蹄、猪心这些样品中均检测到瘦肉精成分丙卡特罗(m/z 291)。这进一步说明,部分地区应加强肉质品市场的监督检查,杜绝含有瘦肉精等其它对人体有危害的食品流入市场,从而确保公众的健康。

11-12

- [2] Miao P, Han K, Sun H, et al. Melamine functionalized silver nanoparticles as the probe for electrochemical sensing of clenbuterol [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(11): 8667-8672
- [3] Li M, Yang H, Li S, et al. Ultrasensitive and quantitative detection of a new β -agonist phenylethanolamine a by a novel immunochromatographic assay based on surface-enhanced raman scattering (SERS) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(45): 10896-10902
- [4] 李莹,齐攀,马骁,等.表面等离子体共振生物芯片快速检测克伦特罗[J].现代食品科技,2013,29(11):2747-2751
- LI Ying, QI Pan, MA Xiao, et al. A rapid method of biological chip for detecting clenbuterol based on surface plasmon resonance [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(11): 2747-2751

- [5] Pinheiro I, Jesu no B, Barbosa J, et al. Clenbuterol storage stability in the bovine urine and liver samples used for european official control in the azores islands (Portugal) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(3): 910-914
- [6] 甘盛,施晓光.液相色谱-串联质谱法测定羊肉中的瘦肉精[J].现代食品科技,2011,27(9):1146-1150
GAN Sheng, SHI Xiao-guang. Determination of β -agonists in mutton by liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(9): 1146-1150
- [7] 陈焕文,胡斌,张燮.复杂样品质谱分析技术的原理与应用[J].分析化学,2010,38(8):1069-1088
CHEN Huan-wen, HU Bin, ZHANG Xie. Fundamental principles and practical applications of ambient ionization mass spectrometry for direct analysis of complex samples [J]. Chinese Journal Of Analytical Chemistry, 2010, 38(8): 1069-1088
- [8] Zhang H, Gu H, Yan F, et al. Direct characterization of bulk samples by internal extractive electrospray ionization mass spectrometry [J]. Scientific Reports, 2013, 3
- [9] Dom nuez-Romero J C, Garc a-Reyes J F, Mart nez-Romero R, et al. Detection of main urinary metabolites of β_2 -agonists clenbuterol, salbutamol and terbutaline by liquid chromatography high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography B, 2013, 923: 128-135
- [10] Doerge D R, Churchwell M I, Holder C L, et al. Detection and confirmation of β -agonists in bovine retina using LC/APCI-MS [J]. Analytical Chemistry, 1996, 68(11): 1918-1923
- [11] Wang X, Liu Y, Su Y, et al. High-throughput screening and confirmation of 22 banned veterinary drugs in feedstuffs using LC-MS/MS and high-resolution orbitrap mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(2): 516-527
- [12] 刘畅,陈燕,李晓雯,等.高效液相色谱_四级杆_飞行时间质谱_省略_同时测定猪肉中31种_受体激动剂[J].中国食品卫生杂志,2014,26(5):464-469
LIU Chang, CHEN Yan, LI Xiao-wen, et al. Determination of 31 β_2 -agonists in Pork by high performance liquid chromatograph-Q-time of flight mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Food Hygiene. 2014, 26(5): 464-469
- [13] Guo S, Wang Y, Zhou D, et al. Significantly increased monounsaturated lipids relative to polyunsaturated lipids in six types of cancer microenvironment are observed by mass spectrometry imaging [J]. Scientific Reports, 2014, 4
- [14] Yao L, Gerde J A, Lee S L, et al. Microalgae lipid characterization [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(6): 1773-1787.
- [15] 刘士杰.盐酸克伦特罗在动物组织中的残留分布及代谢规律[D].北京:中国农业科学院,2006
LIU Shi-jie. Residues distribution and depletion of clenbuterol in animal tissues [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2006
- [16] 张秋兰.动物源性食品中残留的瘦肉精与血清白蛋白相互作用规律[D].南昌:南昌大学,2011
ZHANG Qiu-lan. Analysis of the interaction of steroid residues in foodstuff of animal origin with serum albumin [D]. Nanchang: Nanchang University, 2011