同位素质谱联用技术鉴别无蛋白蜂蜜的真实性

罗东辉，罗海英，冼燕萍，王斌，吴文海，陈意光，郭新东，吴玉銮
（广州市质量监督检测研究院，国家加工食品质量监督检验中心（广州），广州市食品安全检测技术重点实验室，广州市食品安全风险动态监测与预警研究中心，广东广州 510110）

摘要：本文从 120 份蜂蜜样品中筛选出 15 份无蛋白蜂蜜样品，应用元素分析-同位素质谱联用技术（EA-IRMS）、液相色谱-同位素质谱联用技术（LC-IRMS）、液相色谱测定蜂蜜还原糖含量等检测方法，进行无蛋白蜂蜜样品真实性系统研究。发现 15 份无蛋白样品皆为掺假掺杂蜂蜜，无蛋白蜂蜜样品的三类典型掺假掺杂手段为：一是掺入碳-4 植物源水解产物；二是掺入碳-3 植物源水解产物；三是以碳-3 植物源高纯度果葡糖浆造假。

关键词：蜂蜜；蛋白；同位素质谱；掺假掺杂

文章篇号：1673-9078(2012)7-862-866

Identification the Authenticity of no Protein Honey by IRMS

LUO Dong-hui, LUO Hai-ying, XIAN Yan-ping, WANG Bin
WU Wen-hai, CHEN Yi-guang, GUO Xin-dong, WU Yu-luan
(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, National Centre for Quality Supervision and Testing of Processed Food (Guangzhou), Guangzhou City Key Laboratory of Detection Technology for Food Safety, Guangzhou City Research Center of Risk Dynamic Detection and Early Warning for Food Safety, Guangzhou Guangdong 510110, China)

Abstract: Fifteen honey samples which found to contain no protein from 120 specimens were further investigated by element analyzer-isotope ratio mass spectrometry, liquid chromatography-isotope ratio mass spectrometry and liquid chromatography, the protein components in the honey samples were detected. It was found that adulteration existed in all the tested fifteen samples. The samples were found to be adulterated by C-4 plant hydrolyzate, C-3 plant hydrolyzate or C-3 plant high fructose corn syrup.

Key words: honey; protein; isotope ratio mass spectrometry (IRMS); adulteration

蜂蜜具有护肤美容、促进组织再生、促进消化、提高免疫力、改善睡眠、促进儿童生长发育等功效，从而倍受各国消费者青睐。据统计数据标明，我国蜂蜜每年的销量远大于产量，蜂蜜掺假掺杂行为确实客观存在，尤以内销蜂蜜更为严重，且呈现愈演愈烈之趋势。为抑制蜂蜜掺假掺杂现象，我国颁布的国家标准 GB/T18932.1-2002《蜂蜜中碳-4 植物糖含量测定方法 稳定碳同位素比率法》应用稳定碳同位素质谱技术，选定蜂蜜中蛋白为内标，通过对蜂蜜整体和其蛋白碳同位素 $\delta^{13}C$ 值的测定，建立了碳-4 植物糖含量测量公式，对遏止蜂蜜掺假掺杂行为和规范蜂产品行业及市场产生了积极的作用[1~5]。

鉴于市面上部分样品未能有效提取内标蜂蜜蛋白，内标蛋白 $\delta^{13}C$ 值无法测定，从而导致不能测定其碳-4 植物糖含量进行蜂蜜样品真实性判定。因此，筛选无蛋白蜂蜜样品，应用各类检测方法进行系统研究判定其真实性，并对可能存在的掺假掺杂现象进行后续分析，探讨其掺假掺杂手段类别，有利于为市场监管提供有针对性的技术支持。本文从 120 份蜂蜜样品中筛选出无蛋白蜂蜜样品，应用元素分析-同位素质谱联用技术（EA-IRMS）、液相色谱-同位素质谱联用技术（LC-IRMS）、液相色谱测定蜂蜜还原糖含量等检测方法，进行无蛋白蜂蜜样品真实性系统研究。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

元素分析仪（Flash 2000 EA）、液相色谱仪（Surveryor LC）、同位素质谱仪（DELTA V PLUS IRMS），EA-IRMS 用于测定蜂蜜的 $\delta^{13}C$ 值和蜂蜜中

收稿日期：2012-05-26
基金项目：广州市科技计划项目（[2011]233-34；2011J2200016）；广东省质量技术监督局科技项目（2011ZS01）
作者简介：罗东辉（1982-），男，博士，主要从事食品安全及风险预警方面的研究
通讯作者：罗海英（1976-），女，高级工程师，主要从事食品安全及风险预警方面的研究

蛋白质的 $\delta^{13}C$ 值，LC-IRMS 用于测定蜂蜜中各种糖组分的 $\delta^{13}C$ 值，LC、EA 和 IRMS 均购置于 Thermo Fisher 公司。配有示差检测器的液相色谱仪（岛津 LC-10AT），用于蜂蜜中还原糖和蔗糖的含量测定。

过二硫酸钠（纯度≥99%，购于 Fluka 公司）；磷酸（纯度≥99%，购于 Fluka 公司）；钨酸钠和硫酸为分析纯；锡杯（3 mm×2 mm×5 mm，购于 Element Microanalysis 公司）；果糖标准品(为生化试剂，纯度不低于 99.5%)；葡萄糖标准品(分析纯，纯度不低于 91%)；蔗糖标准品(分析纯，纯度均不低于 99.5%)；Milli-Q 超纯水仪制备的超纯水（电阻率为 18.2 MΩ·cm）；乙腈(色谱纯)；0.45 μm 过滤膜；同位素质谱标准物质为IA-R005^{13}C(甜菜糖)($\delta^{13}C$ 值为-26.03‰，Sercon 公司)，LC-IRMS 和 EA-IRMS 测定时采用 IA-R005^{13}C 分别校正参考气 CO_2。

120 个蜂蜜样品，自编号为 X1 至 X120，来源于日常检测与市面采购样品。

1.2 样品处理

用于 EA-IRMS 测定蜂蜜蛋白质的 $\delta^{13}C$ 值的样品处理：称取 10~12 g 样品置于离心管中，加入水 4 mL、沉淀剂 10%钨酸钠溶液和 0.335 mol/L 硫酸溶液各 2 mL，混匀置于 80 ℃水浴中加热不少于 30 min，间歇性振荡观察是否有絮状物析出，含有絮状物样品以水注满离心管并混合后，离心 5 min，弃去上清液，反复洗涤沉淀物 5 次，得到蜂蜜蛋白质，75 ℃烘箱中干燥 3 h 以上待检。移取适量的蜂蜜和蜂蜜蛋白质至锡杯，密封备用。未有絮状物析出的样品，继续补加沉淀剂钨酸钠溶液和硫酸溶液各 2 mL，离心 5 min 仍未见沉淀，判定为无蛋白蜂蜜样品，移取适量蜂蜜至锡杯密封备用。

LC-IRMS 分析的样品处理：将蜂蜜样品溶于超纯水中，配制成质量浓度约 1 g/L 的水溶液，经 0.45 μm 滤膜过滤，滤液稀释至约 100 mg/L，用于测定。

用于液相色谱示差法分析的样品处理：准确称取蜜样 2.5 g，精确至 0.0001 g，置于 100 mL 烧杯中，加入 25 mL 水，用玻璃棒不断搅拌使其溶解，转移至 50.0 mL 容量瓶中，用 5 mL 水洗涤烧杯 2 次，并将洗涤液转移到容量瓶中，用乙腈定容至刻度，混匀，经 0.45 μm 滤膜过滤后进样测定[6]。

1.3 测试条件

EA-IRMS 条件：燃烧反应温度为 950 ℃，氦气流速为 120 mL/min，仪器调试稳定后，每个样品平行测定 2 次；LC-IRMS 条件：色谱柱为 Rezex RAM-Carbohydrate 柱(phenomenex 公司)，流动相为超纯水，流速为 350 μL/min，柱温为 65.0 ℃。同位素质谱进行样品测定时，每个样品的分析起始阶段通入 CO_2 参考气进行系统稳定性评价。$\delta^{13}C$ 值的计算是基于一个国际标准物质[Vienna Pee Dee Belemnite Standard (VPDB)]，计算公式为：$\delta^{13}C=(R_{sample}-R_{VPDB})/R_{VPDB}\times1000$，其中 R 为同位素比率 $^{13}C/^{12}C$，$R_{VPDB}=0.0112372$。$\delta^{13}C_H$ 表示蜂蜜 $\delta^{13}C$ 值，$\delta^{13}C_P$ 表示蜂蜜蛋白 $\delta^{13}C$ 值，$\delta^{13}C_F$ 表示蜂蜜中葡萄糖 $\delta^{13}C$ 值，$\delta^{13}C_G$ 表示蜂蜜中果糖 $\delta^{13}C$ 值，$\delta^{13}C_D$ 表示蜂蜜中二糖 $\delta^{13}C$ 值，$^{13}C_T$ 表示蜂蜜中三糖 $\delta^{13}C$ 值，$\delta^{13}C_O$ 表示蜂蜜中寡糖 $\delta^{13}C$ 值。

液相色谱示差检测法条件：氨基柱色谱柱(250.0 mm × 4.6 mm，5 μm)，柱温 25 ℃，流动相为乙腈:水=75:25，流速为 1.0 mL/min，检测池温度为 35 ℃，进样量为 15 μL。

2 结果与讨论

2.1 EA-IRMS 分析无蛋白蜂蜜样品的 δ13C 值

在沉淀提取蜂蜜蛋白质过程中，X17 等 15 份样品澄清透亮，未见明显沉淀产生，占 120 份样品总量的 12.5%，继续添加沉淀剂，离心仍无可见沉淀产生，因此判定 X17 等 15 份样品为无蛋白蜂蜜样品。

植物的不同光合作用途径在碳稳定性同位素固定上有生物歧视效应，碳的两种同位素 ^{12}C 和 ^{13}C 的比值在不同类别植物中是不同的[7]。目前，已发现的植物碳素转化途径有三种：碳-3 途径，碳-4 途径和 CAM 途径，碳-3 途径相关植物其 $\delta^{13}C$ 值范围为-22 至-33‰，碳-4 途径相关植物其 $\delta^{13}C$ 值范围为-10 至-20‰，CAM 途径相关植物其 $\delta^{13}C$ 值范围相对更宽。几乎所有的蜜源植物为碳-3 植物，部分不良厂家为非法利润趋势，常用来自玉米、甘蔗等碳-4 植物的糖和糖浆对蜂蜜进行掺假掺杂，鉴于蜂蜜中掺入碳-4 植物糖会导致蜂蜜 $\delta^{13}C$ 值增大，因此碳同位素检测技术可为蜂蜜真实性判定提供依据[8]。SCIRA 建立的判定依据为：$\delta^{13}C$ 值低于-23.5‰的蜂蜜为纯蜂蜜，-23.5‰~-21.5‰蜂蜜样品 $\delta^{13}C$ 值范围为难以判定的“灰色区域”，$\delta^{13}C$ 值高于-21.5‰的蜂蜜为掺假蜂蜜[1]。

选取筛选出来的15份无蛋白蜂蜜样品进行进一步分析，$\delta^{13}C_H$值测定结果见表1。由表1可以看出，不同样品的$\delta^{13}C_H$值存在明显差异，X74、X78和X100样品的$\delta^{13}C_H$值分别为-11.52‰、-11.67‰和-12.32‰，而其余样品的$\delta^{13}C_H$值皆小于-24.5‰。没有样品$\delta^{13}C_H$值分布在-21.5‰~-23.5‰“灰色区域”范围内。X74、X78和X100蜂蜜样品的$\delta^{13}C_H$值均高于-21.5‰，根据SCIRA建立的判定依据可判定为掺假掺杂蜂蜜，同时鉴于X74、X78和X100蜂蜜样品的$\delta^{13}C_H$值皆大于-12.5‰，

可见样品中碳-3植物糖含量很低，蜂蜜真实成分含量很低，掺假程度严重。

表 1 EA-IRMS 测定的不同蜂蜜样品的稳定碳同位素比值

Table 1 Stable carbon isotope ratios of different honey samples by EA-IRMS

样品序号	$\delta^{13}C_H$/‰	样品序号	$\delta^{13}C_H$/‰
X17	-27.90	X51	-27.70
X21	-24.55	X52	-27.62
X22	-27.93	X74	-11.52
X23	-27.91	X78	-11.67
X37	-27.45	X90	-25.06
X38	-27.45	X100	-12.32
X39	-27.44	X120	-27.79
X50	-27.61		

由表1可见，市面上仍然存在X74、X78和X100之类的样品，按照国家标准GB/T18932.1-2002无法检测其碳-4植物糖精确含量，但确实属于典型的碳-4植物糖掺假掺杂产品，该类产品可根据$\delta^{13}C_H$值进行定性判定其蜂蜜样品真实性。

2.2 LC-IRMS 分析蜂蜜各类糖组分的 $\delta^{13}C$ 值

根据 Elflein 和费晓庆等相关研究报道[9~10]，真实蜂蜜样品及其组分（果糖、葡萄糖、二糖及三糖）的 $\delta^{13}C$ 值在-22.5‰ 至-28.2‰范围内，各类糖组分的 $\delta^{13}C$ 值最大差值范围为（简称$\triangle\delta^{13}C_{max}$）±2.1‰，葡萄糖和果糖 $\delta^{13}C$ 差值范围（简称$\triangle\delta^{13}C_{F\text{-}G}$）为±1.0‰；蜂蜜蛋白和蜂蜜 $\delta^{13}C$ 差值（简称$\triangle\delta^{13}C_{P\text{-}H}$）大于-1.0‰。

应用 LC-IRMS 对 X17 等 15 份无蛋白蜂蜜样品进一步研究，由表 2 可以看出，以蜂蜜$\triangle\delta^{13}C_{max}$ 范围±2.1‰和$\triangle\delta^{13}C_{F\text{-}G}$ 范围±1.0‰为判定依据，除 X38 和 X90 样品外，其余 13 份无蜂蜜样品可判定为掺假掺杂蜂蜜。据相关文献报道[9]，检出寡糖的蜂蜜样品为掺假掺杂蜂蜜样品，由表 2 可知，X17 等 15 份无蛋白蜂蜜样品寡糖检出率为 80%，共有 12 份样品检出寡糖，X21、X90、X100 三个样品未检出寡糖，其余 12 份样品可判定为掺假掺杂蜂蜜样品。符合蜂蜜$\triangle\delta^{13}C_{max}$ 范围±2.1‰和$\triangle\delta^{13}C_{F\text{-}G}$ 范围±1.0‰判定依据的 X38 无蛋白蜂蜜样品，鉴于其含有寡糖，从而可判定 X38 样品也为掺假掺杂蜂蜜样品。

表 2 LC-IRMS 测定的不同蜂蜜样品的稳定碳同位素比值

Table 2 Stable carbon isotope ratios of different honey samples by LC-IRMS

样品序号	$\delta^{13}C_F$	$\delta^{13}C_G$	$\delta^{13}C_D$	$\delta^{13}C_T$	$\delta^{13}C_O$	$\Delta\delta^{13}C_{F\text{-}G}$	$\Delta\delta^{13}C_{max}$
X17	-28.67	-27.32	-29.11	-27.05	-28.19	-1.35	2.05
X21	-22.40	-26.77	-29.52	n.d.	n.d.	4.37	7.13
X22	-28.71	-27.32	-29.25	-27.13	-28.42	-1.38	2.12
X23	-28.74	-27.39	-28.82	-26.63	-28.39	-1.35	2.19
X37	-27.98	-27.40	-28.70	-25.64	-27.54	-0.58	3.06
X38	-27.86	-27.36	-27.96	-26.51	-27.23	-0.50	1.45
X39	-26.11	-28.04	-27.34	-26.28	-27.32	1.93	1.93
X50	-42.94	-29.54	-28.49	-26.51	-27.66	-13.41	16.43
X51	-37.62	-29.70	-28.33	-26.53	-27.81	-7.92	11.10
X52	-30.48	-29.88	-28.40	-26.81	-28.06	-0.60	3.67
X74	-33.42	-12.33	-11.81	-9.12	-11.02	-21.10	24.30
X78	-38.02	-14.37	-11.42	-9.49	-11.30	-23.66	28.53
X90	-24.03	-24.57	n.d.	n.d.	n.d.	0.54	0.54
X100	-11.13	-11.98	-14.01	n.d.	n.d.	0.85	2.88
X120	-28.37	-26.90	-28.69	-21.14	-28.87	-1.47	7.73
Min	-42.94	-29.88	-29.52	-27.13	-28.87	-23.66	0.54
Max	-11.13	-11.98	-11.42	-9.12	-11.02	4.37	28.53

n.d.: not detected。

X90 样品既未检出寡糖，又符合$\triangle\delta^{13}C_{max}$ 范围±2.1‰和$\triangle\delta^{13}C_{F\text{-}G}$ 范围±1.0‰判定依据，采用 LC-IRMS 检测，分析其 LC 图谱发现，X90 样品仅由果糖和葡萄糖组成，进一步查证商标发现其商品名洋槐蜂蜜，鉴于洋槐蜂蜜为典型的含蛋白蜂蜜样品，在同类洋槐蜂蜜样品检测过程中均检出二糖，由此可认为 X90 样品真实性存在问题，为掺假掺杂样品。收集纯碳-3 植物源的果葡糖浆，采用 LC-IRMS 检测，其出峰时间、出峰个数与 X90 基本一致，由此对 X90 样品掺假掺杂手段推断如下：X90 样品本身属于纯碳-3 植

物源果葡糖浆，或者蜂蜜样品中掺有大量碳-3 植物源的果葡糖浆，从而导致蜂蜜蛋白含量非常低，以至于未能沉淀提取，对应的二糖源于糖浆稀释的原因，含量过低导致未能检出。

综上表明，本文筛选的 15 份无蛋白蜂蜜样品皆为掺假掺杂蜂蜜样品。采用 LC-IRMS 系统监控蜂蜜中各组分（葡萄糖、果糖、二糖、三糖和寡糖）碳同位素比值，可进一步有效判定文中 $\delta^{13}C_H$ 小于-24.5‰的掺假掺杂蜂蜜样品。

2.3 液相示差法分析蜂蜜中还原糖及蔗糖含量

表 3 蜂蜜样品的糖含量分析

Table 3 Sugar content in the analyzed honey samples

样品序号	糖含量/(10^{-2} g/g)		样品序号	糖含量/(10^{-2} g/g)	
	还原糖	蔗糖		还原糖	蔗糖
X17	60.7	<0.2	X51	12.7	<0.2
X21	75	0.5	X52	12	<0.2
X22	60.4	0.3	X74	9.3	<0.2
X23	62	0.3	X78	5.2	<0.2
X37	35.5	<0.2	X90	77.4	<0.2
X38	36	<0.2	X100	70.4	0.9
X39	24	<0.2	X120	73.7	0.4
X50	12.6	<0.2			

X17等15份无蛋白蜂蜜样品中还原糖含量及蔗糖含量见表3，如表3所示，15份无蛋白样品蔗糖含量皆低于0.9%，其中10份样品蔗糖含量低于0.2%，15份无蛋白蜂蜜样品皆未出现明显掺入蔗糖的造假现象。7份样品还原糖含量大于60%，其余8份样品还原糖含量低于36%，其中5份还原糖含量低于12.7%。

蜂蜜的主要成分是糖类，占总重量的 79%[11]，而葡萄糖、果糖和蔗糖占了 65%~75%[12]，其中蔗糖的含量一般不超过 8%[13]，此外还有麦芽糖、松二糖和少量低聚糖等。国家标准 GB18796-2005[14]要求蜂蜜中的果糖与葡萄糖的总量必须大于 60%，蔗糖含量必须小于 5%，不能达到该要求的不能叫蜂蜜。由表 3 分析可知，15 份无蛋白蜂蜜样品中皆未出现蔗糖含量超标现象，46.7%的无蛋白蜂蜜样品存在还原糖含量偏低现象，甚至低至 5.2%。依据国家标准 GBl8796-2005 可判定：X37、X38、X39、X50、X51、X52、X74、X78 为掺假掺杂蜂蜜，其余无蛋白蜂蜜样品则由于还原糖和蔗糖含量控制在标准范围之内，需要其它方法进一步研究判定其真实性。

2.4 无蛋白蜂蜜样品的掺假掺杂类型分析

由表 4 可以看出，一方面由于缺少蛋白方面的检测数据，碳-4 植物糖含量难以检测，另一方面源于碳-3 植物源水解产物或果葡糖浆的掺入，部分样品 $\delta^{13}C_H$ 值难以反映产品真伪；通过对蜂蜜组成成分的监控及相关的纯度判定依据，LC-IRMS 比 EA-IRMS 检测无蛋白蜂蜜样品真实性的准确性显著提高；文中 15 份无蛋白蜂蜜样品中未见掺入蔗糖造假的现象，还原糖总量偏低仍是蜂蜜产品质量原因之一。

表 4 不同蜂蜜样品的真实性判定

Table 4 Authenticity of different honey samples

样品序号	$\delta^{13}C_H$ >-23.5/‰	C-4 糖含量判定	$\Delta\delta^{13}C_{F-G}$ ±1.0‰	$\Delta\ \delta^{13}C_{max}$ ±2.1‰	寡糖判定	还原糖含量判定	蔗糖含量判定	其它判定	综合判定
X17	P	/	A	A	A	P	P	-	A
X21	P	/	A	A	P	P	P	-	A
X22	P	/	A	A	A	P	P	-	A
X23	P	/	A	A	A	P	P	-	A
X37	P	/	P	A	A	A	P	-	A
X38	P	/	P	P	A	A	P	-	A
X39	P	/	A	P	A	A	P	-	A
X50	P	/	A	A	A	A	P	-	A
X51	P	/	A	A	A	A	P	-	A
X52	P	/	P	A	A	A	P	-	A
X74	A	/	A	A	A	A	P	-	A
X78	A	/	A	A	A	A	P	-	A
X90	P	/	P	P	P	P	P	A	A
X100	A	/	P	A	P	P	P	-	A
X120	P	/	A	A	A	P	P	-	A

注：A：掺假；P：纯；-：未作研究；/：未能检测。

15 份无蛋白蜂蜜样品其造假手段大致可归纳为以下三类：（1）掺入碳-4 植物源水解产物，样品整体及其组成成分 $\delta^{13}C$ 皆远大于-23.5‰，同时源于碳-4 植物源水解产物水解程度较低时，所转化的葡萄糖和果糖有限，存在一定数量的寡糖，样品中所含还原糖总量较低。（2）掺入碳-3 植物源水解产物，二糖、三糖以及寡糖普遍存在且含量较高，同时源于水解产物碳-3 植物源与蜂蜜碳-3 植物源的差异，难以同时满足蜂蜜$\triangle\delta^{13}C_{max}$ 范围±2.1‰和$\triangle\delta^{13}C_{F\text{-}G}$ 范围±1.0‰判定依据，当碳-3 植物源水解产物水解程度较低时，所转化的葡萄糖和果糖有限，样品中所含还原糖总量偏低。（3）以碳-3 植物源高纯度果葡糖浆造假，样品整体及组成成分 $\delta^{13}C$ 皆可满足小于-23.5‰，主要成分为果糖和葡萄糖，样品检测过程中难以发现二糖、三糖和寡糖，由于果糖和葡萄糖源于同一植物糖转化或异构，其 $\delta^{13}C$ 非常接近，容易满足蜂蜜$\triangle\delta^{13}C_{max}$ 范围± 2.1‰和$\triangle\delta^{13}C_{F\text{-}G}$ 范围±1.0‰判定依据，并且源于果葡糖浆制备过程中糖化效率较高，其还原糖含量较高，果糖和葡萄糖总量甚至远远超过国家标准要求的 60%。

3 结论

通过多种检测方法对 15 个无蛋白蜂蜜样品进行真实性研究，皆可判定为掺假掺杂蜂蜜，由此可见无蛋白蜂蜜样品具有重大掺假掺杂嫌疑。深入研究分析其掺假掺杂方式，为发现蜂蜜中明显掺入蔗糖的样品，目前存在以下三类典型的造假手段：一是掺入碳-4 植物源水解产物；二是掺入碳-3 植物源水解产物；三是以碳-3 植物源高纯度果葡糖浆造假。鉴于目前我国市面上仍然存在一定份额的无蛋白蜂蜜样品，存在进一步加强监管的需要。

参考文献

[1] White J W, Winters K. Honey protein as internal standard for stable carbon isotope ratio detection of adulteration honey [J]. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 1989, 72: 907-911

[2] White J W. Internal standard stable carbon isotope ratio method for determination of C4 plant sugars in honey: collaborative study and evaluation of improved protein preparation procedure [J]. J Assoc Official Anal Chem, 1992, 75: 543-548

[3] AOAC Official Method 978.17 corn and cane sugar products in honey [M]. Arlington, Virginia, USA: AOAC International, 1989

[4] AOAC Official Method 991.41 C-4 plant sugars in honey [M]. Arlington, Virginia, USA: AOAC International, 1995

[5] GB/T 18932.1-2002, 蜂蜜中碳-4 植物糖含量测定方法-稳定碳同位素比率法[S]

[6] GB/T 18932.22-2003, 蜂蜜中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖含量的测定方法-液相色谱示差折光检测法[S]

[7] 何仁,李军生,侯革非.现行国家标准在鉴别蜂蜜掺假方面存在的缺陷[J].食品与发酵工业,2004,30(2):115-117

[8] 李水芳,朱向荣,单扬.蜂蜜掺假鉴别技术研究进展[J].食品工业科技,2009,30(11):353-359

[9] Elflein L, Raezke K P. Improved detection of honey adulteration by measuring differences between 13C/12C stable carbon isotope ratios of protein and sugar compounds with a combination of elemental analyzer - isotope ratio mass spectrometry and liquid chromatography - isotope ratio mass spectrometry (δ^{13}C-EA/LC-IRMS) [J]. Apidologie, 2008, 39(5): 574-589

[10] 费晓庆,吴斌,沈崇钰,等.液相色谱/元素分析-同位素比值质谱联用法鉴定蜂蜜掺假[J].色谱,2011,29(1):15-19

[11] 郭芳彬.蜂蜜的抗菌药理研究[J].养蜂科技,2002,6:22-25

[12] 冯立斌,武生,张晓冬.蜂蜜中糖类成分的分离及含量测定[J].中医药学报2004,32(3): 26-27

[13] L da C Azeredo, MAA Azeredo, SR de Souza, et al. Protein contents and physicochemical properties in honey samples of Apis mellifera of different floral origins [J]. Food Chemistry, 2003, 80(2): 249-254

[14] 中华人民共和国质量监督检检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB 18796-2005.蜂蜜[S].北京:中国标准出版社,2006