

超高效液相色谱-串联质谱法检测蜂蜜中的内源性酚酸和黄酮类物质

宿书芳, 薛霞, 公丕学, 孙珊珊, 付冉, 张然, 刘艳明, 祝建华

(山东省食品药品检验研究院, 山东济南 250101)

摘要: 本研究建立了超高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中 18 种内源性酚酸、黄酮类物质检测方法。样品经盐酸水溶液提取, HLB 固相萃取柱净化, 采用 Acquity UPLC HSS T3(2.1*100 mm, 1.8 μ m) 色谱柱进行分离, 以乙腈-10 mmol/L 醋酸铵溶液为流动相进行梯度洗脱, 电喷雾电离, 负离子多反应监测模式检测, 外标法定量。实验结果表明, 所建立的方法线性范围宽, 能适用于各类蜂蜜中酚酸、黄酮类物质的定量分析。各物质线性关系良好, 相关系数(r^2) ≥ 0.991 ; 各分析物检出限在 20~200 μ g/kg 之间, 加标回收率范围为 69.2%~94.1%, RSD 为 0.9%~9.5%。通过对 150 批次天然成熟蜂蜜、市售洋槐蜜及以不同比例(20%、40%、60%、80%)糖浆混合的洋槐蜜进行检测, 发现不同蜜源蜂蜜中, 酚酸、黄酮的种类与含量差异较大。其中, 枣花蜜中阿魏酸平均含量最高, 为 550 μ g/kg; 洋槐蜜中芹菜素平均含量最高, 含量为 3910 μ g/kg; 咖啡酸在荆条蜜含量最高, 为 1721 μ g/kg; 糖浆掺假蜂蜜中目标物含量明显低于真正蜂蜜。该方法前处理操作简便、分析速度快、准确度高, 可用于蜂蜜中多种内源性酚酸、黄酮类物质的同时测定。该方法为通过检测不同蜜源中酚酸及黄酮类物质含量建立蜂蜜指纹图谱, 提供技术参考。

关键词: 蜂蜜; 酚酸; 黄酮; 超高效液相色谱-串联质谱

文章编号: 1673-9078(2018)08-260-266

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.8.038

Determination of Endogenous Phenolic Acids and Flavonoids in Honey by UPLC/MS/MS

SU Shu-fang, XUE Xia, GONG Pi-xue, SUN Shan-shan, FU Ran, ZHANG Ran, LIU Yan-ming, ZHU Jian-hua

(Shandong Institute for Food and Drug Control, Ji'nan 250101, China)

Abstract: In this study, an analysis method using ultra-high performance liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was developed for the determination of 18 endogenous phenolic acids and flavonoids in honey. The honey samples were extracted with an aqueous hydrogen chloride solution and purified with a Hydrophilic-Lipophilic-Balanced (HLB) column, and then separated on a high strength silica (HSS) T3 column and eluted with the mobile phase of acetonitrile-10 mmol/L ammonium acetate in a gradient mode, and analyzed by mass spectrometry in negative ion multiple reaction monitoring mode and using external standards. The obtained results showed that the established method exhibited a wide linear range and can be used for quantitative analysis of phenolic acids and flavonoids in various types of honey. A good linear relationship was found with a correlation coefficients (r^2) not lower than 0.991. The detection limits for all the analytes ranged in 20~200 μ g/kg, with the spike recoveries in the range of 69.2%~94.1% and relative standard deviations in the range of 0.9%~9.0%. It was found that the types and variations of phenolic acids and flavonoids in different honey sources differed largely, through analyses of 150 batches of natural mature honey, commercial acacia honey, and acacia honey blended with different proportions (20%, 40%, 60% and 80%) of syrup: the average content of ferulic acid in jujube nectar was the highest (550 μ g/kg), the average content of apigenin in acacia honey was the highest (3910 μ g/kg), and the content of caffeic acid in Vitex honey was the highest (1721 μ g/kg), with the contents of the target compounds in the honey adulterated with syrup significantly lower than those in real honey. This analysis method exhibited advantages of simple pretreatment, high analysis speed and high accuracy, and can be used for simultaneous determination of various endogenous phenolic acids and flavonoids in various honeys. This method provides a technical reference for the establishment of honey fingerprints by comparing the contents of the phenolic acids and flavonoids in different samples.

收稿日期: 2018-03-13

作者简介: 宿书芳 (1981-), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 食品安全检测技术研究

通讯作者: 刘艳明 (1981-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 食品安全检测与风险评估

Key words: honey; phenolic acids; flavonoids; ultra-high performance liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry

蜂蜜是指蜜蜂采集植物的花蜜、分泌物或蜜露,与自身分泌物混合后,经充分酿造而成的天然甜物质。蜂蜜中除了含有葡萄糖和果糖等糖类物质外,还含有丰富的氨基酸、蛋白质、矿物质及酚酸、黄酮等生物活性物质^[1],使蜂蜜具有抗氧化、抗菌和抗炎等功效,国内和国际市场对蜂蜜的需求量也不断扩大。

近年来,受蜂蜜产量、价格及检测标准滞后等因素的影响,不少商贩采用各种掺假手段生产低质量蜂蜜,甚至假蜂蜜,以赚取高额利润。掺假蜂蜜极大损害了蜂农、消费者和正规蜂蜜生产企业的利益,严重影响了蜂蜜产品的市场秩序和我国蜂蜜的出口贸易^[2]。为提高蜂农的生产积极性、维护蜂蜜市场秩序,促进我国蜂蜜产业的健康发展,建立一套灵敏、高效、准确的蜂蜜掺假鉴定方法,尤其是蜂蜜中内源性成分的分析方法,对蜂蜜的掺伪鉴别具有重要的意义与价值。

酚酸、黄酮类物质是一类苯环上有若干个酚性羟基的化合物,多为植物的次生代谢产物,具有抗氧化、抗自由基等广泛的生理活性^[3]。不同种类的蜂蜜,其酚酸类物质的含量及种类差别较大^[4,5]。常见的酚酸、黄酮的测定方法有高效液相色谱法^[5-8]、液相色谱质谱联用法^[9-11]和紫外分光光度法^[12]等。孙崇臻等^[5]建立了蜂蜜中没食子酸、咖啡酸等 14 种多酚的高效液相色谱测定方法。但该方法需要的样品量较大,前处理净化过程复杂,分析时间较长。本研究建立了蜂蜜中咖啡酸、对香豆酸和没食子酸等 18 种酚酸、黄酮类物质的高效液相色谱串联质谱测定方法,样品采用 HLB 固相萃取柱净化,超高效液相色谱串联质谱定性定量,仅需 13 min,便可完成 18 种目标物的分析,大大缩短了分析时间,非常适合批量样品的分析与鉴别。利用该方法对实际蜂蜜样品进行检测,并将枣花蜜、洋槐蜜、荆条蜜、糖浆及糖浆掺假蜂蜜的测定结果做了汇总比较,为蜂蜜掺伪鉴别提供数据基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

没食子酸(gallic acid)、咖啡酸(caffeic acid)、阿魏酸(ferulic acid)、芦丁(rutin)、槲皮素(quercetin)、柚皮素(naringenin)、木犀草素(luteolin)、山奈酚(kaempferol)、芹菜素(apigenin)、原儿茶酸(protocatechuic acid)、二甲氧基肉桂酸(dimethoxycinnamic acid)、染料木素(genistein)、绿原

酸(chlorogenic acid)、表儿茶素(epicatechin)、丁香酸(syringic acid)、对香豆酸(p-coumaric acid)、儿茶精(catechinic acid)、杨梅酮(myricetin)均购自美国 sigma 公司;甲醇、乙腈(美国 Fisher 公司,色谱纯),其它试剂均为分析纯。

标准物质储备液除芹菜素外,其它 17 种化合物均用甲醇溶解,配制成浓度为 1 mg/mL 的标准储备液。芹菜素则在配制过程中,需先加入 0.5 mL pH=10 的氢氧化钠溶液,使目标物溶解,再用甲醇定容,配制得到 1 mg/mL 的标准储备液。

1.2 主要仪器设备

TQS 超高效液相色谱-串联四极杆质谱联用仪,美国 Waters 公司; Milli-Q 超纯水机,美国 Millipore 公司;超声波清洗器,宁波新芝生物科技有限公司;电子分析天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司;HLB 固相萃取柱(60 mg, 3 mL),美国 waters 公司。

1.3 方法

1.3.1 样品采集

天然成熟蜂蜜(枣花蜜、洋槐蜜、荆条蜜各 50 批次)均购自当地蜂农,并于 4 °C 冰箱中保存。市售洋槐蜜购自当地大型超市。高果淀粉糖浆由保龄宝生物科技有限公司赠送。

1.3.2 样品处理

1.3.2.1 提取

称取样品 5 g(精确至 0.01 g),加入 15 mL 0.01 mol/L 盐酸水溶液,涡旋使样品充分溶解,超声 30 min,待净化。

1.3.2.2 净化

将样品处理液转移至事先经 5 mL 甲醇,10 mL 0.01 mol/L HCl 活化的 HLB 固相萃取小柱,待样品全部滴尽,用 5 mL 水淋洗,抽干小柱,再用 10 mL 甲醇洗脱,洗脱液于 35 °C 氮吹至近干,用 1 mL 1+1(体积比)甲醇水溶液复溶,经 0.22 μm 有机滤膜过滤,待上机测定。

1.3.3 色谱质谱条件

1.3.3.1 色谱条件

色谱柱:Acquity UPLC HSS T3(2.1*100 mm, 1.8 μm);流动相 A:乙腈;流动相 B:10 mmol/L 醋酸铵溶液;流速:0.3 mL/min,梯度洗脱程序:0~1 min, A 为 5%;1.0~7.0 min, A 由 5%线性变化至 70%,7.1 min, A 为 100%,保持 3 min,10~13 min,以初始比

例平衡色谱柱；柱温：40℃；进样体积 5 μL。

1.3.3.2 质谱条件

表 1 18 种目标物质谱参数及保留时间

Table 1 Mass spectrometric acquisition parameters and the retention time of 18 compounds

No.	compound	Qualitative ion pairs (<i>m/z</i>)	CE/ev	channel	<i>t_R</i> /min
1	Protocatechuic acid	152.8>81.0	20	1	1.02
		152.8>108.6	15		
2	Gallic acid	169.0>78.8	19	1	0.82
		169.0>125.0	15		
3	Chlorogenic acid	352.8>84.7	40	1	2.49
		352.8>190.8	20		
4	<i>p</i> -Coumaric acid	163.0>93.0	25	2	3.40
		163.0>119.0	15		
5	Caffeic acid	180.0>118.0	25	2	2.48
		180.0>136.0	15		
6	Ferulic acid	193.0>134.0	15	2	3.73
		193.0>178.3	15		
7	Syringic acid	197.0>121.0	15	2	2.16
		197.0>138.0	15		
8	Epicatechin	288.8>203.0	20	2	3.44
		288.8>245.0	15		
9	Catechinic acid	289.0>123.0	30	2	3.68
		289.0>203.0	20		
10	Myricetin	317.0>150.9	25	2	4.75
		317.0>179.0	20		
11	Rutin	608.9>272.0	58	2	3.93
		608.9>301.0	40		
12	Dimethoxycinnamic acid	206.8>103.0	10	3	4.74
		206.8>163.0	10		
13	Genistein	269.0>133.0	36	3	5.77
		269.0>159.0	29		
14	Apigenin	269.2>117.2	30	3	5.72
		269.2>151.0	24		
15	Naringenin	270.8>107.2	20	3	5.76
		270.8>151.2	20		
16	Kaempferol	285.0>92.9	35	3	5.83
		285.0>229.0	20		
17	Luteolin	285.0>174.8	25	3	5.25
		285.0>229.8	20		
18	Quercetin	300.8>150.8	22	3	5.30
		300.8>178.5	18		

电离模式：电喷雾电离，负离子模式；毛细管电压：2.5 kV；锥孔电压 36 V；离子源温度：150℃；脱溶剂气温度：550℃；脱溶剂气流量：800 L/H；锥孔气流量：150 L/H；碰撞气流速：0.15 mL/min。在优化的质谱条件下，各组分的母离子、子离子及碰撞能等参数见表 1。

2 结果与讨论

2.1 样品提取剂的选择

对于食品中酚酸的测定，文献^[13-15]采用水、乙酸乙酯、丙酮-水等溶液对样品进行提取。本方法若采用乙酸乙酯、丙酮等有机溶剂提取，提取后需经氮吹除去大部分有机溶剂，才能进行下一步的 SPE 净化操作，步骤繁琐；而若直接以水为提取剂，其操作方便，省时且绿色环保。考虑到被分析目标物多为有机弱酸，为避免其在中性水溶液中发生解离，实验采用 0.01 mol/L 盐酸溶液作为样品提取剂。

2.2 液相色谱条件的优化

2.2.1 色谱柱

被分析组分大多含有酚羟基和羧基，分子的极性较强，在反相 C18 色谱柱上保留较弱，极易受杂质组分的干扰。实验大多通过降低流动相中有机相的比例来增强极性组分的保留。但是，流动相中水相的提高，得到稳定的雾化所需电压就更高，在负离子电离模式下，易导致放电，影响离子源的雾化效率，降低目标物灵敏度。因此，仅通过改善流动相的比例并不能达到较好的分离效果，选择合适的色谱柱更为关键。实验比较了 BEH C18，RP Shield C18 和 HSS T3 色谱柱对被分析组分的色谱保留情况，以保留时间最短的没食子酸为例（表 2），BEH C18 与 RP Shield C18 两种色谱柱，对极性较强的没食子酸，基本无保留，保留时间为 0.58~0.60 min；而 HSS T3 色谱柱，其保留机理主要是基于填料表面的硅羟基与目标物之间的氢键作用力，使得该色谱柱对极性小分子呈现良好的保留特性，从而减少了部分共流出物对目标物的基质干扰。而且该色谱柱能耐受高比例的水相流动相，更有利于水溶性极性化合物的保留。综合考虑，选择以高强度硅胶为基质的 HSS T3 色谱柱为分析色谱柱。

2.2.2 流动相

实验考察了甲醇-水、乙腈-水、乙腈-10 mmol/L 的乙酸铵溶液作为流动相的色谱分离效果。结果表明，以乙腈-10 mmol/L 的乙酸铵溶液作为流动相，被分析组分的离子化效率较高，信号较强（见表 2），且没食

子酸、绿原酸等弱酸性组分的色谱峰拖尾现象得到有效地改善,提高了方法灵敏度。因此选择乙腈-10 mmol/L 的乙酸铵作为流动相。洗脱模式为梯度洗脱。根据各组分的保留时间,优化流动相洗脱梯度,以减少共流出物对目标组分的色谱峰的干扰。优化的流动相条件见 1.3.3.1。在优化的色谱、质谱条件下,18 种目标分析物的 MRM 色谱图如图 1 所示。

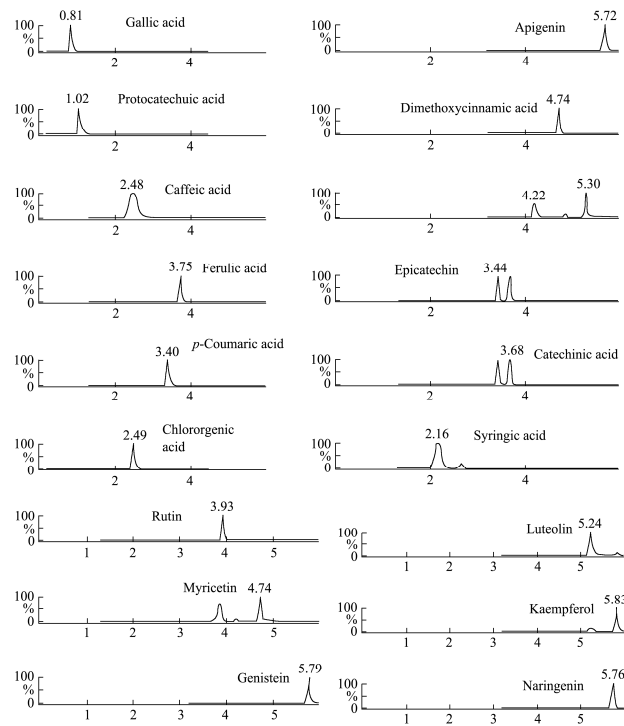


图 1 18 种目标物混合标准溶液的多反应监测离子流色谱图

Fig.1 MRM chromatogram of 18 mixed analytes standard solution

2.3 SPE 条件的优化

蜂蜜成分复杂,且含有大量的糖类,为保证仪器响应灵敏度,有必要将样品净化,以减少杂质对色谱

柱及质谱离子源造成污染。根据待分析化合物的性质,实验选用 C18 及 HLB 固相萃取柱对样品进行净化处理。通过比较,两种净化柱在净化效果上差异不大,但由于 HLB 固相萃取柱采用特殊的聚合物吸附剂,所耐受的 pH 范围为 pH 0~14,更适合酸性蜂蜜提取液的净化处理。因此实验采用 HLB 柱为样品净化柱。实验以水作为淋洗液,除掉蜂蜜中的果糖、葡萄糖等糖类物质,再用纯甲醇将被分析物洗脱,经过氮气吹干浓缩,从而达到净化富集的目的。

2.4 标准曲线和检出限

在优化的色谱质谱条件下,将 18 种目标物混合标准系列溶液依次注入色谱仪,以质量浓度为横坐标,各化合物的定量离子峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。结果显示,18 种目标物线性关系良好,相关系数(r^2)均不低于 0.992。以峰高 3 倍信噪比处对应的浓度,作为方法检出限,除杨梅酮、木犀草素等 4 种化合物检出限大于 100 $\mu\text{g/kg}$,其它化合物检出限均低于 50 $\mu\text{g/kg}$ (结果见表 3)。

2.5 添加回收率、精密度

以洋槐蜜为例,由于被分析组分的灵敏度不尽相同,且在洋槐蜜中的本底含量存在差异,所以选取浓度水平 500 $\mu\text{g/kg}$ 为加入量,并平行测定 6 次,考察方法回收率和精密度。结果汇总见表 3。

由表 3 可知,18 种目标物回收率范围为 69.2%~94.1%,其中,芹菜素、染料木素等 4 种化合物的添加回收率不足 80%,可能是由于基质共流出物抑制了目标物的电离,使得实际到达四极杆质量分析器的目标离子数量,大大低于理论值,回收率下降。从精密度数值看,各组分的 RSD 均小于 10%,方法重现性较好。

表 2 色谱柱及流动相对没食子酸的保留时间及信号强度的影响

Table 2 The relationship of column and mobile phase to the retention time and the signal intensity

column	Mobile phase 1 ^a		Mobile phase 2 ^b		Mobile phase 3 ^c	
	t_R , min	Area	t_R , min	Area	t_R , min	Area
BEH C18 column	0.57	1.14e ⁵	0.55	2.32e ⁵	0.57	5.02 e ⁵
RP Shield C18 column	0.58	1.03e ⁵	0.59	2.78 e ⁵	0.59	4.66 e ⁵
HSS T3 column	0.79	1.23e ⁵	0.81	3.49 e ⁵	0.82	5.27 e ⁵

注: ^a-甲醇-水; ^b-乙腈-水; ^c-乙腈-10 mmol/L 的乙酸铵溶液。

表 3 18 种目标物线性方程、检出限、回收率及精密度

Table 3 The linear equations, LODs, spiked recoveries of 18 compounds in blank samples and RSDs (n=6)

No.	Compound	Linear Equation	r^2	Linear Range/(ng/mL)	LOD/($\mu\text{g/kg}$)	RSD/%	Average recovery/%
1	Protocatechuic acid	$y=4.54e^4x+6.92e^2$	0.998	2~2000	20	8.9	73.2

转下页

接上页

2	Gallic acid	$y=2.14e^4x+3.62e^3$	0.991	2~2000	20	7.3	75.6
3	Chlorogenic acid	$y=3.58e^4x+1.76e^3$	0.997	2~2000	20	6.7	88.6
4	p-Coumaric acid	$y=1.17e^4x+6.74e^2$	0.992	5~2000	50	9.5	80.7
5	Caffeic acid	$y=1.42e^4x+6.21e^3$	0.999	5~2000	50	9.0	84.1
6	Ferulic acid	$y=5.29e^4x+3.70e^2$	0.998	2~2000	20	6.6	90.6
7	Syringic acid	$y=3.15e^4x+6.52e^3$	0.991	2~2000	20	2.1	92.3
8	Epicatechin	$y=7.48e^4x+9.47e^3$	0.995	2~2000	20	0.9	94.1
9	Catechinic acid	$y=9.85e^4x+1.24e^2$	0.991	2~2000	20	1.5	91.4
10	Myricetin	$y=1.87e^4x-2.17e^2$	0.993	10~2000	100	7.5	80.5
11	Rutin	$y=5.62e^4x+1.02e^4$	0.995	2.5~2000	25	3.5	86.8
12	Dimethoxycinnamic acid	$y=2.96e^4x+4.25e^2$	0.994	5~2000	50	8.0	79.2
13	Genistein	$y=8.68e^3x+2.57e^3$	0.997	10~2000	100	9.0	76.8
14	Apigenin	$y=1.48e^4x-1.24e^2$	0.998	5~2000	50	8.1	69.2
15	Naringenin	$y=1.95e^4x+6.57e^3$	0.991	5~2000	50	4.2	84.5
16	Kaempferol	$y=8.12e^4x+1.2e^4$	0.994	2~2000	20	5.5	83.7
17	Luteolin	$y=6.78e^3x+2.31e^4$	0.992	10~2000	100	6.5	79.5
18	Quercetin	$y=4.24e^3x-4.5e^4$	0.999	20~2000	200	8.7	91.6

表 4 不同蜂蜜中酚酸、黄酮类物质的平均含量比较

Table 4 Comparison of average content results of the phenolic acids and flavonoids compounds in different honey samples

No.	Compound	Average content/(μg/kg)							
		Chinese data honey	acacia honey	chaste honey	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5
1	Protocatechuic acid	156	-	60	-	-	-	-	-
2	Gallic acid	-	90	110	130	85	40	-	-
3	Chlorogenic acid	57	5564	-	2342	871	560	147	3654
4	p-Coumaric acid	-	402	220	285	266	150	59	559
5	Caffeic acid	400	80	1721	62	-	-	-	73
6	Ferulic acid	550	110	-	92	74	58	35	70
7	Syringic acid	-	305	80	268	154	110	72	246
8	Epicatechin	255	-	-	-	-	-	-	-
9	Catechinic acid	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Myricetin	425	-	235	-	-	-	-	-
11	Rutin	163	108	330	74	45	-	-	56
12	Dimethoxycinnamic acid	80	125	200	90	63	40	-	221
13	Genistein	90	165	-	170	148	130	100	154
14	Apigenin	300	3910	289	3687	2951	2400	1765	2708
15	Naringenin	120	78	-	-	-	-	-	60
16	Kaempferol	175	-	80	-	-	-	-	-
17	Luteolin	100	844	600	826	759	678	600	830
18	Quercetin	-	-	125	-	-	-	-	-

注：1.“-”代表未检出；2.sample 1~4 分别为含糖浆量 20%，40%，60%，80%的洋槐蜜；3.sample 5 为市售洋槐蜜。

2.6 方法应用

利用该方法对 150 批次天然成熟蜂蜜、市售洋槐蜜及以不同比例（20%、40%、60%和 80%）糖浆混

合的洋槐蜜进行检测,对不同蜂蜜中酚酸及黄酮类物质的含量进行了汇总整理(详见表4),根据测定结果:

(1)不同蜂蜜中目标物的组成及含量存在明显的差异,这主要与蜜源植物花粉本身有关。其次,不同蜂蜜厂家的生产工艺的不同也可能导致样品中酚酸含量的差异。在检出的目标成分中,阿魏酸在枣花蜜中的平均含量最高,为 550 $\mu\text{g/kg}$; 洋槐蜜中平均含量最高的为芹菜素,平均含量为 3910 $\mu\text{g/kg}$; 咖啡酸在荆条蜜中平均含量最高,为 1721 $\mu\text{g/kg}$ 。

(2)糖浆中未检测到任何的酚酸与黄酮类物质,而对于糖浆掺假蜂蜜,随着糖浆比例的增大,各目标组分的含量逐渐降低,市售蜂蜜中目标物的含量大多优于糖浆掺假蜂蜜。

(3)不同蜂蜜的色谱图比较(以第2通道为例),如图2,其中图(a)、图(b)分别为真正蜂蜜,色谱图中呈现的色谱峰个数较多,而图(c)和图(d),由于不含或仅含少量蜂蜜,其色谱峰信息明显较少。通过比较各质谱图的差异,可以实现糖浆及掺假蜂蜜的鉴别。

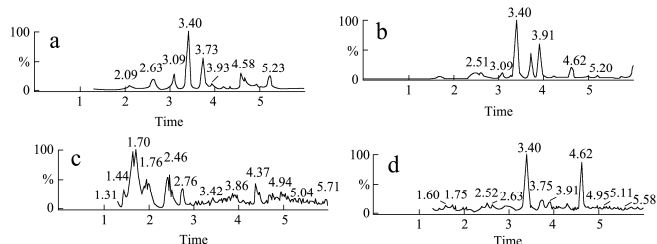


图2 实际样品(a)枣花蜜;(b)洋槐蜜;(c)糖浆;(d)20%糖浆掺假洋槐蜜测定总离子流图

Fig.2 TIC chromatograms of different honey samples (a) date honey; (b) acacia honey; (c)syrup and (d) 20% molasses adulterated honey

3 结论

本文针对目前造假蜂蜜中普遍使用糖浆及劣质蜂蜜,以及缺乏准确有效的检测方法,难以对市场进行有效监管的问题,建立了高效液相色谱-串联质谱法同时测定蜂蜜中内源性酚酸、黄酮的分析方法。样品经提取溶剂提取,HLB固相萃取柱净化,超高效液相色谱串联质谱法测定,可同时完成18种目标物的定性定量分析。该方法操作简单、专属性好、准确性高,可用于掺假蜂蜜的快速鉴别检测。方法的实施对推动行业科技进步、规范蜂产品市场、保障消费者合法权益以及促进我国蜂产品事业的健康发展具有重要意义。

参考文献

[1] 周金慧,李熠,吴黎明,等.利用液相色谱-二极管阵列-串联质谱法结合化学计量学分析鉴别不同植物源的蜂蜜[J].中

国蜂业,2013,27:35-37

ZHOU Jin-hui, LI Yi, WU Li-ming, et al. Identification of different plant source of honey by high performance liquid chromatography- diode array and tandem mass spectrometry [J]. Apiculture of China, 2013, 27: 35-37

[2] 刘芸,丁涛,吴斌,等.核磁共振技术结合化学计量学方法用于蜂蜜的掺假鉴别[J].分析测试学报,2016, 35(10):1248-1254

LIU Yun, DING Tao, WU Bin, et al. Identification of honey adulteration by nuclear magnetic resonance technology and chemometrics method [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(10): 1248-1254

[3] Sánchez-Maldonado A F, Schieber A, Gänzle M G. Structure-function relationships of the antibacterial activity of phenolic acids and their metabolism by lactic acid bacteria [J]. Journal of Applied Microbiology, 2011, 111(5): 1176-1184

[4] Jasicka-Misiak I, Poliwoda A, Dereń M, et al. Phenolic Compounds and abscisic acid as potential markers for the floral origin of two polish unifloral honeys [J]. Food Chemistry, 2011, 131(4): 1149-1156

[5] 孙崇臻,王超,蔡子哲,等.高效液相色谱测定蜂蜜中的脱氢酸、黄酮和酚酸[J].食品科学,2013,34(10):281-285

SUN Chong-zhen, WANG Chao, CAI Zi-zhe, et al. Determination of flavonoids, phenolic acids and abscisic acid in honeys of different floral origins by HPLC [J]. Food Science, 2013, 34(10): 281-285

[6] Tomás-Barberán F A, Martos I, Ferreres F, et al. HPLC flavonoid profiles as markers for the botanical origin of european unifloral honeys [J]. Science and Food Agriculture, 2001, 81(5): 485-496

[7] 钟晓婷,嵇海峰,许键,等.瑯溪蜜柚果汁树脂吸附脱苦前后酚类物质含量的测定[J].食品工业科技,2014,35(2):136-139
ZHONG Xiao-ting, JI Hai-feng, XU Jian, et al. Determination for phenolic compounds of fresh and resin adsorption debittered guanxi pomelo juice [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(2): 136-139

[8] 郭夏丽,罗丽萍,冷婷婷,等.7种不同蜜源蜂蜜的化学组成及抗氧化性[J].天然产物研究与开发,2010,22(4):665-670

GUO Xia-li, LUO Li-ping, LENG Ting-ting, et al. Chemical compositions and antioxidant activities of seven honeys from different floral source [J]. Natural Product Research and Development, 2010, 22(4): 665-670

[9] 方玲玲,肖作兵,牛云蔚,等.超高效液相色谱串联质谱法测定樱桃酒中的5种酚酸[J].食品与发酵工业,2011,37(6): 172-176

- FANG Ling-ling, XIAO Zuo-bing, NIU Yun-wei, et al. Determination of phenolic acid compounds in cherry wines by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food and Fermentation Industries, 2011, 37 (6): 172-176
- [10] Bertoneclj J, Polak T, Kropf U, et al. LC-DAD-ESI/MS analysis of flavonoids and abscisic acid with chemometric approach for the classification of slovenian honey [J]. Food Chemistry, 2011, 127(1): 296-302
- [11] Rodriguez-Medina I C, Segura-Carretero A, Femandez Gutiérrez A. use of high performance liquid chromatography with diode array detection coupled to electrospray-Qq-time-of-flight mass spectrometry for the direct characterization of the phenolic fraction in organic commercial juices [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(23): 4736-4744
- [12] 李巨秀,王柏玉.福林-酚比色法测定桑椹中总多酚[J].食品科学,2009,30(18):292-295
- LI JU-xiu, WANG Bo-yu. Folin-ciocalteu colorimetric determination of total polyphenols in mulberry fruits [J]. Journal of Food Science, 2009, 30(18): 292-295
- [13] 张露,陈建国,李雪,等.HPLC法同时测定诺尼果汁中6种酚酸含量[J].食品与发酵工业,2015,41(1):239-243
- ZHANG Lu, CHEN Jian-guo, LI Xue, et al. Simultaneous determination of six phenolic acid in Noni juice by HPLC [J]. Food Fermentation Industries, 2015, 41(1): 239-243
- [14] 朱瑞芝,王凯,吴新华,等.超高效液相色谱-质谱法同时快速测定烟叶中的几种芳香酸和酚酸[J].分析实验室,2009,28 (10):108-112
- ZHU Rui-zhi, WANG Kai, WU Xin-hua, et al. Fast simultaneous analysis of aromatic acids and phenolic acids in tobacco by ultraperformance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(10): 108-112
- [15] 李辰辰,陆小腾,童华荣.高效液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱测定桑椹中多酚类物质[J].食品科学,2015,36(2): 101-104
- LI Chen-chen, LU Xiao Teng-jia, TONG Hua-rong. Analysis of phenolic compounds in mulberry by high performance liquid chromatography- time of flight mass spectrometry [J]. Journal of Food Science, 2015, 36(2): 101-104