

高效液相色谱法检测电子束辐照水产品中的游离邻酪氨酸

朱 珍¹, 朱俊霖¹, 庄松娟², 李振兴^{1*}

(1. 中国海洋大学食品安全实验室, 青岛 266003; 2. 青岛市食品药品检验研究院, 青岛 266071)

摘 要: **目的** 建立辐照水产品中邻酪氨酸的高效液相色谱检测方法。**方法** 样品经 0.1%甲酸均质, 超声促溶后, 离心去除不溶物质, 加丙酮沉淀多余蛋白后, 挥发有机试剂, 冻干后复溶, 高效液相色谱检测, 外标法定量。采用 Agilent ZORBAX Eclipse-C₁₈ 色谱柱, 甲醇-0.1%甲酸为流动相, 激发波长为 275 nm, 发射波长为 305 nm, 流速为 0.8 mL/min。**结果** 样品在 50、200、500 µg/kg 添加水平的平均回收率 72.20%~85.68%, 相对标准偏差(RSD)为 1.716%~9.926%。**结论** 该方法可用于电子束辐照水产品中邻酪氨酸含量的检测, 不同种类水产品中游离酪氨酸含量由高到低依次为基围虾>鲈鱼>扇贝。

关键词: 电子束辐照; 邻酪氨酸; 高效液相色谱法; 水产品

Detection of dissociative *o*-tyrosine in electron beam irradiated seafood by high performance liquid chromatography

ZHU Zhen¹, ZHU Jun-Lin¹, ZHUANG Song-Juan², LI Zhen-Xing^{1*}

(1. Food Safety Laboratory, Ocean University of China, Qingdao 266003, China;

2. Qingdao Institute for Food and Drug Control, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of *o*-tyrosine in irradiated seafood by high performance liquid chromatography (HPLC). **Methods** The sample was homogenized with 0.1% formic acid, the ultrasonic bath and centrifugation were followed. Then the resulting supernatants were treated with acetone at -20 °C for 2 h and centrifuged again. After evaporation of acetone from supernatants, the remaining solution was dried freeze. Finally, the powder was collected, reconstituted in formic acid and detected by HPLC analysis with external reference method. For HPLC separation, Agilent ZORBAX Eclipse-C₁₈ column was used with a flow rate at 0.8 mL/min, mobile phase: methanol-0.1% formic acid in Milli-Q water, and the fluorescence detector was set at λ_{ex} 275 nm and λ_{em} 305 nm. **Results** The recoveries of *o*-tyrosine at the spiked amounts of 50, 200, and 500 µg/kg were 72.20%~85.68% with RSD value between 1.716% to 9.926%. **Conclusion** This method can be applied to detect *o*-tyrosine in electron beam irradiated seafood. The content of dissociative *o*-tyrosine in some seafood was *metapenaeus*>*lateolabrax japonicus*> scallop.

KEY WORDS: electron beam irradiation; *o*-tyrosine; high performance liquid chromatography; seafood

基金项目: 山东省科技发展计划(2013GGB01192)

Fund: Supported by Science and Technology Development Plan Project of Shandong Province (2013GGB01192)

*通讯作者: 李振兴, 博士, 副教授, 主要研究方向为水产品安全与质量控制。E-mail: lizhenxing@ouc.edu.cn

*Corresponding author: LI Zhen-Xing, Associate Professor, Food Science and Engineering College, No.5, Yushan Road, Qingdao 266003, China. E-mail: lizhenxing@ouc.edu.cn

1 引言

食品辐照技术是一种用于食品保鲜,减少食品及农产品损失以延长食品货架期,控制食源性疾病的处理方式。目前用于食品辐照主要有 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 等放射源产生的gamma射线辐照、5MeV以下的X射线辐照和电子加速器产生的高能电子束辐照三种方式^[1],而电子束辐照因具有无放射性废源、自动化程度高、可实现在线生产、速度快、效率高的优点而被广泛使用^[2,3]。食品辐照技术也被用于水产品的保鲜领域^[4],如鲜活水产品、干制水产品和冷冻水产品等^[5],对降解水产品中有害残留物和致敏性方面也有着突出的贡献。中国是世界水产品大国,2013年中国水产品总量为6172万吨^[6],占全球总量的39.5%。目前对辐照水产品的检测研究集中在虾类、鱼干类制品,对辐照水产品系统性的研究较少。

国内外对辐照食品检测主要基于辐照前后引发的脂类、蛋白质、DNA和碳水化合物变化^[7,8],但这些研究多针对gamma射线辐照样品,对电子束辐照还有待研究。电子束辐照产生的自由基及巨大能量转换,使得富含蛋白质的水产品中游离苯丙氨酸或蛋白质中的苯丙氨酸残基与自由基相结合,产生羟基化产物-酪氨酸异构体(邻酪氨酸、间酪氨酸、对酪氨酸)。在辐照生成酪氨酸异构体中,对酪氨酸是基体自身存在的氨基酸,而邻酪氨酸的量最大^[9],因此常被选作辐照标识物。此外,邻酪氨酸在生物体内有两种存在方式:蛋白质结合的邻酪氨酸(以下称为结合邻酪氨酸)和非蛋白质结合的邻酪氨酸(以下称为游离邻酪氨酸),鉴于游离酪氨酸提取过程较容易且基质干扰低,多被用于辐照标识物^[10,11]。

本文以高效液相色谱方法检测辐照前后水产品中邻酪氨酸含量变化,以此鉴定该水产品是否经过辐照。高效液相色谱是一种被广泛使用的大型仪器,开发基于以此仪器为基础的检测方法可适用于大部分检测机构,对辐照食品检测技术的推广具有重要意义。实验中选取水产品鱼虾贝类中的鲈鱼、基围虾、扇贝对辐照水产品进行研究,旨在为辐照水产品的定量检测奠定理论基础。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

标准物质DL-邻酪氨酸(纯度 $\geq 98\%$,德国Sigma

公司);甲醇(色谱纯,TEDIA公司);甲酸(色谱纯,科密欧试剂公司);三氯甲烷,丙酮(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);Milli-Q超纯水;一次性无菌注射器(1 mL);一次性有机系针头滤器(尼龙66,0.22 μm);样品玻璃瓶(2 mL,棕色,螺纹口,隔垫,美国Agilent公司)。

鲈鱼、扇贝、基围虾(购于青岛南山市场)。

2.2 实验仪器与设备

高效液相色谱仪(Agilent 1260,美国Agilent公司);真空旋转蒸发仪(Hei-Vap,德国Heidolph公司);高速组织捣碎机(DS-1,上海标本模型厂);高速冷冻离心机(3K-15,德国Sigma公司);超声波清洗器(KQ5200B,昆山市超声仪器有限公司);电子分析天平(精度0.1 g,TE601-2,德国赛多利斯有限公司);电子分析天平(精度0.0001 g,BS-224-S,德国赛多利斯有限公司);超纯水系统(Milli-Q,美国Millipore公司);Agilent ZORBAX Eclipse- C_{18} 柱(4.6 mm $\times$ 250 mm,5.0 μm ,美国Agilent公司)。

2.3 标准溶液的配制

邻酪氨酸储备液:准确称取5 mg邻酪氨酸标准品,用0.1%甲酸水溶液定容至5 mL,4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

使用液:根据需要将邻酪氨酸用0.1%甲酸水溶液梯度稀释至适当浓度,4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

2.4 样品处理

2.4.1 游离邻酪氨酸的提取

样品的前处理方法参考Chen等^[10]的方法并稍作修改,称取0.8 g均质后的样品(精确到0.01 g)置于50 mL具塞离心管中,加入3.5 mL 0.1%甲酸水溶液,18000 r/min均质2 min,超声15 min,8000 r/min,4 $^{\circ}\text{C}$ 离心20 min,取上清液,加入8 mL丙酮,-40 $^{\circ}\text{C}$ 放置2 h,8000 r/min,4 $^{\circ}\text{C}$ 离心15 min,取上清液于45 $^{\circ}\text{C}$ 悬蒸,除去有机溶剂后冻干,用0.8 mL 0.1%甲酸复溶,过0.22 μm 有机滤膜,上机检测。

2.4.2 结合邻酪氨酸的提取

参考王东辉等^[11]的方法并稍作修改,准确称取0.200 g均质后的样品(精确到0.001 g)置于50 mL具塞离心管中,加入20 mL的丙酮-三氯甲烷(3:1)混合液,涡旋混匀处理,8000 r/min,4 $^{\circ}\text{C}$ 离心10 min,除去上清液,重复上述步骤,取沉淀,氮气吹干后,将样品转移至安瓿瓶,后加入6 mL 6 mol/L盐酸,于110 $^{\circ}\text{C}$ 下水解过夜,挥发盐酸,将样品冻干后溶解待测。

2.5 色谱条件及参数

2.5.1 非衍生高效液相色谱

色谱柱: AglientZORBAXEclipse-C₁₈ 柱(4.6 mm×250 mm, 5.0 μm); 流动相: 0.1%甲酸(A)-甲醇(B); 梯度洗脱程序: 0~14 min, 92%(A); 14~14.2 min, 92%(A)~20%(A); 14.2~21 min, 20%(A); 21~21.2 min, 20%(A)~92%(A); 21.2~30 min, 92%(A); 进样量: 20 μL; 柱温: 30 ℃; 荧光检测器激发波长 275 nm, 发射波长 305 nm。

2.5.2 柱前衍生-高效液相色谱

OPA 衍生剂: 准确称取 0.100 g 邻苯二甲醛, 0.100 g 巯基乙醇, 0.200 g 四硼酸钠, 用 50% 甲醇水溶液定容至 10 mL, 过 0.22 μm 有机滤膜, 4 ℃ 避光保存。衍生剂: 样品=1:40 (v:v), 暗处衍生 1 min 后取 20 μL 上机检测。

色谱柱: AglientZORBAXEclipse-C₁₈ 柱(4.6 mm×250 mm, 5.0 μm); 流动相: 0.02 mol/L 乙酸铵(A)-乙腈(B); 梯度洗脱程序: 0~10 min, 80%~65%(A), 10~15 min, 65%(A), 15~15.01 min, 65%~80%(A),

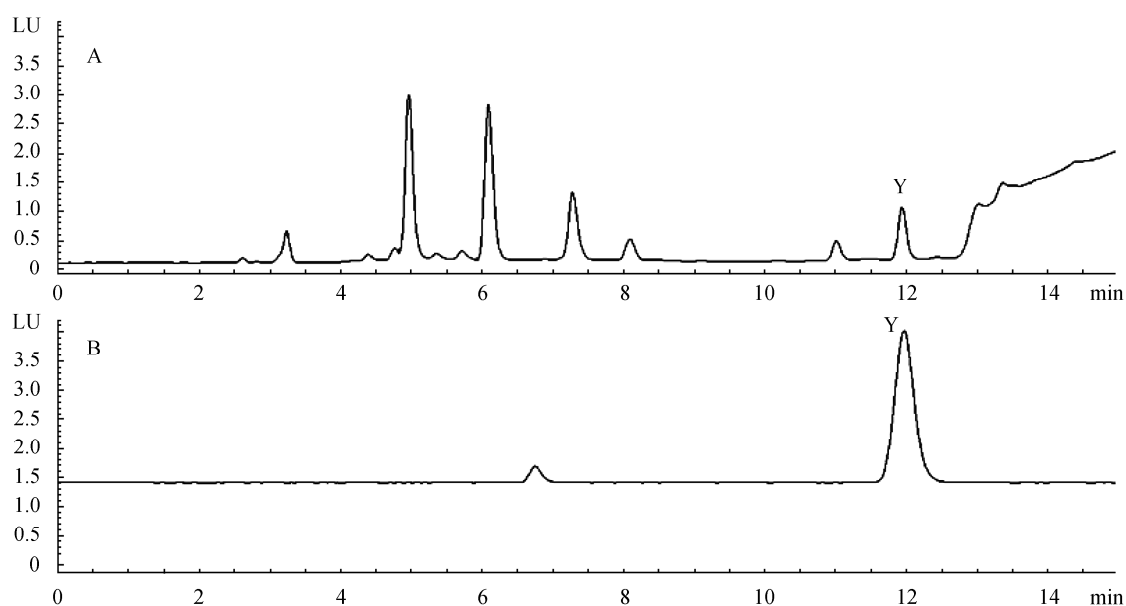
15.01~20 min, 80%(A); 柱温: 30 ℃; 荧光检测器激发波长 330 nm, 发射波长 450 nm。

3 结果与分析

3.1 方法的线性范围、检出限、定量限、精密度

柱前衍生-高效液相色谱检测时, 邻酪氨酸在 0.1~9500 μg/L 浓度范围内与峰面积呈线性相关, 检出限为 0.8 μg/L, 定量限为 5 μg/L。但其衍生产物复杂, 对邻酪氨酸出峰情况有干扰(图 1), 且结合邻酪氨酸提取过程复杂, 对色谱柱有干扰, 因此, 选择非衍生高效液相色谱对邻酪氨酸进行检测, 具体如下:

在邻酪氨酸的质量浓度为 1、10、50、100、500、1000、3000、5000、10000 μg/L 时, 以峰面积(Y)和邻酪氨酸的质量浓度(X, μg/L)绘制标准工作曲线。结果表明, 在 1~10000 μg/L 质量浓度范围内, 邻酪氨酸的线性方程为 $Y=0.0503X+0.9417$, 相关系数为 0.9999, 如图 2 所示。仪器检出限($S/N=3$)为 2.7 μg/L, 定量限($S/N=10$)为 8 μg/L。



A: 以 OPA 为衍生剂的柱前衍生-高效液相色谱法标准品邻酪氨酸的谱图
A: Chromatogram of *o*-tyrosine standards by pre-column derivatization HPLC with OPA
B: 非衍生的高效液相色谱法标准品邻酪氨酸的谱图
B: Chromatogram of *o*-tyrosine standards by HPLC without derivatization
Y: 邻酪氨酸 Y: *orth o*-tyrosine

图 1 邻酪氨酸标准品的液相色谱图

Fig. 1 Liquid chromatogram of *o*-tyrosine standards

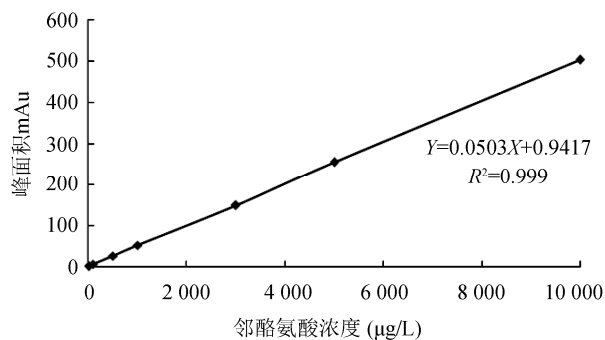


图 2 邻酪氨酸标准曲线
Fig. 2 Standard curve of o-tyrosine

以三种样品为基质对该方法的精密度进行测定, 对同一鲈鱼、基围虾、扇贝样品进行日内和日间平行测定 6 次, 结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, 在三种样品中, 实验所建立方法的精密度良好, 相对标准偏差(RSD)均小于 10%。

表 1 鲈鱼、基围虾、扇贝中精密度实验结果(n=6)
Table 1 Results of precision test (n=6)

邻酪氨酸 o-tyrosine	测定值/ng						平均值 Average/ng	相对标准偏差 RSD/%
	1	2	3	4	5	6		
<i>Lateolabrax japonicus</i> 鲈鱼	114.589	106.731	116.554	114.589	112.625	114.589	113.280	3.141
<i>Metapenaeus</i> 基围虾	41.898	43.862	41.898	39.933	41.898	39.933	41.570	1.350
<i>Scallop</i> 扇贝	58.514	65.558	65.262	60.182	61.387	62.345	62.208	2.549

表 2 鲈鱼、基围虾、扇贝中邻酪氨酸的加标回收率和相对标准偏差(n=3)
Table 2 Recoveries and RSDs of o-tyrosine in real samples by LC-FLD (n=3)

结果	回收率(%)	相对标准偏差(%)	回收率(%)	相对标准偏差(%)	回收率(%)	相对标准偏差(%)
HPLC-FLD	低水平加标		中水平加标		高水平加标	
测定结果	50 μg/kg		200 μg/kg		500 μg/kg	
<i>Lateolabrax japonicus</i> 鲈鱼	72.20	6.573	76.63	1.716	79.31	3.072
<i>Metapenaeus</i> 基围虾	82.08	9.926	82.56	3.430	84.40	9.072
<i>Scallop</i> 扇贝	85.29	3.803	80.99	5.782	85.68	9.214

表 3 辐照水产品中的邻酪氨酸含量(n=3)
Table 3 Content of o-tyrosine in seafood (n=3)

辐照水产品	测定值 μg/kg			平均值 μg/kg	标准偏差
<i>Lateolabrax japonicus</i> 鲈鱼	53.514	65.558	65.262	61.445	5.609
<i>Metapenaeus</i> 基围虾	128.342	114.589	98.872	113.935	14.746
<i>Scallop</i> 扇贝	30.110	41.898	43.862	38.623	7.438

备注: 以上数据均为电子束辐照剂量为 10 kGy 条件下水产品中邻酪氨酸含量, 对于空白样品均未检出邻酪氨酸。

3.2 方法的加标回收率

以扇贝、基围虾、鲈鱼三种样品为基质进行加标回收率实验, 在查阅辐照食品中邻酪氨酸分布的情况下, 选择邻酪氨酸的加标水平为 50、200、500 μg/kg, 每个水平进行 3 次平行实验, 采用 2.4 和 2.5 方法进行测定, 各加标水平的回收率数据见表 2。结果表明, 邻酪氨酸的回收率为 72.20%~85.68%, 相对标准偏差 1.716%~9.926%。

3.3 辐照样品的测定

取鲈鱼去皮去骨后肌肉、基围虾尾部肌肉、扇贝柱样品于青岛青迈高能电子辐照有限公司(电子直线加速器 10 kW, 10 MeV)进行 10 kGy 剂量的辐照处理。样品采用 2.4 和 2.5 方法进行测定, 每组三个平行, 测定结果见表 3:

以未经辐照的鲈鱼、基围虾、扇贝作为空白对照,均未检出邻酪氨酸,该实验方法能准确区分未经辐照和辐照剂量为 10 kGy 的水产品。

4 讨论

4.1 实验原理初探

对于邻酪氨酸的检测方法主要分为两种:一种是柱前衍生-高效液相色谱方法,原理是邻苯二甲醛 OPA(或者其他衍生剂)与邻酪氨酸反应生成荧光化合物,用以提高方法灵敏度^[11];另一种是利用邻酪氨酸本身的荧光性质对其进行检测^[12],酪氨酸残基是蛋白质中最主要的内源荧光基团之一,自身可产生荧光,且邻位酚羟基的空间效应大于间位和对位取代基的重原子效应和吸电子诱导效应,加强了荧光量子产生率并且延长了自身的荧光寿命。

邻酪氨酸在样品基质中存在方式有两种,一种是与蛋白质结合的邻酪氨酸:样品去除脂肪后,用盐酸在 110 °C 真空隔夜水解蛋白质,再采用 HPLC 测定水解释放出的邻酪氨酸^[13];二是非蛋白质结合的游离酪氨酸,将样品溶解,丙酮沉淀蛋白后,离心取上清液,挥发有机试剂,冻干处理后复溶,采用 HPLC 测定样品基质中邻酪氨酸含量^[14]。

实验中发现柱前衍生-高效液相色谱方法精密度较低,且对于无自动柱前衍生装置的液相色谱仪来说,重现性差,且衍生化产物不稳定、试剂昂贵、所用液相缓冲盐体系易损伤色谱柱;而与蛋白质结合的邻酪氨酸的检测方法耗时长,背景杂质干扰大,且有文献指明,酸水解会带来诸如基质复杂、强酸性样品溶液减短色谱柱寿命等问题^[8]。对此,本文选择非衍生的高效液相色谱对非蛋白质结合的邻酪氨酸进行测定。

4.2 实验结果讨论

本实验建立非衍生的高效液相色谱方法测定辐照水产品中邻酪氨酸,与柱前衍生-高效液相色谱相比,操作简单,对液相设备要求低,无需柱前衍生设备;方法精密度良好,回收率 80% 左右,Chen 等^[10]的实验得到相近的回收率。实验对鲈鱼、基围虾、扇贝的测定结果依次为 61.445、113.935、38.623 $\mu\text{g}/\text{kg}$,表明邻酪氨酸的含量与样品种类相关,在空白样品中均未检出邻酪氨酸,说明邻酪氨酸的检出与否即可判断该三种水产品是否经过辐照。查阅中国食物成分

表^[15],三种水产品中苯丙氨酸的含量为 767、764、454 $\text{mg}/100\text{ g}$,计算其转化率约为 $10^{-6}\sim 10^{-5}$ 左右。根据实验结果,推测辐照食品中邻酪氨酸含量与样品种类相关。王敏等^[16]采用 HPLC-MS-MS 对辐照剂量为 10 kGy 鸡肉、猪肉、牛肉、鱼肉和虾肉中结合邻酪氨酸进行测定,含量分别为 0.539、0.598、0.537、0.619、0.614 mg/kg ,样品间差异不大,且含量较高,可能与邻酪氨酸源于蛋白质而非游离态相关;吴敏等^[8]对辐照剂量为 10 kGy 的虾肉和鸡肉中的邻酪氨酸含量进行测定,分别为 178.5/288 $\mu\text{g}/\text{kg}$,虾肉中邻酪氨酸含量与本文测定结果较为接近,但含量较高,推测与虾的种类和产地相关;Wolfgang 等^[17]对辐照剂量为 0、2、4、6、8、10 kGy 的鸡肉、猪肉、牛肉、沙丁鱼肉蛋白中结合邻酪氨酸进行测定,邻酪氨酸随着辐照剂量的增大呈上升趋势,10 kGy 时含量为 45、17、8、3 $\mu\text{g}/\text{g}$ 蛋白,说明辐照标识物含量确和样品有很大关系。

5 结论与展望

本实验建立高效液相色谱检测辐照水产品中游离邻酪氨酸含量的方法,有良好的精密度和较高回收率,并将该方法应用于电子束辐照水产品鲈鱼、基围虾、扇贝中游离邻酪氨酸的检测,空白样品均未检出。辐照样品中,邻酪氨酸含量与样品种类相关,由高到低依次为基围虾>鲈鱼>扇贝。在对辐照杀菌技术存在争议的今天,针对不同种类样品,需要进行进一步研究,以开发出一种能通过测定邻酪氨酸含量判定样品所承受辐照剂量的实验方法,进而维护消费者权益,保障消费者安全。

参考文献

- [1] 耿建暖. 食品辐照技术及其食品中的应用[J]. 食品研究与开发, 2013, (15): 109-112.
Geng JN. Food irradiation and its application in food processing [J]. Food Res Devel, 2013, (15): 109-112.
- [2] 哈益明, 施惠栋, 王锋, 等. 电子束食品辐照的研究现状与应用特点[J]. 核农学报, 2007, (01): 61-64.
Ha YM, Shi HD, Wang F, et al. Application and characteristics of food irradiation by electron beam [J]. J Nucl Agric Sci, 2007, (01): 61-64.
- [3] Peter B, Roberts. Food irradiation is safe: half a century of studies[J]. Radiat Phys Chem, 2014, (105): 78-82.
- [4] 李振兴, 张立敏, 顾可飞, 等. 国内外水产品辐照相关标准法

- 规比较与对策[J]. 中国渔业质量与标准, 2012, 2(4): 11–14.
- Li ZX, Zhang LM, Gu KF, *et al.* Comparative study and suggestion on relevant standards and regulations for domestic and international aquatic irradiation [J]. Chin Fish Qual Stand, 2012, 2(4): 11–14.
- [5] 于玲, 步营, 位正鹏. 辐照技术在水产品中的应用研究[J]. 肉类研究, 2010, 4: 75–78.
- Yu L, Bu Y, Wei ZP. The application study of irradiation on aquatic products [J]. Meat Res, 2010, 4: 75–78.
- [6] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2014
- National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. China statistical yearbook [M]. Beijing: Chinese Statistics Press, 2014.
- [7] 王锋, 王志东, 周洪杰, 等. 辐照食品检测技术与标准[J]. 食品与机械, 2009, (5): 142–144.
- Wang F, Wang ZD, Zhou HJ, *et al.* The methods and standards of detection techniques for irradiated foods [J]. Food Mech, 2009, (5): 142–144.
- [8] 哈益明, 周洪杰. 辐照食品分析检测技术的研究进展[J]. 食品科学, 2005, (06): 260–265.
- Ha YM, Zhou HJ. The review on analytical detection methods for irradiated foods [J]. Food Sci, 2005, (06): 260–265.
- [9] 吴敏, 李久兴, 张志刚, 等. 游离酪氨酸法鉴定高蛋白质含量辐照食品[J]. 分析测试学报, 2011, 30(10): 1143–1147.
- Wu M, Li JX, Zhang ZG, *et al.* Identification of irradiated protein-rich food by dissociative tyrosine [J]. J Instrum Anal, 2011, 30(10): 1143–1147.
- [10] Chen S, Fan LH, Song J, *et al.* Identification of irradiated meats by determining o- and m-tyrosine as markers [J]. Meat Sci, 2013, 93(2): 226–232.
- [11] 王东辉, 王敏, 韩丽, 等. 高效液相色谱法检测 γ -射线辐照食品中的邻酪氨酸[J]. 食品科学, 2009, (10): 236–238.
- Wang DH, Wang M, Han L, *et al.* Determination of o-tyrosine in γ -ray irradiated food by HPLC [J]. Food Sci, 2009, (10): 236–238.
- [12] 林琳, 张可, 钱和. 辐照鸡肉邻酪氨酸含量检测方法的研究[J]. 食品科学, 2010, (10): 188–191.
- Lin L, Zhang K, Qian H. Determination of o-tyrosine in irradiated chicken products by HPLC [J]. Food Sci, 2010, (10): 188–191.
- [13] 郑蓉, 丁卓平, 严罗美, 等. 高效液相色谱测定邻酪氨酸样品前处理[J]. 上海计量测试, 2011, (01): 28–32.
- Zheng R, Ding ZP, Yan LM, *et al.* Study pre-treatment of HPLC determinate the o-tyrosine in irradiation food [J]. Shanghai Meas Test, 2011, (01): 28–32.
- [14] Ibe FI, Grinter R, Massey R, *et al.* Detection of o-tyrosine in irradiated chicken by reverse-phase HPLC and fluorescence detection [J]. Food Add Contam, 1991, (8): 787–792.
- [15] 王亚东. 中国食物成分表(第二版) [M]. 北京: 北京大学出版社, 2009.
- Wang YD, China Food Composition (The Second Edition) [M]. Beijing: Peking University Press, 2009.
- [16] 王敏, 张秀芹, 杨振宇, 等. HPLC-MS/MS 检测含蛋白质辐照食品中的邻酪氨酸[J]. 分析测试学报, 2011, 30(10): 1187–1190.
- Wang M, Zhang XQ, Yang ZY, *et al.* Determination of o-tyrosine in γ -ray irradiation protein-rich food by HPLC-MS/MS [J]. J Instrum Anal, 2011, 30(10): 1187–1190.
- [17] Wolfgang G, Hein TJ, Simat HS. Determination of non-protein bound o-tyrosine as a marker for the detection of irradiated shrimps [J]. Eur Food Res Technol, 2000, (210): 299–304.

(责任编辑: 李振飞)

作者简介



朱 珍, 硕士研究生, 主要研究方向为辐照食品的检测。
E-mail: 15275251431@139.com



李振兴, 博士, 副教授, 主要研究方向为水产品的安全与质量控制。
E-mail: lizhenxing@ouc.edu.cn