

气相色谱-串联质谱法测定生姜中的黄樟素

韩梅¹, 侯雪¹, 贺光云¹, 邱世婷¹, 王悦涵¹, 邹平²

(1. 四川省农业科学院分析测试中心, 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(成都), 四川成都 610066)

(2. 乐山市农业科学院, 四川乐山 614200)

摘要: 建立了固相萃取净化结合气相色谱-质谱联用仪测定生姜中的黄樟素的分析方法。实验优化了样品前处理条件和色谱质谱条件。样品经乙腈提取, 高速离心后, 采用 Carb-NH₂ 固相小柱富集净化, 洗脱液经旋转蒸发仪浓缩。采用气相色谱分离, 多反应离子监测模式(MRM)进行黄樟素质谱检测。以基质匹配标准溶液外标法定量测定。实验结果表明, 黄樟素在 0.005~0.5 μg/mL 范围内呈良好的线性关系, 相关系数(R^2)大于 0.999, 方法检出限($S/N=3$)为 0.42 μg/kg, 定量限($S/N=10$)为 1.41 μg/kg, 在 5、25、50 μg/kg 3 个添加水平下, 样品中黄樟素的平均回收率为 107.7%~111.9%, 相对标准偏差为 2.02%~2.32%。该方法具有灵敏度高、富集效果好、回收率高等优点, 为生姜及其生姜制品中的黄樟素筛查提供技术支持。用本研究建立的方法检测 151 个生姜样品, 发现部分生姜样品中有微量黄樟素检出, 浓度范围为 0.45~1.3 μg/kg。

关键词: 黄樟素; 固相萃取; 生姜; 气相色谱-串联质谱

文章编号: 1673-9078(2021)01-292-297

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.01.0639

Determination of Safrole in Ginger by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

HAN Mei¹, HOU Xue¹, HE Guang-yun¹, QUE Shi-ting¹, WANG Yue-han¹, ZOU Ping²

(1. Analytical and Testing Centre, Sichuan Academy of Agricultural Sciences/Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-products (Chengdu), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Chengdu 610066, China)

(2. Leshan Academy of Agricultural Sciences, Leshan 614200, China)

Abstract: An analytical method for the determination of safrole in ginger by solid-phase purification combined with gas chromatography-mass spectrometry was developed. The conditions of sample pretreatment and analysis by chromatographic mass spectrometry were optimized. The samples were extracted with acetonitrile, centrifuged at a high speed, and then enriched and purified by a Carb-NH₂ solid-phase cartridge. The eluate was concentrated by a rotary evaporator. Gas chromatographic separation and multiple reactive ion monitoring mode (MRM) were applied to determine safrole. The matrix-matched external calibration involving standard solutions was used for quantitative analysis. The experimental results show that safrole exhibited a good linear relationship in the range of 0.005~0.5 μg/mL, with the correlation coefficient (R^2) higher than 0.999, the limit of detection ($S/N=3$) as 0.42 μg/kg, and the limit of quantification ($S/N=10$) as 1.41 μg/kg. The average recoveries of the samples spiked with safrole standard at 5, 25 and 50 μg/kg were 107.7%~111.9%, with the relative standard deviations (RSDs) in the range of 2.02%~2.32%. This method has the advantages of high sensitivity, good enrichment and high recovery rate, and provide technical support for the screening of safrole in ginger and its derived products. Using the developed method, a trace amount of safrole was detected (concentration: 0.45~1.3 μg/kg) in 151 ginger samples.

Key words: safrole; solid-phase extraction; ginger; gas chromatography-tandem mass spectrometry

引文格式:

韩梅,侯雪,贺光云,等.气相色谱-串联质谱法测定生姜中的黄樟素[J].现代食品科技,2021,37(1): 292-297

HAN Mei, HOU Xue, HE Guang-yun, et al. Determination of safrole in ginger by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(1): 292-297

黄樟素 (Safrole) 又称黄樟油素、黄樟脑, 是一种

收稿日期: 2020-07-09

基金项目: 国家农产品质量安全风险评估项目 (GJFP2019009)

作者简介: 韩梅 (1969-), 女, 副研究员, 研究方向: 农产品风险评估

植物毒素, 天然存在于姜、肉桂等天然芳香植物和樟属类植物中, 是许多食用天然精油如黄樟精油、八角精油和樟脑油的主要成分^[1,2]。黄樟素不溶于水, 但很容易与氯仿, 乙醚和其他非极性有机溶剂混合。黄樟

素香味物质属于具有致癌性的烷基苯类化合物, 近年来有研究表明, 黄樟素能在肝组织中形成黄樟素-脱氧核糖核酸(DNA)加合物, 食物中黄樟素的含量在 0.5% 以上时引起肝细胞瘤, 对人体有一定的毒副作用, 易诱发基因突变和肝损伤, 甚至肝癌, 是消化系统、血液系统、泌尿系统的强致癌物^[3,4]。摄入足够剂量的黄樟素可引起氧化应激, 在食品加工过程中对含黄樟素的食物可采取干燥或蒸煮方式来消除或降低黄樟素的含量^[5,6]。另有研究表明, 含有黄樟素的树皮精油可对水产养殖具有防腐作用^[7]。

目前文献报道黄樟素的检测方法主要是通过气相色谱法(Gas chromatography, GC)^[8,9], 液相色谱法(Liquid chromatography, LC)^[10], 液相色谱-串联质谱法(Liquid chromatography tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)^[11], 气相色谱-质谱法(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[12-15], 气相色谱-串联质谱法(Gas chromatography tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)^[16-20]对黄樟素进行分析检测。其中大部分都是对香精香料和烟草进行检测的。而对于生姜中的黄樟素检测仅有少量文献报道, 结果中并未指明生姜中黄樟素具体含量^[17]。目前我国国家标准在食品中黄樟素检测分析方法暂为空白。为了控制天然植物或精油中污染黄樟素, 欧盟规定了天然食品中黄樟素的最高残留水平, 其中调味料及调味酱为 25 mg/kg^[21]。此外在我国, 黄樟素属于第一类易制毒化学品, 属于管制类化学品^[22], 因此为保障我国食品安全, 建立一种食品中黄樟素的分析方法是非常必要的。

本研究针对生姜基质的复杂性, 在优化前处理条件及仪器参数的基础上, 建立固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定生姜中黄樟素的方法, 对方法的实用性进行了验证, 适用于生姜样品中黄樟素的筛查。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黄樟素标准品(纯度大于 99.9%), 迪马公司产品; 农药标准品购于农业部环境保护科研监测所(天津); 氯化钠(NaCl), 上海安谱实验科技股份有限公司; 实验用水为纯净水, 由 Milli-Q 超纯水仪制备;

乙腈、甲苯、正己烷、丙酮均为色谱级试剂, 美国 Thermo Fisher Scientific 有限公司。

1.2 仪器与设备

三重四极杆气相色谱-质谱联用仪 GCMS-TQ8040, 日本岛津公司; 涡旋混匀器, 德国 IKA VORTEX3; TGL-16LM 高速离心机, 湖南星科科学仪器有限公司; AE240 电子天平, 瑞士 Mettler 公司; 旋转蒸发仪, 德国 IKA R60。

生姜样品: 采购于当地市场或生产基地。

1.3 标准溶液配置

准确称取一定量的黄樟素标准品, 用丙酮溶解并定容于 25 mL 的容量瓶, 配制质量浓度为 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液, 于 -18 $^{\circ}\text{C}$ 保存。再用丙酮稀释成 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准工作液。临用时, 移取适量的标准工作液用空白样品基质提取液配制系列浓度的基质匹配标准工作溶液, 现用现配。

1.4 样品前处理

准确称取 10.0 g 试样于 50 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 涡旋混匀 2 min 后加入 3 g 氯化钠, 涡旋混匀 2 min, 8000 r/min 离心 5 min。吸取 5 mL 上清液于 10 mL 比色管中。用 5 mL 乙腈-甲苯预洗固相萃取柱, 弃去流出液。下接 250 mL 锥形瓶, 放入固定架上。将 5 mL 待净化试样倒入固相萃取柱中, 再用 5 mL 乙腈-甲苯溶液洗涤, 并将洗涤液移入柱中, 重复 5 次。收集上述所有流出液于 250 mL 锥形瓶中, 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中旋转浓缩至近干。加入 2.5 mL 正己烷-丙酮复溶, 用于测定。

1.5 仪器条件

1.5.1 色谱条件

SH-Rxi-5SilMS 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 载气为高纯氦气(纯度>99.99%); 恒流模式, 流速 1.69 mL/min; 进样方式不分流, 进样量 1.0 μL , 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 程序升温, 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 125 $^{\circ}\text{C}$, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1.5 min。

1.5.2 质谱条件

表 1 化合物的质谱参数

Table 1 MS parameters of compounds

Analyte	CAS No.	Retention time/min	Quantitative ion (m/z)	Qualitative ion (m/z)
Safrole	94-59-7	6.227	162	161/131/104/103

接口温度 300 °C, 离子源温度 230 °C; 电离方式为电子轰击电离源 (EI), 电子轰击能量 70 eV, 扫描方式: 多反应监测(MRM)模式; 碰撞气 Ar; 碰撞室压力 239 Pa。黄樟素的保留时间和特征离子见表 1。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化

试验采用 SH-RXI-5MS 毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm), 通用型色谱柱适用于半挥发物质, 酚类化合物, 胺, 溶剂残留, 滥用药物, 农残, 溶剂残留, PCB 同系物等的分析, 是一款惰性非常高的 GC-MS 低流失色谱柱, 可耐温度达 350 °C。实验过程中通过调整色谱参数, 使仪器的灵敏度、稳定性和分离效率均处于最佳状态, 并获得满意的分离效果。经过多次试验, 确定色谱升温程序如 1.5.1 节所述。

2.2 质谱优化

按默认仪器工作条件对黄樟素基质标准溶液采用全扫描模式进行扫描, 通过 NIST 谱库检索确定其保留时间; 根据黄樟素的一级谱图选取响应值高、特征性强的离子作为母离子, 然后采用产物离子扫描模式, 将其母离子打碎以获得二次碎裂产生的子离子。通过优化碰撞能量对母离子进行碰撞解离, 选择丰度值大、特征性强、灵敏度高的离子作为子离子。最后将选定的母离子对和子离子对在 MRM 模式下进行检测, 其中响应强度高一组离子对为定量离子对, 其他为定性离子对。黄樟素 EI-MS 谱图见图 1。因分子式中含有苯环基团, 二级碰撞过程中产生的质荷比为 77 的碎片离子容易出现干扰情况, 所以不选 77 的离子碎片为子离子。同时, 生姜是一种基质成分复杂的物质, 为确保准确性, 本次试验选用多对离子定性定量。因而实验选用母离子 m/z 162, 子离子 m/z 161、131、104、103。黄樟素基质标液总离子流色谱图见图 2。

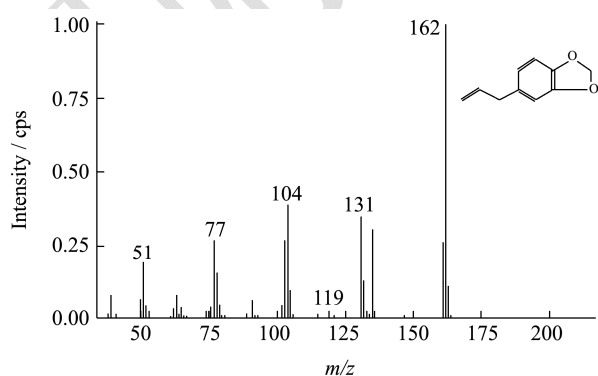


图1 黄樟素的EI-MS谱图
Fig.1 EI-MS spectrum of safrole

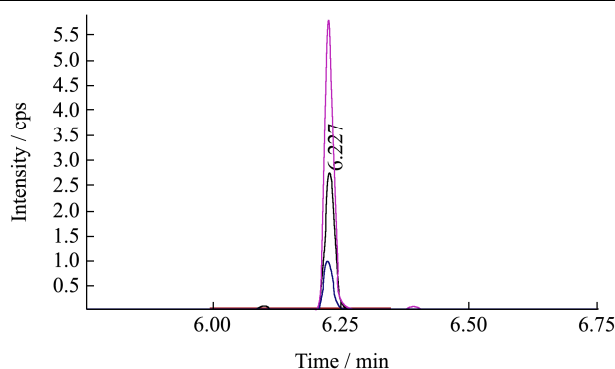


图2 黄樟素基质标液总离子流色谱图 (50 μg/kg)

Fig.2 Total ion current chromatogram of safrole matrix standard solution (50 μg/kg)

2.3 前处理的优化

本试验的样品为生姜鲜样, 含水分。本实验考察了乙腈, 乙酸乙酯, 乙醇作为提取溶剂时生姜中黄樟素的提取效率。生姜中含有水分, 乙醇提取目标物后无法准确定量。乙酸乙酯在提取过程中极易挥发, 有刺激性气味, 回收效果也不显著。乙腈有优良的溶剂性能, 对色素、脂肪等非极性成分的提取能力较弱, 且对目标农药的干扰性小, 最适宜于萃取极性范围较宽的多种农药。结果表明, 乙腈的提取效率最高, 乙腈干扰较之前两种试剂也少, 因此本实验最终选用乙腈作为提取剂。生姜是一种成分较复杂的基质, 有天然色素和姜辣素类物质, 实验采用较为成熟的固相萃取技术净化, 选用 Carb-NH₂ 石墨化碳小柱, 来除去基质成分中的干扰。

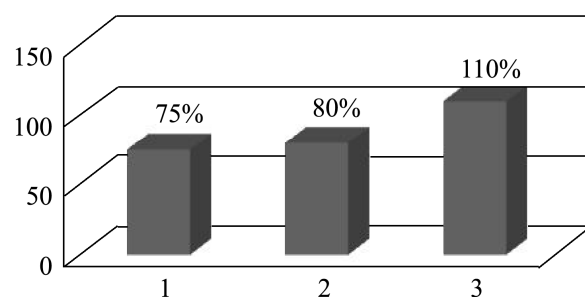


图3 三种方法平均回收率对比

Fig.3 Comparison of average recovery rates of the three methods

注: 1. Quechers 法; 2.传统固相萃取法; 3.改良固相萃取法。

本实验对比了三种前处理方法, Quechers 法和传统固相萃取^[23]两种方法以及本次试验所采用的改良方法。Quechers 法速度上更快操作简单, 但是回收率低, 净化效果不佳, 干扰大; 而传统固相萃取净化较 Quechers 法更好, 回收稳定, 但前处理过程, 所需样

品量和提取试剂量都大,耗时长,振摇效果不如涡旋、离心效果好,改进后的方法比传统的方法提取效率更高,更节约时间。三种前处理方法平均回收率见图3。由图可知,三种方法中,改良固相萃取方法回收更高。因此本试验采取离心和过柱相结合的方式对生姜中的黄樟素进行提取。

2.4 基质效应

基质效应(Matrix effect, ME)是复杂基质中目标物的检测中必需考虑的问题。考察基质效应通常采用下列公式^[24]计算:

$$ME / \% = \left(\frac{S_m}{S_n} - 1 \right) \times 100\%$$

式中: S_m 表示基质标准曲线的斜率, S_n 表示溶剂标准曲线的斜率。

当 $ME > 0$ 时,表示基质对待测物有基质增强效应; $ME < 0$ 为基质抑制效应。 $|ME| \leq 20\%$, 可认为该基质没有基质效应; 若其值在 $20\% \sim 50\%$ 之间, 则表明该基质有中等基质效应; 若 $|ME| > 50\%$, 则表明基质效应很强。本试验基于目标物 (0.1 mg/kg) 在基质匹配标准溶液的响应值 (S_m) 和在乙腈纯溶剂中的响应值 (S_n), 考

察了黄樟素在生姜中的基质效应。结果为 30.2% , 为中等基质效应。为消除基质效应的影响, 本试验采取基质标液校准匹配法。

2.5 标准曲线及检出限

基质标准工作溶液: 吸取净化后的基质空白溶液配制成 0.005 、 0.01 、 0.02 、 0.05 、 0.1 、 0.2 、 $0.5 \mu\text{g/mL}$ 基质标准工作溶液(基质标准工作溶液现用现配)。将上述配制成的浓度系列基质标准工作溶液, 按照 2.2.2 所述 GC-MS/MS 仪器优化条件上机检测, 以待测化合物定量离子的强度 y 为纵坐标, 浓度 x (mg/L) 为横坐标, 作标准曲线得到黄樟素的线性方程及相关系数。结果表明黄樟素在 $0.005 \sim 0.5 \mu\text{g/mL}$ 质量分数范围内与对应的峰高呈良好线性关系 ($R^2 \geq 0.999$), 线性回归方程为 $Y = 774943.0X - 1053.366$ 。在空白基质中添加标准溶液, 上机检测, 以 3 倍信噪比 ($S/N \geq 3$) 计算该方法的检出限 (LOD), 以 10 倍信噪比 ($S/N \geq 10$) 计算该方法的定量下限 (LOQ)。黄樟素残留的检出限 (LODs) 为 $0.42 \mu\text{g/kg}$, 定量限 (LOQs) 为 $1.41 \mu\text{g/kg}$ 。

2.6 方法的回收率

表 2 黄樟素在生姜中的平均回收率和相对标准偏差

Table 2 The average Recovery and relative standard deviation of safrole in ginger

Analyte	Standard dosage/ $(\mu\text{g/kg})$	measured value/ $(\mu\text{g/kg})$	Average Recovery/ $\%$	RSD/ $\%$ (n=6)
Safrole	5	5.39	107.8	2.02
	25	27.96	111.8	2.26
	50	54.6	109.2	2.38

不含黄樟素的空白生姜样品中加入适量黄樟素标准溶液, 加入 5 、 25 、 $50 \mu\text{g/kg}$ 3 个浓度水平进行加标回收试验, 按 1.4 节进行前处理, 每个水平测定 6 次, 对其测定值做回收率和相对标准偏差 (RSD) 计算, 其结果见表 2。结果表明: 黄樟素的平均回收率为 $107.8\% \sim 111.8\%$, 相对标准偏差 (RSD) 为 $2.02\% \sim 2.38\%$ 。

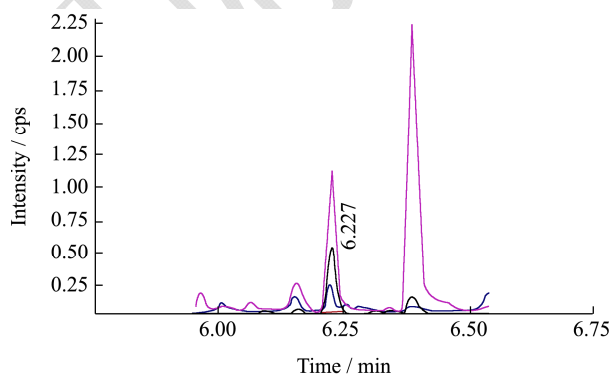


图 4 阳性样品总离子流色谱图

Fig.4 Total ion chromatogram of positive sample

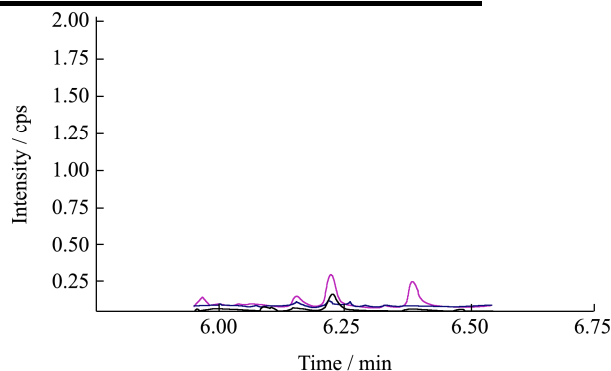


图 5 阴性样品总离子流色谱图

Fig.5 Negative sample total ion chromatogram

2.7 实际样品检测

采用本方法对采集的生姜样品进行黄樟素含量测定。因生姜基质干扰较大, 本次实验采用了三对离子碎片定量定性。图 4 为生姜阳性样品总离子流色谱图。图 5 为生姜阴性样品总离子流色谱图。结果表明: 对 151 份生姜样品 (包含仔姜、老姜和腐烂姜) 进行

黄樟素定性检测,其中 23 份生姜样品检出黄樟素,检出率为 15.2%,最低检出量为 0.45 $\mu\text{g}/\text{kg}$,最高检出量为 1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。即生姜样品中是天然存在微量黄樟素的,远低于欧盟标准。

3 结论

本实验建立了固相萃取净化结合气相色谱-质谱联用仪检测生姜中的黄樟素的分析方法。通过乙腈提取,高速离心机离心,过固相萃取小柱洗脱淋洗,旋转蒸发后定容检测。通过考察该方法的性能参数,结果表明其线性范围、检测限、平均添加回收率及其相对标准偏差等指标均满足生姜中黄樟素的快速、高效、准确性与定量分析,为生姜及其生姜制品中的黄樟素筛查提供技术支持。经过对大量实际样品,包含仔姜和老姜的测试,发现生姜中黄樟素含量并不高,生姜中的黄樟素并不能引起质量安全风险。

参考文献

- [1] 梅家庆,孙凌峰.中国的黄樟素植物资源[J].香料香精化妆品,2008,5:35-39
MEI Jia-qing, SUN Ling-feng. Safrole plant resource in China [J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2008, 5: 35-39
- [2] Sohailat H J, Kainama H. GC/GC-MS analysis, isolation and identification of bark essential oil components from *Cinnamomum culilawan*, Blume [J]. American Journal of Applied Chemistry, 2016, 4(4):157-160
- [3] 李叶青,皮小弟,许洪勇,等.黄樟素类化合物分析检测研究进展[J].安徽农业科学,2015,43(25):279-281
LI Ye-qing, PI Xiao-di, XU Hong-yong, et al. Research progress on the determination and analysis of safrole compounds [J]. Journal of Anhui Agri Sci, 2015, 43(25): 279-281
- [4] Yang A, Zhang L, Zhi D, et al. Identification and analysis of the reactive metabolites related to the hepatotoxicity of safrole [J]. Xenobiotica, 2018, 48(11): 1164-1172
- [5] Saetan P, Usawakesmanee W, Siripongvutikorn S, et al. Reduction of safrole content of *Cinnamomum porrectum* leaves by blanching and the effect on the antioxidant and anti-inflammatory activities of its herbal tea [J]. Functional Foods in Health and Disease, 2017, 7(12): 936-957
- [6] Kate Cummings. Sassafras tea: using a traditional method of preparation to reduce the carcinogenic compound safrole [D]. Clemson City, Clemson University, 2012: 36-53
- [7] Solaiman R, Alzehouri J. Coumarin and safrole content in cinnamon-flavored food products on the Syrian market [J]. Journal of Pharmacy and Nutrition Sciences, 2017, 7(3): 124-129
- [8] 周贻兵,滕明德,张明时.毛细管柱气相色谱法测定烟用香精中黄樟素和香豆素[J].理化检验(化学分册),2011,47(1):39-40,43
ZHOU Yi-bing, TENG Ming-de, ZHANG Ming-shi. Determination of safrole and coumarin in tobacco essence by capillary column-gas chromatography [J]. PTCA (Part B: Chem. Anal.), 2011, 47(1): 39-40, 43
- [9] 吴婷,金其璋.不同食品中侧柏酮、龙蒿脑、黄樟素和甲基丁香酚的含量测定[J].中国食品添加剂,2010,1:223-228
WU Ting, JIN Qi-zhang. Determination of thujone, estragole, safrole and methyl eugenol in food [J]. China Food Additives, 2010, 1: 223-228
- [10] 翟晚枫,李彭,贺剑锋,等.超高效液相色谱检测黄樟素方法研究[J].刑事技术,2015,40(3):204-207
ZHAI Wan-feng, LI Peng, HE Jian-feng, et al. Determination of safrole by ultra performance liquid chromatography [J]. Forensic Science and Technology, 2015, 40(3): 204-207
- [11] 黄善松,范忠,黄世杰,等.超高效液相色谱-串联质谱联用法测定香精香料中的香豆素和黄樟素[J].安徽农业科学,2014,42(20):6805-6806,6844
HUANG Shan-song, FAN Zhong, HUANG Shi-Jie, et al. UPLC-MS/MS determination of safrole and coumarin in flavor [J]. Journal of Anhui Agri Sci, 2014, 42(20): 6805-6806, 6844
- [12] 朱晓兰,洪深求,李盼盼,等.分散液液微萃取/气相色谱-质谱法同时测定烟用添加剂中 8 种烷基苯类香味有害物[J].分析测试学报,2012,31(3):351-354,358
ZHU Xiao-lan, HONG Shen-qiu, LI Pan-pan, et al. Simultaneous determination of alkenylbenzenes and other flavor-related compounds in tobacco additives by dispersive liquid-liquid micro-extraction and GC-MS [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2012, 31(3): 351-354, 358
- [13] Raffo A, Daloise A, Magri A L, et al. Quantitation of tr-cinnamaldehyde, safrole and myristicin in cola-flavoured soft drinks to improve the assessment of their dietary exposure [J]. Food and Chemical Toxicology, 2013: 626-635
- [14] 赵锦花,崔龙吉,金玉善,等.气流吹扫-微注射器萃取-气相色谱/质谱法同时快速检测香烟中香豆素和黄樟素[J].分析科学学报,2019,35(2):165-169
ZHAO Jing-Hua, CUI Ji-Long, JIN Yu-shan, et al. Gas flow sweeping-micro-syringe extraction-gas chromatography/mass spectrometry for rapid detection of coumarin and safrole in cigarettes [J]. Journal of Analytical Science, 2019, 35(2):

- 165-169
- [15] Barbosa Q P S, DA Camara C A G, Ramos C S, et al. Chemical composition, circadian rhythm and antibacterial activity of essential oils of *Piper divaricatum*: a new source of safrole [J]. Quim Nova, 2012, 35(9): 1806-1808
- [16] 周思,邓龙,杜伟锋,等.固相萃取-气相色谱-质谱法测定植物饮料中的 9 种植物毒素[J].现代食品科技,2017,33(3): 311-316,303
ZHOU Si, DENG Long, DU Wei-feng, et al. Determination of nine phytotoxins in botanical beverage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(3): 311-316, 303
- [17] 祝伟霞,李睢,张丽,等.气相色谱-质谱法测定食品中黄樟素及其衍生物含量[J].分析测试学报,2016,35(12):1596-1600
ZHU Wei-xia, LI Sui, ZHANG Li, et al. Determination of safrole and its derivatives in foodstuffs by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(12): 1596-1600
- [18] 李长于,李祖光,周示玉,等.气相色谱-串联质谱法测定香精香料中的香豆素和黄樟素[J].质谱学报,2011,32(5):265-270
LI Chang-yu, LI Guang-zu, ZHOU Shi-yu, et al. Determination of coumarin and safrole in flavor by gas chromatography coupled to ion trap tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2011, 32(5): 265-270
- [19] 李长于,李祖光,周示玉,等.顶空固相微萃取-气相色谱-串联质谱法测定香精香料中黄樟素[J].理化检验(化学分册), 2013,49(2):216-218,221
LI Chang-yu, LI Guang-zu, ZHOU Shi-yu, et al. GC-MS/MS determination of safrole in essence and perfume with HS-SPME [J]. Ptca (Part B: Chem. Anal.), 2013, 49(2): 216-218, 221
- [20] 郑阳,许秀丽,纪顺利,等.固相萃取结合气相色谱-串联质谱测定卷烟中 3 种禁用香料[J].分析测试学报,2016,35(8):987-992
ZHENG Yang, XU Xiu-li, JI Shun-li, et al. Determination of three restricted flavor additives in cigarettes by solid-phase extraction with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(8): 987-992
- [21] European Parliament, Council of the European Union. Regulation on Flavourings and Certain Food Ingredients with Flavouring Properties for Use in and on Foods and Amending Council Regulation (EEC) No 1601/91, Regulations (EC) No 2232/96 and (EC) No 110/2008 and Directive 2000/13/EC: (EC) No 1334/2008 [S]. Official Journal of the European Union, 2008. 2008-12-16
- [22] 中华人民共和国国务院.易制毒化学品管理条例 [Z].2005-11-01
State Council of the People's Republic of China. Regulations on the Management of Precursor Chemicals [Z]. 2005-11-01
- [23] GB 23200.8-2016,食品安全国家标准 水果和蔬菜中 500 种农药及其相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法 [S]
GB 23200.8-2016, National Food Safety Standards. Determination of 500 Pesticides and Related Chemicals Residues in Fruits and Vegetables Gas Chromatography-Mass Spectrometry [S]
- [24] 孟明辉,贺泽英,徐亚平,等.QuEChERS 方法结合高效液相色谱-串联质谱法同时测定土壤中 20 种抗生素[J].农业环境科学学报,2017,36(8):1672-1679
MENG Ming-hui, HE Ze-ying, XU Ya-ping, et al. Simultaneous extraction and determination of antibiotics in soils using a QuEChERS-based method and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(8): 1672-1679