

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

周思¹, 邓龙², 杜伟锋^{1,3}, 何敏恒¹, 洗燕萍¹, 伍崇岳⁴, 黄宝华⁴, 郭新东¹

(1. 广州质量监督检测研究院, 广东广州 511447) (2. 广东食品药品职业学院, 广东广州 510520)

(3. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510641) (4. 广东工业大学轻工化工学院, 广东广州 510006)

摘要: 建立了固相萃取 (SPE) 净化结合气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 同时检测植物饮料中 9 种植物毒素 (侧柏酮、龙蒿脑、长叶薄荷酮、黄樟素、甲基丁香酚、香豆素、 α -细辛脑、 β -细辛脑和山道年) 的分析方法。样品高速离心后, 采用 HLB 固相萃取小柱富集净化, 洗脱液经氮吹浓缩, 以 DB-5MS 色谱柱分离, GC-MS 选择离子监测模式测定。实验表明, 9 种植物毒素在 5~1000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.999; 方法检出限 ($S/N=3$) 为 0.3~1.4 $\mu\text{g/kg}$, 定量限 ($S/N=10$) 为 1.0~4.7 $\mu\text{g/kg}$; 阴性样品的 3 个添加水平的平均回收率在 76.3%~99.7% 之间, 相对标准偏差 (RSD, $n=6$) 小于 8.7%。该方法处理简单, 准确高效, 适用于植物饮料中 9 种植物毒素的检测。8 个实际样品的检测结果显示, 有 1 个草本饮料样品检出 0.7 mg/kg 甲基丁香酚。

关键词: 植物饮料; 植物毒素; 固相萃取; 气相色谱-质谱联用法

文章编号: 1673-9078(2017)3-311-316

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.3.046

Determination of Nine Phytotoxins in Botanical Beverage by Solid-phase Extraction and Gas Chromatography-mass Spectrometry

ZHOU Si¹, DENG Long², DU Wei-feng^{1,3}, HE Min-heng¹, XIAN Yan-ping¹, WU Chong-yue⁴, HUANG Bao-hua⁴, GUO Xin-dong¹

(1. Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 511447, China) (2. Guangdong Food and Drug Vocational College, Guangzhou 510520, China) (3. School of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou, 510641, China) (4. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

Abstract: A sensitive method was established for the simultaneous determination of nine phytotoxins, including thujone, estragole, pulegone, safrole, methyl eugenol, coumarin, santonin, and α - and β -asarone, in botanical beverage by solid-phase extraction (SPE) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Samples were extracted and purified using hydrophilic lipophilic balanced (HLB) SPE cartridges after high-speed centrifugation. Finally, the eluent was concentrated by nitrogen gas blowing and all samples were separated using DB-5MS capillary chromatographic column and detected by GC-MS with selected ion monitoring (SIM). The results indicated good linear relationships in the range of 5~1000 $\mu\text{g/L}$ for the nine phytotoxins, with correlation coefficient >0.999 . The limits of detection (LODs, $S/N=3$) and quantification (LOQs, $S/N=10$) of the method for the target compounds were in the range of 0.3~1.4 and 1.0~4.7 $\mu\text{g/kg}$, respectively. The mean recoveries of negative samples at three spiked levels were between 76.3% and 99.7%, and the relative standard deviation (RSD, $n=6$) was $<8.7\%$. This method was suitable for the identification and quantification of nine phytotoxins in botanical beverage owing to its simplicity and accuracy. Among eight actual samples tested, one sample of herb beverage was found containing 0.7 mg/kg methyl eugenol.

Key words: botanical beverage; phytotoxins; solid phase extraction; gas chromatography-mass spectrometry

植物毒素是植物天然产生的, 对人体或动物有毒

收稿日期: 2016-03-25

基金项目: 国家质检总局科技计划项目 (2014QK052, 2015QK161)

作者简介: 周思 (1988-), 女, 工程师, 研究方向: 食品及食品相关产品分析技术

通讯作者: 邓龙 (1985-), 男, 助教, 研究方向: 食品安全

害作用的一类物质, 具有分布广、种类多和含量低等特点, 是人类食源性中毒的重要因素之一。黄樟素、甲基丁香酚、香豆素、侧柏酮、龙蒿脑、长叶薄荷酮和山道年等就是常见的广泛存在于多种植物中的植物毒素, 已有研究表明, 黄樟素、龙蒿脑、甲基丁香酚和香豆素都具有致癌性, 长叶薄荷酮可引起动物肝组

织和肺组织细胞的坏死,侧柏酮、山道年也对人体健康具有一定的危害。我国植物资源丰富,加之药食同源的观点由来已久,很多植物都被当作原料直接应用于饮料等食品的加工生产中,而未充分考虑其中的有害成分。目前,我国植物饮料产业呈现出各类产品已广泛生产和销售,而相关标准与法规却十分欠缺的现状,与植物饮料直接相关的2项标准中^[1,2],均未提及植物毒素的限制。而国外对食品中植物毒素的限量已有明确规定^[3],如欧盟食品安全局(EFSA)规定软饮料中黄樟素、甲基丁香酚、香豆素和山道年的限量在1~5 mg/kg之间,细辛脑的限量更是低至0.1 mg/kg,并以此为依据限制我国相关食品的出口。因此,建立准确、易于推广的相关检测方法,对于保障植物饮料的质量安全和促进行业发展具有重要意义。

目前,文献报道的有关植物毒素的检测方法主要有毛细管电泳法^[4]、气相色谱法(GC)^[5,6]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[7-9]、液相色谱法(LC)^[10,11]及液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[12,13]等,其中,质谱法因灵敏度高、抗干扰能力强等优势,在植物毒素的检测中应用最为广泛。有关植物毒素的研究方向多集中在植物及其制品的成分分析方面^[5,7,10,14],较少关注植物饮料中多种植物毒素的存在状况,相关的检测方法暂未见报道。本文选取《欧盟食品中化学污染物限量规定》限定的9种植物毒素为目标物,基于GC-MS在易挥发物质定性定量方面的优良性能,应用固相萃取净化技术实现同步提取、富集和净化,建立了同时检测植物饮料中侧柏酮、龙蒿脑、长叶薄荷酮、黄樟素、甲基丁香酚、香豆素、 α -细辛脑、 β -细辛脑和山道年共9种植物毒素(见图1)的分析方法,可为植物饮料中植物毒素的定性定量分析和质量监测提供技术依据。

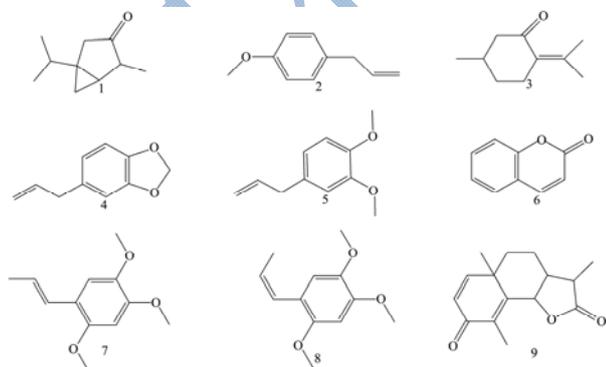


图1 九种植物毒素的化学结构式

Fig.1 Chemical structures of the nine phytochemicals studied

注:编号与表1同。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

7890A GC-5975C 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),配7683自动进样器(美国Agilent公司)。MS2 Minshaker 涡旋振荡器(德国IKA公司),N-EVAP 112 水浴氮吹仪(美国OA公司),3K15 高速离心机(美国Sigma公司),固相萃取装置(美国Waters公司)。

侧柏酮(Thujone)、龙蒿脑(Estragole)、长叶薄荷酮(Pulegone)、黄樟素(Safrole)、甲基丁香酚(Methyl chavicol)、香豆素(Coumarin)和山道年(Santonin)标准品购自美国Sigma-Aldrich公司,纯度大于98%; α -细辛脑(α -Asarone)、 β -细辛脑(β -Asarone)标准品购自德国Dr. Ehrenstorfer公司,纯度为71%;乙腈,甲醇,乙酸乙酯,正己烷(色谱纯,德国CNW公司);固相萃取小柱(HLB, 3 mL/60 mg,美国Waters公司,使用前用6 mL甲醇和10 mL去离子水活化);去离子水(18.2 M Ω ·cm,美国Millipore公司纯水仪制备)。

1.2 标准溶液配制

9种植物毒素的标准储备溶液:准确称取各标准品5.0 mg,用甲醇溶解并定容于25 mL的容量瓶中,配成200 mg/L的单标标准储备液。置于4℃冰箱中避光保存。

9种植物毒素混合标准工作液:分别移取适量的9种植物毒素单标标准储备液,用乙腈稀释成质量浓度为10 mg/L的混合标准溶液。测试时,用乙腈将混合溶液逐步稀释成质量浓度为5、10、20、50、125、250、500、1000 μ g/L的系列标准工作溶液。

1.3 样品前处理

称取5 g(精确至0.01 g)已摇匀的植物饮料样品于25 mL塑料离心管中,以10000 r/min离心2 min,将全部清液转移至已经活化的HLB固相萃取小柱中,在离心管中加入3 mL水洗涤残渣,高速离心后,将清液转移至HLB中,待自然流出后,用5 mL 10% (V/V)乙腈水淋洗,真空泵抽干,再用5 mL乙腈洗脱,接收洗脱液,于50℃水浴中氮吹浓缩至1.0 mL,经0.22 μ m聚四氟乙烯(PTFE)微孔膜过滤,滤液供GC-MS分析。

1.4 气相色谱-质谱条件

1.4.1 气相色谱条件

色谱柱:DB-5 MS(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)石英毛细管气相色谱柱;载气:高纯氦气,恒流,1.0 mL/min;升温程序:初始温度60℃,保持1 min,

以8 °C/min升至160 °C,再以40 °C/min升至270 °C,保持4 min;进样口温度:230 °C;进样量:1 μL,不分流进样;溶剂延迟:6 min。

1.4.2 质谱条件

离子源:EI, 70 eV;离子源温度230 °C;四极杆温度150 °C;传输线温度:280 °C;选择离子监测(SIM)模式;9种植物毒素的保留时间和特征离子见表1。

表1 化合物的质谱参数

Table 1 MS parameters of compounds

| No | Analyte | CAS No. | Retention time/min | Quantitative ion (<i>m/z</i>) | Qualitative ion (<i>m/z</i>) |
|----|-------------------|-----------|--------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 1 | Thujone | 546-80-5 | 8.48 | 81 | 110、95、152 |
| 2 | Estragole | 140-67-0 | 10.15 | 148 | 133、121、105 |
| 3 | Pulegone | 89-82-7 | 10.87 | 81 | 152、67、109 |
| 4 | Safrole | 94-59-7 | 11.80 | 162 | 104、131、103 |
| 5 | Methyl engenol | 93-15-2 | 13.54 | 178 | 91、103、163 |
| 6 | Coumarin | 91-64-5 | 14.30 | 146 | 118、89、90 |
| 7 | α -Asarone | 2883-98-9 | 15.48 | 208 | 193、165、177 |
| 8 | β -Asarone | 5273-86-9 | 15.83 | 208 | 193、165、177 |
| 9 | Santonin | 481-06-1 | 18.23 | 173 | 246、135、91 |

1.5 数据统计与分析

采用外标法定量,通过配制不同浓度的混合标准工作液进行分析,以植物毒素的浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标绘制标准曲线,计算加标样品中植物毒素的回收情况以及实际样品中植物毒素的分布情况,通过阴性样品的标准加入实验考察不同因素对实验结果的影响,采用控制变量法筛选较优实验条件。

2 结果与讨论

2.1 提取净化条件的优化

目前,关于不同种类样品中植物毒素的提取多采用溶剂提取^[8,9]。固相萃取技术也常用于水基样品的同步提取净化^[15]。植物饮料样品属于水相基质,基质复杂,含有糖、氨基酸、果胶和色素等多种成分,而待测物含量较低,化学性质各异,实验中既需要有效提取待测物,又需要尽可能地消减提取液中的共萃取杂质组分,故实验拟采用固相萃取小柱实现同步提取、富集和净化,提高实验效率。试验比较了C18(3 mL/200 mg, CNW公司)和HLB(3 mL/60 mg, Waters公司)两种基于反相吸附机理的固相萃取小柱对待测物的提取、富集和净化效果。选取典型的阴性草本饮料作为试验样品,分别称取5 g试样,加入10 μL质量浓度为5 mg/L植物毒素混合标准溶液,混合均匀后,分别采用C18和HLB进行富集净化实验(按固相萃取小柱供应商使用说明进行操作)。结果(见图2)表明,两种小柱对9种植物毒素的回收情况相当。鉴于HLB小柱属于聚合物类型小柱,相比于硅胶基的

C18小柱,适用性更强,有利于方法的进一步拓展,故选用HLB小柱对样品进行提取净化。

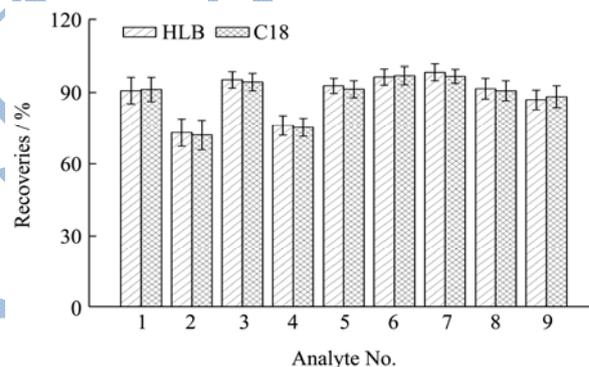


图2 两种固相萃取小柱对9种植物毒素提取效果的比较

Fig.2 Recovery of nine phytochemicals extracted using two different SPE columns (n=4)

注:编号与表1同。

淋洗的目的是尽可能洗去与固相萃取小柱填料吸附较弱的杂质,而又避免目标物的洗脱,故需要对淋洗液进行优化。考察了5%、10%、15%和20%(V/V)乙腈水溶液的淋洗效果。质谱测试结果表明,经乙腈水溶液淋洗后,部分杂质明显减少或消失,且乙腈含量越高除杂效果越明显,但随着乙腈含量的增加,待测化合物的损失亦同时增大,综合平衡考虑,选择10%(V/V)乙腈水溶液进行淋洗。

在洗脱步骤,为了将待测化合物有效洗脱,比较了5种洗脱溶剂(甲醇、乙腈、丙酮、乙酸乙酯和正己烷)的洗脱效果(见图3)。可见,5种溶剂对待测化合物的洗脱效果呈现明显差异。其中乙腈的洗脱效果最优,9种植物毒素的回收率在72.5%~99.6%之间,甲醇、丙酮、乙酸乙酯次之,正己烷对于大部分目标

物的洗脱效果不理想,对极性大的目标物表现最为明显。一般来说,当目标物通过反相机制被吸附剂保留时,极性大的化合物不易被弱极性的正己烷洗脱,导致洗脱率偏低。因此,选择乙腈作为洗脱溶剂。

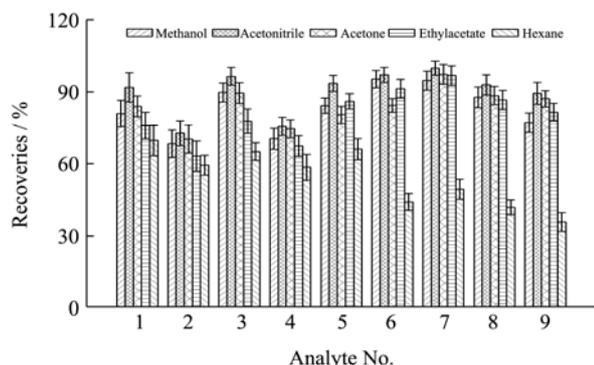


图3 不同洗脱溶剂对9种植物毒素洗脱效果的影响

Fig.3 Effect of different elution solvents on the extraction efficiencies of nine phytotoxins (n=4)

注: 编号与表1同。

实验进一步对洗脱溶剂的用量进行了优化,考察乙腈用量分别为1、2、3、4、5、6 mL时待测化合物的回收率情况(见图4)。实验发现,随着乙腈用量的增加,回收率逐渐提高,达到5 mL后,目标物的回收率基本达到平衡,因而选择乙腈用量为5 mL。

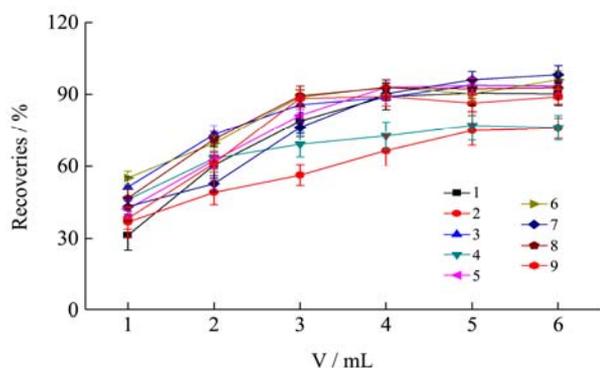


图4 乙腈用量对9种植物毒素洗脱效果的影响

Fig.4 Effect of acetonitrile volume on the extraction efficiencies of nine phytotoxins (n=4)

注: 编号与表1同。

2.2 水浴氮吹温度的选择

9种植物毒素属于易挥发物质,水浴氮吹温度可能会造成其损失。实验考察了不同水浴温度(30℃、40℃、50℃、60℃和70℃)的影响。取5 mL浓度为50 μg/L的混标溶液,分别置于不同温度的水浴中氮吹浓缩至1.0 mL,通过GC-MS测定,计算目标物的回收率情况(见图5)。结果表明,不同水浴温度对香豆素、α-细辛脑、β-细辛脑和山道年的回收率无显著影响;而侧柏酮、龙蒿脑和长叶薄荷酮在水浴温度

偏高的情况下容易损失,当温度超过50℃后,回收率明显下降。综合考虑实验的回收率和时效性,最终选择水浴温度为50℃。此外,将洗脱液吹至1.0 mL时,直接用GC-MS测定,以缩短氮吹浓缩时间,并减少氮吹至尽干时加速目标物的损失。

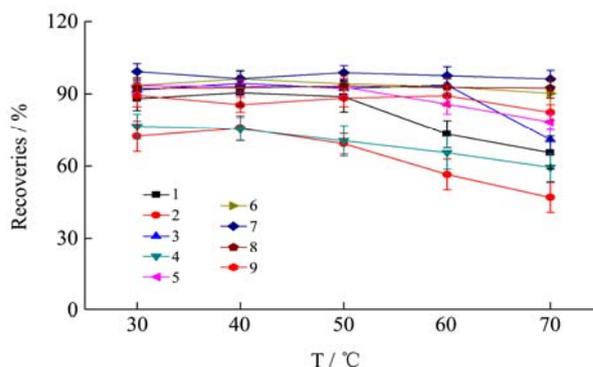


图5 不同水浴温度对9种植物毒素的影响

Fig.5 Effect of different temperatures on the recovery of nine phytotoxins (n=4)

注: 编号与表1同。

2.3 色谱质谱条件的优化

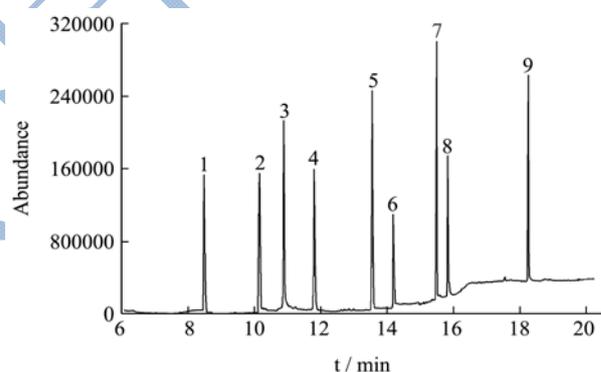


图6 植物毒素混合标准溶液的总离子流色谱图

Fig.6 Total ion chromatogram of mixed-phytotoxin standard solution

注: 编号与表1同。

9种待测植物毒素的沸点、极性相差较大,故选用通用性强,适用范围广的DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)色谱柱进行色谱分离。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1.4节所述。

应用GC-MS的全扫描采集和NIST谱库查询功能,确定9种待测植物毒素的定性定量离子,并采用选择离子(SIM)扫描方式分段检测不同保留时间的待测物,以提高样品检测的灵敏度并消除部分杂质干扰。9种待测化合物的监测条件如表1所示,总离子流色谱图(TIC)如图6示,可见,9种待测植物毒素

获得了良好的分离度。

2.4 线性关系与检出限

在优化条件下,对 1.2 节的系列混合工作溶液进行检测,以目标物的质量浓度 (x, $\mu\text{g/L}$) 为横坐标,定量离子的峰面积 (y) 为纵坐标作图,得到 9 种植物毒素的线性方程 (表 2)。由表 2 可知,9 种植物毒素

在 5~1000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性关系良好,相关系数均大于 0.999。以 3 倍信噪比 ($S/N=3$) 计算检出限,以 10 倍信噪比 ($S/N=10$) 计算定量限,结合样品的前处理过程 (浓缩 5 倍),计算出方法的检出限为 0.3~1.4 $\mu\text{g/kg}$,定量限为 1.0~4.7 $\mu\text{g/kg}$,表明本方法具有较高的灵敏度。

表2 9种目标物的线性方程、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, detection limits, and quantification limits of nine target compounds

| Analyte | Linear equations | R ² | Line range/ $(\mu\text{g/L})$ | LODs/ $(\mu\text{g/kg})$ | LOQs/ $(\mu\text{g/kg})$ |
|-------------------|-------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Thujone | $y=370.2x-3382.2$ | 0.9991 | 10~1000 | 0.7 | 2.4 |
| Estragole | $y=710.9x-3468.6$ | 0.9990 | 5~1000 | 0.3 | 1.1 |
| Pulegone | $y=407.1x-803.6$ | 0.9997 | 5~1000 | 0.4 | 1.3 |
| Safrole | $y=565.4x-3706.9$ | 0.9993 | 5~1000 | 0.5 | 1.6 |
| Methyl engenol | $y=730.8x-6051.4$ | 0.9994 | 5~1000 | 0.3 | 1.0 |
| Coumarin | $y=536.7x-12093$ | 0.9991 | 10~1000 | 0.9 | 3.1 |
| α -Asarone | $y=937.1x-12985$ | 0.9990 | 5~1000 | 0.3 | 1.0 |
| β -Asarone | $y=313.2x-3771.4$ | 0.9994 | 5~1000 | 0.6 | 2.1 |
| Santonin | $y=144.7x-807.1$ | 0.9998 | 10~1000 | 1.4 | 4.7 |

2.5 方法的准确度与精密度

为验证方法的可靠性,选择两种常见的阴性植物饮料 (草本饮料和可可饮料) 进行了低、中及高 3 个水平的加标回收实验,每个加标水平平行测定 6 次 (实

验结果表 3)。由表 3 可知,9 种植物毒素的平均回收率在 76.3%~99.7% 之间,相对标准偏差 (RSD, $n=6$) 为 2.5%~8.7% 之间,方法显示了良好的准确性和重现性。

表3 回收率与精密度测试结果

Table 3 Recovery and precision results (n=6)

| Analyte | Herb beverage | | | | | |
|-------------------|--------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| | 5 $\mu\text{g/kg}$ | | 10 $\mu\text{g/kg}$ | | 50 $\mu\text{g/kg}$ | |
| | Recovery/% | RSD/% | Recovery/% | RSD/% | Recovery/% | RSD/% |
| Thujone | 87.6 | 6.8 | 88.2 | 6.1 | 85.8 | 5.7 |
| Estragole | 76.7 | 8.7 | 76.3 | 5.8 | 79.9 | 6.1 |
| Pulegone | 88.3 | 4.8 | 84.9 | 3.7 | 85.0 | 3.9 |
| Safrole | 77.7 | 6.6 | 79.0 | 4.3 | 81.2 | 4.0 |
| Methyl engenol | 89.7 | 3.3 | 87.5 | 2.5 | 87.2 | 2.7 |
| Coumarin | 92.3 | 3.1 | 92.3 | 3.2 | 90.8 | 2.8 |
| α -Asarone | 99.7 | 3.5 | 95.3 | 3.4 | 94.3 | 3.1 |
| β -Asarone | 91.3 | 4.1 | 89.4 | 3.8 | 88.1 | 3.7 |
| Santonin | 89.0 | 4.6 | 85.5 | 4.1 | 85.1 | 4.2 |

| Analyte | Cocoabeverage | | | | | |
|-----------|--------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| | 5 $\mu\text{g/kg}$ | | 10 $\mu\text{g/kg}$ | | 50 $\mu\text{g/kg}$ | |
| | Recovery/% | RSD/% | Recovery/% | RSD/% | Recovery/% | RSD/% |
| Thujone | 89.3 | 7.1 | 91.3 | 6.2 | 87.5 | 5.9 |
| Estragole | 79.1 | 7.9 | 78.2 | 6.6 | 78.6 | 5.7 |
| Pulegone | 91.2 | 4.7 | 88.3 | 4.0 | 89.3 | 4.2 |

转下页

| 接上页 | | | | | | |
|-------------------|------|-----|------|-----|------|-----|
| Safrole | 78.5 | 6.1 | 82.4 | 5.1 | 81.1 | 4.3 |
| Methyl engenol | 90.6 | 4.2 | 87.2 | 3.1 | 89.3 | 3.5 |
| Coumarin | 91.0 | 3.3 | 93.1 | 4.1 | 91.9 | 3.6 |
| α -Asarone | 97.5 | 3.9 | 96.9 | 3.5 | 98.0 | 4.0 |
| β -Asarone | 93.2 | 4.6 | 91.2 | 3.7 | 89.2 | 3.1 |
| Santonin | 88.5 | 5.3 | 87.3 | 4.4 | 90.4 | 3.8 |

2.6 实际样品的测定

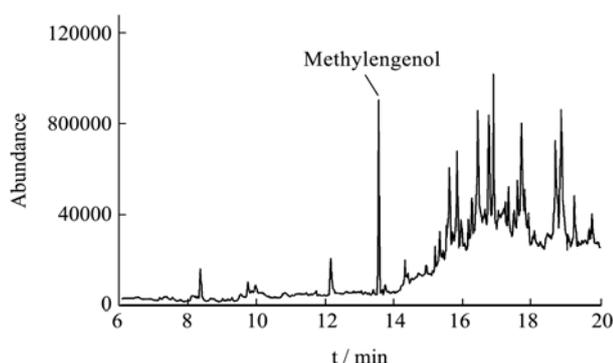


图7 阳性样品总离子流色谱图

Fig.7 Total ion chromatogram of positive sample

采用建立的方法检测了8个植物饮料样品(草本饮料3个,可可饮料2个,谷物饮料、菌类饮料和藻类饮料各1个),其中1个草本饮料样品检出甲基丁香酚(见图7),含量为0.7 mg/kg,低于《欧盟食品中化学污染物限量规定》对植物饮料中甲基丁香酚不得大于1.0 mg/kg的限量规定。由此可见,植物饮料中存在含有植物毒素的潜在风险。

3 结论

本文利用固相萃取净化技术同步提取和净化,结合GC-MS仪器方法,通过优选固相萃取小柱及淋洗和洗脱条件、优化氮吹浓缩温度和仪器测试条件,建立了定性、定量测定植物饮料中9种植物毒素的分析方法。方法学评价和实际样品检测结果表明,方法操作简便、灵敏度高,净化效果较好,可用于植物饮料中多种植物毒素的筛查和确证。

参考文献

[1] GB/T 31326-2014,植物饮料[S]
GB/T 31326-2014, Botanical beverage [S]
[2] DBJ 440100/T 30-2009,植物饮料卫生要求[S]
DBJ 440100/T 30-2009, Hygiene requirements for vegetable beverage products [S]
[3] 广东出入境检验检疫局.世界各国食品中化学污染物限量规定[M].北京:中国标准出版社,2009

Guangdong enter-exit inspection and quarantine bureau. national maximum limits for chemical contaminants in foodstuffs in the world [M]. Beijing: Standards Press of China, 2009

[4] Hanson K M, Gayton-Ely M, Holland L A, et al. Rapid assessment of β -asarone content of *Acorus calamus* by micellar electrokinetic capillary chromatography [J]. Electrophoresis, 2005, 26(4-5): 943-946
[5] 靳然,于密密,赵百孝,等.气相色谱法测定艾叶4个挥发性成分的含量[J].药物分析杂志,2013,33(6):1033-1036
JIN Ran, YU Mi-mi, ZHAO Bai-xiao, et al. GC content determination of four volatile components from *Artemisia argyi* [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2013, 33(6): 1033-1036
[6] Dawidowicz A L, Dybowski M P. Fast determination of α - and β -thujone in alcoholic beverages using solid-phase extraction and gas chromatography [J]. Food Control, 2015, 25: 197-201
[7] Asadollahi-Baboli M. Chemometric resolution techniques combined with GC-MS to enhance determination of the volatile chemical constituents of bay leaves [J]. Analytical Methods, 2013, 84(5): 6368-6375
[8] Lopez P, Sisseren M V, Marco S D, et al. A straightforward method to determine flavouring substances in food by GC-MS [J]. Food Chemistry, 2015, 174: 407-416
[9] 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
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
[10] Cao C, Wang J Z, Wang L, et al. Simultaneous determination of seven principal constituents in *Asari Radix et Rhizoma* by HPLC [J]. Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences, 2015, 24(8): 530-537
[11] 谭建华,李慧勇,席绍峰,等.超高效液相色谱法同时鉴定育

- 发化妆品中 17 种植物提取物标识成分[J].分析化学,2015, 43(1):110-114
- TAN Jian-hua, LI Hui-yong, XI Shao-feng, et al. Determination of 17 characteristic ingredients of plant extracts in hair growth cosmetics by ultra high performance liquid chromatography [J]. Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(1): 110-114
- [12] 马强,白桦,王超,等.超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱法快速筛查化妆品中 18 种香豆素类化合物[J].分析测试学报,2014,33(3):248-255
- MA Qiang, BAI Hua, WANG Chao, et al. Rapid screening of 18 coumarin compounds in cosmetics by ultra performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2014, 33(3): 248-255
- [13] Su J, Zhang C, Zhang W, et al. Qualitative and quantitative determination of the major coumarins in Zushima by high performance liquid chromatography with diode array detector and mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(11): 2111-2117
- [14] Ross B M, Amadei G. Quantification of character-impacting compounds in *Ocimum basilicum* and pesto alla genovese with selected ion flow tube mass spectrometry [J]. Rapid Communication in Mass Spectrometry, 2012, 26(3): 219-225
- [15] 黄金凤,林森煜,何敏恒,等.液相色谱-电喷雾串联质谱法测定饮用水中的萘二酚类物质[J].现代食品科技, 2012,28 (5):583-587
- HUANG Jin-feng, LIN Sen-yu, HE Min-heng, et al. Simultaneous determination of naphthalenediols in drinking water by SPE-HPLC-MS/MS [J]. Mod. Food Sci. Technol., 2012, 28(5): 583-587