

高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨率质谱测定大米中的四种香精

刘芸^{1*}, 李优², 张庶冉², 李静静¹, 丁涛¹, 柳茵¹, 张军蓓³

(1. 南京海关动植物与食品检测中心, 江苏南京 210001) (2. 上海海关动植物与食品检验检疫技术中心, 上海 200000) (3. 上海大学生命科学学院, 上海 200444)

摘要: 对大米中四种香精采用高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨率质谱建立了检测方法。大米样品经水溶液浸泡, 加入酸化的乙腈提取、涡旋震荡 12 min、离心后, 提取液过 C18 固相萃取柱, 流出液过 0.45 μm 滤膜。梯度洗脱采用乙腈-0.1% (V/V) 甲酸水溶液为流动相, 分析色谱柱采用 Agilent EclipsePlus C18 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)。质谱采用正离子模式, 采用 Full MS/dd-MS2 扫描模式, 以一级质谱提取的母离子对应峰面积进行定量, 以自动触发扫描所得的二级子离子进行定性确证, 外标法定量。四种香精香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素、香豆素在所建立的色谱条件下分离度较好。该方法对四种香精的检测限可达 15 μg/kg, 定量限可达 50 μg/kg, 在 5~500 ng/mL 质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.99。在三个浓度水平下进行加标验证, 四种香精的平均回收率为 79.0%~95.8%、相对标准偏差 (RSD) 为 3.1%~7.7%。该方法样品处理过程简单, 回收率高、稳定性好, 可以用于大米中四种香精的筛查和确证, 为规范大米中香精的使用具有重要意义。

关键词: 香兰素; 高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱; 高分辨率质谱; 大米

文章编号: 1673-9078(2024)06-303-310

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.6.0670

Determination of Four Flavors in Rice by High-performance Liquid Chromatography Quadruple Rod/Electrostatic Field Orbital Trap High-resolution Mass Spectrometry

LIU Yun^{1*}, LI You², ZHANG Shuran², LI Jingjing¹, DING Tao¹, LIU Han¹, ZHANG Junbei³

(1. Animal, Plant and Food Inspection Center, Nanjing Customs, Nanjing 210001, China)

(2. Animal, Plant and Food Inspection and Quarantine Technical Center, Shanghai Customs, Shanghai 200000, China)

(3. School of Life Sciences Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: A method for determining four flavor compounds in rices by high-performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbital trap high-resolution mass spectrometry (HPLC-Q/Qorbitrap MS) was developed. The rice

引文格式:

刘芸, 李优, 张庶冉, 等. 高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨率质谱测定大米中的四种香精[J]. 现代食品科技, 2024, 40(6): 303-310.

LIU Yun, LI You, ZHANG Shuran, et al. Determination of four flavors in rice by high-performance liquid chromatography quadruple rod/electrostatic field orbital trap high-resolution mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(6): 303-310.

收稿日期: 2023-06-05

基金项目: 海关总署课题-针对境内外法规差异性食品添加剂的快速筛查 (2021HK192)

作者简介: 刘芸 (1985-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 食品添加剂检测及掺假鉴别, E-mail: 412502603@qq.com

samples were soaked in a water solution, extracted by acidified acetonitrile, vortexed via oscillation for 12 min, and then centrifuged, the extract passed through a C18 solid-phase extraction column, and the effluent passed through a 0.45 μm filter membrane. The gradient elution was carried out with acetonitrile -0.1% (*V/V*) formic acid solution as the mobile phase, and Agilent EclipsePlus C18 (100 mm \times 2.1 mm, 1.8 μm) was used as the chromatographic column. The positive ion mode and Full MS/dd-MS2 scanning mode were used in the mass spectrometry. The corresponding peak area of parent ions extracted from the first-order mass spectrometry was quantified, and the secondary ions obtained by automatic trigger scanning were qualitatively confirmed. The samples were analyzed based on the external standard method. Under the established chromatographic conditions, four flavor compounds were well separated. The detection limits and quantification limits were 15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. Good linearity was obtained in the range of 5~500 ng/mL, and the correlation coefficients were all higher than 0.99. The average recoveries at three concentration levels were in the range of 79.0%~95.8% and the relative standard deviations (RSDs) were in the range of 3.1%~7.7%. The proposed method requires a simple sample treatment, and results in a high recovery rate and high stability, therefore, can be used to screen and confirm four rice flavors, which is of great significance for regulating the application of the flavors in rice.

Key words: vanillin; high performance liquid chromatography quadruple rod/electrostatic field orbital trap; high resolution mass spectrometry; rice

香兰素又名香草醛，天然存在于烟叶、咖啡和香荚兰中^[1,2]。因为香兰素类具有香荚兰豆香气和浓烈的奶香味、留香持久的特点，而被广泛应用于食品加工中的香味添加剂之一，特别是在乳制品、糕点、烘焙食品、冰淇淋等食品中^[3-6]。据欧盟专家委员会 2000 年 2 月 24 日报导，香精含量较多的食品进入人体后将导致肝脏、肾脏受损，同时伴有头痛、恶心、呕吐和呼吸困难等症状。因此，香兰素类香精被列为食品安全评价的重要指标之一^[7]。

我国相关标准规定食用淀粉、小麦粉、大米、杂粮粉等 14 类食品中不得添加合成香料或者食品用香精^[8]。然而，我国不少商家为了追求最大化利益，在大米中添加香兰素等增香剂以冒充泰国香米，“香精大米”事件引起了社会广泛关注。大米不仅是日常生活的主要粮食，还可以以大米为原料制成多种食品，因此，保障大米的质量安全尤为重要。目前，高效液相色谱技术^[9-11]、电化学法^[12-14]、气相色谱-质谱联用技术^[15-17]、液相色谱-质谱联用技术是香兰素类香精的主要检测手段^[18-20]。在众多的检测手段中标准方法有两种，其一是《食品中香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的测定》(BJS 201705)^[21]，该标准是由市场监督管理总局发布。该方法前处理简单，但不能有效除去大米中的可溶性脂类杂质，对质谱仪器会存在损伤；其二是食品安全国家标准 GB 5009.284-2021^[22]，该标准暂未明确是否适用于大米基质。通过文献检索，仅查到两篇文献是关于大米中香兰素类香精的测定，其中一篇文献采用了

气相色谱-质谱法测定了四种香精中的三种，即香兰素、乙基香兰素和甲基香兰素^[23]，另一篇文献提出了采用超高效液相色谱-串联质谱技术，同时测定了大米中的四种香精^[24]，但前处理设备为全自动固相萃取仪，价格昂贵，不具有普适性。因此，需要建立一种准确、快速测定大米中四种香精的方法。

笔者以大米为基质，采用高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨率质谱建立了快速、有效检测方法，用于测定香兰素、香豆素、甲基香兰素、乙基香兰素四种香精含量。充分利用高分辨质谱抗干扰能力的优势，通过对市售大米样品中 4 种香精的检测，以论证方法的可行性。该方法的建立，可为大米食品质量安全的监控提供技术保障，对消费者合法权益保护和人体健康保障具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

香兰素 (CAS:121-33-5)、甲基香兰素 (CAS:120-14-9)、乙基香兰素 (CAS:121-32-4) 和香豆素 (CAS:91-64-5) 均购自天津阿尔塔科技有限公司，纯度大于等于 99% (质量分数)。

乙腈：色谱纯，来自于德国 Merck 公司；甲酸：色谱纯，来自于天津科密欧公司；试验用水：超纯水 (自制)；微孔滤膜：尼龙，0.45 μm ，来自于浙江哈迈科技有限公司；C18 SPE 小柱：60 mg，3 mL，来自于西亚化工科技有限公司；HLB SPE：60 mg，

3 mL, 来自于西亚化工科技有限公司。

大米样品来自于南京市各大超市、集贸市场, 以及大米厂家送检的样品。

1.2 仪器与设备

高分辨率质谱仪配备四级杆静电场轨道阱(Q-Exactive), 赛默飞科技公司; 超声波仪(KH-500B), 昆山禾创超声仪器有限公司; 涡旋混合器(WH-861型), 太仓华利达实验室设备公司; 离心机(HERAEUS Multifuge X1R), 赛默飞世尔科技 ThermoFisher Scientific 公司; 高纯水发生器(SMATR), 上海和泰仪器有限公司; 多管涡旋混合仪(LPD2500型), 莱普特科学仪器有限公司。

1.3 标准溶液的配制

分别称取四种标准品各 10 mg(精确到 0.000 1 g), 用乙腈溶解并定容于 10 mL 容量瓶, 四种香精的标准储备液质量浓度均为 1 mg/mL, 于 4 °C 冰箱中保存备用。

混合标准中间溶液: 分别准确移取 4 种各标准储备溶液 100 μ L 于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并定容, 混标中间溶液质量浓度为 10 μ g/mL, 于 4 °C 冰箱中保存备用。

标准工作溶液: 分别吸取上述 4 种香精的混合标准中间溶液 5、50、100、200、500 μ L, 用乙腈-水溶液(8:2, V/V) 稀释并定容至 10 mL 容量瓶中, 配制成 5、50、100、200、500 ng/mL 的混合标准工作溶液。

1.4 样品预处理

1.4.1 样品提取

称取 1 g 试样(精确到 0.01 g) 于 10 mL 容量瓶中, 加入 2 mL 水并浸泡 10 min, 后加入体积分数 0.1% 的盐酸乙腈溶液, 定容至 10 mL, 样品混合均匀后再倒入 50 mL 离心管中, 在涡旋混匀器上混合 2 min, 多管混合振荡器上提取 12 min(转速 2 500 r/min), 以 10 000 g 离心 3 min, 收集上清液于 20 mL 玻璃离心管中。

1.4.2 过C18固相萃取柱

C18 固相萃取小柱, 依次用 10 mL 甲醇和 10 mL 水活化, 将上述收集的离心管中的样品, 倒入净化柱中, 弃去前面 3 倍柱体流出液, 收集后面流出液, 过 0.45 μ m 滤膜, 供质谱测定。

1.5 色谱-质谱条件

1.5.1 色谱条件

采用 Agilent EclipsePlus C18 色谱柱, 色谱柱规格 100 mm \times 2.1 mm, 填充粒径 1.8 μ m; 流动相流速设定为 0.3 mL/min; 柱温为 25 °C; 进样量: 10 μ L; 流动相 A 相为 0.1% (V/V) 甲酸水溶液, B 相为乙腈; 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution procedure

时间 /min	A%/(V/V)	B%/(V/V)
0	30	70
1	30	70
4	90	10
7.5	90	10
8	30	70
10	30	70

1.5.2 质谱条件

采用流速 50 L/min 的鞘气(N₂)、流速为 7 L/min 的辅助气(N₂)、流速为 4 L/min 的吹扫气(N₂); 电喷雾离子源(HESI- II)可加热; 采用 50 V 透镜电压和 3 kV 的喷雾电压; 扫描模式为正离子扫描; 扫描范围为 100~1 000 *m/z*, 二级采用 Target-*ms/ms* 扫描模式, 分辨率 R=35 000, AGC target 为 2e5, 最大驻留时间 100 ms, 分离窗口 *m/z* 为 1.0。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的优化

2.1.1 色谱柱的优化

香兰素类香精都具有苯环, 具体化合物结构如图 1 所示, 他们较容易在 C18 填料的色谱柱上保留。因此考察了不同粒径的两种 C18 色谱柱 Phenomenex C18 (100 mm \times 4.6 mm, 2.6 μ m) 和 Agilent Eclipse Plus C18 (100 mm \times 2.1 mm, 1.8 μ m) 对靶标物质分离的影响。其中甲基香兰素和乙基香兰素互为同分异构体, 对色谱的分离要求较高。本实验采用体积分数 0.1% 甲酸水溶液、甲醇为流动相在梯度条件下进行分析发现, 在相同柱长的情况下, 粒径为 1.8 μ m 的色谱柱的分离能力明显优于粒径为 2.6 μ m 的色谱柱, 也与“粒径越小, 分离度越好, 塔板数越高”的色谱理论相符合。因此实验过程中, 选

择 Agilent Eclipse Plus C18 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm) 色谱柱对香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素四种物质进行分离。

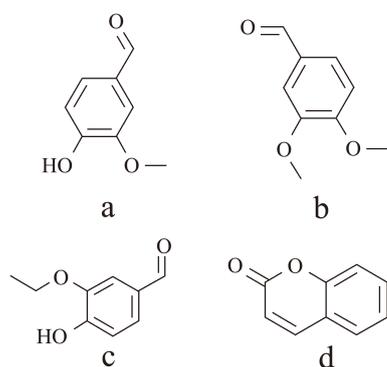


图1 四种化合物的结构

Fig.1 Structure of four compounds

注：(a) 香兰素；(b) 甲基香兰素；(c) 乙基香兰素；(d) 香豆素。下同。

2.1.2 流动相的优化

质谱分析中，通常选用的流动相为甲醇或者乙腈，由于我们的分析色谱柱粒径较小，所以它的柱压也就较高，为了减小柱压过高对液相系统的损害，本研究中选择黏度较小的乙腈作为流动相。在正离子扫描模式下，流动相中加入少量甲酸，主要是向目标物提供 H⁺，以增加其在质谱中的相应。故本实验比较了水溶液中甲酸体积分数 0.1%~0.5% 变化时对分析物的分离影响，结果发现，甲酸体积分数增加，对四种香精的分离度和响应值没有显著改变，因此，最终优化的色谱条件为乙腈和体积分数 0.1% 甲酸水溶液作为流动相。为避免目标物质与大米中的其他杂质在离子源处竞争电离，实验选择梯度洗脱，流速为 0.2 mL/min。具体四种物质的提取离子流色谱图如图 2 所示。

2.1.3 质谱条件的优化

依据不同香精分子结构特点，采用流动注射、正离子电离模式，对质量浓度为 200 ng/mL 的香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素的标准溶液进行一级质谱扫描，确定其准分子离子峰。结果发现，在正离子电离模式下四种化合物均出现准分子离子 [M+H]⁺，以此为母离子再进行二级质谱扫描，不断优化碰撞条件，以第一、第二高丰度碎片离子进行定性和定量分析，如图 3 所示。优化

的试验条件下，4 种香精检测质谱参数及特征离子如表 2 所示。

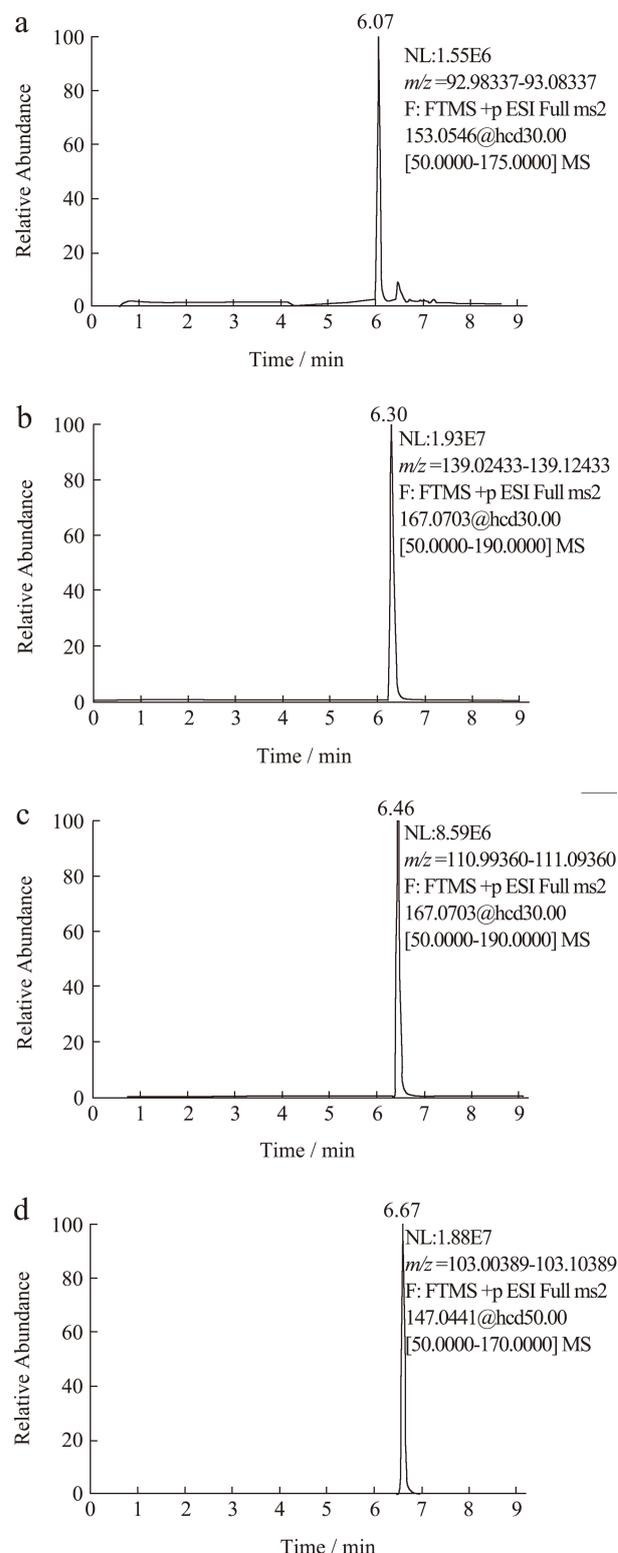


图2 四种物质的提取离子流图

Fig.2 Extraction ion flow diagrams of four compounds

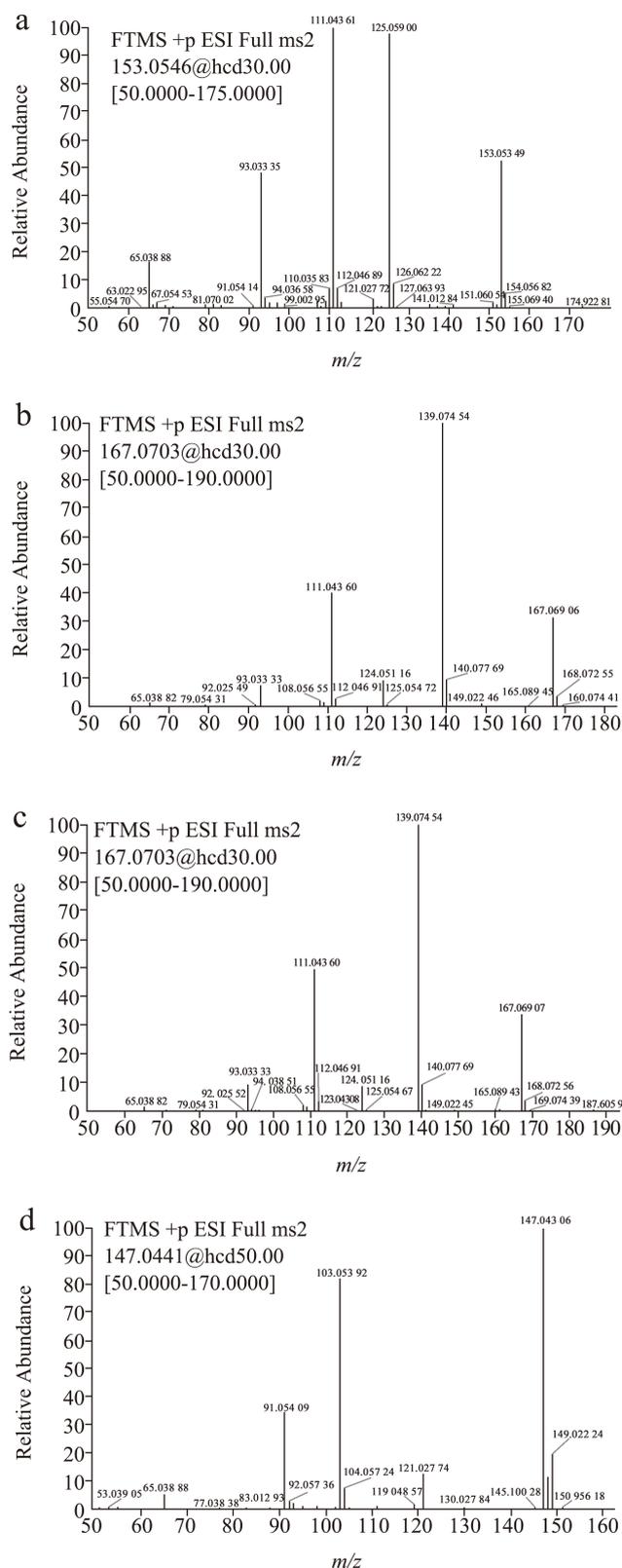


图3 四种物质的二级质谱图

Fig.3 Secondary mass spectra of four substances

表2 4种香精的质谱参数

目标物	保留时间/min	母离子 (m/z)	碰撞能/V	子离子 (m/z)	子离子 (m/z)
香兰素	6.07	153.05462	30	125.05901	93.03335
甲基香兰素	6.30	167.06908	30	139.07454	124.05117
乙基香兰素	6.46	167.06908	30	111.04360	93.03333
香豆素	6.67	147.04306	50	103.05392	91.05409

2.2 前处理方法优化

2.2.1 提取溶剂的优化

四种香兰素类香精均属于弱极性化合物，微溶于水，均易溶于醇类、氯仿，苯等弱极性或者非极性溶剂，如果仅用非极性溶剂直接提取，可能会存在基质分散不完全的情况；且大米样品在日常生活是用水溶液浸泡，故在进行提取前先加入一定量的水来分散大米样品，增强大米的浸润性，然后再加入有机溶剂进行提取。本研究以大米基质为研究对象，选取乙醇、乙腈和甲醇为提取溶剂，采用加标回收率为评价指标，开展溶剂优化提取实验。结果如表3所示，四种香精在以乙腈为提取溶剂时的回收率均较高且重现性好，因此提取溶剂优选为乙腈。

表3 不同提取溶剂对四种化合物回收率的比较 (%)

Table 3 Comparison of the recoveries of four compounds with different extraction solvents

提取溶剂	回收率			
	香兰素	甲基香兰素	乙基香兰素	香豆素
乙醇	66.9	73.5	78.4	70.7
甲醇	73.1	74.5	68.3	66.8
乙腈	81.2	80.7	83.4	80.9
0.01%的盐酸乙腈溶液	82.3	81.9	82.7	83.0
0.05%的盐酸乙腈溶液	84.9	85.3	88.7	86.1
0.1%的盐酸乙腈溶液	89.5	91.7	92.0	90.5
0.5%的盐酸乙腈溶液	88.3	91.0	91.7	89.6
1%的盐酸乙腈溶液	87.6	88.7	89.5	87.5

有文献报道^[22]，香兰素和乙基香兰素以游离酸的形式存在，使用含有酸化的乙腈溶液作为前处理溶液，能够保证香兰素等目标物质最大程度的释放于溶液中，实验又比较了体积分数分别为0.01%、

0.05%、0.1%、0.5%、1%的盐酸乙腈溶液，对大米中靶标物质的提取效率的影响。结果如表3所示，在提取溶剂中添加体积浓度0.1%盐酸的乙腈溶液时，得到了最高提取效率。

2.2.2 提取方式的优化

比较了两种提取方式即超声提取、涡旋震荡提取对四种化合物提取效率的影响。在空白大米样品中加入10 μg/mL的标准储备液100 μL，以加标回收率作为评价指标。结果表明，涡旋震荡提取在12 min后，回收率达到最大值，超声提取在20 min后，回收率达到最大值，超声提取所需时间较长。因此从节省提取时间角度考虑，大米样品在混合震荡12 min作为最佳提取方式。

2.2.3 固相萃取柱的优化

大米样品中含有膳食纤维、淀粉、蛋白质等多种成分，如果提取完成后，直接进样，提取液中的脂溶性杂质，在离子源处电离，容易污染仪器，而且杂质太多，会降低柱效，影响色谱柱的使用寿命。因此考虑通过固相萃取小柱进一步净化。比较了C18和HLB两种固相萃取小柱的影响，固相萃取柱经甲醇、水活化后，提取液直接上样，弃去前5 mL流出液后，剩余流出液进行质谱分析。结果如表4所示：C18固相萃取对四种化合物完全不保留，HLB固相萃取柱对四种物质有微弱保留，因此选择C18固相萃取柱对样品进行前处理。样品过C18固相萃取柱后，在质谱仪器上明显干扰变小，空白基线响应降低，仪器基线更平稳。

表4 两种固相萃取小柱对四种化合物回收率的比较

Table 4 Recoveries of the four compounds purified with two SPE cartridges

SPE cartridge	回收率			
	香兰素	甲基香兰素	乙基香兰素	香豆素
HLB	20.7	36.8	30.4	17.5
C18	92.5	90.8	91.8	90.1

2.3 方法学评价

2.3.1 线性范围及检出限

在上述优化实验条件下，对四种香精的标准溶液进行了检测和外标法定量。绘制标准曲线时以四种标准物质的质量浓度为横坐标(x)、特征离子的色谱峰面积为纵坐标(y)，并进行了线性回归及相关系数计算，如表5所示，相关系数 R^2 值均超过0.99，各目标物在5~500 ng/mL范围内，线性关系

良好。当样品中四种香精浓度较高时，可通过稀释的方法将其浓度控制在线性范围内。以标准溶液，逐级稀释，以检出限的信噪比 $S/N \geq 3$ ，以定量限的信噪比 $S/N \geq 10$ 来确定仪器的检出限和定量限，选择阴性大米样品中添加标准品的方法来验证该方法的检出限和定量限，在检出限和定量限浓度时，空白基质中的所有物质信噪比均满足要求。最终确定此方法的检出限和定量限分别为15 μg/kg和50 μg/kg。

表5 四种香精检测方法的线性方程、相关系数(R^2)、检出限(LODs, $n=7$)和定量限(LOQs, $n=7$)

Table 5 Correlation equations, coefficients, limits of quantification (LOQs, $n=7$) and limits of detection (LODs, $n=7$) of four flavors test method

Compound	Regression equation	R^2	LOD/(μg/kg)	LOQ/(μg/kg)
香兰素	$Y=92\ 573.1+10\ 552.5x$	0.990 1	15	50
甲基香兰素	$Y=505\ 743.5+16\ 335.1x$	0.991 3	15	50
乙基香兰素	$Y=71\ 561.7+31\ 894.3x$	0.990 4	15	50
香豆素	$Y=37\ 912.4+53\ 751.8x$	0.997 7	15	50

2.3.2 回收率和精密度

表6 2种大米样品中四种香精的加标回收率和精密度

Table 6 RSD and recovery of four flavors spiked in two rice samples ($n=6$)

分析物	五常大米			长粒香大米		
	添加水平/(μg/kg)	回收率/%	相对偏差/%	添加水平/(μg/kg)	回收率/%	相对偏差/%
香兰素	50	79.0	7.4	50	83.5	7.7
	100	84.9	7.0	100	85.2	7.0
	250	90.2	3.5	250	93.3	6.1
甲基香兰素	50	77.4	6.4	50	82.1	7.3
	100	82.8	6.1	100	88.9	5.8
	250	92.1	5.3	250	90.5	4.3
乙基香兰素	50	81.3	7.2	50	81.8	6.9
	100	86.7	4.6	100	86.4	5.4
	250	93.3	3.1	250	92.9	3.5
香豆素	50	80.5	6.4	50	84.3	6.6
	100	87.9	5.0	100	92.3	5.4
	250	93.0	3.9	250	95.8	4.3

分别以五常大米和长粒香大米的阴性样品进行精密度和添加回收率实验，分别将50、100、250 μg/kg的混合标准溶液加入到被测样品中，混合

后再静置以使香精被充分吸收，然后依据 2.2 节开展样品前处理，计算相对标准偏差 (RSD) 和加标回收率。每个水平的样品重复测定 6 次。表 6 给出了四种香精的回收率、相对标准偏差和精密度结果。

3 个添加水平的平均回收率范围为 79.0%~95.8%，相对标准偏差为 3.1%~7.7%。表明所建立的前处理方法和质谱条件稳定可靠，可以用于大米中四种香精的准确定量测定。

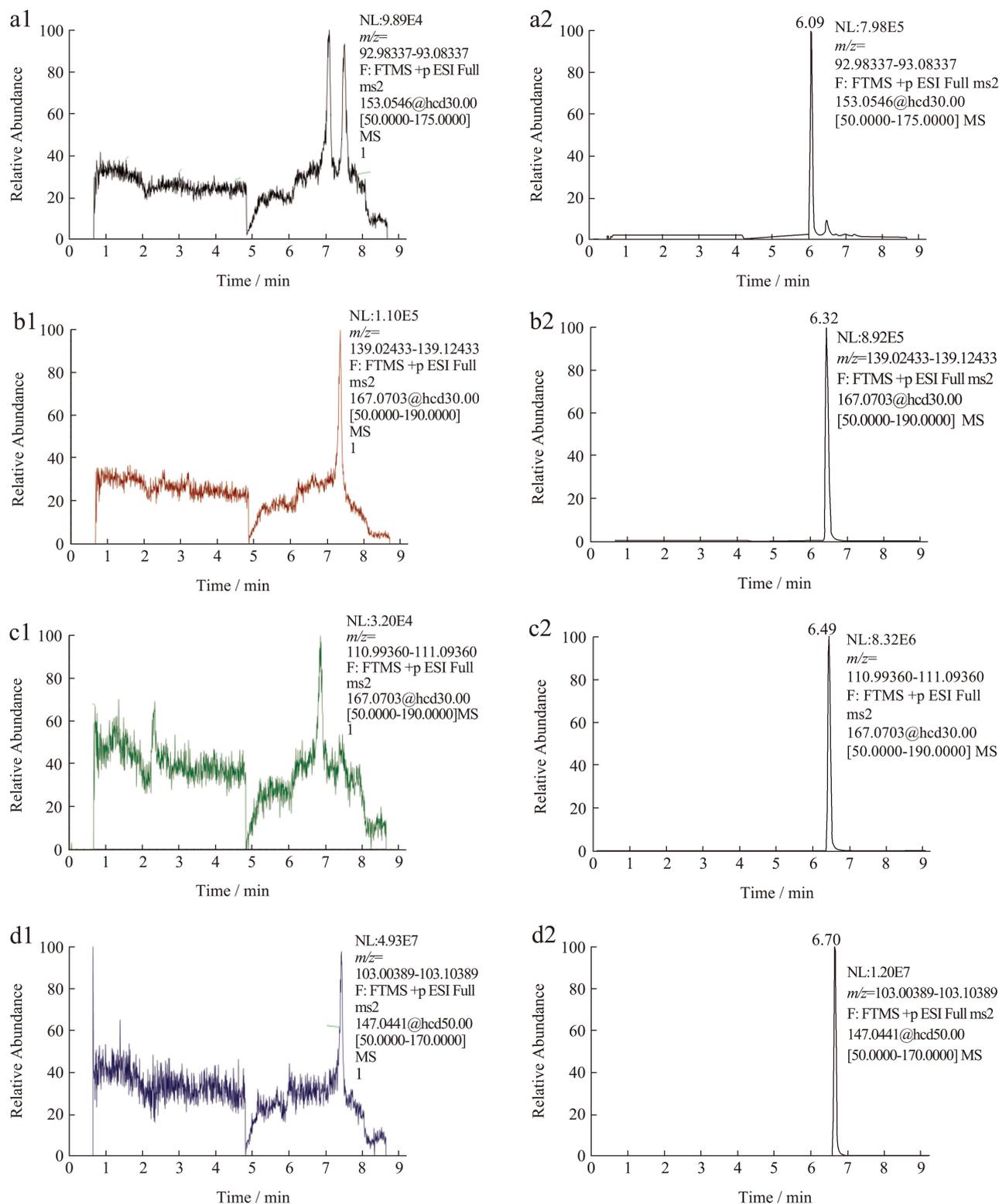


图 4 长粒香大米样品的提取离子流图 (左) 和长粒香大米中加入 10 ng/mL 香精标液的离子流提取图 (右)

Fig.4 Extracted ion chromatogram of long grain fragrant rice and long grain fragrant rice combined with 10 ng/mL standard solution

2.4 实际大米样品中四种香精的检测

本方法以江苏省南京市超市收集的10批市售大米,以及实验室中粮食企业送检的10份大米,共计20份大米四种香精的含量进行测定。结果显示,所检样品中均不含有香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素。阴性样品和加标图谱如图4所示。

2.5 与国标方法的比较

2.4样品也同时按照BJS 201705和GB 5009.284-2021两个方法进行验证,结果显示均是阴性,说明建立的方法不存在假阴性的情况。本方法中香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的检出限明显低于现有国标方法BJS 201705规定的 $30.0 \mu\text{g}/\text{kg}$;同时对于国标GB 5009.284-2021规定的四种香精检出限为 $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和定量限为 $50 \mu\text{g}/\text{kg}$,本方法仍然满足国标要求。在样品前处理方面相比于国标规定,该方法优化了吸附剂、提取时间和提取溶剂,具有操作简便、回收率高等优势。

3 结论

采用高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱建立了大米中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素、香豆素的检测方法。样品经水浸泡后,加入酸化的乙腈提取目标物质,提取液过C18固相萃取柱,质谱测定其流出液,目标化合物的测定不受基质干扰。该方法灵敏度高、抗干扰能力强、操作简单、易于批处理,适用检测大米样品中的四种香精。本方法的建立,可以规范大米中香精的使用,也可以为市场中大米的监管提供一定的技术参考。

参考文献

- [1] 陈林林,郑凤鸣,范天娇,等.食品中香兰素检测方法研究进展[J].中国调味品,2022,47(5):206-211.
- [2] 刘川,林浩,肖全伟,等.芝麻油中含有内源性香兰素的佐证研究[J].中国油脂,2023,48(1):110-114.
- [3] 石丽丽,李婷,李昊泽,等.市售调制乳中香精关注成分的分析及风险评估[J].食品科学技术学报,2022,40(6):153-162.
- [4] 徐幸,彭飞进,舒平,等.顶空固相微萃取-气质联用法测定奶茶中的香兰素和乙基香兰素[J].食品工业科技,2016,37(16):79-83.
- [5] 池慧芳.酸奶冰淇淋的研制[J].内蒙古农业科技,2015,2:130-131.
- [6] 杨丽霞.饼干中香兰素含量的测定[J].河南化工,2012,29(Z2):52-54.
- [7] 肖锋,张毅,陈沛金,等.易冰清液相色谱-串联质谱法同

- 时测定婴幼儿配方食品中香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素[J].食品安全质量检测学报,2014,5(11):3431-3436.
- [8] GB2760-2014,食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].
- [9] 黄键,张文国,郭桂萍,等.高效液相色谱法同时测定化妆品中香兰和乙基香兰素的含量[J].理化检验(化学分册),2017,53(11):1318-1321.
- [10] 李皓,陈长武,张国阳,等.HPLC法同时测定食品中香草类香料的研究[J].食品科学,2008,29(10):522-524.
- [11] 孙雪梅,许强,孙晓萌,等.高效液相色谱法同时测定奶味饮料中的香兰素和乙基香兰素[J].食品安全质量检测学报,2020,11(17):6023-6027.
- [12] 倪永年,姜云娜.线性扫描溶出伏安法测定食品中的乙基香兰素[J].南昌大学学报(理科版),2005,29(3):269-271.
- [13] YAVUZ Y, MEHMET G, ZÜHRE S. Determination of vanillin in commercial food product by adsorptive stripping voltammetry using a boron-doped diamond electrode [J]. Food Chemistry, 2013, 141: 1821-1827.
- [14] MATILDE L, ENCARNACIÓN L P, ANGEL R, et al. Supported liquid membranes for the determination of vanillin in food samples with amperometric detection [J]. Anal Chim Acta, 2000, 410: 127-134.
- [15] 欧菊芳,顾秀英,鲍忠定,等.气相色谱法测定婴幼儿配方奶粉中香兰素和乙基香兰素[J].江西科学,2011,29(1):23-25.
- [16] 韩双,杨金宝,刘宁.气相色谱-质谱/选择离子法测定牛奶中的香兰素[J].中国乳品工业,2008,36(8):53-55.
- [17] 彭飞进,徐幸,舒平,等.GC和GC-MS法测定饮料中香兰素和乙基香兰素含量[J].食品工业科技,2015,36(15):303-306.
- [18] 罗冠中,刘祥,孟云彩,等.液相色谱串联四极杆质谱法同时测定婴幼儿配方食品中甲基香兰素和乙基香兰素[J].分析实验室,2011,30(8):84-87.
- [19] 宁霄,何欢,金绍明,等.超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品中麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素[J].食品安全质量检测学报,2017,8(7):2555-2562.
- [20] 杨华梅,杭莉.超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品中4种常用香精[J].色谱,2015,33(3):250-255.
- [21] 国家食品药品监督管理总局.总局关于发布食品中香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的测定等2项食品补充检验方法的公告(2017年第64号)[EB/OL].(2017-05-23)[2022-07-25].<https://mpa.shaanxi.gov.cn/info/1204/19416.htm>.
- [22] GB5009.284-2021,食品中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素的测定[S].
- [23] 刘莉,周相娟,钟丽君.大米中三种香兰素的GC-MS分析方法[J].食品工业,2022,43(6):315-318.
- [24] 张树权,周瑞铮,易华娟,等.全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定大米中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素、香豆素[J].现代食品,2022,28(21):134-138.