

液相色谱-串联质谱法同时测定 食用植物油中5种香料

阳曦¹,冯锦聪²,王继刚¹,周婷婷¹,向世杰³

(1.绵阳市食品药品检验所,四川绵阳621000;2.成都市锦江区市场监督技术服务中心,成都610000;3.四川省农产品质量安全中心,成都610000)

摘要:为有效提高食用植物油中麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的检测效率,建立同时测定食用植物油中麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)检测方法。样品经乙腈提取,正己烷脱脂后,采用甲醇-0.1%甲酸水溶液作为流动相进行梯度洗脱,质谱电喷雾离子源在正离子模式下进行多反应监测扫描,对5种香料进行定量测定。结果表明,5种香料质量浓度与峰面积线性关系良好,相关系数均大于0.998,方法检出限为2.3~19.5 μg/kg,定量限为7.7~65.0 μg/kg,回收率在85.0%~107.8%之间,相对标准偏差均小于5.0%。该方法操作简便、定性定量准确、灵敏度高,适用于食用植物油中麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的同时测定,可有效提高检测效率。

关键词:液相色谱-串联质谱法;麦芽酚;乙基麦芽酚;香兰素;甲基香兰素;乙基香兰素

中图分类号:TS225.1;TQ646 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)02-0103-06

Simultaneous determination of 5 kinds of spices in edible vegetable oil by liquid chromatography – mass spectrometry

YANG Xi¹, FENG Jincong², WANG Jigang¹,
ZHOU Tingting¹, XIANG Shijie³

(1. Mianyang Institute for Food and Drug Control, Mianyang 621000, Sichuan, China; 2. Chengdu Jinjiang District Market Supervision Technical Service Center, Chengdu 610000, China; 3. Sichuan Agricultural Product Quality and Safety Center, Chengdu 610000, China)

Abstract: In order to effectively improve detection efficiency of maltol, ethyl maltol, vanillin, methyl vanillin and ethyl vanillin in edible vegetable oil, a liquid chromatography – mass spectrometry (HPLC – MS/MS) method was established for the simultaneous determination of maltol, ethyl maltol, vanillin, methyl vanillin and ethyl vanillin in edible vegetable oil. The samples were extracted by acetonitrile and defatted by *n* – hexane, then methanol – 0.1% formic acid aqueous solution was used as the mobile phase for gradient elution, electrospray ionization was used to conduct multiple reaction monitoring scanning under positive ion mode, and 5 kinds of spices were quantitatively determined. The results showed that the linear relationships were good between the mass fraction of spices and peak areas, and the correlation coefficients were higher than 0.998, the detection limits were 2.3 – 19.5 μg/kg, the quantitation limits were 7.7 – 65.0 μg/kg, the recovery rate were 85.0% – 107.8%, and the relative standard deviations were less than 5.0%. The method is simple, accurate and sensitive. It is suitable for the simultaneous determination of maltol, ethyl maltol, vanillin, methyl vanillin and ethyl vanillin in edible vegetable oil,

which can improve the detection efficiency effectively.

Key words: liquid chromatography – mass spectrometry; maltol; ethyl maltol; vanillin; methyl vanillin; ethyl vanillin

收稿日期:2021-12-09;修回日期:2022-09-30

作者简介:阳曦(1987),女,高级工程师,硕士,研究方向为食品安全质量检测(E-mail)381830470@qq.com。

通信作者:向世杰,高级农艺师(E-mail)191741623@qq.com。

麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素作为食品用香料被广泛用于食品工业中,具有改良食品风味、修饰苦味、改善口感的作用^[1-3],同时还有用量少、增香效果显著的特点^[4-5]。有研究指出,人体过量摄入这5种香料会出现头晕、恶心、呼吸困难等不良反应,甚至还会损伤脏器^[6-8]。食用植物油是人们日常饮食的必需品,我国作为食用植物油消费大国,其安全问题一直深受监管部门及消费者的关注。GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》将麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素列入允许使用的食品用香料名单中,但规定植物油中不得添加任何食品用香料、香精。然而近年来不断曝光有不良商贩在食用植物油中添加香料,以达到以次充好的目的。因此,建立有效可行的检测方法,有助于提高监管能力,规范市场。

目前,这5种香料的检测方法主要有分光光度法^[6,9]、液相色谱法^[10-13]、气相色谱法^[14-16]、液相色谱-质谱法^[17-19]、气相色谱-质谱法等^[20-22]。分光光度法测定成分单一,且灵敏度低;液相色谱法和气相色谱法选择性差,不能准确定性,容易造成假阳性;色谱和质谱联用技术具有更高的灵敏度和准确性,是目前痕量检测的首选。目前,大多数文献报道中所检测的化合物成分单一,5种香料同时检测的报道较少;而在同时测定5种香料的文献中,前处理方法较为烦琐,耗时较长。GB 5009.250—2016《食品安全国家标准 食品中乙基麦芽酚的测定》、GB 5009.284—2021《食品安全国家标准 食品中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素的测定》、BJS 201708《食用植物油中乙基麦芽酚的测定》及BJS 201705《食品中香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的测定》都不能实现5种香料的的同时测定,且检测对象主要集中在乳制品、糕点、糖果、饮料等基质。本实验针对上述问题,采用液相色谱-串联质谱法建立了同时测定食用植物油中麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的检测方法,以提高检测效率。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

送检食用植物油(菜籽油15种、芝麻油15种、玉米油10种)。甲醇、乙腈(色谱纯),美国Fisher公司;乙酸铵(分析纯),成都市科龙化工试剂厂;麦芽酚标准物质(批号G1149503),德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司;乙基麦芽酚、香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素标准物质(批号分别为

D0017107、D0016913、D0019465、D0016050),北京BePure公司。

1.1.2 仪器与设备

API 4000 液相色谱-串联质谱仪,美国AB SCIEX公司;XSE205 电子天平、MS603S 电子天平,瑞士梅特勒-托利多公司;Direct-Q 超纯水仪,美国Millipore公司;离心机,德国Eppendorf公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制

精密称取麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素标准物质各20 mg分别置于20 mL容量瓶中,加乙腈溶解并定容,配制成质量浓度为1 mg/mL的标准储备溶液。

准确吸取1 mg/mL的标准储备溶液各0.1 mL分别置于10 mL容量瓶中,加乙腈定容,即得质量浓度为10 μ g/mL的标准使用溶液。

分别取上述10 μ g/mL的标准使用溶液适量,加乙腈制成含麦芽酚50、100、200、400、800、1 000 ng/mL和含乙基麦芽酚、香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素各为10、20、50、100、200、500 ng/mL的系列混合标准溶液。

1.2.2 样品溶液的制备

准确吸取5 g均匀试样于15 mL离心管中,加入5 mL乙腈,涡旋1 min后于4 000 r/min离心2 min,取上层乙腈提取液于50 mL离心管中,下层再用5 mL乙腈提取,合并两次提取液,加入10 mL乙腈饱和的正己烷,涡旋1 min,静置分层,取下层溶液,过0.22 μ m有机滤膜,待液相色谱-串联质谱仪测定。同时进行空白实验。

1.2.3 液相色谱-串联质谱法检测条件

液相色谱条件:Thermo Acclaim C₁₈柱(3.0 mm \times 100 mm, 3 μ m);色谱柱温度35 $^{\circ}$ C;流速0.4 mL/min;进样量5 μ L;流动相A为甲醇,B为0.1%甲酸水溶液;梯度洗脱条件见表1。

表1 梯度洗脱条件

时间/min	A/%	B/%
0	20	80
3.0	90	10
6.0	90	10
6.1	20	80
8.0	20	80

质谱条件:电喷雾离子源(ESI⁺);多反应监测(MRM)扫描;离子喷雾电压(IS)5 500 V;离子源温度(TEM)550 $^{\circ}$ C;喷雾器压力(GS1)379.21 kPa;辅助加热器压力(GS2)344.74 kPa;气帘气压力

(CUR)172.37 kPa。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的优化

将质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液连续进样泵入质谱仪,电喷雾离子源在正离子模式下进行一级质谱扫描,发现 5 种化合物均能形成 $[M+H]^+$ 准分子离子峰。以各化合物的准分子离子峰为母离子,确定母离子质荷比,在此基础上进行二级质谱扫描,手动调节碰撞能量,选择两个丰度较高的碎片离子作为子离子,并在 MRM 模式下优化去簇电压和碰撞能量,优化后的质谱参数见表 2,定量离子的 MRM 图见图 1。

表 2 质谱分析参数

目标化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电 压/V	碰撞能 量/eV
麦芽酚	127.0	53.2*,109.2	70	35
			70	28
乙基麦芽酚	141.0	126.0*,71.0	78	30
			75	40
香兰素	153.0	93.0*,125.0	60	21
			60	18
甲基香兰素	167.0	124.0*,108.0	60	24
			51	30
乙基香兰素	167.0	93.0*,111.0	50	24
			48	18

注:*为定量离子

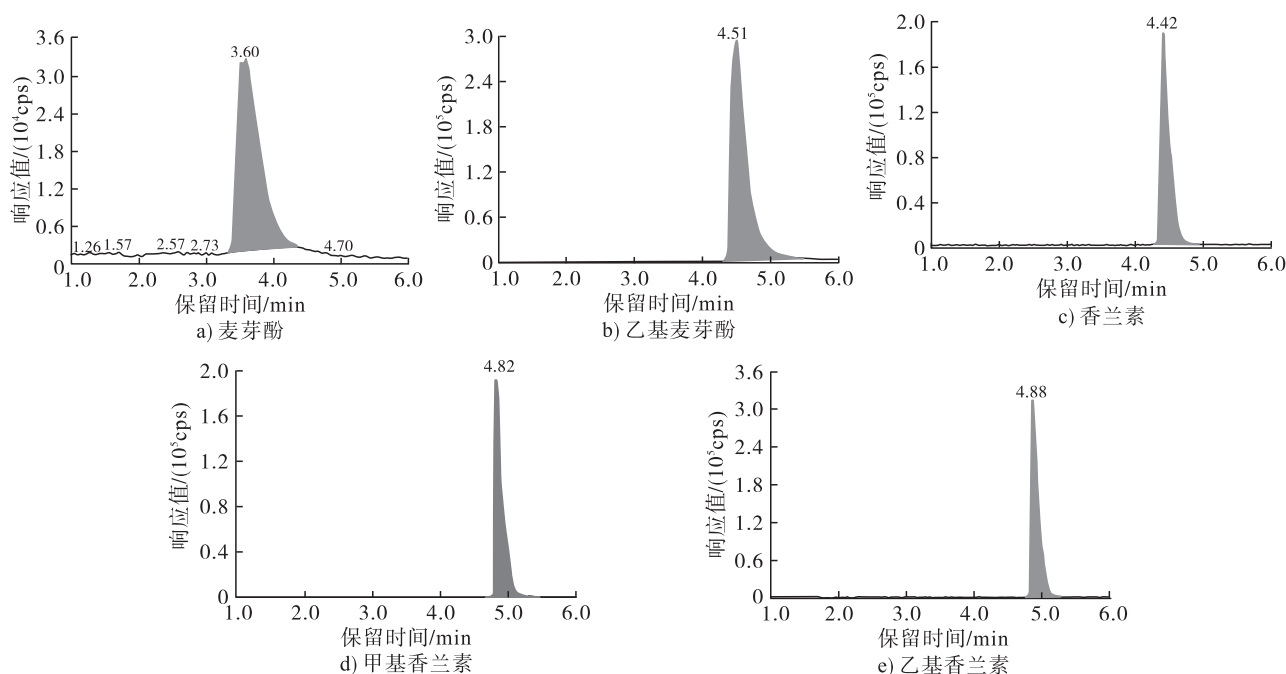


图 1 5 种香料定量离子的 MRM 图

2.2 色谱条件的优化

首先比较了甲醇-水和乙腈-水作为流动相,对 5 种化合物进行梯度洗脱的效果。结果发现,用甲醇-水作为流动相时,5 种化合物的响应值均明显大于乙腈-水体系,且在乙腈-水体系中,麦芽酚和乙基麦芽酚不能得到峰形较好的色谱峰。在此基础上进一步比较了甲醇-水和甲醇-0.1% 甲酸水溶液的效果,发现各化合物响应得到进一步改善,离子化效率提高,检测灵敏度增强。因此,选择甲醇-0.1% 甲酸水溶液作为流动相。

2.3 提取溶剂的选择

5 种香料在甲醇、乙醇、乙腈中均具有较好的溶解性,本实验考察了这 3 种有机溶剂作为提取溶剂对检测结果的影响。向空白油样中添加 50 $\mu\text{g/kg}$ 的混合标准溶液,分别使用甲醇、乙醇、乙腈作为提

取溶剂,按 1.2.2 方法提取、1.2.3 条件下进行测定,计算回收率。结果发现,各化合物的回收率均高于 85%,3 种溶剂的提取效果相当,但乙腈能够很好地与油脂分层,提取出来的油脂较少,液体颜色较浅,能起到有效除油脂和除色素的作用^[23-27],而甲醇和乙醇与油脂互溶,因此选择乙腈作为提取溶剂。

2.4 净化方式的选择

现有文献报道的食品中香料测定的净化方式主要为固相萃取法^[17,28-29],但该方法存在操作烦琐、耗时长且耗材价格较高等缺点。目前分散固相萃取技术因具有快速、简便等特点而被用于样品前处理。本实验考察了以 C_{18} 和 PSA 作为分散固相萃取净化剂进行净化,并且与传统的液液分配净化(正己烷)进行比较,结果见表 3。

表3 5种香料在不同净化体系中的回收率 %

净化体系	麦芽酚	乙基 麦芽酚	香兰素	甲基 香兰素	乙基 香兰素
正己烷	103.0	88.5	94.8	93.4	98.8
25 mg C ₁₈	74.5	56.4	87.1	84.1	87.3
50 mg C ₁₈	67.0	50.0	91.3	91.2	92.4
100 mg C ₁₈	39.9	30.5	94.2	89.7	91.4
25 mg PSA	97.3	81.4	27.2	77.1	47.9
50 mg PSA	86.1	72.9	12.0	67.4	30.5
100 mg PSA	70.1	66.7	-	61.4	13.8
25 mg C ₁₈ + 25 mg PSA	68.3	67.7	44.2	84.6	118.0

由表3可以看出:当C₁₈的用量为50 mg和100 mg时,香兰素类化合物回收率较高,但C₁₈会导致麦芽酚类化合物回收率偏低;当PSA的用量为25 mg时,麦芽酚类化合物回收率较高,但PSA会导致香兰素类化合物回收率偏低;当C₁₈和PSA混用时,不能实现5种化合物都取得满意的回收率;当用正己烷进行净化时,各化合物回收率为88.5%~103.0%,因正己烷与乙腈能互溶,最终选择乙腈饱和的正己烷进行净化。

2.5 基质效应考察

采用空白基质匹配标准曲线的斜率(A)与溶剂匹配标准曲线的斜率(B)比值评价5种香料的基质

效应^[30-31],当A/B值在0.8~1.2之间时,为基质效应不明显,5种香料的A/B值见图2。

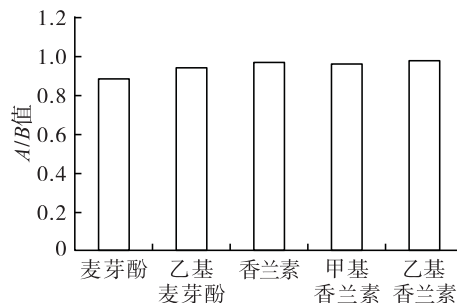


图2 5种香料的基质效应

由图2可以看出,5种香料基质效应较小,因此本实验采用乙腈配制标准溶液。

2.6 线性范围、相关系数及检出限

将系列混合标准溶液在优化的仪器条件下进行测定,以峰面积(y)为纵坐标,混合标准溶液质量浓度(x)为横坐标,绘制工作曲线,以信噪比的3倍计算检出限(LOD),以信噪比的10倍计算定量限(LOQ),5种香料的线性回归方程及LOD、LOQ见表4。由表4可看出,5种香料线性关系良好,相关系数均大于0.998,方法检出限为2.3~19.5 μg/kg,定量限为7.7~65.0 μg/kg,均低于相关国家标准。

表4 5种香料的线性范围、线性回归方程、相关系数、检出限及定量限

化合物	线性范围/(ng/mL)	线性回归方程	相关系数(R ²)	LOD/(μg/kg)	LOQ/(μg/kg)
麦芽酚	50~1 000	$y = 1.81e + 003x - 1.06e + 004$	0.999 3	19.5	65.0
乙基麦芽酚	10~500	$y = 2.03e + 004x + 1.47e + 005$	0.999 1	2.3	7.7
香兰素	10~500	$y = 7.80e + 003x + 6.02e + 004$	0.999 2	3.7	12.3
甲基香兰素	10~500	$y = 6.85e + 003x + 5.74e + 004$	0.998 4	3.2	10.7
乙基香兰素	10~500	$y = 1.02e + 004x + 9.72e + 004$	0.998 5	2.6	8.7

2.7 回收率和精密度

按1.2.2和1.2.3方法对空白植物油样品进行3个水平的加标回收实验,加标水平分别为50、150、350 μg/kg,每个水平进行6次平行实验,回收率及精密度见表5。

表5 加标回收实验结果(n=6)

化合物	加标水平/(μg/kg)	回收率/%	RSD/%
麦芽酚	50	104.5	4.2
	150	95.7	3.5
	350	91.5	2.1
乙基麦芽酚	50	88.5	2.9
	150	92.7	1.3
	350	85.6	1.7

续表5

化合物	加标水平/(μg/kg)	回收率/%	RSD/%
香兰素	50	107.8	2.0
	150	104.0	1.5
	350	92.9	0.9
甲基香兰素	50	86.0	1.5
	150	85.3	2.3
	350	89.7	2.5
乙基香兰素	50	85.0	2.8
	150	89.3	1.0
	350	90.3	2.7

由表5可看出,5种香料回收率为85.0%~107.8%,相对标准偏差(RSD)均小于5.0%,说明该方法具有良好的准确度和重复性。

2.8 样品测定

采用本方法对送检的40种样品(15种菜籽油、15种芝麻油、10种玉米油)的麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素含量进行测定。结果发现:17种样品检出香兰素,检出率最高,为42.5%,含量为32.0~1318.0 μg/kg,且全部芝麻油样品均检出香兰素;仅有3种芝麻油样品检出乙基麦芽酚,检出率为7.5%,含量为43.5~189.0 μg/kg;其他3种香料均未检出。

3 结论

本实验建立了食用植物油中麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的高效液相色谱-串联质谱检测方法,5g样品经10mL乙腈提取,10mL乙腈饱和的正己烷净化,以甲醇-0.1%甲酸水溶液作为流动相进行梯度洗脱,在正离子模式下扫描,进行多反应监测,外标法定量测定样品中5种香料的含量。5种香料质量浓度与峰面积线性关系良好,回收率均在85.0%及以上,检出限为2.3~19.5 μg/kg,定量限为7.7~65.0 μg/kg。该方法操作简便、灵敏度高、重复性好,能有效满足食用植物油中麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的测定。

参考文献:

- [1] 杨海燕. 多功能增香剂: 麦芽酚与乙基麦芽酚[J]. 中国食品工业, 1998(11): 29-31.
- [2] SINHA A K, SHARMA U K, SHARMA N. A comprehensive review on vanilla flavor: extraction, isolation and quantification of vanillin and others constituents [J]. *Int J Food Sci Nutr*, 2008, 59(4): 299-326.
- [3] 刘嘉飞, 熊含鸿, 许和强. 白酒中麦芽酚、乙基麦芽酚的测定[J]. 酿酒, 2015, 42(2): 110-111.
- [4] 吴文涛. 广谱香味增效剂麦芽酚和乙基麦芽酚[J]. 食品科学, 1982(8): 4-7.
- [5] 穆旻, 郑福平, 孙宝国, 等. 麦芽酚和乙基麦芽酚的合成及其在食品工业中的应用[J]. 中国食品学报, 2006(1): 407-410.
- [6] NI Y N, ZHANG G W, KOKOT S. Simultaneous spectrophotometric determination of maltol, ethyl maltol, vanillin and ethyl vanillin in foods by multivariate calibration and artificial neural networks[J]. *Food Chem*, 2004, 89: 465-473.
- [7] 郑小严. 凝胶渗透色谱-气相色谱-三重四极杆质谱法测定配方奶粉中香兰素和乙基香兰素[J]. 福建分析测试, 2018, 27(4): 12-17.
- [8] DURRANI K, EL D S M A, SUN Y C, et al. Ethyl maltol enhances copper mediated cytotoxicity in lung epithelial cells [J/OL]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2021, 410: 115354 [2021-12-09]. [https://doi.org/10.1016/j.](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.05.037)
- [9] 冯彩婷, 杨丽霞, 李书静. 紫外-可见分光光度法测定奶粉中的香兰素含量[J]. 河北化工, 2012, 35(6): 78-80.
- [10] 迟秋池, 李晓雯, 何家今, 等. 高效液相色谱法同时测定豆浆中麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素5种香料[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(7): 2690-2695.
- [11] 周宏霞, 臧汝瑛. HPLC法检测液态乳中的乙基麦芽酚[J]. 中国乳品工业, 2018, 46(9): 55-56.
- [12] 肖立群. 超高效液相色谱法测定婴儿配方奶粉中的增香剂[J]. 食品工业, 2019, 40(8): 306-308.
- [13] MA Y J, BI A Q, WANG X Y et al. Dispersive solid-phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of flavor enhancers in ready-to-eat seafood by HPLC-PDA [J/OL]. *Food Chem*, 2020, 309: 125753 [2021-12-09]. [https://doi.org/10.016/j. foodchem. 2019. 125753.](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125753)
- [14] 龚国珍, 李媛. 气相色谱法测定食用植物油中乙基麦芽酚的含量[J]. 检验检疫学刊, 2019, 29(2): 136-137.
- [15] 杨小珊. 气相色谱法测定食用植物油中乙基麦芽酚的含量[J]. 食品与发酵科技, 2019, 55(1): 119-121.
- [16] 路露, 何湘漪, 孙蕊, 等. 气相色谱法测定椰子汁或复原椰子汁中5种香料[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(15): 5990-5996.
- [17] 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.
- [18] 肖锋, 张毅, 陈沛金, 等. 高效液相色谱-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.
- [19] 曲宝成, 戴学东, 张敬波, 等. 高效液相色谱串联质谱法测定植物油中香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(4): 935-941.
- [20] 景赞, 胡丹, 刘超. GC-MS/MS测定调味油中麦芽酚和乙基麦芽酚[J]. 中国食品添加剂, 2017(6): 209-213.
- [21] 章建辉, 李莎, 黄辉, 等. 液液萃取-接受相固化-反萃取-气相色谱/质谱法测定奶粉中的香兰素[J]. 食品与机械, 2015, 31(2): 98-101, 105.
- [22] PENG J F, WEI M, HU Y W, et al. Simultaneous determination of maltol, ethyl maltol, vanillin, and ethyl vanillin in foods by isotope dilution headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Anal Methods*, 2019, 12(8): 1725-1735.
- [23] 陈坤, 谢凤慧, 彭磊. 固相萃取-液相色谱串联质谱法检测食用植物油中乙基麦芽酚的研究[J]. 质量与认证, 2020(8): 75-77.

表1 正交试验因素及水平

水平	氯化胆碱-柠檬酸 溶液质量分数/%	料液比	提取 温度/°C	提取 时间/min
1	60	1:15	70	20
2	80	1:20	80	30
3	100	1:25	90	40

表2 正交试验设计及结果

试验号	A	B	C	D	原花青素得率/%
1	1	1	1	1	3.12
2	1	2	2	2	4.58
3	1	3	3	3	4.62
4	2	1	2	3	4.45
5	2	2	3	1	4.24
6	2	3	1	2	5.20
7	3	1	3	2	3.63
8	3	2	1	3	4.66
9	3	3	2	1	4.38
k_1	4.11	3.73	4.33	3.91	
k_2	4.63	4.49	4.47	4.47	
k_3	4.22	4.73	4.16	4.58	
R	0.52	1.00	0.31	0.67	

由表2可知,各因素对原花青素得率影响程度依次为料液比>提取时间>氯化胆碱-柠檬酸溶液质量分数>提取温度,最优工艺条件为 $A_2B_3C_2D_3$,即氯化胆碱-柠檬酸溶液质量分数80%、料液比1:25、提取温度80°C、提取时间40 min,在此条件下原花青素得率为5.26%。

3 结论

在单因素试验基础上,采用正交试验优化了低共熔溶剂提取油茶籽壳中原花青素工艺条件。结果表明,低共熔溶剂提取油茶籽壳中原花青素的最优工艺条件为以氯化胆碱-柠檬酸(物质的量比1:1)溶液为提取溶剂、氯化胆碱-柠檬酸溶液质量分数80%、料液比1:25、提取温度80°C、提取时间40 min,

在此条件下原花青素得率为5.26%。

参考文献:

- [1] 周激,吴雪辉. 油茶综合利用开发前景[J]. 中国农村科技,2006(10):21-23.
- [2] 全国大宗油料作物生产发展规划(2016—2020年)[EB/OL]. (2016-08-15)[2021-12-16]. http://www.gov.cn/xinwen/2016-09/05/content_5105421.htm.
- [3] 郭华,谭惠元,罗佳. 红花油茶果的主要成分分析[J]. 中国油脂,2010,35(1):70-73.
- [4] 余红军,郑生宏,李立祥. 油茶籽壳原花青素的分离纯化[J]. 食品与发酵工业,2012,38(9):196-199.
- [5] 蒋其忠. 茶籽壳原花青素的分离纯化、稳定性及抗氧化活性研究[D]. 合肥:安徽农业大学,2010.
- [6] 李晓娜. 油茶籽壳抗氧化组分的提取与分离研究[D]. 长沙:中南林业科技大学,2011.
- [7] 张慧文,张玉,马超美. 原花青素的研究进展[J]. 食品科学,2015,36(5):296-304.
- [8] 陈梦雨,黄小丹,王钊,等. 植物原花青素的研究进展及其应用现状[J]. 中国食物与营养,2018,24(3):54-58.
- [9] 刘沙,肖建辉,涂瑾,等. 小麦肽协同有机酸对花生红衣原花青素抗氧化稳定性的影响[J]. 中国油脂,2020,45(5):12-16.
- [10] TANG X, ZUO M, LI Z, et al. Green processing of lignocellulosic biomass and its derivatives in deep eutectic solvents[J]. Chem Sus Chem,2017,10(13):2696-2706.
- [11] PAIVA A, CRAVEIRO R, AROSO I. Natural deep eutectic solvents - solvents for the 21st century[J]. ACS Sus Chem Eng,2014,2(5):1063-1071.
- [12] SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications[J]. Chem Rev, 2014,114(21):11060-11082.
- [13] 李杰,吴艳芳,王新胜,等. 低共熔溶剂提取枳实中黄酮类成分的工艺研究[J]. 应用化工,2020,49(12):3078-3082.
- [14] 吴澎,王明林. 超声波辅助法提取白刺果籽中原花青素的工艺[J]. 食品与发酵工业,2005,31(5):158-160.
- [15] 徐芷怡,陈梦婷,侯锡爱,等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定芝麻油中7种农药残留[J]. 分析化学,2020,48(7):928-936.
- [16] 阳曦,刘玮,向世杰. 液液萃取-全碳同位素标记-液质联用法测定酱油中玉米赤霉烯酮[J]. 中国调味品,2021,46(11):151-154.
- [17] 黄彪,刘文静,傅建炜,等. QuEChERS前处理法-超高效液相色谱串联质谱法同时测定茶油中7种烟碱类农药残留[J]. 农产品质量与安全,2019(1):45-48,61.
- [18] 罗辉泰,黄晓兰,吴惠勤,等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时快速测定食用油中9种外源性杂质成分[J]. 分析测试学报,2019,38(5):532-538.
- [19] 吴纤榛,郑平安,周勇,等. 不同种类固相萃取柱对特医食品中香料含量结果的影响[J]. 食品工业,2021,42(1):291-296.
- [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] 曹小云,陈树干,曾楚莹,等. QuEChERS-分散液液微萃取/气相色谱-串联质谱法高通量快速检测蔬果中152种农药残留[J]. 分析测试学报,2019,38(8):920-930.
- [22] 谢瑜杰,陈辉,胡雪艳,等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法检测奶粉中玉米赤霉烯酮及其代谢物[J]. 食品工业科技,2020,41(7):233-238.

(上接第107页)