

UPLC 测定食用油中的 3 种香兰素类物质含量

孟繁磊, 张 慧, 范 宏, 谭 莉, 宋志峰

(吉林省农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所, 长春 130033)

摘要:为解决现有检测方法存在前处理净化不完全、不彻底的情况,建立了超高效液相色谱(UPLC)测定食用油中香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素含量的分析方法。用乙腈提取食用油中目标物,以乙腈饱和的正己烷萃取净化,冷冻分层后,再经 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱净化,采用 C₁₈ 色谱柱分离,以 0.5% 甲酸水溶液-乙腈为流动相进行 UPLC 测定,外标法定量。结果表明:3 种香兰素类物质在 0.1~100.0 mg/L 范围内线性关系良好,相关系数大于 0.999,检出限均为 0.03 mg/kg,定量限均为 0.1 mg/kg;在 0.1、0.2、1.0 mg/kg 3 个添加水平的平均回收率为 86.6%~108.1%,相对标准偏差(RSD)为 2.0%~8.8%。同时,采用本方法与 BJS 201705 中方法对食用油中的 3 种香兰素类物质进行测定,两种方法结果间无显著性差异。综上,建立的方法采用两步净化,减少了杂质对香兰素类物质的干扰,适用于食用油中香兰素类物质含量的测定。

关键词:UPLC; 植物油; 香兰素; 甲基香兰素; 乙基香兰素

中图分类号:TS227;O657.7+2 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2024)10-0125-05

Determination of three vanillin compounds in edible oil by UPLC

MENG Fanlei, ZHANG Hui, FAN Hong, TAN Li, SONG Zhifeng

(Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Jilin

Academy of Agricultural Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: In order to solve the problem of incomplete purification in the pretreatment of the existing testing methods, a method for the determination of vanillin, methyl vanillin, and ethyl vanillin in edible oil by ultra high performance liquid chromatography (UPLC) was established. The target compounds in edible oil sample were extracted with acetonitrile, purified by *n*-hexane saturated by acetonitrile, frozen and stratified, then extracted and purified by Oasis PRiME HLB column, separated by C₁₈ chromatographic column, and eluted with 0.5% formic acid aqueous solution and acetonitrile as the mobile phase gradient for the UPLC analysis. The external standard method was used for quantification. The results showed that the linearity of the three vanillins was good in the range of 0.1–100.0 mg/L, with correlation coefficient higher than 0.999, the detection limit was 0.03 mg/kg, and the quantitation limit was 0.1 mg/kg. The average recoveries at three additive concentrations of 0.1, 0.2 mg/kg and 1.0 mg/kg were 86.6%–108.1%, and the RSD was 2.0%–8.8%. There was no significant difference between the results of the established method and BJS 201705. The established method uses a two-step purification to reduce the interference of impurities to vanillin compounds, and is suitable for the determination of vanillins in edible oil.

Key words: UPLC; vegetable oil; vanillin; methyl vanillin; ethyl vanillin

收稿日期:2023-03-26;修回日期:2024-05-23

作者简介:孟繁磊(1984),女,副研究员,硕士,主要从事农产品质量安全检测方面的研究工作(E-mail)mengfanlei622@163.com。

通信作者:宋志峰,研究员(E-mail)mhsr@sina.com。

香兰素类化合物,作为食品中的风味增强剂或稳定剂,被用于提升食品的口感和风味,最近研究发现其还有增强食欲的作用^[1-2];但过量摄入香兰素可能会对人体产生一定的伤害,比如导致头疼、恶心、呕吐、呼吸困难、肝肾损伤等^[3-4]。所以,关注食

品中的香兰素类化合物,对于保障食品安全和人类健康具有重要意义。植物油是人类日常生活中必需品,也一直是政府部门监管的重点,GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中规定植物油中不得添加任何食品用香料、香精。然而近年来频频有植物油产品中检出香兰素的报道^[5-6],因此建立一种有效可行的检测植物油中香兰素类物质的方法,有助于提高监管能力和规范市场。

目前香兰素类物质的检测方法主要有分光光度法^[7-8]、高效液相色谱法(HPLC)^[9-11]、气相色谱法(GC)^[12-14]、液相色谱串联质谱法(LC-MS/MS)^[15-17]、气相色谱串联质谱法(GC-MS/MS)^[18-20]等。植物油中香兰素的检测方法已有报道,如:食品补充检验方法 BJS 201705《食品中香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的测定》和曲宝成等^[21]采用乙腈提取,正己烷脱脂净化,LC-MS/MS检测;徐彦辉^[22]采用固相萃取-LC-MS/MS检测;刘强欣等^[23]采用改良的 QuEChERS-LC-MS/MS检测。但在实际应用中发现,现有的净化方法对于部分油脂有净化不完全、不彻底的情况。针对此情况,本研究提供了一种检测植物油中3种常见香兰素类物质(香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素)含量的可靠方法,即对提取液先采用乙腈饱和的正己烷脱脂处理去除油脂中的大部分脂溶性杂质,再通过固相萃取进一步净化去除残留的非脂溶性杂质,最后利用超高效液相色谱(UPLC)进行分析。该方法通过两步净化,可减少杂质对香兰素类物质的干扰,有利于保证目标物质的稳定性和检测的准确性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

大豆油、核桃油、猪油、花生油、葵花籽油、芝麻油、橄榄油、菜籽油、玉米油,购自长春本地超市,用于方法学考察的样品经确认均不含3种香兰素类物质(香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素)。

香兰素(纯度 $\geq 99.0\%$)、甲基香兰素(纯度 $\geq 98.0\%$)、乙基香兰素(纯度 $\geq 97.0\%$),中国标准物质中心;乙腈、正己烷、甲酸,色谱纯,赛默飞世尔公司。

H-Class 超高效液相色谱(UPLC)仪、Oasis PRiME HLB 固相萃取柱,美国 Waters 公司;KQ-600 超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;VORTEX3 涡旋混匀仪、RV10 旋转蒸发仪,德国 IKA 公司;MS204/A 电子天平,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制

标准储备溶液(1 000 mg/L):准确称取一定量香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素,分别置于 10 mL 容量瓶中,用乙腈溶液溶解并定容,混匀。

混合标准中间液(100 mg/L):分别准确吸取上述标准储备溶液各 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用乙腈定容,于 4℃ 贮存。

混合标准系列工作溶液:分别准确吸取 0.01、0.05、0.1、0.5、2.0、5.0、10.0 mL 混合标准中间液,用体积分数 30% 的乙腈溶液定容至 10 mL,配制成质量浓度分别为 0.1、0.5、1.0、5.0、20.0、50.0、100.0 mg/L 的混合标准系列工作溶液。

1.2.2 样品前处理

称取 5 g(精确至 0.01 g) 均匀食用油样品于离心管中,加入 10 mL 乙腈,涡旋振荡 1 min 后离心(4℃, 10 000 r/min)5 min;下层油液再用 5 mL 乙腈重复提取一次,合并两次提取液,加入 10 mL 乙腈饱和的正己烷,涡旋振荡 1 min, -18℃ 冷冻 2 h,取下面乙腈层,旋转蒸发至近干,用体积分数 30% 的乙腈溶液定容至 5.0 mL,先取约 2 mL 润洗 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱,流干后弃去流出液,再另取 2 mL 加入到固相萃取柱上,保持以 1 滴/s 的速度通过,收集流出液,供 UPLC 检测。

1.2.3 UPLC 检测条件

ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm);流速 0.3 mL/min;检测波长 280 nm;进样量 5 μL;柱温 35℃;流动相 A 为体积分数 0.5% 的甲酸水溶液,流动相 B 为乙腈;梯度洗脱程序为 0~4 min 30%~80% B, 4.1~7 min 90% B, 7.1~10 min 30% B。

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择

3种香兰素类化合物均有一OH,所以3种化合物在极性有机溶剂中溶解性均很好。在空白花生油样品中加入混合标准中间液(100 mg/L),制成 1 mg/kg 的阳性试样,分别以甲醇、乙腈、二氯甲烷为提取溶剂,按 1.2.2 方法进行样品前处理后,按 1.2.3 条件进行 UPLC 检测,计算回收率,考察 3 种有机溶剂对 3 种香兰素类化合物的提取效果,结果见图 1。由图 1 可知,3 种提取溶剂对香兰素类化合物的回收率从大到小分别为乙腈、甲醇、二氯甲烷。其中甲醇、乙腈作为提取溶剂时,3 种香兰素类化合物回收率均大于 85%,但甲醇提取物中杂质多,因此本实验使用乙腈作为提取溶剂。

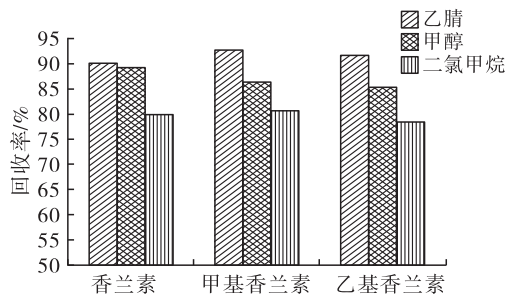


图1 不同提取溶剂对3种香兰素类化合物的提取效果
Fig.1 Extraction effects of different solvents on three vanillin compounds

2.2 色谱条件的优化

分别考察了甲醇-水和乙腈-水两个体系作为流动相对3种香兰素类物质的洗脱效果。结果表明,乙腈-水作为流动相时,3种香兰素类化合物的响应均明显大于甲醇-水体系的。另外,考虑到3种香兰素类化合物在溶液中呈弱酸性,所以在流动相中加入一定量的酸以增强目标物和色谱柱的相互作用,以改善分离效果。本研究考察了不同甲酸加入量对分离效果的影响,结果发现水相中加入体积分数0.5%甲酸,样品中杂质与待测物以及待测物间得到了很好的分离,因此选择0.5%甲酸水溶液-乙腈作

为流动相。图2为以0.5%甲酸水溶液-乙腈作为流动相,1 mg/L混合标准溶液的色谱图。

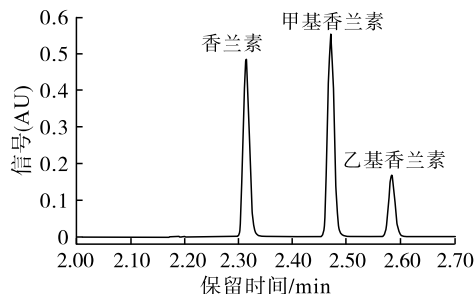


图2 1 mg/L混合标准溶液的色谱图

Fig.2 Chromatogram of 1 mg/L standard solution

2.3 方法学考察

2.3.1 线性关系

将1.2.1混合标准系列工作溶液依次进超高效液相色谱仪中,按照1.2.3的检测条件,测定相应香兰素类化合物的峰面积,以混合标准系列工作溶液的质量浓度(x)为横坐标,相应香兰素类化合物峰面积(y)为纵坐标,绘制标准曲线,结果如表1所示。

表1 线性方程、相关系数、检出限、定量限

Table 1 Linear equations, correlation coefficients, detection limit, and quantitation limit

化合物	线性方程	相关系数	线性范围/(mg/L)	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
香兰素	$y = 7478.4x + 8984.7$	0.9999	0.1 ~ 100.0	0.03	0.1
甲基香兰素	$y = 7262.5x + 8955.9$	0.9996	0.1 ~ 100.0	0.03	0.1
乙基香兰素	$y = 9497.9x + 9216.3$	0.9997	0.1 ~ 100.0	0.03	0.1

由表1可看出,3种香兰素类物质在0.1~100.0 mg/L内线性关系良好,相关系数均大于0.999。

2.3.2 方法检出限与定量限

向空白植物油中加入一定量的混合标准溶液,按1.2.2方法进行前处理,按1.2.3条件进行UPLC测定。计算信噪比,将信噪比3:1时对应的溶液质量浓度确定为方法的检出限,将信噪比10:1时对应的溶液质量浓度确定为方法的定量限。3种香兰素类物质的检出限和定量限如表1所示。

由表1可看出,3种香兰素类物质的检出限均为0.03 mg/kg,定量限均为0.1 mg/kg。

2.3.3 回收率与精密度

选择大豆油、核桃油、猪油为空白样品,向其中添加定量限(0.1 mg/kg)、2倍定量限(0.2 mg/kg)、10倍定量限(1.0 mg/kg)3个添加水平,每个添加水平做1个空白样品和6个平行样品。经1.2.2方法进行前处理,按1.2.3条件进行UPLC测定,计算平均加标回收率及相对标准偏差(RSD),结果见表2。

表2 回收率与精密度结果($n=6$)

Table 2 Results of recovery and precision ($n=6$)

化合物	加标量/(mg/kg)	大豆油		核桃油		猪油	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
香兰素	0.1	90.7	4.6	86.6	4.1	89.9	5.8
	0.2	96.0	3.4	96.3	2.0	98.9	4.9
	1.0	93.1	3.1	100.4	2.4	97.3	5.6
甲基香兰素	0.1	93.8	5.1	93.8	5.1	93.6	8.4
	0.2	100.9	6.7	101.6	7.0	97.9	5.1
	1.0	94.0	8.8	97.8	2.9	101.2	6.2
乙基香兰素	0.1	94.4	3.4	101.2	6.5	88.8	6.6
	0.2	99.9	5.9	103.0	5.3	98.4	3.7
	1.0	99.8	5.3	102.1	5.9	108.1	5.7

由表2可看出,在3种加标水平下香兰素类化合物的回收率为86.6%~108.1%,RSD为2.0%~8.8%,满足GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》对回收率(80%~110%)和RSD的要求(0.1 mg/kg,RSD 15%;1 mg/kg,RSD 11%)。

2.4 方法比较

取花生油空白样品,以200 μg/kg的加标水平,制成加标阳性样品,分别按照本方法和食品补充检

验方法 BJS 201705《食品中香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的测定》(标准方法)进行测定,每种方法平行测定6次,对2种方法样品检测结果进行*t*检验,结果见表3。

由表3可看出,本方法与标准方法在检测食用油中的3种香兰素类物质时,检测结果相差不大,经*t*检验发现,2种方法的检测结果无显著性差异($p > 0.05$),证明本方法准确可靠,实际可行。

表3 2种方法比较结果

Table 3 Comparison results of two methods

化合物	测定结果/(μg/kg)		RSD/%		<i>t</i> 检验结果
	本方法	标准方法	本方法	标准方法	
香兰素	186.2	185.5	4.09	4.13	无显著性差异
甲基香兰素	191.3	194.2	5.44	6.45	无显著性差异
乙基香兰素	201.9	202.3	2.44	1.89	无显著性差异

2.5 实际样品测定

应用所建立的方法对不同品种食用油样品(共计30个)中的3种香兰素类化合物进行测定,结果见表4。

表4 食用油中香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素含量的检测结果($n=3$)

Table 4 Content of vanillin, methyl vanillin, and ethyl vanillin in oil samples ($n=3$) mg/kg

食用油	香兰素	甲基香兰素	乙基香兰素
大豆油	0.15 ± 0.05	—	—
芝麻油 1	0.89 ± 0.09	—	—
芝麻油 2	0.41 ± 0.11	—	—
芝麻油 3	0.53 ± 0.08	—	—
芝麻油 4	0.13 ± 0.02	—	—
花生油	0.29 ± 0.09	—	—
菜籽油	0.36 ± 0.12	—	—

注:—表示未检出

Note: "—" means not detected

由表4可知,食用油样品中只检出香兰素,检出含量范围为0.13~0.89 mg/kg,其中芝麻油中香兰素类化合物含量较高。

3 结论

建立了食用油中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素的UPLC检测方法,样品经乙腈提取,乙腈饱和的正己烷和Oasis PRiME HLB固相萃取柱两步净化,以0.5%甲酸水溶液-乙腈洗脱,C₁₈色谱柱分离,外标法定量,3种化合物线性关系良好,回收率在86.6%及以上,检出限为0.03 μg/kg。该方法与标准方法(BJS 201705)测定结果无显著性差异($p > 0.05$),且操作简便,净化效果好、灵敏度高、重复性好,能有效满足食用油中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素含量的测定。

参考文献:

- [1] OGAWA K, TASHIMA A, SADAKATA M, et al. Appetite-enhancing effects of vanilla flavours such as vanillin[J]. J Nat Med, 2018, 72(3): 798-802.
- [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] 吕佳煜, 宋莎莎, 冯叙桥, 等. 香兰素在食品贮藏保鲜中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(17): 305-309.
- [4] NI Y, ZHANG G, 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, 2005, 89(3): 465-473.
- [5] 王梦颖, 杨永, 卢跃鹏, 等. 市售芝麻油中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素的含量水平研究[J]. 中国油料作物学报, 2023, 45(2): 413-418.
- [6] 刘川, 林浩, 姚静, 等. 稳定同位素内标-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、乙基香兰素和乙基麦芽酚[J]. 中国食品添加剂, 2023, 34(9): 271-278.
- [7] 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.
- [8] 张国文, 倪永年. 多元校正-光度法同时测定食品中的香兰素和乙基麦芽酚[J]. 分析科学学报, 2005, 21(1): 20-23.
- [9] 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.
- [10] 林灵超, 吴方圆. 高效液相色谱法同时测定牛奶中的香兰素与乙基香兰素[J]. 化学分析计量, 2013, 22(2): 60-62.

(下转第136页)

- 用植物油中 4 种多环芳烃[J]. 北京农学院学报, 2022, 37(2): 113 - 116.
- [13] 彭星星, 高海军, 尹成华, 等. GPC 结合 GC - MS/MS 法快速测定植物油中多环芳烃[J]. 粮油食品科技, 2022, 30(6): 138 - 146.
- [14] 郭新颖, 陈峰, 谢超, 等. QuEChERS 固相分散萃取 - 高效液相色谱法检测水果中多环芳烃及其污染成分分析[J]. 计量与测试技术, 2022, 49(11): 26 - 29.
- [15] 朱捷, 马桂娟, 张瑶, 等. QuEChERS/气相色谱三重四级杆质谱法测定枸杞籽油中多环芳烃类物质[J]. 中国油脂, 2019, 44(6): 89 - 94.
- [16] MYINT ZAW M, POORAHONG S, KANATHARANA P, et al. A simple gelatin aerogel tablet sorbent for the effective vortex assisted solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from tea samples [J/OL]. Food Chem, 2022, 383: 132388 [2023 - 12 - 25]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132388>.
- [17] ZACS D, ROZENTALE I, REINHOLDS I, et al. Multi - walled carbon nanotubes as effective sorbents for rapid analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils using dispersive solid - phase extraction (d - SPE) and gas chromatography - tandem mass spectrometry (GC - MS/MS) [J]. Food Anal Meth, 2018, 11(9): 2508 - 2517.
- [18] 赵暮雨, 韩芳, 孙锦文, 等. 多壁碳纳米管作为吸附剂的 QuEChERS - 气相色谱 - 四极杆飞行时间质谱快速筛查淡水产品中 145 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2016, 35(12): 1513 - 1520.
- [19] 孙俊芬, 郑龙, 李云华, 等. 氨基化多壁碳纳米管的制备与研究[J]. 纺织科学与工程学报, 2018(1): 118 - 122.
- [20] WANG Q, LIAN J, HUA Z, et al. Hybrid nanomaterial based on magnetic multiwalled carbon nanotube - octadecylphosphonic acid modified zirconia for magnetic solid - phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from edible oils [J]. Anal Methods, 2018, 10(46): 5516 - 5523.
- [21] JI W H, ZHANG M M, DUAN W J, et al. Phytic acid - stabilized super - amphiphilic Fe₃O₄ - graphene oxide for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from vegetable oils [J]. Food Chem, 2017, 235: 104 - 110.
- [22] 陈杰, 王桂泉, 胡惠茗. 气相色谱法测定柑橘中农药的基质效应研究 [J]. 中国果菜, 2023, 43(6): 49 - 55.
- [23] 杜瑞, 万丽斌, 高火亮, 等. 固相萃取 - 高效液相色谱法检测植物油中 15 种多环芳烃[J]. 粮食与油脂, 2022, 35(1): 158 - 162.
- [24] 葛正法. 磁固相萃取用于芝麻油中黄曲霉毒素和多环芳烃检测的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2019.
-
- (上接第 128 页)
- [11] 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.
- [12] 孟庆顺, 卜媛媛, 陈长毅, 等. 气相色谱法快速测量米粉中香兰素和乙基香兰素含量[J]. 中国食品添加剂, 2021, 32(5): 90 - 95.
- [13] 李会荣, 宫玲玲. 利用气相色谱法同步测定饲料香味剂中麝香草酚、丁香酚和香兰素的研究[J]. 中国饲料, 2017(14): 36 - 38.
- [14] KHO K, ASLANZADEH S. Quantitative determination of vanillin in coated paper using gas chromatography [J/OL]. IOP Conf Ser: Mater Sci Eng, 2020, 742(1): 12016 [2023 - 03 - 26]. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/742/1/012016>.
- [15] QU B, JIANG J, MAO X, et al. Simultaneous determination of vanillin, ethyl vanillin and methyl vanillin in Chinese infant food and other dairy products by LC - MS/MS [J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2021, 38(7): 1096 - 1104.
- [16] 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.
- [17] 阳曦, 冯锦聪, 王继刚, 等. 液相色谱 - 串联质谱法同时测定食用植物油中 5 种香料[J]. 中国油脂, 2023, 48(2): 103 - 107, 132.
- [18] PENG J, WEI M, HU Y, 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 Meth, 2019, 12(8): 1725 - 1735.
- [19] 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, 92.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 徐彦辉. 固相萃取 - 液相色谱 - 串联质谱法测定植物油脂中香兰素[J]. 化学分析计量, 2022, 31(8): 22 - 25.
- [23] 刘强欣, 张虹, 胡云强, 等. 改良 QuEChERS - 高效液相色谱 - 串联质谱法同时测定植物油中香兰素·甲基香兰素和乙基香兰素[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(11): 198 - 201.