

QuEChERS 净化—气相色谱—质谱法测定 食用植物油中 4 种合成抗氧化剂

Determination of four synthetic antioxidants in edible vegetable oil by gas chromatography-mass spectrometry coupled with QuEChERS

郑鸿涛¹ 刘子雄¹ 魏 荣¹

ZHENG Hong-tao¹ LIU Zi-xiong¹ WEI Rong¹

谢国丹¹ 董 海¹ 谭贵良²

XIE Guo-dan¹ DONG Hai¹ TAN Gui-liang²

(1. 中山市食品药品检验所, 广东 中山 528437; 2. 电子科技大学中山学院, 广东 中山 528402)

(1. Zhongshan Institute for Food and Drug Control, Zhongshan, Guangdong 528437, China; 2. Zhongshan Institute, University of Electronic Science and Technology of China, Zhongshan, Guangdong 528402, China)

摘要:建立了一种 QuEChERS 净化—气相色谱—质谱 (GC-MS) 快速测定 7 类食用植物油中 4 种合成抗氧化剂 (BHT、BHA、TBHQ、Ionox-100) 的方法。样品经乙腈超声提取后, 运用 QuEChERS 技术净化, 采用 DB-35MS 毛细管色谱柱 (30 m×0.250 mm×0.25 μm) 分离, 选择离子监测 (SIM) 模式进行测定, 外标法定量。结果表明: 各合成抗氧化剂在 0.5~20.0 μg/mL 内线性关系良好, 其相关系数 R^2 均 > 0.999, 相对标准偏差 RSD 为 0.4%~4.5%, 检出限为 0.05 mg/kg, 加标回收率为 84.1%~108.0%, 采用质控样品进行验证, 结果均为满意。该方法适用于食用植物油中抗氧化剂含量的快速筛查和测定。

关键词:食用植物油; QuEChERS; 气相色谱—质谱; 抗氧化剂

Abstract: To establish a gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method for the rapid determination of four synthetic antioxidants (BHT, BHA, TBHQ, and Ionox-100) in seven kinds of edible vegetable oils by QuEChERS assisted with ultrasonic extraction and purification. After ultrasonic extraction with acetonitrile, the samples were purified by QuEChERS technology, DB-35MS capillary column (30 m × 0.250 mm ×

0.25 μm) was used for separation of analytes and ion monitoring (SIM) mode was selected for determination. The analytes were quantified by external standard method. The results indicated that the linear range of synthetic antioxidants was 0.5~20.0 μg/mL, and the correlation coefficient (R^2) was greater than 0.999, the relative standard deviation (RSD) was 0.4%~4.5%, and the detection limit was 0.05 mg/kg, with the recovery 84.1%~108.0%. The results of quality control samples used for verification were also satisfactory. The method is suitable for rapid screening and determination of antioxidant content in edible vegetable oil.

Keywords: edible vegetable oil; QuEChERS; GC-MS; antioxidants

油脂是人体必不可少的一种重要营养素。食用植物油经精炼加工后, 天然存在的抗氧化成分 (如维生素 E) 会大量损失^[1-2]; 在贮藏、使用过程中, 也极易与空气中的氧气发生氧化反应, 引起油脂酸败变质, 从而产生对人体有毒有害物质。油脂氧化是造成油脂变质的主因, 目前常用的阻止氧化反应发生的方法是向油脂中添加抗氧化剂^[3-4], 其中, 合成抗氧化剂有 2,6-二叔丁基对甲基苯酚 (BHT)、叔丁基对羟基茴香醚 (BHA)、叔丁基对苯二酚 (TBHQ)、2,6-二叔丁基-4-羟甲基苯酚 (Ionox-100) (其结构式见图 1) 等。动物试验^[5-7]表明, 高剂量的苯酚类抗氧化剂会造成细胞凋亡、DNA 裂解等潜在健康危害, 随着食品毒理学方法的发展, 目前被认为无害的食品添加剂可能存在慢性毒性和致畸、致突变、致癌性的危害。因此, 国家卫计委在 GB 2760—2014 中对抗氧化剂在食用

基金项目:广东省自然科学基金项目 (编号: 2020A1515011308); 中山市食品药品检验所科研基金项目 (编号: 2019K28); 中山市社会公益与基础研究专项 (编号: 2020B2033)

作者简介:郑鸿涛, 男, 中山市食品药品检验所工程师。

通信作者:谭贵良 (1977—), 男, 教授级高级工程师, 博士。

E-mail: joe88tan@126.com

收稿日期:2020-09-25

植物油中的最大使用量作出了严格的限定。

GB 5009.32—2016《食品安全国家标准 食品中 9 种抗氧化剂的测定》是检验检测机构现行采用的抗氧化剂的国标检测方法。该标准的前处理净化过程主要依赖于凝胶渗透色谱(GPC),其操作繁琐,有机溶剂消耗多,对环境污染大,一次性处理样品量较少,无法实现高通量处理,而且 GPC 在各实验室中的应用尚未普及。文献[8—10]采用高效液相色谱(HPLC)法检测食用油脂中的多种抗氧化剂,但其中涉及的前处理方法多采用液液分配直接进样,其过程需接触大量有机溶剂;柱层析或固相萃取(SPE)净化,需先对样品进行萃取和浓缩,再通过柱层析净化,耗时较长。QuEChERS 是一种快速、简单、低成本的样品前处理技术^[11]。该技术很好地解决了传统前处理方法操作繁琐、环境污染大等问题,已被广泛应用于食品中农药残留^[12—13]和真菌毒素检测^[14—15]等方面,但应用在同时测定花生油等多种油脂基质中抗氧化剂的报道尚未见。景赞等^[16]采用 QuEChERS-气相色谱—串联质谱质法(GC-MS/MS)检测了花椒油中 3 种抗氧化剂(BHA、BHT、TBHQ),结果表明样品经 QuEChERS 净化后可有效去除干扰物质,基质效应较小,但该方法中的串联质谱仪(MS/MS)设备昂贵,且检测对象单一。研究拟采用 QuEChERS 前处理技术结合气相色谱—质谱联用(GC/MS)法开发一种快速检测七大类食用植物油(花生油、菜籽油、玉米油、芝麻油、大豆油、葵花籽油和调和油)中 4 种合成抗氧化剂的方法,并对市售的 21 批次食用植物油进行检测,旨在为相关市场监管部门对此类产品的监管提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

花生油、菜籽油、玉米油、芝麻油、大豆油、葵花籽油、调和油 7 类食用植物油:市售;

乙腈:色谱纯,德国 Merck 公司;

EMR-Lipid dSPE 增强型脂质去除净化管(5982-1010)、EMR-Lipid polish 反萃取管(5982-0101):美国安

捷伦科技有限公司;

2,6-二叔丁基对甲基苯酚(BHT)标准品:纯度 98.8%,德国 Dr.Ehrenstorfer 公司;

叔丁基对羟基茴香醚(BHA)标准品:纯度 99.8%,德国 Dr.Ehrenstorfer 公司;

叔丁基对苯二酚(TBHQ)标准品:纯度 97.7%,德国 Dr.Ehrenstorfer 公司;

2,6-二叔丁基-4-羟甲基苯酚(Ionox-100)标准品:纯度 99.1%,上海安谱实验科技股份有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

气相色谱—质谱联用仪:7890B/5977A 型,配 EI 离子源,美国安捷伦科技有限公司;

冷冻离心机:3-18K 型,德国 Sigma 公司;

数显型涡旋混匀器:MS 3 digital 型,德国 IKA 公司;

超声仪:SCQ-7201E 型,上海声彦超声波仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

(1) 样品提取:称取 1 g(精确至 0.001 g)食用植物油于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 正己烷饱和的乙腈(或甲醇、无水乙醇、乙腈),3 000 r/min 涡旋震荡 2 min,超声提取 15 min,于 3~8 °C、10 000 r/min 离心 3 min,取上层液备用。

(2) 样品净化:移取 5 mL 上层液于 EMR-Lipid dSPE 净化管(净化管需先用 1 mL 纯水活化),3 000 r/min 涡旋震荡 2 min,冷冻离心。

(3) 样品反萃取:取净化离心后的上层液(阴性样液)3~4 mL 分别加入到 5982-0101、5982-0102 两种反萃取管中,3 000 r/min 涡旋震荡 2 min,冷冻离心,上层液过 0.22 μm 尼龙滤膜,收集滤液于样品瓶中供 GC/MS 分析,考察不同组合 QuEChERS 对阴性样品的净化效果。

1.2.2 仪器分析条件

(1) 色谱条件:DB-35MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度 280 °C;不分流进样;进样量 1 μL;柱流速 1.0 mL/min;载气为高纯氦气(≥99.999%);程序升温:90 °C,保持 1 min,以 20 °C/min 升温至 140 °C,保持 9 min,以 30 °C/min 升温至 280 °C,保持 3 min。

(2) 质谱条件:MSD 传输线温度 280 °C;离子源温度 230 °C;四极杆温度 150 °C;电离方式为 EI;电子轰击能量 70 eV;溶剂延迟 6 min;扫描方式为全扫描 m/z 50~550,扫描速率 3.125 amu/s;数据采集类型为 SIM,选择离子峰面积外标法进行测定。

1.2.3 基质效应评价 参照苏萌等^[17—18]的方法。用乙腈溶剂配制标液将花生油等 7 种空白食用植物油基质在线性范围内配制成为低、中、高不同浓度的基质标液进行测

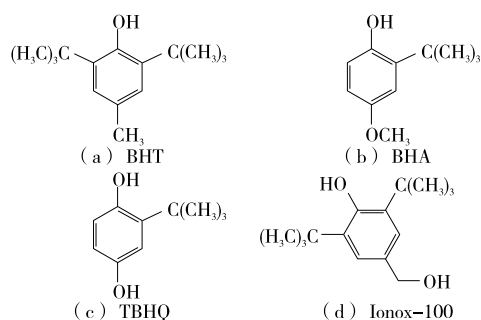


图 1 4 种合成抗氧化剂的结构式

Figure 1 Structural formula of 4 synthetic antioxidants

试,评价 4 种合成抗氧化剂在各种食用植物油中产生的基质效应。

1.2.4 线性方程、检出限与定量限测定 取 7 种食用植物油阴性样品,采用基质加标曲线外标法定量,按 1.2.1 的方法进行前处理,制备 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g/mL}$ 的基质混合标准工作溶液,上机测定,以标准溶液浓度为横坐标、响应值为纵坐标绘制校准曲线。以定量离子信噪比为 3 ($S/N=3$) 和 10 ($S/N=10$) 时的响应定义 4 种抗氧化剂的方法检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)。

1.2.5 准确度与精密度测定 采用菜籽油等 7 种不同类型空白食用植物油基质,通过加标测试计算各抗氧化剂在不同食用植物油中的回收率,以此验证方法的准确度;以 5 μg 低浓度添加水平在不同食用植物油基质中进行测试,计算各抗氧化剂在不同食用植物油基质中 6 次平行测试结果的相对标准偏差,以此验证方法的准确度。

1.2.6 实际样品验证 用试验建立的方法对市售的花生油、菜籽油、玉米油、芝麻油、大豆油、葵花籽油、调和油七大类食用植物油共 21 批次进行上机检测,验证试验方法的准确性。

1.2.7 数据处理 使用安捷伦 MSD ChemStation、Mass Hunter Workstation Software 工作站软件对研究的 4 种合成抗氧化剂的定量离子进行数据处理,峰面积外标法定量,保留时间和定性离子进行定性;用 Excel 软件对样

品含量、精密度、回收率数据进行处理。

2 结果与分析

2.1 样品前处理过程优化

试验的 4 种合成抗氧化剂均为极性物质,极易溶于油脂及有机溶剂,如甲醇、无水乙醇、乙腈等。选用甲醇、无水乙醇、乙腈 3 种溶剂作为萃取剂,以加标回收方式进行比较,均获得了不错的提取效果,但萃取净化后甲醇萃取管壁上仍有挂壁油状残留物,说明乙醇和乙腈作为食用油中抗氧化剂的萃取剂其效果优于甲醇,但由于乙醇极易挥发,不适合批量样品的检测,最终选择不易挥发的乙腈作为研究抗氧化剂的萃取剂。参照 GB 5009.32—2016 以及 Chattetjee 等^[19-20]的方法,由于正己烷和乙腈具有一定的互溶性,萃取前先将乙腈用正己烷进行饱和和处理,经正己烷饱和的乙腈提取样品中抗氧化剂时,可以减少萃取样品中油脂等非极性的组分,从而达到更好的去脂效果,为后续 EMR-Lipid dSPE 净化处理减负。由图 2 可知,5982-0101 反萃取管的净化效果较 5982-0102 反萃取管的更为显著,因此采用 5982-0101 反萃取管进一步除脂净化。

2.2 基质效应评价

当基质效应为 80%~120% 时,基质效应较弱,可忽略;当基质效应 <80% 或 >120% 时,存在很强的基质抑制或增强效应,需用基质匹配曲线进行校正。由图 3 可

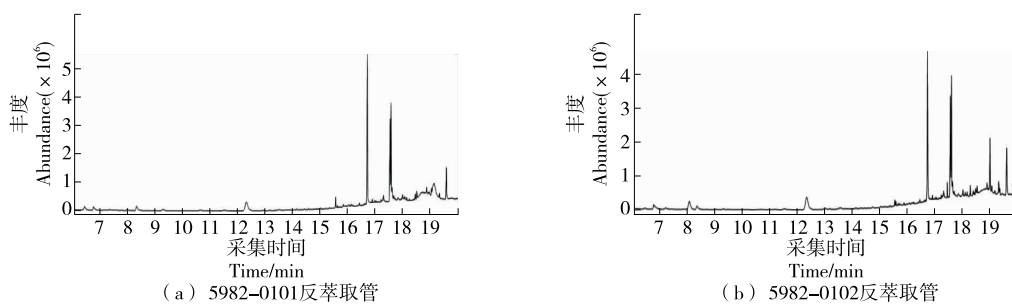


图 2 经两种不同反萃取管净化后的食用植物油总离子流色谱图

Figure 2 Chromatogram of total ion flow of edible vegetable oil purified by two different reverse extraction tubes

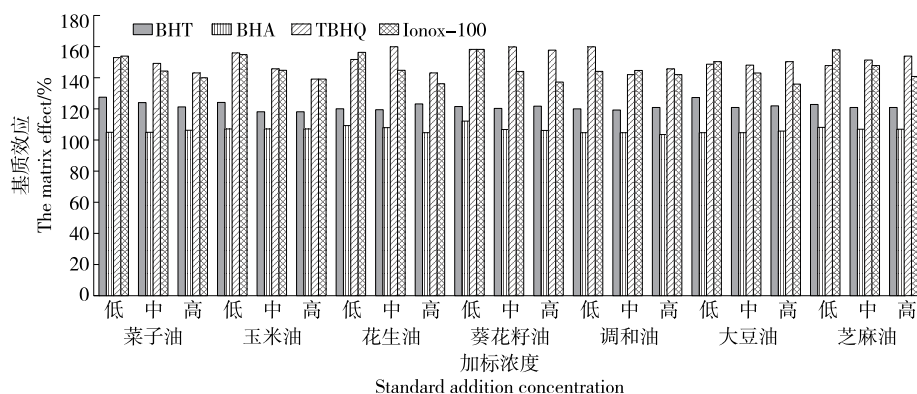


图 3 4 种合成抗氧化剂的基质效应评价

Figure 3 Matrix effect evaluation of 4 synthetic antioxidants

知,4 种合成抗氧化剂在各食用植物油中的基质效应(增强或抑制)基本一致;各抗氧化剂浓度的变化对基质效应的影响不显著;BHT、TBHQ、Ionox-100 存在较强的基质增强效应,BHA 的基质效应并不明显。为了尽可能地降低基质效应的干扰,采用空白基质配制标准曲线对目标物进行定量分析。

2.3 色谱条件优化

分别选用 HP-1MS、HP-5MS、DB-35MS 3 种毛细管色谱柱(柱长均为 30 m)进行试验,结果表明,3 种色谱柱均能分离出 4 种抗氧化剂,但 HP-1MS、HP-5MS 毛细管色谱柱的响应值较 DB-35MS 的低,且分离 TBHQ 时峰拖尾现象较为严重,影响低浓度目标物的分析;采用 DB-35MS 分析 4 种抗氧化剂时,其响应值、分离度和峰对称性均较好,因此选用 DB-35MS 毛细管色谱柱进行分析,并对色谱分离条件进行优化,测试分析得到 4 种合成抗氧化剂的标准离子流色谱图如图 4 所示。由图 4 可知,DB-35MS 毛细管色谱柱在 17 min 内能有效分离 4 种合成抗氧化剂,其分离度好、分析时间短且能够满足方法要求。

2.4 质谱条件优化

根据质谱图上各碎片离子的响应丰度,选择 3~5 个

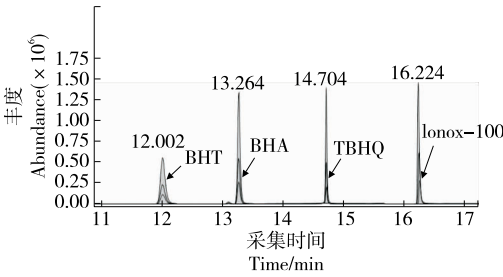


图 4 4 种合成抗氧化剂选择离子 TIC 叠加图
Figure 4 Stack of four synthetic antioxidants selected by ion TIC

丰度较高、质荷较大的离子进行 SIM 检测以保证检测结果的灵敏度和准确性。图 5 为 BHT、BHA、TBHQ、Ionox-100 4 种合成抗氧化剂全扫描得到的离子碎片图,由图 5 可知,离子 205.1、165.1、166.1、221.1 具有较高的响应丰度和较大的质荷比,可作为定量离子,220.2、206.2、180.1、137.0、123.0、151.1、236.1、222.2 响应丰度也较高,可作为定性离子;驻留时间的设定要确保每个目标峰轮廓光滑,峰面积稳定,最终确定如表 1 的质谱参数为研究试验的质谱参数。

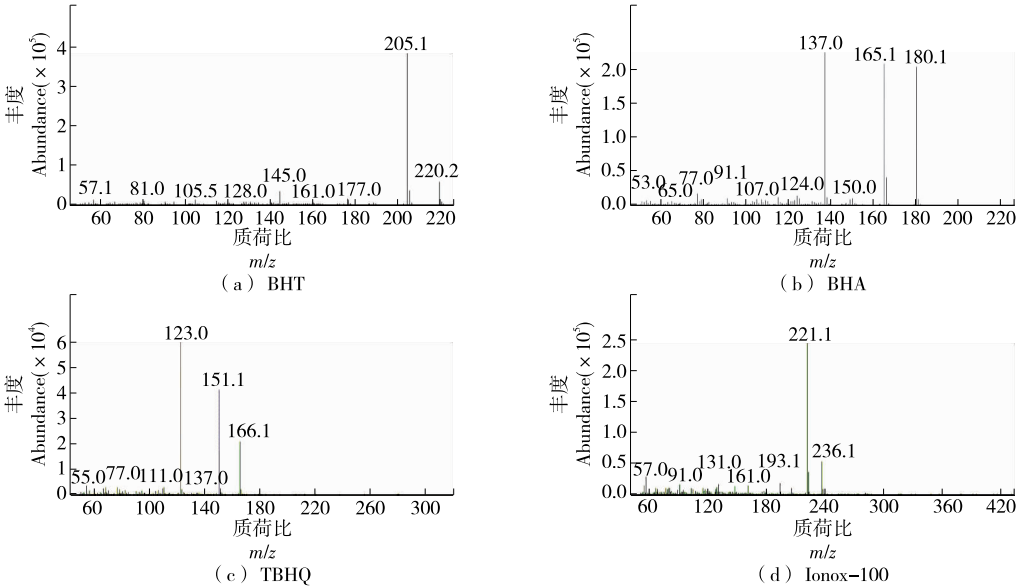


图 5 4 种合成抗氧化剂离子碎片图
Figure 5 Four synthetic antioxidant ion fragments

表 1 4 种合成抗氧化剂的质谱参数表

Table 1 Mass spectrum parameters of the 4 synthetic antioxidants

抗氧化剂	保留时间/min	定量离子	定性离子	驻留时间/ms
BHT	12.002	205.1	220.2 206.2	25
BHA	13.264	165.1	180.1 137.0	25
TBHQ	14.704	166.1	123.0 151.1	25
Ionox-100	16.224	221.1	236.1 222.2	50

2.5 线性方程、检出限与定量限

由表 2 可知,4 种合成抗氧化剂在 0.5~20.0 $\mu\text{g/mL}$ 内呈良好的线性关系,相关系数 R^2 均 >0.999 ;4 种抗氧化剂的检出限为 0.05 mg/kg,定量限为 0.2 mg/kg,符合分析技术要求。

2.6 准确度与精密度

由表 3 可知,4 种合成抗氧化剂在低、中、高各添加水平的加标回收率为 84.1%~108.0%。由表 4 可知,各种

表 2 4 种合成抗氧化剂的检出限、定量限、线性范围及相关系数

Table 2 Detection limit, quantitative limit, linear range and correlation coefficient of the 4 synthetic antioxidants

抗氧化剂	线性范围/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回归方程	相关系数 R^2	检出限/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	定量限/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
BHT	0.5~20.0	$y=269\ 116x-7\ 053$	0.999 472	0.05	0.2
BHA	0.5~20.0	$y=163\ 436x-2\ 651$	0.999 487	0.05	0.2
TBHQ	0.5~20.0	$y=114\ 869x-6\ 582$	0.999 813	0.05	0.2
Ionox-100	0.5~20.0	$y=185\ 807x-17\ 616$	0.999 564	0.05	0.2

表 3 4 种合成抗氧化剂在不同食用植物油基质中的加标回收率

Table 3 Standard recoveries of 4 synthetic antioxidants in different edible vegetable oil substrates

抗氧化剂	添加水平/ μg	平均回收率/%						
		菜籽油	玉米油	花生油	葵花籽油	调和油	大豆油	芝麻油
BHT	5	96.9	99.8	102.7	103.3	102.3	97.2	100.4
	10	99.4	103.0	102.9	102.3	103.5	101.4	102.0
	15	100.0	102.0	97.4	98.7	99.5	98.9	98.6
BHA	5	98.4	101.0	102.1	106.0	98.6	99.1	101.4
	10	99.3	102.0	102.2	101.0	100.2	99.2	100.8
	15	98.3	99.3	97.0	98.8	96.1	98.8	97.9
TBHQ	5	90.1	90.3	84.1	85.4	84.6	84.8	108.0
	10	100.0	97.8	91.4	90.3	94.8	93.8	103.8
	15	88.9	87.0	90.4	90.5	91.6	91.2	101.7
Ionox-100	5	98.8	99.6	100.5	103.0	92.6	96.2	102.4
	10	97.9	97.5	98.9	97.4	97.3	96.6	101.2
	15	98.6	97.4	95.2	96.2	94.5	96.4	98.4

表 4 4 种合成抗氧化剂在不同食用植物油基质中的精密度

Table 4 Accuracy of 4 synthetic antioxidants in different edible vegetable oil substrates ($n=6$)

抗氧化剂	添加水平/ μg	相对标准偏差 RSD/%						
		菜籽油	玉米油	花生油	葵花籽油	调和油	大豆油	芝麻油
BHT	5	2.5	0.7	1.7	1.8	3.1	1.2	0.7
BHA	5	1.8	0.5	0.7	0.7	2.9	3.1	1.0
TBHQ	5	1.9	2.0	2.8	4.4	4.4	4.5	3.2
Ionox-100	5	2.1	0.4	0.7	0.7	1.9	2.6	0.9

食用植物油的相对标准偏差 RSD 为 0.4%~4.5%,说明试验方法具有较高的准确度和精密度。

2.7 实际样品分析

实际样品检测发现,BHT 和 BHA 各检出 1 批次,TBHQ 检出 9 批次,其含量为 50~120 mg/kg,低于 GB 2760—2014 允许的最大添加量 200 mg/kg,说明中国食用植物油所添加的抗氧化剂中,毒性偏强的 BHA、BHT、Ionox-100 正逐渐被毒性较小的 TBHQ 所替代。同时对购自广州谱恩科学仪器有限公司的食用油质控样品进行了验证,并与 GB 5009.32—2016 中涉及的凝胶渗透色谱(GPC)-GC/MS 方法进行了比较,其结果见表 5。由表 5

可知,试验开发的方法与 GPC-GC/MS 的检测结果均落在质控样品测试结果满意区间内,且无明显差异,表明开

表 5 采用不同方法得到的质控样品分析结果

Table 5 Analytical results of quality control sample sample determined by different methods

抗氧化剂	试验开发的方法	mg/kg
		GPC-GC/MS
BHT	85.5	83.2
BHA	99.2	95.0
TBHQ	59.1	66.8
Ionox-100	94.9	90.9

发的检测方法获得的检测数据准确可靠,且新方法的工作效率较国标法有明显的提升。

3 结论

研究表明,运用 QuEChERS 前处理技术对食用植物油基质进行提取和净化,可以很好地解决脂质去除和分析物回收之间两难的问题,所建方法与采用固相萃取、凝胶渗透色谱净化效果相同;且可以实现高通量处理,其工作效率更高;此外研究对各类食用油脂中的抗氧化剂进行了检测方法分析,其检测类别广、覆盖面全。研究方法的自动化程度高,操作简单、有机溶剂使用量少、对环境友好、油脂去除效果显著、灵敏度、精密性及回收率均可满足国内外相关标准对食用植物油中抗氧化剂的限量要求。在 QuEChERS 样品前处理过程中,试验仅对商品化的 EMR-Lipid dSPE 增强型脂质去除净化管、EMR-Lipid polish 反萃管进行研究,未对其内在各成分展开深入探讨,后续可通过改良 QuEChERS 组合中的成分寻求更佳试验方案。

参考文献

- [1] 盛玲. 突破大宗油料加工掣肘为产业健康“加油”[J]. 中国农村科技, 2018(9): 38-43.
- [2] 李亚茹, 钟海雁, 龙奇志. 高温条件下外源多酚对油茶籽油脂氧化稳定性的影响[J]. 食品与机械, 2020, 36(1): 61-64, 71.
- [3] 宋佳, 童强, 周学晋, 等. 复配抗氧化剂对玉米油抗氧化作用的研究[J]. 粮食与饲料工业, 2020(2): 13-16.
- [4] 姚梦莹, 梁倩, 崔岩岩, 等. 不饱和脂肪酸经氧化反应形成反式脂肪酸机理研究进展[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(2): 170-178.
- [5] OKUBO T, YOKOYAMA Y, KANO K, et al. Cell death induced by the phenolic antioxidant tert-butylhydroquinone and its metabolite tert-butylquinone in human monocytic leukemia U937 cells[J]. Food Chem Toxicol, 2003, 41(5): 679-688.
- [6] KASHANIAN S, EZZATI NAZHAD DOLATABADI J. DNA binding studies of 2-tert-butylhydroquinone (TBHQ) food additive[J]. Food Chem, 2009, 116(3): 743-747.
- [7] NYAM K L, TEH Y N, TAN C P, et al. In vitro antioxidant activities of extract and oil from roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) seed against sunflower oil autooxidation[J]. Malaysian Journal of Nutrition, 2012, 18(2): 265-274.
- [8] 杨眉, 宋明雄, 业润泽. 固相萃取-超高效液相色谱法测定菜籽油中的三种抗氧化剂[J]. 粮食科技与经济, 2020, 45(7): 109-111, 114.
- [9] 张明先, 杨燕. 高效液相色谱法同时测定食用油中 7 种抗氧化剂的方法研究[J]. 粮食科技与经济, 2020, 45(3): 92-94.
- [10] 申世刚, 宋炜, 沙润甲, 等. 凝胶渗透色谱-固相萃取-高效液相色谱法测定油脂及油炸食品中的酚类抗氧化剂[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2012, 32(1): 42-46, 67.
- [11] LEHOTAY S J. Quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe approach for determining pesticide Residues [J]. Pesticide Protocols, 2006, 19: 239-261.
- [12] 孙志高, 盛冉, 郝静梅, 等. QuEChERS-高效液相色谱法检测柑桔中毒死蜱、吡虫啉和残杀威农残[J]. 食品与机械, 2017, 33(6): 68-72.
- [13] 肖利民, 王美玲, 戴洁芸, 等. 分散固相萃取结合 HPLC-MS/MS 同时测定茶叶中丁醚脲及其降解产物[J]. 食品与机械, 2018, 34(5): 82-86.
- [14] 谭莉, 孟繁磊, 范宏, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定玉米中 9 种真菌毒素[J/OL]. 食品工业科技. (2020-10-09) [2020-12-04]. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020050057>.
- [15] 张鹏斐. QuEChERS-高效液相色谱法同时测定植物固体饮料中 10 种植物毒素[J]. 食品与机械, 2020, 36(6): 93-98.
- [16] 景赞, 刘超, 胡丹, 等. QuEChERS-三重四级杆气质法测定花椒油中抗氧化剂[J]. 中国调味品, 2018, 43(8): 173-176.
- [17] 苏萌, 艾连峰. 液相色谱-串联质谱基质效应及其消除方法[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(2): 511-515.
- [18] GOMEZ PEREZ M L, ROMERO-GONZALEZ R, MMRTINEZ VIDAL J L, et al. Analysis of veterinary drug residues in cheese by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. Journal of Separation Science, 2013, 36(7): 1 223-1 230.
- [19] CHATTERJEE N S, UTTURE S, BANERJEE K, et al. Multiresidue analysis of multiclass pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in fatty fish by gas chromatography tandem mass spectrometry and evaluation of matrix effect[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 1-8.
- [20] XU Xing, ZHANG Xiao-ming, Emmanuel Duhoranimana, et al. Determination of methenamine residues in edible animal tissues by HPLC-MS/MS using a modified QuEChERS method: Validation and pilot survey in actual samples[J]. Food Control, 2016, 61: 99-104.