

气相色谱—质谱法检测肉制品中的杀鼠酮

Determination of pindone in meat product by GC-MS

贺 燕 徐文泱 孙桂芳 周兴旺 唐万里

HE Yan XU Wen-yang SUN Gui-fang ZHOU Xing-wang TANG Wan-li

(湖南省食品质量监督检验研究院, 湖南 长沙 410017)

(Hunan Research Institute of Food Quality Supervision and Inspection, Changsha, Hunan 410017, China)

摘要:建立了气相色谱—质谱法测定肉制品中杀鼠酮的方法。考察了不同的提取及净化方式对检测结果的影响。试样经丙酮—正己烷超声提取,采用一种新型分散固相萃取管进行净化,采用 EI 源以气相色谱质谱法进行检测。添标水平为 0.5~5.0 mg/kg 时平均回收率为 81%~89%,相对标准偏差为 3.0%~8.4%,杀鼠酮检出限为 0.005 mg/kg,该方法快速、简单且灵敏度高,符合检测方法参数的确认要求。

关键词:气相色谱—质谱法;杀鼠酮;肉制品;检测

Abstract: To establish a GC-MS method for determination of pindone in meat products. The effects of ways of extraction and purification on the recovery have been studied. The samples were extracted by acetone and (hexane 1 : 1) with dSPE purified column. GC-MS was used for determination by EI. The average recoveries were in the range of 81%~89% at spiked levels of 0.5~5.0 mg/kg. The relative standard deviation of the methods were 3.0%~8.4%, and the limit of quantification reached 0.005 mg/kg which meet the requirement of technical parameters for analysis with fast and simple determination and high sensitivity.

Keywords: GC-MS; pindone; meat products; determination

近年来,由误食鼠药引发的食品安全事故屡有发生。杀鼠酮是一种抗凝血类杀鼠剂^[1-2],其母体结构为茚满二酮^[3],其作用机制是竞争性抑制维生素 K₁,影响凝血因子在肝脏内的合成,使凝血时间延长,导致出血^[4]。杀鼠酮见效快,对人的毒性和残留较小,因此被广泛使用,目前这种鼠药未有任何国家、地方标准或较为系统通用的定性定量检测方法。对此类鼠药检测的相关文献^[4-7]报道主要针对一些生物样本,特点是基质简单,杂质干扰少,对样品的处理较为简单,基本无需采取进一步的净化手段,但对脂肪含量较多或组成成分复杂的食物尚未涉及,因此对其建立食品中的检测

方法十分必要。

谢维平等^[8]以 QuEChERS 方法对血浆中的抗凝血灭鼠剂进行净化,其加标回收率为 70.4%~101.5%。黄克建等^[9]以乙腈沉淀样品中的蛋白质,稀释、离心后直接进样,建立了同时测定全血和尿液样品中 7 种抗凝血杀鼠药的在线固相萃取/液相色谱—线性离子阱质谱分析方法。

抗凝血杀鼠药的检测方法以液相色谱^[10-13]及液相色谱—质谱法^[14-16]为多, Virginie Vandenbroucke 等^[6]采用 LC-HESI-MS/MS(液相色谱—加热电喷雾电离串联质谱)方法检测肝脏中的 8 种抗凝血杀鼠药成分,检出限最低可达 0.37 ng/g(杀鼠灵);陈晓红等^[5, 17-18]致力于离子色谱质谱检测多种鼠药的方法;谢珍若等^[19]以 α -溴苯乙酮酯为衍生化试剂,建立了柱前衍生—高效液相色谱法测定生物检材中的氟乙酸钠。前处理方法主要有 QuEChers 净化^[8, 20]、SPE^[21]、液液萃取^[7]等。食品中对鼠药的气相色谱—质谱法鲜有建立。气相色谱—质谱法是一种常用的检测食品中有害物质的仪器方法,检测分子量小,沸点低且热稳定性好的化学物质有较强优势^[22-24]。本研究拟以气相色谱—质谱法建立脂肪含量较多的肉制品中杀鼠酮的检测方法,为中毒案(事)件的杀鼠酮的快速筛查提供技术支撑,提高食品安全风险监测能力及突发事件应急处置能力,填补监测空白。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

杀鼠酮:99.8%,北京坛墨质检科技有限公司;
乙腈、丙酮、正己烷:色谱纯,德国 Merck 公司;
二氯甲烷:色谱纯,上海安谱科学仪器有限公司;
石油醚、氯化钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;
增强性去脂质净化管:5982-0101,美国 Agilent 公司;
FLORISIL 柱、NH₂小柱:500 mg/6 mL,上海安谱科学仪器有限公司;

色谱柱:HP-5 MS 型,60 m×0.25 μ m×0.25 mm,美国 Agilent 公司。

基金项目:湖南省食品药品安全科技项目(编号:湘食药科 R201608)
作者简介:贺燕(1982—),女,湖南省食品质量监督检验研究院工程师,硕士。E-mail:45023091@qq.com

收稿日期:2017-04-01

1.2 仪器与设备

气相色谱—质谱联用仪:Agilent 7890A 5975C-MSD 型,美国安捷伦科技有限公司;

离心机:Centrifuge 5804R 型,德国艾本德股份公司;

超声波清洗器:KQ-500DE 型,昆山美美超声仪器有限公司;

旋转蒸发仪:RE-52AA 型,上海亚荣生化仪器厂;

分析天平:SPS401F 型,奥豪斯仪器(上海)有限公司;

数显型多管旋涡混合器:945066 型,上海安谱科学仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 色谱条件 色谱柱:HP-5 MS;程序升温条件:60 ℃保持 1 min,20 ℃/min 到 180 ℃保持 6 min,10 ℃/min 到 280 ℃保持 8 min;进样口:220 ℃;分流方式:不分流。

1.3.2 质谱条件 离子源为电子轰击离子(ED)源,电子轰击能量为 70 eV,离子源温度为 230 ℃,四极杆温度为 150 ℃,分别采用全扫描 SCAN 和选择离子 SIM 模式,溶剂延迟时间为 5 min。

1.3.3 样品萃取条件优化 选取丙酮—正己烷(体积比 1:1)、乙腈、石油醚、石油醚—丙酮(体积比 1:1)、二氯甲烷、乙腈—甲苯(体积比 3:1)为提取溶剂。按 1.3.4 中的方法一进行处理后,以 GC-MS 进行分析,计算回收率。

1.3.4 样品净化条件优化 试验考察了 3 种较为常见的正相固相萃取小柱[NH₂柱、FLORISIL 柱、PSA(脂质增强)柱]对加标样品香肠和生猪肉进行净化,考察了 3 种萃取柱对目标物回收率的影响。具体方法:

(1)称取 5 g 样品,酌情加入少量水及 NaCl,静置 10 min。加入 25 mL 丙酮—正己烷(体积比 1:1)超声提取 20 min。离心并提取上清液。将上述步骤重复后对上清液进行收集,用旋转蒸发仪将其于 45 ℃浓缩,以丙酮定容至 2 mL,转移至增强型脂质去除净化管中,涡混后离心取上清液上机。

(2)称取 5 g 样品,酌情加入少量水及 NaCl,静置 10 min。加入 25 mL 丙酮—正己烷(体积比 1:1)超声提取 20 min。离心并提取上清液。将上述步骤重复后对上清液进行收集,用旋转蒸发仪将其于 45 ℃浓缩,分 3 次共加入 12 mL 丙酮—正己烷(体积比 1:1),并以活化后的 NH₂小柱净化。收集洗脱液,浓缩后定容上机。

(3)称取 5 g 样品,酌情加入少量水及 NaCl,静置 10 min。加入 25 mL 丙酮—正己烷(体积比 1:1)超声提取 20 min。离心并提取上清液。将上述步骤重复后对上清液进行收集,用旋转蒸发仪将其于 45 ℃浓缩,分 3 次共加入 12 mL 丙酮—正己烷(体积比 1:1),以活化后的 FLORISIL 小柱净化。收集洗脱液,浓缩后定容上机。

2 结果与分析

2.1 样品提取溶剂的选择

在提取过程中,提取溶剂的选择对杀鼠酮提取效率的影响较大。由于肉制品的蛋白、油脂含量较高,基体杂质干扰

大,因此试验中选择的溶剂应对油脂类大分子的提取效率影响小。由表 1 可知,丙酮—正己烷(体积比 1:1)为提取溶剂时,目标物的回收率和重现性较好。丙酮沸点较低,可保证减压浓缩过程快速、顺利地进行,由于处理温度较低也防止了杀鼠酮的挥发。选取极性较低的混合溶剂可使得部分干扰物与目标物分离,有利于样品的净化和回收率的提高。乙腈—甲苯(体积比 3:1)的提取效率最低,可能是此混合溶剂对基质中杂质的提取效果较好,降低了仪器的灵敏度。进一步考察超声提取、索氏提取、振荡提取、均质提取 4 种常见的提取方式对提取效率的影响,结果表明 4 种提取方式对结果的影响接近,由于超声提取操作简单,故选择该提取方式。分别比较了超声提取次数为 1,2,3 次及超声时间为 5,20,45 min 对提取效率的影响,确立超声时间 20 min、提取次数 2 次即可达到理想的提取效率。

表 1 不同提取溶剂提取加标肉制品中杀鼠酮的平均回收率和相对标准偏差

Table 1 Average recoveries and RSD of pindone in spiked meat products with different solvents (*n*=6) %

溶剂	回收率	相对标准偏差
二氯甲烷	77.2	10.1
丙酮—正己烷(体积比 1:1)	90.5	5.4
乙腈	62.1	6.2
石油醚	70.4	8.8
石油醚—丙酮(体积比 1:1)	81.2	6.1
乙腈—甲苯(体积比 3:1)	59.0	6.6

2.2 净化方法的选择

固相萃取相比其他的净化方法,其优势在于处理简单,净化效果较好。因此,被广泛应用于农残兽残的前处理。其选择主要取决于样品基质及目标物的性质。杀鼠酮为中等极性化合物。肉制品中的杂质较多,比较适合正相固相萃取。通过对回收率的比较,发现 FLORISIL 小柱的净化效果最差,回收率仅为 59%,NH₂小柱净化对香肠中杀鼠酮的回收率为 58%;采用 PSA 柱两类肉制品的回收率可达到 81%以上,对于脂类物质的净化效果较好。因此试验采用 PSA 柱净化。PSA 柱是弱阴离子交换吸附剂,可有效去除样品中的极性色素、糖类、有机酸、脂肪酸及可形成氢键的组成成分。此外,在净化前,将提取液置于冰箱中冷冻 1 h,使脂类物质尽量分离,降低对色谱柱的污染,回收率有明显提高。不同固相萃取小柱或净化管对肉制品中杀鼠酮回收率的影响见图 1。

2.3 基质效应的考察

基体对待测组分的影响称为基质效应。常用的校准曲线测量只在基质效应不影响测定结果时才能使用。以 2.2 净化条件处理空白试样,并得到洗脱溶剂。用洗脱溶剂配制一系列标准溶液,通过基质匹配校准曲线的斜率/溶剂标准曲线的斜率考察化合物的基质效应。对样品在仪器上的信号值进行考察,结果显示,空白基质配制溶液信号值远远低于

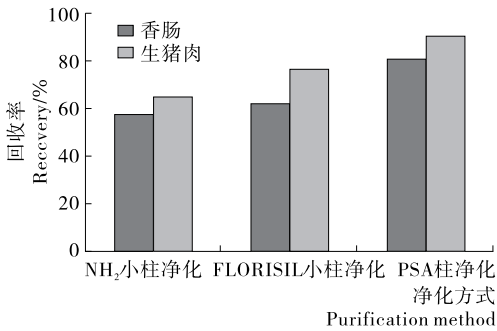


图 1 净化方式对肉制品中杀鼠酮回收率的影响

Figure 1 The effects of purification methods on pindone in meat products

洗脱溶剂配制的同一浓度标准溶液,由此可得,方法基质效应显著,标准溶液宜用空白基质溶液配制。

2.4 仪器条件的优化

杀鼠酮为中等极性化合物,采用 HP-5 MS 色谱柱进行杂质的分离。其沸点不高,出峰时间较早。待测物出峰后再设置较快升温程序使杂质不在色谱柱中滞留,杂质逐渐与色谱柱固定相分离,避免色谱柱污染。

将标准溶液在扫描模式下进行测定,确定其质谱结构信息和保留时间,选择丰度高、碎片质量较大、干扰少的离子作为定量和定性离子。样品测定时,如满足以下条件则判断样品为阳性结果:① 色谱峰的保留时间与标准样品色谱峰的保留时间一致,且偏差在±2.5%之内;② 所选择的监测离子均出现;③ 离子丰度比符合表 2 要求。

表 2 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

Table 2 Selective ion and relative abundance ratio for target determination %

选择离子(<i>m/z</i>)	相对丰度	允许的相对误差
108(定量离子)	100	±10
135	34	±15
190	45	±15
189	22	±40

标准物质及加标样品的 TIC 图及 SIM 图见图 2~5。由图 2~5 可知,加标样品的色谱图峰形良好,无杂质干扰。说明此仪器方法条件的适用性较好。

2.5 线性范围和检出限

在优化条件下,以质量浓度为横坐标,响应值为纵坐标绘制标准工作曲线。结果表明,标准曲线线性方程为 $y = 1.02 \times 10^5 x - 3.24 \times 10^4$,在质量浓度为 0.05 ~ 20.00 μg/mL 时,标准曲线线性关系良好,相关系数均 > 0.99。以 3 倍信噪比计算检出限,得检出限为 0.005 mg/kg。

2.6 回收率和精密度

在空白样品中,添加低、中、高 3 个浓度水平的标准溶液进行加标回收率测定,每水平做 6 组平行。由表 3 可知,各组分测定结果的相对标准偏差在 3.0%~8.4%,空白加标回收率为 81%~89%,满足 GB/T 27404—2008 对方法技术参

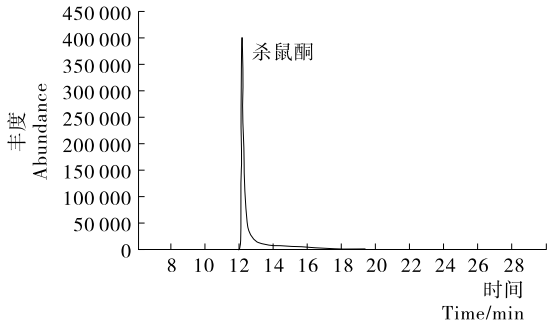


图 2 标准物质杀鼠酮的 TIC 图

Figure 2 Total ionic chromatogram of standard reference

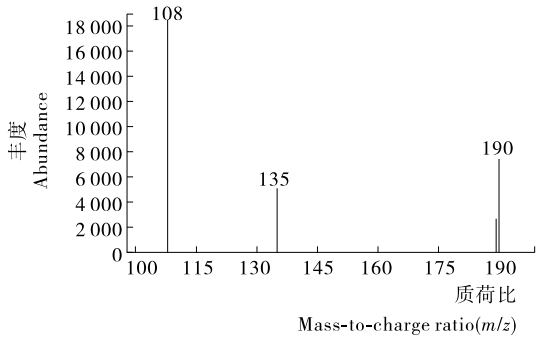


图 3 标准物质杀鼠酮的 SIM 图

Figure 3 Selected ion monitoring chromatogram of pindone

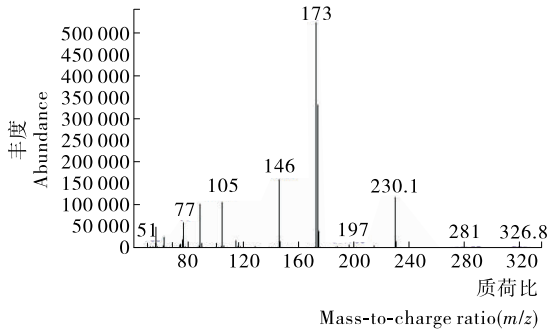


图 4 标准物质杀鼠酮的 SCAN 图

Figure 4 SCAN chromatogram of pindone

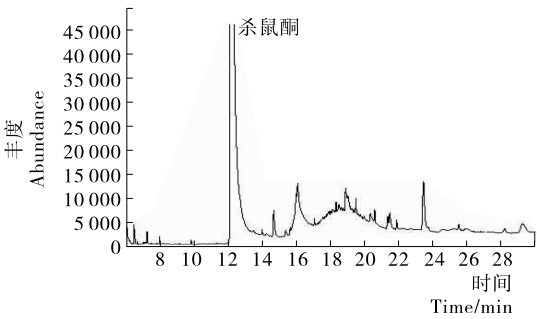


图 5 加入杀鼠酮的肉制品 TIC 图

Figure 5 Total ionic chromatogram of pindone-spiked sample

数的相关要求。

3 结论

本试验通过对前处理方式及色谱条件的优化,建立了肉制品中杀鼠酮的气相色谱—质谱联用检测方法,对样品的提

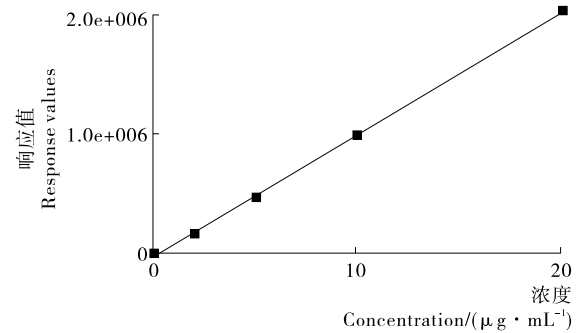


图 6 杀鼠酮标准曲线

Figure 6 Standard curve of pindone

表 3 加标回收率及精密度一览表

Table 3 Recoveries of different spiked levels and relative standard deviation

样品	加入量/(mg · kg ⁻¹)	平均回收率/%	RSD/%
香肠	0.5	82	8.4
	1.0	88	7.7
	5.0	87	8.2
腊肉	0.5	81	7.4
	1.0	86	7.2
	5.0	89	6.9
火腿	0.5	82	7.4
	1.0	81	3.0
	5.0	85	5.2

取及净化方法均进行了研究,并确立了精密度、检出限、回收率等技术参数,研究结果表明,该方法快速简单、准确可靠、符合残留检测的要求,为快速检测提供了简便的样品前处理方法和分析手段。

参考文献

[1] CHEN Xiao-hong, CAI Mei-qiang, OUYANG Xiao-kun, et al. Ion chromatography tandem mass spectrometry for simultaneous confirmation and determination of indandione rodenticides in serum[J]. Biomedical Chromatography, 2009, 23 (11): 1 217-1 226.

[2] 陈海燕. 茚满二酮类鼠药的分析进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2008(12): 2 843-2 845.

[3] 严慧, 沈敏. 抗凝血杀鼠药的分析研究进展[J]. 复旦学报: 医学版, 2011(4): 361-366.

[4] IMRAN M, SHAFI H, WATTOO S A, et al. Analytical methods for determination of anticoagulant rodenticides in biological samples[J]. Forensic Science International, 2015, 253: 94-102.

[5] JIN Mi-cong, CHEN Xiao-hong, ZHU Yan. Determination of five 4-hydroxycoumarin rodenticides in animal liver tissues by ion chromatography with fluorescence detection[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1 155(1): 57-61.

[6] VANDENBROUCKE V, DESMET N, DEBACKER P, et al. Multi-residue analysis of eight anticoagulant rodenticides in

animal plasma and liver using liquid chromatography combined with heated electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography B, 2008, 869(1/2): 101-110.

[7] ZHU Lin, YAN Hui, SHEN Bao-hua, et al. Determination of bromadiolone and brodifacoum in human hair by liquid chromatography/tandem mass spectrometry and its application to poisoning cases[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2013, 27(4): 513-520.

[8] 欧阳燕玲, 苏碧玲, 谢维平. QuEChERS 净化—液相色谱串联质谱法测定血浆中 8 种抗凝血灭鼠剂[J]. 现代预防医学, 2016, 43(12): 2 229-2 233.

[9] 黄克建, 卢敏萍, 周哲. 在线固相萃取/液相色谱—线性离子阱质谱法同时定性定量检测全血和尿液中 7 种抗凝血杀鼠药[J]. 色谱, 2015, 33(7): 691-698.

[10] 方赤光, 刘思洁, 李青, 等. 液相色谱法同时测定中毒样品中杀鼠灵、溴敌隆、大隆的含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2007(6): 991-992.

[11] 孟庆玉, 黎源倩, 邹晓莉, 等. 浊点萃取—高效液相色谱法同时测定人尿中的 4 种抗凝血鼠药[J]. 分析化学, 2008(6): 760-764.

[12] MAREK L J, KOSKINEN W C. Multiresidue Analysis of Seven Anticoagulant Rodenticides by High-Performance Liquid Chromatography/Electrospray/Mass Spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(3): 571-576.

[13] HAO Yun, DONG Xin-feng, LIANG Shu-xuan, et al. Analysis of four anticoagulants rodenticides in foodstuff and body fluids by high-performance liquid chromatography with photodiode-array detector [J]. Analytical Methods, 2014, 6 (7): 2 356.

[14] SCHAFF J E, MONTGOMERY M A. An HPLC-HR-MS-MS Method for Identification of Anticoagulant Rodenticides in Blood[J]. Journal of Analytical Toxicology, 2013, 37 (6): 321-325.

[15] JOSEPH G. Determination of Sodium Monofluoroacetate in Dairy Powders by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS): First Action 2015.02[J]. Journal of AOAC International, 2015, 98(4): 1 121-1 126.

[16] HERNÁNDEZ A M, BERNAL J, BERNAL J L, et al. Analysis of anticoagulant rodenticide residues in Microtus arvalis tissues by liquid chromatography with diode array, fluorescence and mass spectrometry detection [J]. Journal of Chromatography B, 2013, 925: 76-85.

[17] JIN Mi-cong, CHEN Xiao-hong, YE Ming-li, et al. Analysis of indandione anticoagulant rodenticides in animal liver by eluent generator reagent free ion chromatography coupled with electrospray mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1 213(1): 77-82.

[18] JIN Mi, CHEN Xiao-hong. Rapid determination of three anticoagulant rodenticides in whole blood by liquid chromatography coupled with electrospray ionization mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2006, 20(18): 2 741-2 746.

(下转第 124 页)

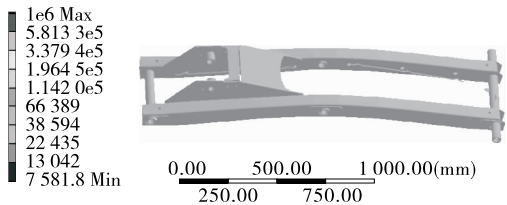


图 12 剪叉臂寿命云图

Figure 12 Life nephogram of scissors arms

命为 1×10^6 次,剪叉臂整体都位于蓝色区域,其对应寿命大于 3.65×10^5 次,故当前状况下剪叉臂不发生疲劳破坏。图 12 红色标识处为最大疲劳损伤发生区域,最大疲劳损伤发生在剪叉臂的铰接孔 A 处的中心轴上。

安全系数(Safety Factor)云图见图 13,安全系数表示剪叉臂的失效力与设计应力的比值。由图 13 可知,剪叉臂大部分区域均大于规定的安全系数。安全系数的最小值为 0.29,比机械零件常用安全系数(1.5)小,在内剪叉臂铰接孔 A 附近出现小范围安全系数较小的区域,因此,根据该高空作业平台在实际工作中的情况,可在该位置剪叉臂上焊接加强板进行强化。

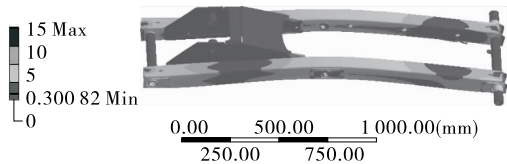


图 13 剪叉臂安全系数云图

Figure 13 Safety factor nephogram of scissors arms

5 结论

(1) 剪叉式高空作业平台剪叉臂位于最低举升位置时升降液压缸推力最大,升降液压缸推力随工作平台的上升而变小并逐渐趋于平稳。

(2) 在剪叉平台开始上升的初始时刻,剪叉臂最大应力发生在靠近油缸支耳下端铰接孔处,说明升降液压缸的驱动力对剪叉臂强度影响很大。仿真计算得到的剪叉臂应力分布情况与试验结果吻合良好。

(3) 疲劳仿真计算得出剪叉臂最大应力位置发生疲劳损伤最大,损伤区域为内剪叉臂与底盘铰接的铰接孔处。可

在该位置剪叉臂上焊接加强板进行强化。

参考文献

[1] 殷彬. 剪叉式机动平台的设计与结构优化[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2012: 1-4.

[2] 孙光旭, 袁端才. 液压剪叉式升降台的动力学仿真[J]. 系统仿真学报, 2010, 22(11): 2 650-2 651.

[3] TRAUIS Langbecker. Kinematic Analysis of Deployable Scissor Structures[J]. International Journal of Space Structures, 1999, 14(1): 1-15.

[4] ZHAO Jing-shan, CHU Fu-lei, FENG Zhi-jing. The Mechanism Theory and Application of Deployable Structure Based on SLE [J]. Mechanism and Machine Theory, 2009, 44(2): 324-335.

[5] 孙东明, 董为民, 李珊. 对称驱动的重载剪式升降平台的设计 [J]. 机械设计与制造, 2006(6): 23-24.

[6] 邓宏光. 剪叉式升降平台建模及关键参数研究[J]. 机电工程技术, 2005, 34(7): 20-22.

[7] 丁智平. 气液动剪叉式升降平台运动受力分析及其应用[J]. 株洲工学院学报, 1999, 13(16): 49-52.

[8] 倪素环, 张弛. 一种新型液压升降台的研制[J]. 工程机械, 2011, 42(1): 59-61.

[9] 熊顺源, 鲍卫宁. 空气悬架 C 形托架的疲劳寿命设计[J]. 机械制造, 2008, 46(12): 21-23.

[10] 蒋红旗. 高空作业车作业臂有限元结构分析[J]. 机械研究与应用, 2004, 17(6): 68-69.

[11] 张质文, 虞和谦, 王全诺. 起重机设计手册[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2001: 59-62.

[12] 赵宁, 董金善, 杨云雨. 椭圆封头大开孔补强有限元分析及试验研究[J]. 食品与机械, 2016, 32(4): 103-105.

[13] 姚卫星. 结构疲劳寿命分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003: 63-70.

[14] 王国军. MSC Fatigue 疲劳分析实例教程[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009: 42-44.

[15] JOOSTEN M W. New study shows how to predict accumulated drill pipe fatigue[J]. World Oil, 1985(10): 21-25.

[16] 徐才发, 李伟. 起重机主梁舱门处开裂的故障分析[J]. 起重运输机械, 2000(9): 32-35.

[17] 曾春华, 邹十践. 疲劳分析方法与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 1991: 11.

(上接第 102 页)

[19] 谢珍茗, 施文兵, 刘岚, 等. 柱前衍生-高效液相色谱法测定生物检材中的氟乙酸钠[J]. 分析测试学报, 2007(2): 228-231.

[20] BESSAIRE T, TARRES A, GOYON A, et al. Quantitative determination of sodium monofluoroacetate "1080" in infant formulas and dairy products by isotope dilution LC-MS/MS[J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2015, 32(11): 1 885-1 892.

[21] HU Gui-xian, XU Xiao-min, ZHANG Hu, et al. Fast Determi-

nation of Sodium Monofluoroacetate in Liquid Milk and Dairy Powder by Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry[J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(10): 2 741-2 748.

[22] 付复华, 李忠海, 单杨, 等. GC-MS 法分析三种柑橘皮精油成分[J]. 食品与机械, 2010, 26(3): 30-34.

[23] 陈利国, 曹小彦, 黄辉, 等. 毛细管气相色谱法直接测定食品中 4 种对羟基苯甲酸酯[J]. 食品与机械, 2010, 26(1): 67-69.

[24] 李金玉. 利用气相色谱-质谱联用技术测定燕麦中脂肪酸的组成[J]. 食品与机械, 2011, 27(3): 82-83.