

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2019.04.006

多壁碳纳米管固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱测定茶油中12种氨基甲酸酯类农药

张帆^{1,2}, 张莹^{2*}, 黄志强², 白珊¹, 席慧¹, 蔡青云³

(1. 长沙环境保护职业技术学院, 湖南 长沙 410004; 2. 湖南省检验检疫科学技术研究院, 湖南 长沙 410004; 3. 湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘要: 建立了多壁碳纳米管(MWCNTs)为吸附剂的固相萃取净化/超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)检测茶油中12种氨基甲酸酯类农药残留的快速分析方法。样品经乙腈超声提取, MWCNTs固相萃取小柱净化, 以乙腈进行洗脱, 旋蒸浓缩后以0.1%乙酸-乙腈(5:5, 体积比)定容, 采用UPLC-MS/MS多反应监测模式(MRM)测定, 外标法定量。考察了提取方式、吸附材料类型、洗脱溶剂用量等因素对目标物萃取效率的影响。在优化实验条件下, MWCNTs固相萃取小柱对茶油样品的净化效果理想。12种氨基甲酸酯类农药在0.005~0.1 μg/mL范围内线性关系良好, 相关系数(*r*)均不小于0.998 88; 在0.01、0.025、0.05 mg/kg加标水平下, 12种目标物的平均回收率为78.3%~116%, 相对标准偏差为2.6%~12%, 方法的定量下限为0.2~3.0 μg/kg。

关键词: 茶油; 氨基甲酸酯类农药; 多壁碳纳米管; 固相萃取; 超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)

中图分类号: O657.7; R155.5 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2019)04-0411-06

Determination of 12 Carbamate Pesticide Residues in Camellia Oil by Ultra Performance Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry with Multi-walled Carbon Nanotubes Solid-phase Extraction

ZHANG Fan^{1,2}, ZHANG Ying^{2*}, HUANG Zhi-qiang², BAI Shan¹, XI Hui¹, CAI Qing-yun³

(1. Changsha Environmental Protection College, Changsha 410004, China; 2. Hunan Academy of Science and Technology for Inspection and Quarantine, Changsha 410004, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: A rapid method of ultra performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry (UPLC – MS/MS) was developed for the simultaneous determination of 12 carbamate pesticide residues in camellia oil based on solid-phase extraction with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as adsorbent. The samples were ultrasonically extracted with acetonitrile, then cleaned up with a MWCNTs SPE column. After elution with acetonitrile and concentration, the extracts were adjusted to the volume with a mixture of 0.1% acetic acid – acetonitrile (5 : 5, by volume). The target compounds were determined by UPLC – MS/MS in multiple reaction monitoring (MRM) mode, and quantified by external standard method. Effects of extraction methods, types of sorbents and dosages of elution solvents on the extraction efficiency were investigated. Under the optimal conditions, the MWCNTs solid-phase extraction cartridge has an ideal purification effect on 12 carbamate pesticides in camellia oil, which could effectively eliminate the matrix effect. There were good linear relationships for 12 carbamate pesticides in the range of 0.005 – 0.1 μg/mL with their correlation coefficients (*r*) not less than 0.998 88. Average recoveries for 12 targets at spiked levels of 0.01, 0.025 and 0.05 mg/kg ranged from 78.3% to 116% with relative standard deviations of 2.6% – 12%. The limits of quantitation (LOQ) of the method were in the range of 0.2 – 3.0 μg/kg.

收稿日期: 2018-09-09; 修回日期: 2018-11-16

基金项目: 2017 湖南省自然科学基金项目(2017JJ5058); 国家质检总局科技计划项目(2013IK160); 粮油深加工与品质控制湖南省 2011 协同创新资助项目(湘教通[2013]448号); 湖南省教育厅科学研究项目(16C0020)

* 通讯作者: 张莹, 研究员, 研究方向: 食品安全检测, E-mail: ciqzy2010@126.com

Key words: camellia oil; carbamate pesticide residues; multi-walled carbon nanotubes; solid-phase extraction; ultra performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry (UPLC – MS/MS)

茶油是世界四大木本粮油之一,其富含人体必需的不饱和脂肪酸、维生素 E 等生物活性成分,营养保健功能极高,因此被称为“东方橄榄油”和“油中软黄金”^[1-3]。随着茶油消费量的逐年提升,在油茶的大量种植过程中,农药的不当使用可能会污染环境,易使人畜发生中毒事件^[4-5]。氨基甲酸酯类农药作为杀虫剂、杀菌剂和除草剂被广泛应用于农作物的保护,具有高效、选择性强、分解快、残效期短等特点,现已广泛用于农业生产中^[6]。特别是高毒的克百威及涕灭威的滥用,会对人体产生极大危害,其降解的代谢产物半衰期长,且环境毒性比母体更强^[7-8]。我国作为植物油消费大国,植物油的质量安全与人民健康和贸易增长有着密切的联系^[9]。因此,我国 GB 2763 – 2016 标准对食用植物油及油料作物中多种氨基甲酸酯类农药残留限量作了明确规定^[10-11]。

目前关于食用油中农药残留检测的研究主要侧重于样品前处理,多采用凝胶渗透色谱(GPC)净化、商业固相萃取小柱(SPE)净化等^[12-15]传统方法。GPC是目前针对高脂肪含量样品的先进方法,但该仪器较为昂贵,有机试剂用量大,且处理时间较长^[16];而固相萃取小柱多为一次性使用,且价格较高。多壁碳纳米管(MWCNTs)作为一种高效、廉价的固相萃取吸附剂,凭借其较强的表面吸附作用被越来越多地应用于样品的富集和净化^[17-21]。目前,MWCNTs固相萃取小柱用于茶油中氨基甲酸酯类农药的研究尚未见报道。本研究将MWCNTs固相萃取小柱用于茶油样品净化,能够有效降低茶油中脂肪等大分子杂质的干扰,该小柱经甲苯溶液处理后,可重复利用,并采用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)进行测定,建立了一种高效、准确、简便的茶油中12种氨基甲酸酯类农药残留的快速检测方法。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

灭害威、涕灭威亚砷、抗蚜威、涕灭威、残杀威、噁虫威、克百威、甲萘威、异丙威、仲丁威、甲硫威、双氧威标准品(纯度均大于95%,德国Dr. Ehrenstorfer公司);乙腈、冰乙酸、二氯甲烷(色谱纯,美国默克公司);正己烷、丙酮(色谱纯,美国天地公司);无水硫酸镁、无水硫酸钠(分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司);4种多壁碳纳米管(MWCNT,纯度大于95%)购于南京先锋纳米材料科技有限公司,主要参数如下:MWCNT-1:外径10~20 nm,长度10~30 μm ;MWCNT-2:外径10~20 nm,长度0.5~2 μm ;MWCNT-3:外径20~30 nm,长度0.5~2 μm ,羧基化;MWCNT-4:外径20~30 nm,长度0.5~2 μm ,羟基化;6 mL塑料固相萃取空柱管和筛板(天津博纳艾杰尔科技有限公司);氧化石墨烯(纯度大于99%,厚度0.55~1.2 nm),购于中国科学院成都有机化学有限公司;C₁₈固相萃取小柱(500 mg/3 mL,美国Supelclean公司);茶油试样购于湖南多个大型超市;实验用水为超纯水。

1.2 仪器设备

LCMS-8040超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪,配ESI源(日本岛津公司);XS20电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司);SA300振荡器(日本大和科学株式会社);SB-5200DT超声波清洗器(宁波新芝生物科技股份有限公司);Universal320高速冷冻离心机(德国海蒂诗公司);固相萃取装置(上海安谱科学仪器有限公司);RE600旋转蒸发仪(日本Yamato公司);Milli-Q去离子水系统(美国密理博公司)。

1.3 MWCNTs SPE 柱的制备

准确称取75 mg MWCNTs填料置于6 mL塑料固相萃取空柱管中,用筛板固定填料,使固相萃取小柱中填料的装填高度保持在0.3 cm左右。

1.4 混合标准工作溶液的配制

分别称取12种农药标准品10.00 mg(精确至0.000 1 g)于12个10 mL容量瓶中,加少量乙腈振荡溶解后,以乙腈定容,配制成1.0 mg/mL的12种农药单标储备液,储存于4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱。以0.1%乙酸-乙腈(5:5,体积比)进行逐级稀释,配制成0.005、0.01、0.02、0.05、0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的12种农药混合

标准工作溶液, 现用现配。

1.5 样品前处理

1.5.1 样品的提取 准确称取茶油样品 2.0 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 具塞聚四氟乙烯离心管中, 向离心管中加入 10 mL 乙腈, 置于振荡器上充分振荡混匀 5 min, 超声提取 10 min, 将离心管置于 -20 °C 冷冻离心机中, 以 8 000 r/min 冷冻离心 10 min 后, 将上清液转移至另一离心管中, 下层残渣再用 10 mL 乙腈提取 1 次, 冷冻离心 10 min, 合并两次上清液, 混匀后取 10 mL 至旋转蒸发瓶中, 于旋转蒸发仪上 40 °C 浓缩至约 2 mL, 待净化。

1.5.2 固相萃取净化 在 MWCNTs 固相萃取小柱上端装入 1 cm 高的无水硫酸钠, 先用 6 mL 乙腈预淋洗小柱, 弃去淋洗液。将待净化的茶油提取液完全转移至萃取小柱中, 用 15 mL 离心管收集流出液, 直至提取液完全通过该柱。用 8 mL 乙腈进行洗脱, 控制流速为 0.5 mL/min, 收集所有流出液。然后在旋转蒸发仪上 40 °C 浓缩至近干, 用 0.1% 乙酸-乙腈(5:5)定容至 1.0 mL, 过 0.45 μm 有机滤膜后, 待测定。

1.6 UPLC-MS/MS 条件

色谱条件: 色谱柱: Shim-pack XR-ODS III 柱(2.0 mm × 50 mm, 1.6 μm)。流动相: A 为 0.1% 乙酸, B 为乙腈。梯度洗脱程序: 0~5 min, 10%~40% B; 5~10 min, 40%~85% B; 10~10.5 min, 85%~10% B; 10.5~14 min, 10% B; 流速: 0.4 mL/min。柱温: 40 °C; 进样量: 5.0 μL。

质谱条件: 离子源: 电喷雾离子源(ESI), 正离子扫描; 扫描方式: 多反应监测(MRM); 驻留时间: 100 s; 离子源接口电压: 3.5 kV; 脱溶剂管温度: 250 °C; 加热模块温度: 400 °C; 雾化气: 氮气, 流速 3.0 mL/min; 干燥气: 氮气, 流速 15 mL/min; 碰撞气: 氩气, 纯度 99.999%; 其他质谱参数见表 1。

表 1 12 种氨基甲酸酯农药的 MRM 质谱分析参数
Table 1 MS parameters for multiple reaction monitoring of 12 carbamate pesticides

Peak No.	Compound	Retention time(min)	Precursor ion(<i>m/z</i>)	Product ion(<i>m/z</i>)	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	Aminocarb(灭害威)	0.559	209.20	137.10*, 152.10	-30.0, -30.0	-24.0, -14.0	-23.0, -26.0
2	Aldicarb-sulfoxide (涕灭威亚砷)	0.784	207.10	89.05*, 132.10	-15.0, -15.0	-15.0, -7.0	-15.0, -12.0
3	Pirimicarb(抗蚜威)	3.408	239.20	72.10*, 182.15	-30.0, -30.0	-22.0, -16.0	-26.0, -18.0
4	Aldicarb(涕灭威)	3.604	208.10	89.05*, 116.05	-15.0, -15.0	-17.0, -8.0	-15.0, -20.0
5	Propoxur(残杀威)	4.644	210.10	111.05*, 93.05	-15.0, -15.0	-15.0, -26.0	-18.0, -15.0
6	Bendiocarb(噁虫威)	4.738	224.10	109.05*, 167.10	-16.0, -16.0	-17.0, -10.0	-10.0, -16.0
7	Carbofuran(克百威)	4.770	222.00	165.10*, 123.05	-30.0, -30.0	-12.0, -21.0	-16.0, -21.0
8	Carbaryl(甲萘威)	5.122	202.10	145.05*, 127.25	-14.0, -14.0	-9.0, -22.0	-14.0, -22.0
9	Isoprocarb(异丙威)	5.709	194.10	95.15*, 137.00	-10.0, -10.0	-15.0, -11.0	-15.0, -19.0
10	Fenobucarb(仲丁威)	6.534	208.20	95.05*, 152.05	-15.0, -15.0	-16.0, -9.0	-16.0, -25.0
11	Methiocarb(甲硫威)	6.546	226.10	169.10*, 121.10	-16.0, -16.0	-10.0, -20.0	-17.0, -21.0
12	Fenoxycarb(双氧威)	7.633	302.10	116.15*, 88.10	-22.0, -22.0	-12.0, -22.0	-11.0, -30.0

* quantitative ion

2 结果与讨论

2.1 提取方式的选择

比较了振荡提取和超声提取两种方法对茶油中 12 种农药的回收率。准确称取 4 份空白茶油样品各 2.0 g, 分别添加 0.02 mL 5 μg/mL 的 12 种农药混合标准溶液, 按照“1.5”进行样品前处理, 其中振荡提取法提取时间为 15 min, 超声提取法提取时间为 10 min, 超声功率为 180 W, 每种方法平行 2 次。结果显示, 超声提取法对茶油中 12 种农药的提取回收率略高于振荡提取法, 这主要是由于超声波对样品的渗透力更强, 提取效率更高。故实验最终选择超声提取法。

2.2 净化材料的选择

比较了分别填充 70 mg 氧化石墨烯(GO)、MWCNTs 固相萃取小柱和商业 C₁₈ 固相萃取小柱对茶油

中12种农药的吸附净化效果,在6支50 mL试管中各加入2.0 g空白茶油样品,并按 $0.05 \mu\text{g/g}$ 加入混合标准溶液,按照“1.5”处理后采用本方法测定,平行2次。如图1所示,GO小柱对12种农药的吸附性很强,其中灭害威、抗蚜威基本无回收,涕灭威的回收率很低。MWCNTs小柱和 C_{18} 小柱的回收率均较理想,但 C_{18} 小柱的净化效果略差,谱图中有很多杂峰,而MWCNTs小柱经甲苯溶液处理后可重复利用,所以实验选择MWCNTs作为净化材料。

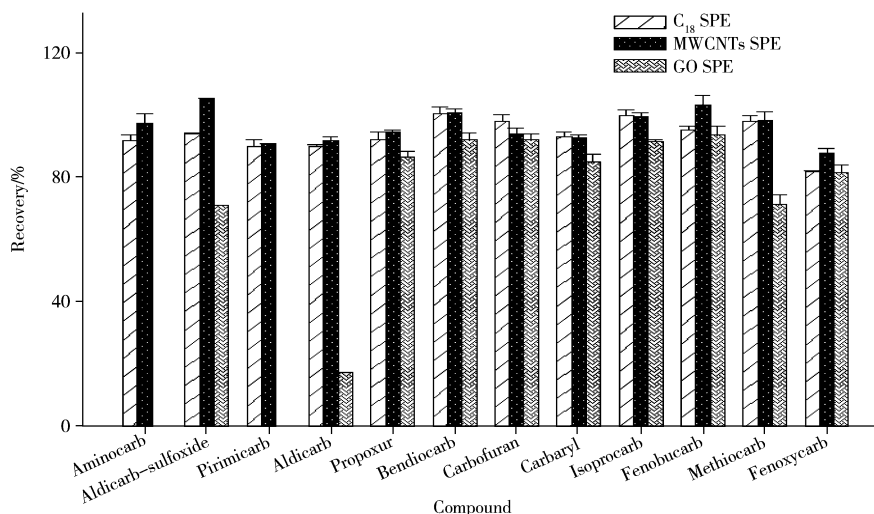


图1 不同固相萃取小柱对12种氨基甲酸酯农药回收率的影响

Fig. 1 Effect of different SPE columns on recoveries of 12 carbamate pesticides

2.3 多壁碳纳米管的选择

考察了4种不同类型MWCNTs的净化能力,分别取70 mg MWCNT-1、MWCNT-2、MWCNT-3、MWCNT-4填充成固相萃取小柱,对加标量为 $0.05 \mu\text{g/g}$ 的空白茶油样品按照“1.5”进行实验,取两次测定结果的平均值。结果表明,MWCNT-1由于其较大的比表面积和较强的吸附性等特点,对茶油样品的净化能力最强,12种农药均获得较满意的回收率。因此,选择MWCNT-1为固相萃取的吸附剂。进一步比较了多壁碳纳米管的用量(25、50、75、100 mg)对回收率的影响,综合考虑12种氨基甲酸酯类农药的整体回收率,实验选择MWCNT-1用量为75 mg。

2.4 洗脱溶剂体积的选择

比较了洗脱溶剂乙腈的体积(2、4、6、8、10 mL)对添加 $0.01 \text{ mL } 5 \mu\text{g/mL}$ 混合标准溶液的多壁碳纳米管固相萃取小柱的洗脱效果。结果表明,随着乙腈体积的增加,12种待测目标物的回收率逐渐增大,当乙腈体积大于6 mL时,绝大部分待测目标物的回收率达到最大并保持稳定。为保证所有目标物均被洗脱下来,实验最终选择洗脱溶剂乙腈的用量为8 mL。

2.5 色谱条件的优化

比较了Shim-pack XR-ODS柱($3.0 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, $2.2 \mu\text{m}$)和Shim-pack XR-ODS III柱($2.0 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, $1.6 \mu\text{m}$)两种不同规格色谱柱的分离效果和载样能力。结果显示,Shim-pack XR-ODS III柱由于填料粒径小,耐受压力高,可在8 min内完成12种待测农药的有效分离,与Shim-pack XR-ODS柱相比大大缩短了样品分析时间。因此实验选择Shim-pack XR-ODS III柱($2.0 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, $1.6 \mu\text{m}$),并对流动相的梯度洗脱程序进行优化。在“1.6”条件下,12种待测农药混合标准溶液(0.1 mg/L)的总离子流色谱图见图2。

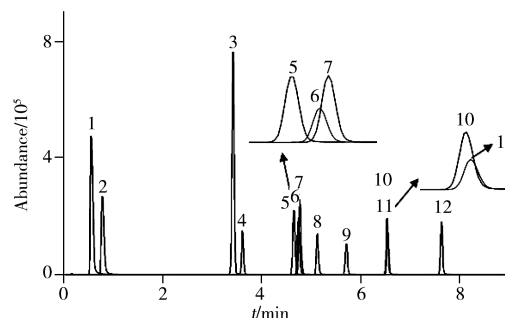


图2 12种氨基甲酸酯类农药混合标准溶液(0.1 mg/L)的总离子流色谱图

Fig. 2 Total ion current chromatogram of 12 carbamate pesticides standard solution(0.1 mg/L) the peak numbers denoted were the same as those in Table 1

2.6 线性范围与定量下限

按照“1.4”配制系列质量浓度的混合标准工作溶液,采用本方法进行测定,以质量浓度为横坐标,12种待测农药的响应峰面积为纵坐标进行线性回归。通过阴性茶油样品加标来确定12种农药的定量下限(LOQ)。由表2可知,12种待测农药均在0.005~0.1 μg/mL范围内线性良好,相关系数(r)均不小于0.998 88, LOQ为0.2~3.0 μg/kg。

2.7 加标回收率与相对标准偏差

在阴性茶油样品中添加一定量的混合标准工作溶液,使得各茶油样品中12种待测农药的含量分别为0.01、0.025、0.05 mg/kg,每个加标水平做6个平行样品,按照本方法进行测定。由表2可知,在3个加标水平下12种农药的回收率为78.3%~116%,相对标准偏差(RSD)为2.6%~12%,表明本方法的准确度和精密度可满足茶油中上述农药残留的检测要求。

表2 12种氨基甲酸酯类农药的线性方程、相关系数(r)、定量下限、加标回收率及相对标准偏差($n=6$)

Table 2 Linear equations, correlation coefficients(r), limits of quantitation(LOQs), recoveries and relative standard deviations of 12 carbamate pesticides($n=6$)

Compound	Linear equation	r	LOQ (μg/kg)	Spiked 0.01 mg/kg		Spiked 0.025 mg/kg		Spiked 0.05 mg/kg	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
Aminocarb	$Y=9\ 274.50X+5\ 405.84$	0.999 81	0.2	95.5	3.2	98.1	6.1	106	2.9
Aldicarb - sulfoxide	$Y=5\ 620.02X+3\ 980.66$	0.999 40	0.2	99.7	5.8	107	6.5	116	2.9
Pirimicarb	$Y=14\ 452.8X+6\ 071.96$	0.999 54	0.1	89.9	5.3	100	7.3	112	9.7
Aldicarb	$Y=1\ 726.10X+527.163$	0.999 86	1.0	80.4	7.3	88.2	4.7	91.1	3.6
Propoxur	$Y=5\ 358.38X+302.749$	0.999 79	0.8	99.5	6.4	97.8	7.0	104	2.6
Bendiocarb	$Y=3\ 082.23X+332.166$	0.999 78	2.0	92.3	4.6	96.9	5.0	93.3	6.3
Carbofuran	$Y=4\ 814.97X+2\ 539.72$	0.999 57	0.8	102	7.4	104	5.8	109	2.9
Carbaryl	$Y=3\ 439.47X+2\ 572.94$	0.999 61	3.0	78.3	5.2	87.1	5.9	90.7	3.4
Isoprocarb	$Y=2\ 994.14X+1\ 168.67$	0.999 23	2.5	93.2	3.4	91.5	5.0	97.1	5.6
Fenobucarb	$Y=4\ 517.17X+3\ 905.35$	0.998 88	1.5	94.2	5.4	95.6	5.6	98.2	4.1
Methiocarb	$Y=2\ 660.31X+171.842$	0.999 22	3.0	86.7	5.2	95.2	7.3	96.8	12
Fenoxycarb	$Y=2\ 251.36X+2\ 617.46$	0.999 21	0.5	87.7	4.4	92.9	6.3	92.9	5.2

2.8 实际样品的测定

采用本方法对随机选购的市售30个茶油样品进行筛查,其中2个茶油样品中检出克百威,残留量未达到本方法的定量下限,其余28个样品均未检出上述12种农药残留。

3 结论

本研究将填充的多壁碳纳米管小柱用于茶油的前处理净化,并结合UPLC-MS/MS分析,建立了一种快速、准确测定茶油中12种氨基甲酸酯类农药残留的分析方法。实验结果表明,MWCNTs固相萃取小柱净化效果良好,有效降低了茶油中油脂等大分子的干扰,且可重复使用,大大降低了分析成本。12种待测农药的LOQ为0.2~3.0 μg/kg,回收率为78.3%~116%,RSD为2.6%~12%。该方法操作简便、选择性好、准确度高,可作为茶油中多种氨基甲酸酯类农药残留的测定方法。

参考文献:

- [1] Zhang F, Yi Y M, Zhang C X, Huang Z Q, Zhang Y, Li Z H, Zhong H Y. *Food & Machinery*(张帆, 易艳梅, 张春霞, 黄志强, 张莹, 李忠海, 钟海雁. 食品与机械), 2016, 32(7): 61-65.
- [2] Zhu H M, Dai X J. *Food Res. Dev.*(祝华明, 戴贤君. 食品研究与开发), 2016, 37(13): 15-18.
- [3] Zhang F, Bai S, Wang M L, Zhang Y, Huang Z Q, Li Z H, Zhong H Y. *J. Nat. Sci. Hunan Normal Univ.*(张帆, 白珊, 王美玲, 张莹, 黄志强, 李忠海, 钟海雁. 湖南师范大学自然科学学报), 2017, 40(2): 49-55.
- [4] Zhang X J, Cheng Y H, Li S R. *Chin. J. Health Lab. Technol.*(张学健, 程永红, 李世荣. 中国卫生检验杂志), 2014, 24(9): 1243-1244, 1247.
- [5] Wang J, Liu Z Z, Zhong G J. *Environ. Monit. Chin.*(王静, 刘铮铮, 钟光剑. 中国环境监测), 2013, 9(4): 103-106.
- [6] Liu Y, Rao Z, Lu G H, Shen Y T, Yang Y L. *J. Instrum. Anal.*(刘艳, 饶竹, 路国慧, 沈亚婷, 杨永亮. 分析测试学报), 2012, 31(6): 738-741.
- [7] Wang Z Y, Zeng Y X, Sun Y. *Shandong Chem. Ind.*(王志英, 曾玉香, 孙义. 山东化工), 2013, 42(6): 32-34.

- [8] Mohammad S, Nafise E. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, 391: 1091 – 1100.
- [9] Wang H Z. *Chin. J. Oil Crop Sci.* (王汉中. 中国油料作物学报), **2007**, 29(3): 347 – 349.
- [10] GB 2763 – 2016. National Food Safety Standard—Maximum Residue Limits for Pesticides in Food. National Standards of the People's Republic of China(食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量. 中华人民共和国国家标准).
- [11] Wu J P, Zhou Y R, Zhang J, Li D N, Yan F, Pan J. *J. Instrum. Anal.* (吴剑平, 周悦榕, 张婧, 李丹妮, 严凤, 潘娟. 分析测试学报), **2017**, 36(11): 1363 – 1369.
- [12] María G R, María L F D C, María J A C, Antonio R M. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1108(2): 231 – 239.
- [13] Hakme E, Lozano A, Ferrer C, Díaz – Galiano F J, Fernández – Alba A R. *TrAC – Trends Anal. Chem.*, **2018**, 100: 167 – 179.
- [14] Tomasz T, Tomasz R. *Food Chem.*, **2016**, 190: 71 – 79.
- [15] Li Q W, Liu H C. *Food Ferment. Ind.* (黎其万, 刘宏成. 食品与发酵工业), **2005**, 31(8): 91 – 92.
- [16] Zhu B Q, Jin S Q, Tian C X, Hu F, Xu X Y, Luo J W. *J. Instrum. Anal.* (朱炳祺, 金绍强, 田春霞, 胡帆, 徐潇颖, 罗金文. 分析测试学报), **2018**, 37(4): 404 – 410.
- [17] Zhao H X, Jia Y X, Ding M Y, Sun D J, Zhao M B. *Chin. J. Chromatogr.* (赵海香, 贾艳霞, 丁明玉, 孙大江, 赵孟彬. 色谱), **2011**, 29(5): 443 – 449.
- [18] Zhao M Y, Han F, Sun J W, Song W, Lü Y N, Hu Y Y, Zheng P, Sheng X, Deng X J. *J. Instrum. Anal.* (赵暮雨, 韩芳, 孙锦文, 宋伟, 吕亚宁, 胡艳云, 郑平, 盛旋, 邓晓军. 分析测试学报), **2016**, 35(12): 1513 – 1520.
- [19] El – Sheikh A H, Insisi A A, Sweileh J A. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1164(1/2): 25 – 32.
- [20] Ravelo – Pérez L M, Hernández – Borges J, Rodríguez – Delgado M A. *J. Sep. Sci.*, **2008**, 31(20): 3612 – 3619.
- [21] Zhou Q X, Wang W D, Xiao J P. *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 559(2): 200.

(责任编辑: 丁 岩)