

实验技术与方法

分散液液微萃取-气相色谱法同时测定食醋中常用防腐剂和抗氧化剂

李芳芳,梁秀清,张卉,陈倩倩,田其燕,李海霞,王艳丽,张寒霜,刘艳明

(山东省食品药品检验研究院,国家市场监督管理总局重点实验室肉及肉制品监管技术,山东省食品药品安全检测工程技术研究中心,山东济南 250101)

摘要:目的 建立分散液液微萃取结合气相色谱同时测定食醋中7种常用防腐剂和3种常用抗氧化剂的方法。方法 采用三氯甲烷为萃取剂,乙酸乙酯为分散剂,对分散剂、萃取剂、盐浓度和pH等影响萃取效率的因素进行了研究。结果 所有目标物在0.004~1.00 mg/mL范围内线性良好,相关系数(r)为0.998 98~0.999 98,检出限为0.03~0.10 mg/kg,定量限为0.10~0.34 mg/kg,目标物回收率为71.6%~93.5%,相对标准偏差为2.3%~8.7%。结论 该法适用于食醋中常用防腐剂和抗氧化剂的同时检测。

关键词:分散液液微萃取;气相色谱;食醋;防腐剂;抗氧化剂

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2023)03-0367-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2023.03.008

Simultaneous determination of common preservatives and antioxidants in vinegar by gas chromatography combined with dispersive liquid-liquid microextraction

LI Fangfang, LIANG Xiuqing, ZHANG Hui, CHEN Qianqian, TIAN Qiyang, LI Haixia, WANG Yanli, ZHANG Hanshuang, LIU Yanming

(Shandong Institute for Food and Drug Control, Key Laboratory of Supervising Technology for Meat and Meat Products for State Market Regulation, Shandong Research Center of Engineering and Technology for Safety Inspection of Food and Drug, Shandong Ji'nan 250101, China)

Abstract: Objective To establish a method based on dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography for the simultaneous determination of seven common preservatives and three common antioxidants in vinegar. **Methods** Chloroform was used as the extractant and ethyl acetate was used as the dispersant. The variables affecting the extraction efficiency were investigated, such as the extractant, dispersant, salt addition and pH. **Results** All analytes were linear in the range of 0.004-1.00 mg/mL, and the correlation coefficients (r) were 0.998 98-0.999 98. The limits of detection were 0.03-0.10 mg/kg and the limits of quantification were 0.10-0.34 mg/kg. The recovery rates were 71.6%-93.5% and the relative standard deviations were 2.3%-8.7%. **Conclusion** The method is applicable for the simultaneous determination of preservatives and antioxidants in vinegar.

Key words: Dispersive liquid-liquid microextraction; gas chromatography; vinegar; preservatives; antioxidants

目前,随着人们生活水平的提高,食品中的各种添加剂问题日益引起消费者的广泛关注。在食品生产和销售过程中,人们为了提高食品的品质,达到色、香、味俱佳的目的和防腐的保鲜效果,往往会添加一部分食品添加剂,但超范围超限量使用食

品添加剂会对人的身体健康产生伤害^[1]。食醋是我国常用的调味品,脱氢乙酸、山梨酸、苯甲酸以及对羟基苯甲酸酯类是食醋中最常添加的防腐剂。我国GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[2]对其最大使用量进行了明确规定。食醋中塑料包装占有一定比例,已有研究报道常见抗氧化剂如叔丁基对羟基茴香醚(Butylated hydroxyanisole, BHA)、2,6-二叔丁基对甲基苯酚(Butylated hydroxytoluene, BHT)、叔丁基对苯二酚(Tert-Butylhydroquinone, TBHQ)通常作为食品、塑料等多种材料的抗老化剂。在食醋生产和销售过程中,塑料包装中的抗氧化剂就极有可能迁移到

收稿日期:2021-12-31

基金项目:山东省食品药品检验研究院发展类课题资助项目(SDIFDC-KY-2021011)

作者简介:李芳芳 女 工程师 研究方向为食品安全检测与科研
E-mail:lifangyc@163.com通信作者:刘艳明 女 研究员 研究方向为食品安全检测与科研
E-mail:msymliu@163.com

食醋中,进而危害消费者健康^[3]。

目前对食品中防腐剂和抗氧化剂的分析方法主要有气相色谱法^[4-5]、气相色谱-质谱联用法^[6-7]和高效液相色谱法^[8]等。已有的国标前处理方法大部分存在分析时间长、需要大量乙醚等有毒试剂多次提取和只对特定的一种或几种防腐剂/抗氧化剂分别进行检测等不足之处。为了提高检测效率、降低分析成本和对环境绿色友好,所以十分有必要建立一种污染小、快速、简便,同时能测定食醋中防腐剂和抗氧化剂的方法。

分散液液微萃取技术(Dispersive liquid-liquid micro-extraction, DLLME)是由 Rezaee 等^[9]在 2006 年首次提出,其原理是萃取剂在分散剂的媒介作用下形成细小的有机液滴,均匀分散在样品溶液中,进而形成样品溶液/分散剂/萃取剂的浑浊体系,样品溶液中的目标物被不断地萃取到萃取剂中,最后在样品溶液和小体积萃取剂之间达到萃取平衡。该技术凭借前处理简单、快速、有机试剂使用量少等优点被广泛应用于食品测定。目前,分散液液微萃取技术已被广泛应用于农药残留^[10]、邻苯二甲酸酯^[11-12]和多环芳烃^[13]的测定。何浩等^[14]研究了 DLLME 在复杂基质中防腐剂的应用,但采用该技术对食醋中多种防腐剂和抗氧化剂的同时检测在国内外研究较少。

本研究采用分散液液微萃取结合气相色谱-氢火焰离子化检测器技术,通过实验条件优化,建立了同时检测食醋中多种常用防腐剂和抗氧化剂的分析方法。该方法前处理简便、准确性高、精密度好,并较好地应用于实际食醋样品的分析检测。

1 材料与amp;方法

1.1 主要仪器与试剂

安捷伦 7890B 气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID);安捷伦 8890/5977B 气相色谱-质谱联用仪,配电子轰击(EI)源;台式高速冷冻离心机(德国 Sigma 公司);UMV-2 涡旋混合器(山东青云实验耗材有限公司)。

脱氢乙酸、山梨酸、苯甲酸、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、BHA、BHT、TBHQ 10 种标准物质(北京振翔有限公司);甲醇、乙酸乙酯、正己烷、1,1,2-三氯乙烷、甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷均为色谱纯(德国 Merck 公司);N-N 二甲基甲酰胺(DMF)、盐酸、NaCl 均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司)、食醋购自当地超市。

1.2 仪器条件

1.2.1 GC-FID 分析条件

色谱柱:DB-1701(30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国 Agilent 公司);分流比 10:1;色谱柱升温程序:起始温度为 70 °C,保持 1 min;以 20 °C/min 速率程序升温至 150 °C,以 5 °C/min 速率程序升温至 240 °C,保持 5 min。进样量:1 μL;柱流量:1.0 mL/min;载气为氮气;进样口温度 250 °C;检测器温度为 300 °C。

1.2.2 GC/MS 确认条件

HP-5MS UI 柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国 Agilent 公司);程序升温:初始温度为 50 °C,保持 1 min;以 15 °C/min 的速率升至 250 °C,保持 10 min;再以 30 °C/min 的速率升至 260 °C,保持 1 min。后运行温度 300 °C;后运行时间为 5 min;进样量:1 μL;柱流量:1.0 mL/min;载气为氮气;进样口温度 250 °C。

离子源:EI 源;离子电压:70 eV;离子源温度:230 °C;四级杆温度:150 °C;传输线温度:280 °C;扫描方式:选择离子监测(SIM)模式;溶剂延迟为 5 min。山梨酸定量定性离子:97、67、112;苯甲酸定量定性离子:105、77、122。

1.3 标准溶液的配制

分别准确称取山梨酸、苯甲酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、BHA、BHT 和 TBHQ 各 100 mg 至同一 10 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯定容至刻度。配制成质量浓度为 10 mg/mL 的混合标准溶液母液。

准确移取 1 mL 混合标准溶液母液于 10 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯稀释并定容至刻度。配制成质量浓度为 1 mg/mL 的混合标准溶液中间液,并稀释成 4、10、50、100、200、500、1 000 μg/mL 的工作溶液。

1.4 样品前处理方法

称取样品 3.00 g 于 50 mL 离心管中,加入 0.6 mL 体积浓度为(1:1)的盐酸溶液,摇匀后加入 0.72 g 氯化钠,摇匀。然后向离心管中快速加入 1.4 mL 乙酸乙酯和 200 μL 三氯甲烷的混合溶液,振荡,形成样品/乙酸乙酯/三氯甲烷的浑浊液体系。涡旋 1 min(2 500 r/min),以 8 000 r/min 离心 2 min(相对离心力为 7 012×g)。此时含有目标物的三氯甲烷层于离心管底部,取出三氯甲烷层,氮气吹干。加入 0.5 mL 乙酸乙酯复溶,分析液经 GC-FID 测定。

1.5 统计与分析

实验结果以平均值±标准偏差(Mean±SD)来表

示,并用 Origin 9.0 软件绘图。采用 SPSS 16.0 软件进行差异性分析。各组间的显著性差异用单因素方差分析(one way ANOVA)。 $P < 0.05$ 则有显著性差异, $P < 0.01$ 则为极显著性差异。

2 结果

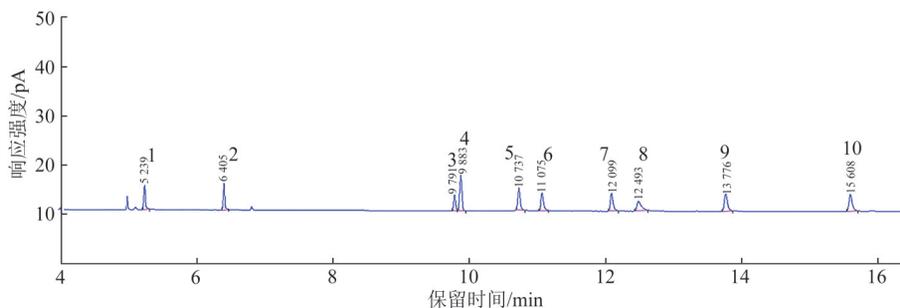
2.1 色谱条件优化

色谱柱的固定相填料和炉温箱的升温程序是影响目标分析物分离效果和检测灵敏度的重要因

素。实验表明,使用 DB-1701 毛细管色谱柱在优化的色谱条件下,7 种防腐剂和 3 种抗氧化剂在 16 min 内就可以实现有效的分离,并且各目标物都具有良好的色谱行为(图 1)。

2.2 样品前处理条件优化

在分散液液微萃取中,对萃取效率产生影响的因素为萃取剂种类及其体积、分散剂种类及其体积、盐效应和 pH 等。为了达到最佳的萃取效果,需要对以上因素分别进行优化。



注:1:山梨酸;2:苯甲酸;3:脱氢乙酸;4:BHT;5:BHA;6:对羟基苯甲酸甲酯;7:对羟基苯甲酸乙酯;8:TBHQ;9:对羟基苯甲酸丙酯;10:对羟基苯甲酸丁酯

图 1 7 种防腐剂和 3 种抗氧化剂的混合标准溶液的气相色谱图(0.01 mg/mL)

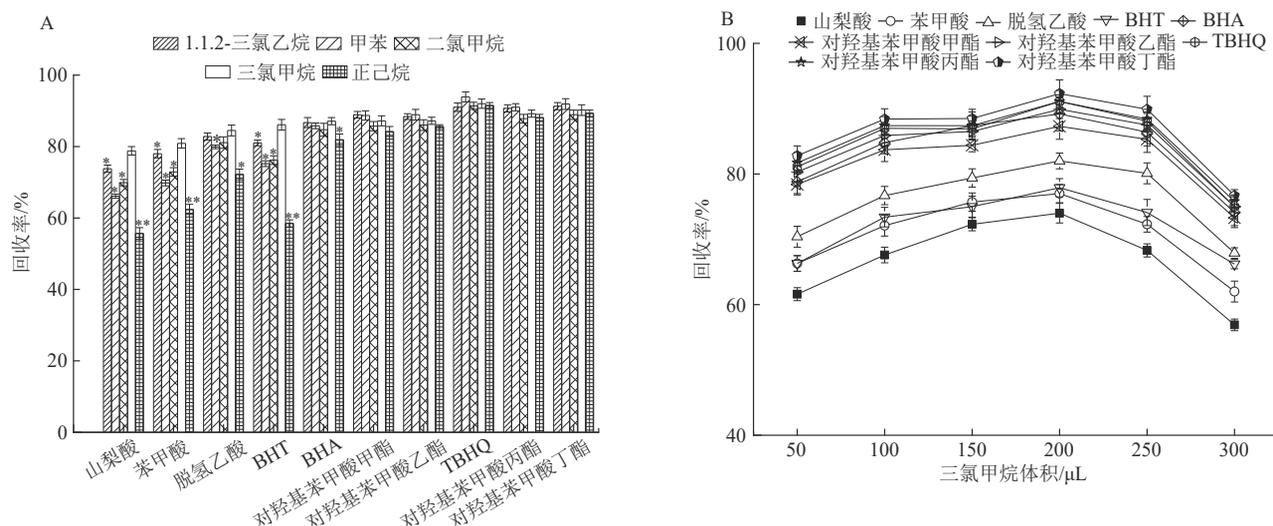
Figure 1 GC chromatography of a mixture of 7 preservatives and 3 antioxidants (0.01 mg/mL)

2.2.1 萃取剂种类及其体积

选择合适的萃取剂对提高萃取效率至关重要。在 DLLME 中,萃取剂需满足:(1)在样品溶液中溶解度较小;(2)萃取剂的性质与目标物性质相近,保证对目标分析物有较强的萃取能力;(3)有良好的色谱行为,与目标物的色谱峰能较好地分开^[9]。本研究分别对 1,1,2-三氯乙烷、甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷和正己烷作为萃取剂进行了研究。结果表明(图 2A),三氯甲烷对山梨酸、苯甲酸、脱氢乙酸、

BHT 和 BHA 的萃取效率显著高于其他优化试剂,而其对其他几种目标物的萃取效率与其他四种试剂无显著性差异,故选择三氯甲烷作为萃取剂。

萃取剂体积决定了 DLLME 的萃取效率。本实验在保证实验易操作的前提下,研究了三氯甲烷在 50~300 μL 的萃取效率。结果表明(图 2B),当三氯甲烷的体积在 50~200 μL 时, TBHQ 的萃取效率随体积的增加不明显,其他目标物的萃取效率呈显著增加($P < 0.05$),但当三氯甲烷体积逐渐增大到



注:同一指标,与最优的条件相比,*差异显著($P < 0.05$),**差异极显著($P < 0.01$)

图 2 萃取剂种类(A)和体积(B)对回收率的影响

Figure 2 Influence of extraction solvents type (A) and volume (B) on extraction recovery

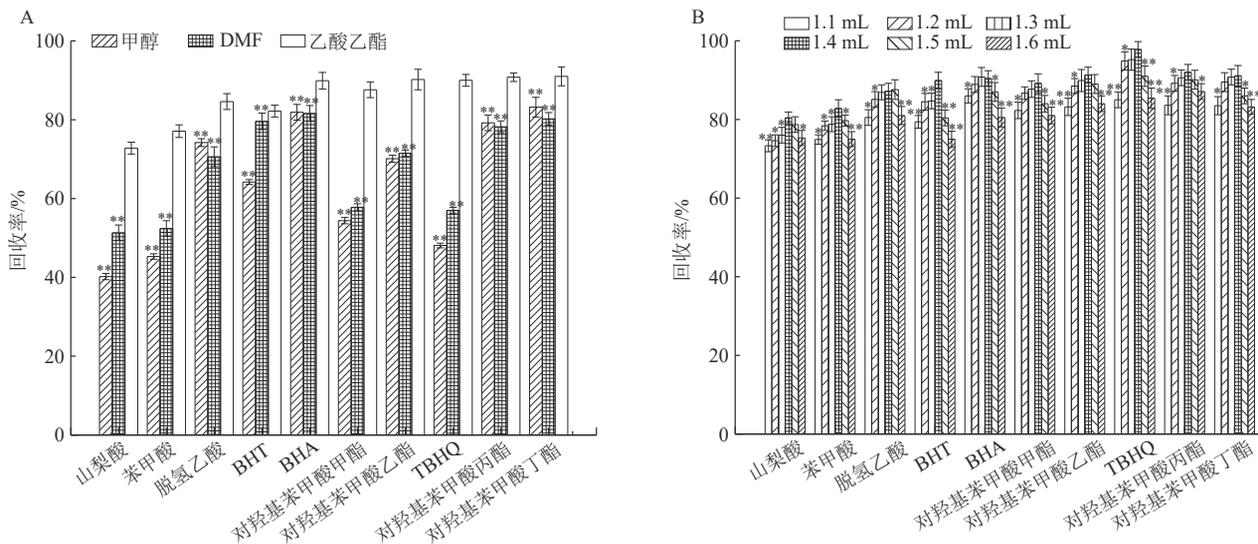
300 μL 时,各分析物的回收率极显著下降($P<0.01$),因此萃取剂三氯甲烷的体积选择 200 μL 。

2.2.2 分散剂种类及其体积

在 DLLME 中,分散剂作为目标物从样品水溶液转移到萃取剂中的媒介,它的选择需满足以下特点:(1)能够使萃取剂以微小的液滴均匀分散在样品水溶液中,与分析物充分接触,提高萃取效率;(2)与目标物分离度大,具有良好的色谱行为^[9]。本实验分别考察了甲醇、DMF 和乙酸乙酯作为分散剂对目标物萃取效果的影响,结果见图 3A。对于部分目标物,甲醇作为分散剂时萃取效率较低,这可能是由于甲醇与水具有高互溶性;选择乙酸乙酯作为分散剂时,所有目标物的回收率均极显著高于甲醇和 DMF($P<0.01$),因此在后续实验中选择乙酸乙酯作为 DLLME 的分散剂。

分散剂体积会直接影响样品水溶液、萃取剂和分散剂乳浊液的形成,进而影响萃取剂在样品水溶液中的分散及萃取效率。本实验分别研究了 1.1、1.2、1.3、1.4、1.5 和 1.6 mL 的乙酸乙酯对萃取效率的影响。结果发现(图 3B),在 1.1~1.4 mL 范围

内,BHA、对羟基苯甲酸甲酯和对羟基苯甲酸丁酯的萃取效率随着乙酸乙酯体积增大升高不明显;山梨酸、BHT、对羟基苯甲酸乙酯、TBHQ 和对羟基苯甲酸丙酯随着乙酸乙酯体积的增大先呈极显著升高($P<0.01$),随后呈显著性升高($P<0.05$);苯甲酸和脱氢乙酸的萃取效率随乙酸乙酯体积的增大均呈显著升高($P<0.05$)。乙酸乙酯体积在 1.4~1.6 mL 范围时,山梨酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸乙酯和对羟基苯甲酸丙酯的萃取效率随着乙酸乙酯体积的增大先无显著差异,随后呈显著或极显著下降($P<0.05$ 或 $P<0.01$);苯甲酸、BHT、BHA、对羟基苯甲酸甲酯、TBHQ 和对羟基苯甲酸丁酯的萃取效率随着乙酸乙酯体积的增大先显著或极显著降低($P<0.05$ 或 $P<0.01$),随后均极显著下降($P<0.01$)。由于乙酸乙酯体积在一定范围内增大时,三氯甲烷在样品水溶液中容易形成更均匀的小液滴,提取得更充分;当乙酸乙酯体积过大时,会增大目标物在乙酸乙酯中的溶解度,进而导致三氯甲烷的萃取效率降低。因此选择乙酸乙酯体积为 1.4 mL。



注:同一指标,与最优的条件相比,*差异显著($P<0.05$),**差异极显著($P<0.01$)

图3 分散剂种类(A)和体积(B)对 DLLME 回收率的影响

Figure 3 Influence of dispersive solvents type (A) and volume (B) on extraction recovery

2.2.3 盐浓度的影响

样品中加入 NaCl 会改变溶液的离子强度,离子强度会影响目标分析物在样品溶液和萃取剂之间的分配系数。在样品溶液中加入一定量的 NaCl 有利于目标分析物由水相转移到有机相中^[15]。本研究考察了不同质量浓度 0、5%、10%、15%、20%、25% 和 30% (加入氯化钠的质量为 0、0.18、0.36、0.54、0.72、0.90、1.08 g) 的 NaCl 对萃取效率的影响。结果表明(图 4),当 NaCl 的质量浓度在 0~20%

范围内,苯甲酸的回收率随其增大先呈极显著($P<0.01$)增加趋势随后缓慢升高,其它目标物的回收率随其增大显著性升高($P<0.05$);当 NaCl 质量浓度大于 20% 时,苯甲酸的回收率呈极显著性降低($P<0.01$),其它目标物的回收率先逐步降低后极显著降低($P<0.01$)。这是由于盐效应一方面会减小目标物在水中的溶解度,提高萃取剂的萃取效率,另一方面还可能会增大水的黏度,使得目标物在水中的传质系数变差,从而导致萃取效率降低^[14]。因

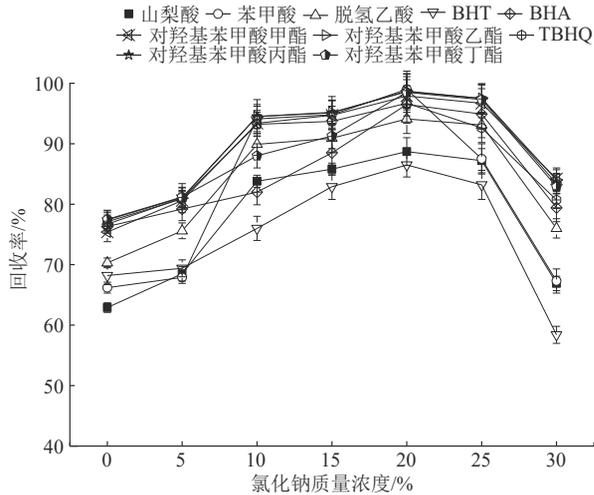


图4 离子强度对回收率的影响

Figure 4 Influence of ionic strength on extraction recovery

此本实验中 NaCl 的质量浓度选择为 20%，即加入氯化钠的质量为 0.72 g。

2.2.4 pH的影响

一般情况下,防腐剂类目标物以钠盐或钾盐的形式存在于水相中,在有机相萃取过程中,当用盐酸溶液(1:1)调节 pH 后,分析物会以酸或酯的形式存在于萃取剂中,并服从一定的分配比例^[14]。本研究考察了加入不同体积(0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL)盐酸溶液(1+1)对萃取效率的影响。实验结果(图 5)表明,当盐酸溶液(1+1)的体积为 0.6 mL 时,所有目标物的回收率均为最高。当酸溶液体积为 0.2~0.6 mL 时,所有目标物的回收率随其增大呈显著或极显著升高($P < 0.05$ 或 $P < 0.01$),在 0.6~1.0 mL 时,山梨酸、BHT、BHA、对羟基苯甲酸甲酯和对羟基苯甲酸丁酯的回收率随其增大先无显著性差异,随后呈显著或极显著降低($P < 0.05$ 或 $P < 0.01$)。因此,

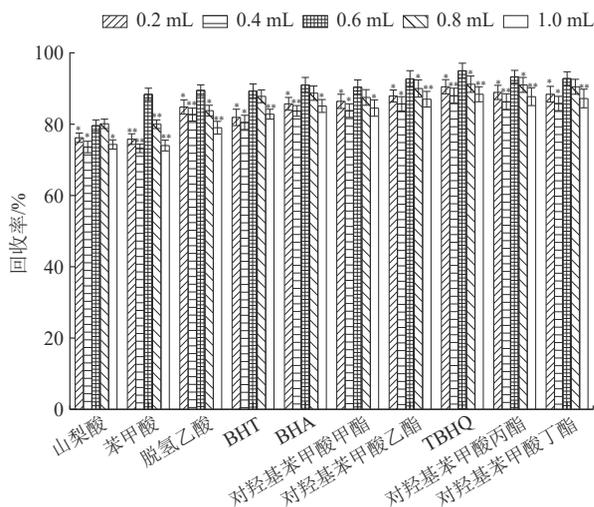


图5 不同体积的盐酸溶液(1+1)对回收率的影响

Figure 5 Influence of hydrochloric acid (1+1) volume on extraction recovery

在本实验中选择加入 0.6 mL 的盐酸溶液(1+1)。

2.3 方法性能评估

2.3.1 方法线性范围与灵敏度

在 0.004~1.00 mg/mL 范围内配制所有目标物的混合标准溶液。按 1.2 节仪器分析条件进行测定,以所得目标物峰面积对目标物浓度做标准曲线。在优化的条件下,通过空白样品加标实验确定方法的检出限(Limits of detection, LOD)和定量限(Limits of quantification, LOQ),结果见表 1。所有目标物在 0.004~1.00 mg/mL 范围内线性关系均良好,相关系数(r)为 0.998 98~0.999 98,检出限为 0.03~0.10 mg/kg,定量限为 0.10~0.34 mg/kg,所有目标峰均可以完全分离。表明所建立方法的灵敏度较高,适合食醋中防腐剂和抗氧化剂的同时检测。

表1 10种分析物的线性关系、相关系数 r 及方法检出限

Table 1 Linear equations, r and detection limit of 10 analytes

目标物种类	线性方程	相关系数 r	LOD/(mg/kg)	LOQ/(mg/kg)
山梨酸	$y=923.83x-4.92$	0.999 90	0.10	0.33
苯甲酸	$y=1 049.42x-4.65$	0.999 92	0.10	0.33
脱氢乙酸	$y=679.61x-3.25$	0.999 79	0.03	0.10
BHT	$y=1 512.33x+1.89$	0.999 98	0.06	0.21
BHA	$y=1 118.58x-3.81$	0.999 92	0.07	0.24
对羟基苯甲酸甲酯	$y=943.33x-1.66$	0.999 94	0.08	0.28
对羟基苯甲酸乙酯	$y=992.44x-3.79$	0.999 73	0.10	0.34
TBHQ	$y=1 048.20x-14.01$	0.998 98	0.09	0.30
对羟基苯甲酸丙酯	$y=1 054.07x-4.12$	0.999 86	0.07	0.25
对羟基苯甲酸丁酯	$y=1 081.88x-8.32$	0.999 87	0.05	0.17

2.3.2 方法回收率和精密度

采用溶剂匹配标准溶液-外标法定量,在空白样品中添加目标物进行回收率试验,添加水平为 0.01、0.03、0.06 g/kg,每个水平重复测定 6 次,按优化的方法测定所有目标物的含量,方法的回收率结果见表 2。目标物的回收率为 71.6%~93.5%,相对标准偏差(Relative standard deviation, RSD)为 2.3%~8.7%。

表2 方法准确度和精密度

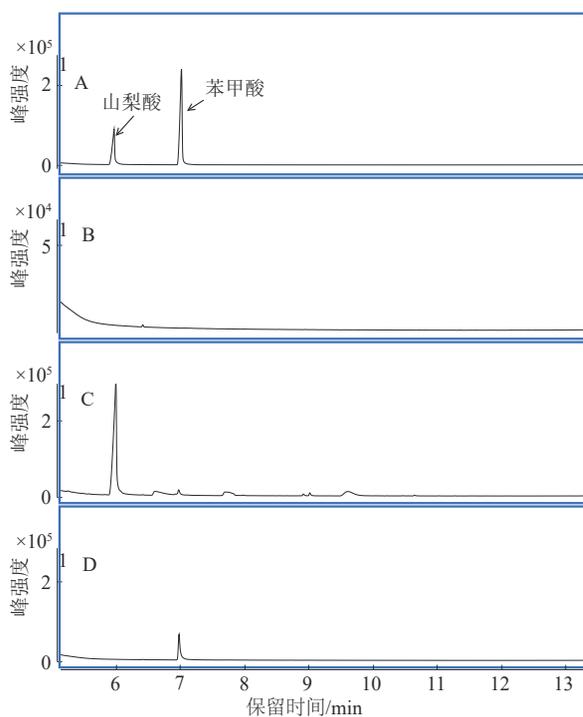
Table 2 Detection of accuracy and precision of the method

目标物种类	0.01 g/kg		0.03 g/kg		0.06 g/kg	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
山梨酸	72.6	3.6	73.2	5.7	75.0	8.7
苯甲酸	76.4	7.6	74.3	2.3	73.7	5.2
脱氢乙酸	71.6	6.4	76.4	4.4	84.1	4.9
BHT	73.0	7.2	75.2	7.0	78.7	7.8
BHA	74.1	6.8	80.8	4.6	88.6	6.3
对羟基苯甲酸甲酯	82.1	6.4	84.2	4.3	90.0	6.5
对羟基苯甲酸乙酯	86.7	6.6	85.4	4.1	90.2	6.3
TBHQ	90.4	8.6	88.9	4.0	93.5	4.4
对羟基苯甲酸丙酯	86.4	6.7	85.6	4.2	90.5	6.2
对羟基苯甲酸丁酯	81.7	7.2	84.2	4.3	89.9	6.2

2.4 样品测定

利用优化的方法,对随机抽样于当地超市不同品牌的7批食醋样品进行检测,结果显示:其中1批食醋样品检出山梨酸,其检出量为0.06 g/kg,1批食醋样品检出苯甲酸,其检出量为0.02 g/kg,这两批样品的检出值均符合GB 2760—2014^[2]中的限量要求。其它样品的防腐剂和抗氧化剂均未检出。

为了保证方法的准确性,对有检出的阳性样品进行气相色谱-质谱确认分析。标准溶液、试剂空白和阳性样品稀释后的总离子流色谱图见图6。山梨酸阳性样品的检出值为0.058 g/kg,苯甲酸阳性样品的检出值为0.019 g/kg,两者的检出值均与气相色谱的分析结果一致。



注:A:标准溶液(10 mg/L);B:试剂空白;C:山梨酸阳性样品;
D:苯甲酸阳性样品

图6 山梨酸和苯甲酸的总离子流色谱图

Figure 6 Total ion current chromatogram of the sorbic acid and benzoic acid

3 结论

本文首次成功地将分散液液微萃取技术应用于食醋中山梨酸、苯甲酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、BHA、BHT和TBHQ的同时测定分析,建立了其与GC-FID相结合的新方法,并将其用于实际样品中多种防腐剂和抗氧化剂的同时测定。该方法可用于食醋中防腐剂和抗氧化剂的同时快速分析,是一种简单、准确和高效的检测方法。

参考文献

- [1] 史龙梅,周建科,李欢.同时测定调味品中合成色素、防腐剂及抗氧化剂[J].中国调味品,2015,40(1):102-105.
SHI L M, ZHOU J K, LI H. Simultaneous determination of synthetic color, preservative and antioxidant in condiment[J]. China Condiment, 2015, 40(1): 102-105.
- [2] 国家卫生和计划生育委员会.食品安全国家标准 食品添加剂使用标准:GB 2760—2014[S].北京:中国标准出版社,2015.
National Health and Family Planning Commission. National food safety standard for uses of food additives: GB 2760—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.
- [3] 李河,林勤保,田海娇.GC-MS同时测定食醋中的16种增塑剂和7种抗氧化剂[J].食品科学,2013,34(16):143-148.
LI H, LIN Q B, TIAN H J. Simultaneous determination of 16 plasticizers and 7 antioxidants in vinegar by GC-MS[J]. Food Science, 2013, 34(16): 143-148.
- [4] 何风云,余辉,殷婷婷,等.快速程序升温气相色谱法同时测定食醋中六种常见防腐剂[J].中国调味品,2010,35(6):108-110.
HE F Y, YU H, YIN T T, et al. Rapid programmed temperature gas chromatography for simultaneous determination of six common preservatives in vinegar sample[J]. China Condiment, 2010, 35(6): 108-110.
- [5] 熊中强,王利兵,李宁涛,等.气相色谱法测定高分子食品包装材料中抗氧化剂的残留量[J].色谱,2011,29(3):273-276.
XIONG Z Q, WANG L B, LI N T, et al. Determination of antioxidant residues in polymer food package using gas chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2011, 29(3): 273-276.
- [6] 李燕,王啸.气相色谱-串联质谱法快速测定6类食品中3种糠醛和5种防腐剂[J].中国食品添加剂,2020,31(9):127-134.
LI Y, WANG X. Rapid determination of three furfurals and five preservatives in six kinds of food by gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS MS)[J]. China Food Additives, 2020, 31(9): 127-134.
- [7] 张智力,齐永润,周婉茹,等.气相色谱质谱联用法快速测定食品用塑料袋中3种抗氧化剂[J].塑料工业,2020,48(11):119-123.
ZHANG Z L, QI Y R, ZHOU W R, et al. Rapid determination of three antioxidants in plastic bags for food by gas chromatography-mass spectrometry[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(11): 119-123.
- [8] 汤丽昌,陈高健,梁国华.超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食醋、酱油及料酒中的13种甜味剂和防腐剂[J].食品安全质量检测学报,2021,12(6):2181-2188.
TANG L C, CHEN G J, LIANG G H. Simultaneous determination of 13 preservatives and sweeteners in vinegar, soy sauce and seasoning wine by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(6): 2181-2188.
- [9] REZAEE M, ASSADI Y, MILANI HOSSEINI M R, et al.

- Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1116(1-2): 1-9.
- [10] 马妍, 陈岷, 陈曦, 等. 分散固相萃取-分散液液微萃取-气相色谱-质谱联用法测定中草药类保健食品中29种有机磷农药残留[J]. *中国食品卫生杂志*, 2017, 29(5): 556-560.
MA Y, CHEN D, CHEN X, et al. Determination of 29 organophosphorus pesticide residues in health food from Chinese herbal medicines by dispersive solid phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2017, 29(5): 556-560.
- [11] 周艳芬, 高原, 贺筱雅, 等. 分散液液微萃取-气相色谱/质谱法测定中药甘草中邻苯二甲酸酯残留[J]. *分析科学学报*, 2018, 34(4): 518-522.
ZHOU Y F, GAO Y, HE X Y, et al. Determination of phthalate esters residue in Chinese medicine licorice by dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Science*, 2018, 34(4): 518-522.
- [12] 吴翠琴, 李颖, 常淑萍, 等. 悬浮固化分散液液微萃取-高效液相色谱法测定水体中邻苯二甲酸酯[J]. *色谱*, 2018, 36(5): 452-457.
WU C Q, LI Y, CHANG S P, et al. Determination of phthalates in water by dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop followed by high performance liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2018, 36(5): 452-457.
- [13] 袁继委, 王金成, 徐威力, 等. 凝固漂浮有机液滴-分散液液微萃取结合高效液相色谱法同时测定地表水中多环芳烃和酞酸酯[J]. *色谱*, 2020, 38(11): 1308-1315.
YUAN J W, WANG J C, XU W L, et al. Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters in surface water by dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop followed by high performance liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(11): 1308-1315.
- [14] 何浩, 陈幸莺, 梁林富, 等. 分散液液微萃取-气相色谱法测定复杂食品基质中的7种防腐剂[J]. *食品科技*, 2018, 43(1): 310-315.
HE H, CHEN X Y, LIANG L F, et al. Determination of 7 preservatives in complex food matrices by dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography [J]. *Food Science and Technology*, 2018, 43(1): 310-315.
- [15] ZAHIRI E, KHANDAGHI J, FARAJZADEH M A, et al. Combination of dispersive solid phase extraction with solidification organic drop-dispersive liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for extraction of organophosphorous pesticides from edible oil samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1627: 461390.