

- [7] 尹华, 陆卫明. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定火锅调料中罂粟壳 [J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(18):6633-6638.
- [8] 马凯, 杨昌彪, 黄永桥, 等. QuEChERS 结合 UHPLC-MS/MS 测定火锅汤料中禁用染料及罂粟壳 [J]. 食品工业, 2019, 40(9):245-248.
- [9] 宋娟, 庄晓洪, 先有其. UPLC-ESI-MS/MS 同时测定火锅底料中的罂粟壳生物碱 [J]. 食品工业, 2018, 39(1):302-304.
- [10] 包永华, 王璐璐, 刘帆. 超高效液相色谱-串联四级杆质谱法测定火锅底料中 5 种生物碱的方法改进 [J]. 中国调味品, 2018, 43(5):149-153.
- [11] 杨雯莹, 殷耀, 张睿, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定火锅底料中罂粟碱、吗啡、那可丁、可待因和蒂巴因等五种非法添加物 [J]. 环境化学, 2016, 35(6):1321-1324.
- [12] 林中, 陈忍, 陈璘霞, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定小吃类食品和火锅底料中 5 种罂粟壳生物碱和 6 种工业染料 [J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(1):107-115.
- [13] 刘敏敏, 张朝正, 李延志, 等. 液相色谱-串联质谱法检测火锅底料中罂粟壳 [J]. 食品研究与开发, 2013, 34(1):91-94.
- [14] 潘秀丽, 张虹艳, 王小乔, 等. Oasis MCX 柱-高效液相色谱/三重四级杆质谱联用法测定火锅底料中罂粟壳不确定度评定 [J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(23):8912-8919.
- [15] 张虹艳, 石晓峰, 王小乔, 等. 不同前处理方法对食品中罂粟壳检测效果对比 [J]. 食品工业科技, 2020, 41(24):245-250, 303.
- [16] CHEN D W, YAN P C, LYU B, et al. Parallel reaction monitoring to improve the detection performance of carcinogenic 4-methylimidazole in food by liquid chromatography high resolution mass spectrometry coupled with dispersive micro solid-phase extraction [J]. Food Control, 2018, 88:1-8.
- [17] ZHANG Y P, CHEN D W, HONG Z, et al. Polymeric ion exchange material based dispersive micro solid-phase extraction of lipophilic marine toxins in seawater followed by the Q exactive mass spectrometer analysis using a scheduled high resolution parallel reaction monitoring [J]. Microchemical Journal, 2018, 138:526-532.
- [18] 高洁, 陈达炜, 赵云峰. 分散微固相萃取-超高效液相色谱-高分辨质谱法测定葡萄酒和啤酒中多菌灵和噻菌灵 [J]. 色谱, 2018, 36(2):143-149.
- [19] LI S H, CHEN D W, LYU B, et al. Enhanced sensitivity and effective cleanup strategy for analysis of neonicotinoids in complex dietary samples and the application in the total diet study [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(9):2732-2740.
- [20] FRENICH A G, ROMERO-GONZALEZ M L, GOMEZ-PEREZ J L, et al. Multi-mycotoxin analysis in eggs using a QuEChERS-based extraction procedure and ultra-high-pressure liquid chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(28):4349-4356.
- [21] SHRIVASTAVA A, GUPTA V. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods [J]. Chronicles of Young Scientists, 2011, 2(1):21.

实验技术与方法

凝胶渗透色谱-高效液相色谱法测定大麻仁油中 Δ^9 -四氢大麻酚含量

吴丽琳¹, 唐庆强^{1,2}, 陈迪², 张莹³, 杨方²

(1. 三明海关, 福建 三明 365000; 2. 福州海关技术中心, 福建 福州 350001;
3. 宁化县农业农村局, 福建 三明 365000)

摘要:目的 建立使用凝胶渗透色谱(GPC)净化, 高效液相色谱(HPLC)分析测定大麻仁油中 Δ^9 -四氢大麻酚(Δ^9 -THC)的检测方法。方法 样品经环己烷和乙酸乙酯溶解, 经 GPC 净化分离, 再以 Agilent Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱(150 mm×4.6 mm, 3 μ m)分离, 以乙腈-水流动相洗脱, 二级管阵列检测器分析, 外标法定量。结果 该方法在 0~500 μ g/L 浓度内, 线性相关系数(r)>0.999, 方法检测限(LOD)为 0.05 mg/kg, 定量限(LOQ)为 0.17 mg/kg。加标回收率在 84.6%~101.8%之间, 相对标准偏差为 3.2%~4.7%($n=6$)。在实际样品检测中, 10 种不同品牌的大麻仁油中 Δ^9 -THC 含量在 0.40~5.82 mg/kg 之间。结论 该方法稳定性好, 灵敏度高, 适用于大麻仁油样品中 Δ^9 -THC 的检测分析。

关键词:大麻素; Δ^9 -四氢大麻酚; 大麻仁油; 凝胶渗透色谱; 高效液相色谱

中图分类号:R155 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-8456(2021)01-0035-05

DOI:10.13590/j.cjfh.2021.01.007

收稿日期:2020-11-02

基金项目:海关总署科研项目(2020HK188);福建省自然科学基金项目(2020J1098);福州市科技计划项目(2020-S-34)

作者简介:吴丽琳 女 工程师 研究方向为食品检测技术与应用 E-mail:369155086@qq.com

通信作者:杨方 女 主任技师 研究方向为食品检测技术与应用 E-mail:964890740@qq.com

Determination of Δ^9 -tetrahydrocannabinol in hempseed oils by gel permeation chromatograph-high performance liquid chromatography method

WU Lilin¹, TANG Qingqiang^{1,2}, CHEN Di², ZHANG Ying³, YANG Fang²

(1. Sanming Customs, Fujian Sanming 365000, China; 2. Technology Center of Fuzhou Customs District, Fujian Fuzhou 350001, China; 3. Agricultural and Rural Bureau of Ninghua, Fujian Sanming 365000, China)

Abstract: Objective A method for determination of Δ^9 -tetrahydrocannabinol (Δ^9 -THC) in hempseed oil by gel permeation chromatograph-high performance liquid chromatography (GPC-HPLC) method was developed. **Methods** Samples were extracted with cyclohexane and ethyl acetate and the extract was purified by GPC, then separated by Agilent Eclipse XDB-C₁₈ column (150 mm×4.6 mm, 3 μ m). The acetonitrile-water was used as mobile phase, and quantified by secondary tube array detector and external standard method. **Results** The linear correlation coefficient (r) of this method was above 0.999 in the concentration range of 0-500 μ g/L. Δ^9 -THC had a limit of detection (LOD) of 0.05 mg/kg and the limit of quantity (LOQ) of 0.17 mg/kg. Recoveries were between 84.6% and 101.8% and the relative standard deviation were within 3.2%-4.7% ($n = 6$). With the actual samples tested, Δ^9 -THC content in 10 different brands of hempseed oil ranges from 0.40-5.82 mg/kg. **Conclusion** The results showed that the method had good stability and high sensitivity, and was suitable for determination of Δ^9 -THC in hempseed oil.

Key words: Cannabinoid; Δ^9 -tetrahydrocannabinol; hempseed oil; gel permeation chromatograph; high performance liquid chromatography

四氢大麻酚(THC)主要来源于大麻,可使人致幻成瘾,研究^[1]表明,人类摄入含量高于0.3% THC时显示精神活性,为此,联合国公约和许多国家的法律均将 THC 含量高于0.3%的大麻列为“麻醉品”或“毒品”,并采取管控措施。工业大麻是极有价值的经济作物,具有 THC 含量低、营养价值高的特点,在世界范围内普遍种植和使用。大麻作为工业大麻的一种,在2002年2月我国原卫生部发布的《关于进一步规范保健食品原料管理的通知》^[2]中,将其列为药食同源的原料之一,用其果实压榨而成的火麻仁油在市场上广泛销售。

目前检测 THC 等大麻素的方法包括薄层色谱法、气相色谱法、气相色谱-质谱法、高效液相色谱(HPLC)法、HPLC-质谱法和核磁共振光谱法^[3-9]等。检测对象大多为草本植物和血液、尿液等生物检材,为确认缴获的可疑物品和吸食人群,对食品中 THC 的研究种类和对象多集中在油脂含量较少的样品中,对油脂含量高的油类样品研究较少。由于 THC 易溶于火麻仁油等油脂中,从油脂中良好的分离出 THC 是个难点,文献^[10-16]报道大多使用标准物质添加的方式确定提取效率,使用阳性样品研究的报道较少。因此,本试验建立使用凝胶渗透色谱(GPC)分离油脂中的 Δ^9 -THC,经复溶提取并冷冻处理后用 HPLC 法测定,具有较好的检测效率,能适应火麻仁油等油脂中 Δ^9 -THC 的检测要求。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

1260 型 HPLC 仪、Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱(150 mm×4.6 mm, 3 μ m)均购自美国 Agilent, AutoClean A 型 GPC 仪、EV311 型旋转蒸发仪均购自中国 LabTech, SPT-24 A 型氮吹浓缩仪,涡旋仪。

Δ^9 -THC 标准品(CAS: 1972-08-3, 100 μ g/mL, 天津阿尔塔公司),正己烷、环己烷、乙酸乙酯、甲醇、乙腈等试剂均为色谱纯或优级纯,火麻仁油于市场购买。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液配制

移取适量 Δ^9 -THC 标准溶液用甲醇配制成 1.0 mg/L 的标准品储备液,置棕色储液瓶中于 -20 $^{\circ}$ C 保存备用。使用时用 75% 甲醇-水溶液配制成 10.0、50.0、100.0、200.0 和 500.0 μ g/L 浓度的标准曲线溶液,现配现用。

1.2.2 样品前处理

称取 5 g 火麻仁油样品,用环己烷-乙酸乙酯(1:1, V/V)溶液定容至 10 mL,涡旋混匀后,用凝胶渗透色谱仪净化,收集 8.5~12.5 min 的馏出液,在 40 $^{\circ}$ C 下旋转蒸发浓缩至近干,用 1 mL 甲醇溶液洗脱浓缩瓶 3 次,并收集汇总于试管中,涡旋混匀后,于 -20 $^{\circ}$ C 冰箱中冷冻 2 h,取出合并全部甲醇层溶液,在 40 $^{\circ}$ C 下氮吹至近干,用 2 mL 75% 乙腈-水溶液洗脱并过 0.22 μ m 纤维素滤膜后用 HPLC 测定。

1.2.3 仪器条件

GPC:凝胶净化柱 S-X3 Bio-Beads 填料(22 g,料径 38~75 μm);流动相:环己烷-乙酸乙酯(1:1, V/V);流速:5.0 mL/min;进样量:2 mL;检测器:紫外检测器;波长:210 nm。

HPLC:色谱柱:Agilent Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱(150 mm×4.6 mm, 3 μm);流动相:75%乙腈-水溶液;流速:1.0 mL/min;进样量:100 μL ;检测器:二极管阵列检测器;波长:210 nm;柱温:35 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.4 数据处理

用 Chemstation 软件采集、分析和处理检测结果和数据,用 Origin 9.0 软件进行图表的绘制,用 Excel 进行数据统计和计算。

2 结果与分析

2.1 GPC 条件的优化

为进一步优化 GPC 分析大麻仁油中 Δ^9 -THC 的条件,本试验比较了乙酸乙酯:环己烷=7:3、6:4、1:1和 4:6(V/V)等不同流动相对比对分离效果的影响,同时考察了 3.0~6.0 mL/min 流速下 Δ^9 -THC 与油脂的分离情况,结果表明,在流速为 5.0 mL/min、流动相为乙酸乙酯-环己烷(1:1, V/V)时, Δ^9 -THC 和大麻仁油的分离效果最好,见图 1。

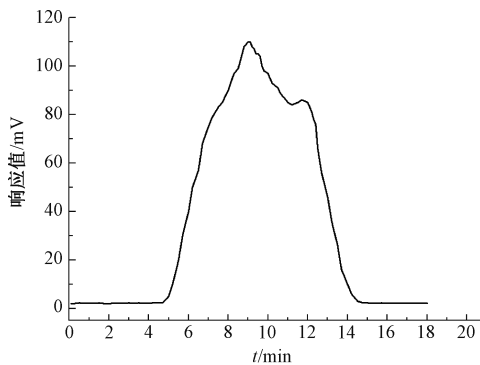


图 1 大麻仁油中 Δ^9 -THC 的 GPC 图

Figure 1 Chromatogram of Δ^9 -THC in hempseed by GPC

为获得使用 GPC 净化收集大麻仁油中 Δ^9 -THC 的准确馏分时间,本试验从第 6.5 min 开始,每隔 1 min 收集馏出的组分,按 1.2.2 方法进行处理后检测,分析不同时间收集的馏分中 Δ^9 -THC 的含量,从而确定 Δ^9 -THC 在 GPC 上净化的准确馏出时间,结果见图 2。

从图 2 中可看出, Δ^9 -THC 在 GPC 仪上的保留时间集中在 8.5~12.5 min 的时间段内,其余时间里几乎没有检出目标物,这段时间馏分出的 Δ^9 -THC 占全部总量的 98.85%,因此,本试验中将收集 GPC 的馏出时间定为 8.5~12.5 min。

但从图 1 中可以看出,在 8.5~12.5 min 时,油

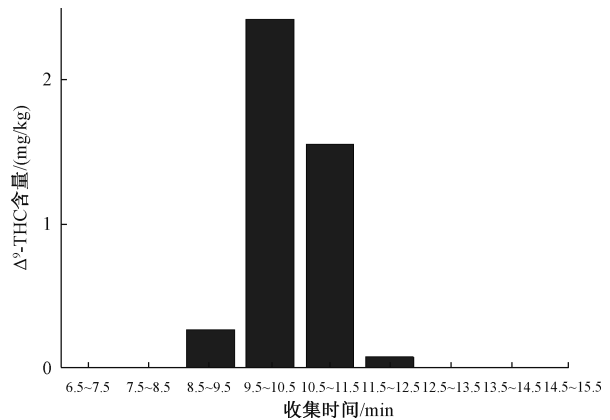


图 2 GPC 分析大麻仁油中 Δ^9 -THC 含量馏出时间情况

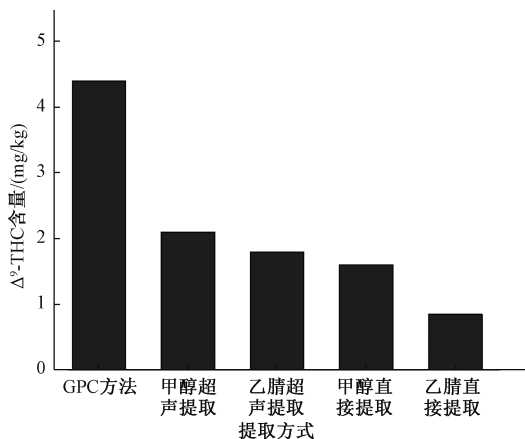
Figure 2 Analytical results of Δ^9 -THC in hempseed oil by GPC

脂组分还未完全馏出,收集这段时间的馏出液氮吹至干后仍含有少量油脂,经称量比较,这些油脂约占未经 GPC 处理油脂重量的 5%~10%。尽管大麻仁油经 GPC 处理后去除了大部分油脂,但残留的油脂仍会对下一步的检测分析产生影响。为去除残留的油脂,需优先选择对油脂溶解率较低且对 Δ^9 -THC 提取效果好的溶剂。结合图 1 中对各提取溶液和提取方式的研究结果,使用甲醇溶剂超声提取对残留油脂有较低的油脂溶解率和较好的提取效率,此外,文献报道^[13]指出,冷冻对去除残留油脂也有一定的效果,因此,对 GPC 净化后的残留油脂,采用甲醇再次提取并冷冻处理方法进行二次净化。试验结果表明,经冷冻处理后的大麻仁油样品液氮吹至干后不含有油脂,仪器分析时样品的干扰杂质少,能够满足试验分析的要求。

2.2 提取和净化方法的选择

当前对 Δ^9 -THC 的提取方法主要有试剂溶解后直接分析法^[9]、液液萃取法^[17]、超声波萃取法^[18]和水解提取法^[19]。各种方法对提取不同种类样品中的 Δ^9 -THC 各有优势,但由于 Δ^9 -THC 极性较弱,且辛醇-水分配系数高达 12 091^[20],表明其具有较强的脂溶性,在分析油脂类样品中的 Δ^9 -THC 时,传统的提取方法效果不甚理想。GPC 法能分离分子量不同的物质,从而将 Δ^9 -THC 从大麻仁油中分离出来,与传统提取方法比较,具有处理油脂样品量大、分离效果好的特点。本试验采用 GPC 法分离大麻仁油样品中的 Δ^9 -THC,并将使用 GPC 法提取大麻仁油的效果与报道^[18-19]的直接提取法和超声提取法进行比较,同时比较了甲醇、乙腈等试剂,通过最终含量比较不同试剂和提取方式对大麻仁油中 Δ^9 -THC 的影响,结果见图 3。

从图 3 可以看出,使用 GPC 法提取的大麻仁油中 Δ^9 -THC 含量最高,达到 4.4 mg/kg,其次为用甲醇和乙腈溶液超声提取的结果,分别为 2.1 和

图3 不同溶剂提取 Δ^9 -THC的含量Figure 3 Content of Δ^9 -THC by different extraction methods

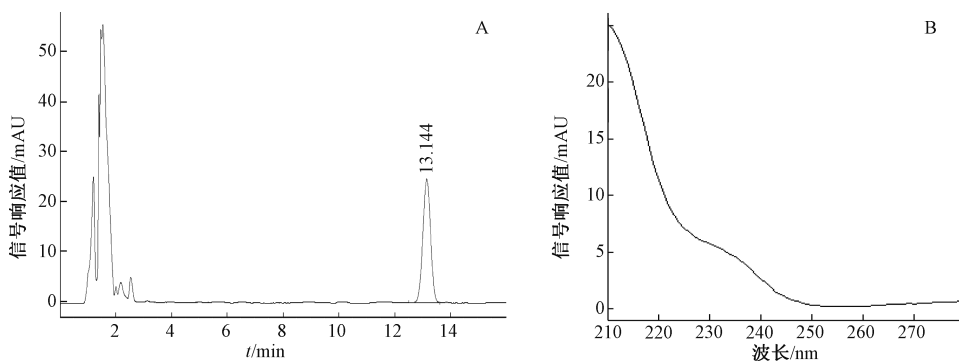
1.8 mg/kg, 提取效率最低的是直接提取法, 甲醇直接提取和乙腈直接提取的结果分别为 1.6 和 0.85 mg/kg。可见, GPC 法对大麻仁油中 Δ^9 -THC 的提取效果最好, 超声提取法优于直接提取法, 甲醇对 Δ^9 -THC 的提取效率高于乙腈。

2.3 检测波长和流动相的选择与优化

使用二极管阵列检测器对 Δ^9 -THC 进行波长扫

描 (210 ~ 270 nm), 从获得的吸收波长-吸光度光谱图可以看出, Δ^9 -THC 的最大吸收波长不显著, 吸光度随波长的增加呈下降趋势。本试验选择了 210 和 220 nm 波长比较 Δ^9 -THC 的峰面积和峰高, 发现在 210 nm 处 Δ^9 -THC 的峰形、峰面积和峰高都优于 220 nm 处, 因此, 本试验选择 210 nm 作为测量波长。

使用 HPLC 分析大麻素常用的流动相包括甲醇-水体系和乙腈-水体系, 本试验考察了两种流动相体系对 Δ^9 -THC 灵敏度和稳定性的影响, 结果表明, 在两种流动相体系下, Δ^9 -THC 均能顺利出峰, 流动相对响应灵敏度影响不大, 但在乙腈-水体系流动相下, 基线平衡时间相对更短, 且稳定性更好。此外, 在 210 nm 波长下, 乙腈的最大吸光度小于甲醇, 造成的干扰也更小, 因此选用乙腈-水体系作为流动相。试验比较了 95%、85%、75%、65% 等不同乙腈-水比例的流动相配比, 结果表明, 用 75% 乙腈-水作为流动相时, 目标物峰形较好且灵敏度高, 出峰时间能够适应不同品牌大麻仁油的检测要求, 见图 4。

图4 Δ^9 -THC 的色谱图(A)和光谱图(B)Figure 4 Chromatogram (A) and spectrogram (B) of Δ^9 -THC

2.4 检出限和校准曲线

本试验通过逐级稀释大麻仁油样品的方法, 确定 Δ^9 -THC 的检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)。以 3 倍信噪比 ($S/N=3$) 对应 LOD, 以 10 倍信噪比 ($S/N=10$) 对应 LOQ, 得到 Δ^9 -THC 的方法 LOD 和 LOQ 分别为 0.05 和 0.17 mg/kg。配制 0.0 ~ 500.0 ng/mL 的系列标准溶液, 以目标物的色谱峰面积为纵坐标 (y), 以目标物标准溶液浓度为横坐标 (x) 绘制校准曲线, 得到校准曲线方程为 $y = 0.9748x - 0.8773$, 相关系数 (r) = 0.999 94, 表明 Δ^9 -THC 在 0.0 ~ 500.0 ng/mL 范围内具有较好的线性关系, 且无背景干扰。

2.5 回收率与精密度

在天然含有 Δ^9 -THC 的大麻仁油中分别添加

浓度相当于 1、5、10 倍 LOQ 的标准溶液, 按 1.2.2 方法进行加标回收率试验, 每个水平重复测定 6 次, 平均回收率和相对标准偏差 (RSD) 的结果见表 1。从结果可以看出, 平均回收率为 84.6% ~ 101.8%, RSD 为 3.2% ~ 4.7%, 表明该方法的准确度和精密度能满足油脂类样品中 Δ^9 -THC 的检测要求。

表1 Δ^9 -THC 加标回收率与 RSD ($n=6$)Table 1 Recoveries and relative standard deviations of Δ^9 -THC ($n=6$)

样品本底值 /(mg/kg)	添加量 /(mg/kg)	平均测定值 /(mg/kg)	平均回收 率/%	RSD /%
	4.76	0.17	101.8	4.7
4.59	5.31	0.85	84.6	3.9
	6.27	1.70	98.8	3.2

2.6 实际样品检测

根据所建立的方法,对市售的 10 种大麻仁油样品中 Δ^9 -THC 含量进行检测($n=3$),结果见表 2。市售的 10 种大麻仁油样品中均检出 Δ^9 -THC,含量在 0.40 ~ 5.82 mg/kg 范围内,此结果与相关文献^[5,13-16]的报道相符,同时也满足对 Δ^9 -THC 含量低于 0.3% 的限量要求。

表 2 实际样品检测结果($n=3$)

Table 2 Analytical results of actual samples($n=3$)

大麻仁油样品	Δ^9 -THC/(mg/kg)	RSD/%
1#	4.44	2.1
2#	1.21	1.7
3#	3.12	3.6
4#	5.82	3.9
5#	5.21	4.3
5#	3.21	4.5
7#	0.42	3.6
8#	0.40	4.2
9#	0.41	4.7
10#	5.58	3.8

3 小结

本试验建立了 GPC-HPLC 测定大麻仁油中 Δ^9 -THC 含量的检测分析方法。由于大麻仁油等油脂样品基质复杂,THC 具有较强的脂溶性,采取 GPC 分离油脂,甲醇复溶并冷冻处理的方式进行净化,并使用天然含有 Δ^9 -THC 的大麻仁油样品进行试验,结果表明,该方法的 LOQ、线性范围和精密度均能满足对油脂类样品中 Δ^9 -THC 检测要求。

参考文献

[1] World Health Organization. WHO expert committee on drug dependence critical review cannabis and cannabis resin [R]. Geneva:WHO,2018.

[2] 中华人民共和国卫生部. 卫生部关于进一步规范保健食品原料管理的通知:卫法监发[2002]51号[Z].2002.

[3] CHEN T P, HE J F, ZHANG J C, et al. Analytical characterization of hempseed (seed of *Cannabis sativa* L.) oil from eight regions in China[J]. Journal of Dietary Supplements, 2010,7(2):117-129.

[4] TASCHWER M, SCHMID M G. Determination of the relative percentage distribution of THCA and Δ^9 -THC in herbal cannabis seized in Austria-impact of different storage temperatures on stability[J]. Forensic Science International,2015,254:167-171.

[5] 张岗,郭江宁,毕开顺. 高效液相色谱法测定大麻仁油中 Δ^9 -四氢大麻酚的含量[J]. 沈阳药科大学学报,2003,20(4):269-271.

[6] PETROVIĆ M, DEBELJAK Ž, KEZIĆ N, et al. Relationship between cannabinoids content and composition of fatty acids in hempseed oils[J]. Food Chemistry,2015,170:218-225.

[7] HAPPYANA N, AGNOLET S, MUNTENDAM R, et al. Analysis of cannabinoids in laser-microdissected trichomes of medicinal *Cannabis sativa* using LCMS and cryogenic NMR [J]. Phytochemistry,2013,87:51-59.

[8] HOLLER J M, BOSY T Z, DUNKLEY C S, et al. Δ^9 -tetrahydrocannabinol content of commercially available hemp products[J]. Journal of Analytical Toxicology, 2008,32(6):428-432.

[9] SU H L, FENG L I, JEN H P, et al. Using sweeping micellar electrokinetic chromatography to analyze Δ^9 -tetrahydrocannabinol and its major metabolites [J]. Journal of Chromatography A, 2009,1216(16):3512-3517.

[10] BACKER B D, MAEBE K, VERSTRAETE A G, et al. Evolution of the content of THC and other major cannabinoids in drug-type cannabis cuttings and seedlings during growth of plants [J]. Journal of Forensic Sciences,2012,57(4):918-922.

[11] 王全林,张爱芝. 超高效液相色谱-串联质谱法测定大麻食品中特征大麻酚[J]. 理化检验(化学分册),2013,49(6):720-724.

[12] 孙维来,郑晓雨,赵彦彪,等. 基于超高效液相色谱-质谱联用技术对大麻植物中 3 种成分及化学表型分析[J]. 分析化学,2017,45(7):1052-1058.

[13] 刘天毅,王春立,李波,等. 微波预处理大麻籽对其毛油 δ^9 -四氢大麻酚含量及品质的影响[J]. 中国油脂,2017,42(10):12-17.

[14] MARINKO P, ZELJKO D, NATASA K, et al. Relationship between cannabinoids content and composition of fatty acids in hempseed oils[J]. Food Chemistry,2015,170:218-225.

[15] 和佳鹭,潘春燕,何凯,等. 分散固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法测定食用植物油中大麻酚、大麻二酚及 Δ^9 -四氢大麻酚[J]. 江苏预防医学,2019,30(2):131-133,202.

[16] 张爱芝,王全林,莫世杰. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食用油中痕量的 Δ^9 -四氢大麻酚、大麻酚和大麻二酚[J]. 色谱,2010,28(11):1015-1019.

[17] 翟晚枫,张春水,高利生. 高效液相色谱检测大麻中 Δ^9 -四氢大麻酚的分析方法研究[J]. 分析测试学报,2012,31(11):1379-1384.

[18] ZOLLER O, RHYN P, ZIMMERLI B. High-performance liquid chromatographic determination of Δ^9 -tetrahydrocannabinol and the corresponding acid in hemp containing foods with special regard to the fluorescence properties of Δ^9 -tetrahydrocannabinol [J]. Journal of Chromatography A,2000,872(1/2):101-110.

[19] YOTORIYAMA M, ISHIHARAJIMA E, KATO Y, et al. Identification and determination of cannabinoida in both commercially available and cannabis oils stored long term [J]. Journal of Health Science,2005,51(4):483-487.

[20] 陈小华. 固相萃取技术与应用 [M]. 2 版. 北京:科学出版社,2019:469.