

程序变波长-高效液相色谱法 同时测定果蔬中9种防腐剂

向露¹,周启明^{2,3},王雅¹,夏爽¹,郝存显^{2,3},唐彬彬^{2,3},王俊苏^{2,3},王国民^{2,3},张雷^{2,3},母昭德^{1,*}

(1.重庆医科大学药学院,重庆 400016;

2.重庆出入境检验检疫局,重庆 400020;

3.重庆市进出口食品安全工程技术研究中心,重庆 400020)

摘要:建立了柑橘、黄瓜、白菜、西红柿四种果蔬中9种防腐剂(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、对羟基苯甲酸异丙酯、对羟基苯甲酸异丁酯、乙萘酚、乙氧基喹、4-苯基苯酚)的程序变波长-高效液相色谱同时测定方法。样品采用乙醚提取,液-液萃取净化,以甲醇-水为流动相进行梯度洗脱,经Agilent Eclipse XDB-C₁₈色谱柱(150mm×4.6mm,3.5μm)分离,程序化变波长检测,外标法定量。结果表明,9种防腐剂在0.5~100.0mg/L范围内线性关系良好($r \geq 0.9991$);在50、200、500μg/kg三个添加水平下平均回收率为70.7%~119.5%,相对标准偏差(RSD)为0.9%~9.9%。该方法简便快速、准确可靠,适用于果蔬中多种防腐剂残留的同时测定。

关键词:高效液相色谱法,程序变波长,防腐剂,果蔬

Simultaneous determination of nine preservatives in fruits and vegetables by high performance liquid chromatography with programmed wavelength UV detection

XIANG Lu¹, ZHOU Qi-ming^{2,3}, WANG Ya¹, XIA Shuang¹, XI Cun-xian^{2,3}, TANG Bo-bin^{2,3}, WANG Jun-su^{2,3},
WANG Guo-min^{2,3}, ZHANG Lei^{2,3}, MU Zhao-de^{1,*}

(1.College of Pharmacy, Chongqing Medical University, Chongqing 400016, China;

2.Chongqing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Chongqing 400020, China;

3.Chongqing Engineering Technology Research Center of Import and Export Food Safety, Chongqing 400020, China)

Abstract: A method of simultaneous determination of nine preservatives, namely, paraben preservatives (methyl paraben, ethyl paraben, propyl paraben, butyl paraben, isopropyl paraben, isobutyl paraben, 2-naphthalenol, ethoxyquin and p-phenylphenol) in orange, cucumber, cabbage and tomato by high performance liquid chromatography with programmed wavelength UV detection was developed. The samples were extracted with diethyl ether, then cleaned up with liquid-liquid extraction, separated with a Agilent Eclipse XDB-C₁₈ column (150mm×4.6mm, 3.5μm) using methanol-water as mobile phase with a gradient elution program, determined with variable wavelength detector, and quantified with external standard curve. The nine preservatives had good linear relationships in the range of 0.5~100.0mg/L, the correlation coefficients were higher than 0.9991. Average recoveries of the nine preservatives at spiking levels of 50, 200, 500μg/kg were 70.7%~119.5% and relative standard deviations were 0.9%~9.9%. The method developed is simple, rapid and accurate, and can be used for the determination of trace residues of nine preservatives in fruits and vegetables.

Key words: high performance liquid chromatography; programmed wavelength UV detection; preservatives; fruits and vegetables

中图分类号: TS255.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)20-0070-05

防腐剂是一类能延长食品保存期的添加剂,它能抑制微生物生长,防止微生物造成的腐败变质。对羟基苯甲酸酯类、乙萘酚、乙氧基喹、4-苯基苯酚等

防腐剂具有高效、价廉等优势,已广泛用于果蔬的防腐处理。但大量使用这些防腐剂会严重影响人体健康^[1-4],我国GB 2760-2011^[5]对食品中上述几种防腐剂作出了严格规定:对羟基苯甲酸酯类在经表面处理的新鲜果蔬中的最大使用量为0.012g/kg;乙萘酚和4-苯基苯酚仅能用于经表面处理的鲜柑橘类水果,最大使用量分别为0.1g/kg和1.0g/kg,残留限量分别

收稿日期:2013-05-13 * 通讯联系人

作者简介:向露(1989-),女,在读硕士,研究方向:药物分析。

基金项目:国家质检总局行业标准制定项目(20098519)。

为70mg/kg和12mg/kg;乙氧基喹只能用于经表面处理的鲜水果,残留限量为1mg/kg。

目前,果蔬中对羟基苯甲酸酯类防腐剂的检测方法主要有气相色谱法(GC)^[6]和高效液相色谱法(HPLC)^[7-8],黄辉等^[9]采用GC法测定槟榔中的4种对羟基苯甲酸酯类防腐剂;陈皓等^[7]采用HPLC法测定苹果、雪梨中6种对羟基苯甲酸酯类防腐剂,曹淑瑞等^[8]采用HPLC法测定水果、蔬菜等基质中的6种对羟基苯甲酸酯类防腐剂。果蔬中乙萘酚、乙氧基喹、4-苯基苯酚的测定方法主要有气相色谱-质谱法(GC-MS)^[9]和HPLC法^[10-11]。杨涛等^[9-10]采用GC-MS法和HPLC法测定果蔬中乙萘酚、乙氧基喹、4-苯基苯酚等防腐剂;夏爽等^[11]采用高效液相色谱-荧光法测定柑橘、苹果、菠菜、西红柿等果蔬中的乙萘酚。

现在果蔬中常添加复合防腐剂以增强其防腐保鲜效果^[12-13],导致食品中防腐剂存在多残留和超范围使用现象。为了切实开展对日常果蔬的安全卫生监测,提高检验工作效率,建立一种能同时测定多种防腐剂的方法非常必要。由于对羟基苯甲酸(甲、乙、异丙、丙、异丁、丁)酯、乙萘酚、乙氧基喹、4-苯基苯酚最佳吸收波长差异较大,采用高效液相色谱法进行同时测定时,若采用同一波长检测,会影响方法的灵敏度和准确性。本文采用程序变波长-高效液相色谱法对9种防腐剂进行同时测定,不但可以提高检测灵敏度,还能减小杂质的干扰,并具有良好的精密度与线性范围,能满足日常检测的需要。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

果蔬样品 均购自超市;对羟基苯甲酸甲酯(MHB, CAS号:99-76-3)、对羟基苯甲酸乙酯(EHB, CAS号:120-47-8)、对羟基苯甲酸丙酯(PHB, CAS号:94-13-3)、对羟基苯甲酸丁酯(BHB, CAS号:94-26-8)、乙氧基喹(EMQ, CAS号:91-53-2)、乙萘酚(2-NT, CAS号:135-19-3)、4-苯基苯酚(4-PP, CAS号:92-69-3)、对羟基苯甲酸异丙酯(IPHB, CAS号:4191-73-5)、对羟基苯甲酸异丁酯(IBHB, CAS号:4247-02-3),以上标准品纯度均大于或等于99.5% 均购自Dr.Ehrenstorfer GmbH公司;HLB固相萃取柱(60mg/3mL)、C₁₈固相萃取柱(50mg/3mL) 美国Supelco公司;WAX固相萃取柱(60mg/3mL)、MAX固相萃取柱(60mg/3mL) 美国Waters公司;乙腈、甲醇(色谱纯) 美国TEDIA公司;乙醚、氯化钠、碳酸氢钠 均为国产分析纯;实验用水 为超纯水。

Aglient 1200高效液相色谱仪(配二极管阵列检测器) 美国Aglient公司;4011 Digital旋转蒸发仪 德国Heidolph公司;XH-B型振荡器、SR-2DS型振荡器 江苏康健医疗用品有限公司;3-30K型台式高速冷冻离心机 德国Sigma公司;Sartorius BS224S型天平 赛多利斯科学仪器有限公司;Milli-Q型超纯水系统 美国Millipore公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制 标准品储备液:准确称取9种防腐剂标准品各10.0mg,分别用甲醇溶解并定容

至100mL,作为标准品储备液,4℃冰箱中保存,有效期为3个月。混合标准工作溶液:分别准确吸取各标准品储备液适量,用甲醇稀释,配制成需要浓度的混合标准品工作液,4℃冰箱中保存,有效期为3个月。

1.2.2 色谱条件 色谱柱:Agilent Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱(150mm×4.6mm, 3.5μm);柱温:40℃;流速:1.0mL/min;进样量:10μL;检测波长程序:0~12.50min, 260nm;12.51~14.60min, 225nm;14.61~22.00min, 260nm;22.10~30.00min, 229nm;流动相:A:水;B:甲醇。梯度洗脱程序:0~5min, 40% B;5~15min, 40%~60% B;15~20min, 40% B。

1.2.3 样品处理

1.2.3.1 样品的制备 取适量水果蔬菜样品(柑桔和苹果去皮),切块后用匀浆机绞碎匀浆后装入洁净容器内作为试样,密封,置于4℃冰箱中冷藏保存。

1.2.3.2 样品的提取 称取试样10.0g于50mL具塞离心管中,25mL乙醚室温振荡提取10min,5000r/min离心5min,将上层有机相转移至250mL分液漏斗中,重复提取一次,合并有机相待净化。

1.2.4 样品的净化 加入10mL饱和NaCl溶液于分液漏斗中充分振荡洗涤一次,再分别以30mL 10g/L碳酸氢钠溶液洗涤两次,弃去水层,收集乙醚层于100mL旋蒸瓶中,旋干,移液管准确加入1.00mL甲醇,涡旋振荡溶解后,经0.22μm有机滤膜过滤,滤液供HPLC分析。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的选择

2.1.1 流动相的选择 为提高9种防腐剂的分离度,同时便于设计变波长检测程序,本研究分别采用9种防腐剂单标(浓度分别为2mg/L),在各自的最大吸收波长(6种对羟基苯甲酸酯254nm、乙萘酚225nm、乙氧基喹229nm、4-苯基苯酚258nm)下分别对流动相和梯度洗脱程序进行了选择和优化。对乙腈-水、甲醇-乙酸铵缓冲液、甲醇-水三种流动相体系进行考察,结果表明,以乙腈-水为流动相时9种防腐剂的分离度较差;以甲醇-乙酸铵缓冲液为流动相时,对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸异丙酯的色谱峰重叠,对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸异丁酯保留时间非常接近,均难以分离;以甲醇-水为流动相,9种防腐剂能较好地分离。同时,对甲醇-水洗脱时的梯度洗脱程序进行了选择和优化,结果表明洗脱梯度程序为0~5min, 40% B;5~15min, 40%~60% B;15~20min, 40% B时,9种防腐剂色谱峰形对称,分离度好,且保留时间适用于变波长检测程序的设计。

2.1.2 变波长检测程序的设计 采用高效液相色谱进行多残留分析时,目标化合物的最佳吸收波长往往差异较大,利用二极管阵列检测器(DAD)的程序变波长功能,根据各目标化合物的保留时间,在不同时间段分别用各组分的最佳吸收波长进行检测,不但可以提高检测灵敏度,还能减小杂质的干扰^[14]。综合考虑各待测组分在不同波长下的响应值和对基线的影响,根据各组分在优化的流动相和梯度洗脱程

序下的出峰时间设计了检测波长变化程序:0~12.50min,波长为260nm,检测对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯;12.51~14.60min,波长设置为225nm,检测乙萘酚;14.61~22.00min,波长为260nm,检测对羟基苯甲酸(丙酯、丁酯、异丙酯、异丁酯)和4-苯基苯酚共5个组分;22.10~30.00min,波长切换为229nm,用于检测乙氧基喹。在优化的色谱条件及变波长检测程序下,9种防腐剂色谱图见图1。

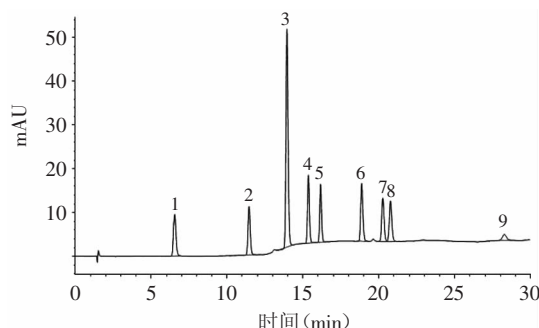


图1 9种防腐剂混合标准溶液色谱图

Fig.1 Chromatogram of nine preservatives standard solution

注:1: MHB;2: EHB;3: 2-NT;4: IPHB;5: PHB;6: 4-PP;
7: IBHB;8: BHB;9: EMQ;防腐剂混合标准溶液为2mg/L。

2.2 样品前处理条件的优化

2.2.1 提取溶剂的选择 对羟基苯甲酸酯类、乙萘酚、乙氧基喹、4-苯基苯酚均难溶或微溶于水,易溶于醇、醚等有机溶剂。本文对甲醇、乙醇、乙腈、乙醚等常用溶液在柑橘、黄瓜、白菜、西红柿四种基质中的提取效率进行了考察,实验结果表明,以甲醇或乙醇为提取溶剂时能有效地提取乙萘酚、乙氧基喹、4-苯基苯酚,但对羟基苯甲酸酯类防腐剂提取效率不理想;乙腈为提取溶剂时,较难提取乙氧基喹,其平均回收率仅为55.8%;乙醚能同时有效提取9种防腐剂,平均回收率为70.7%~114.5%。因此,本研究采用乙醚为提取溶剂。

2.2.2 净化方法的选择 本研究考察了固相萃取和液-液萃取两种净化方法对净化效果的影响。采用固相萃取净化时,考察了HLB、C₁₈、WAX和MAX等固相萃取柱。采用1mg/L混合标准工作液1mL过柱分析,结果表明:HLB和C₁₈柱对于含羟基的化合物保留性较差,其中乙萘酚和4-苯基苯酚过HLB柱时,平均回收率分别为49.7%~65.2%和20.4%~43.6%,采用C₁₈柱时平均回收率为56.8%~71.6%和25.7%~37.9%,不能满足测定需要;WAX柱和MAX柱虽然对9种物质保留效果较好,但目标化合物与柱子间的作用力较强,采用不同比例的甲酸-甲醇、甲酸-乙腈、乙酸-乙腈、氨水-甲醇、氨水-乙腈均不能有效洗脱。参照GB/T 5009.31-2003^[15]中对羟基苯甲酸酯类防腐剂的液-液萃取净化方法,以10mL饱和氯化钠溶液充分振荡洗涤,再用30mL 10g/L碳酸氢钠溶液洗涤两次,在柑橘、黄瓜、白菜、西红柿四种基质中不但能有效去除杂质干扰,而且9种防腐剂的回收率较高。同时,与固相萃取法相比,液-液萃取操作更为方便快捷,成本

较低,因此选择液-液萃取方法进行净化。

2.3 线性关系和定量限

分别配制质量浓度为0.5、1.0、5.0、20.0、50.0、100.0mg/L的9种防腐剂混合标准溶液。按“1.2.2”色谱条件测定峰面积,以峰面积为纵坐标(Y),标准品溶液的质量浓度(mg/L)为横坐标(X),绘制标准曲线。结果表明,9种防腐剂在0.5~100.0mg/L范围内线性关系良好;在空白样品中添加标准品,经1.2.3处理,液液萃取净化,HPLC测定,以S/N≥10计算,定量限为0.05mg/kg,各物质的线性范围、线性方程及相关系数见表1。

表1 9种防腐剂的线性范围、线性方程、相关系数

Table 1 Linear ranges, linear regression equations, correlation coefficients of nine preservatives

化合物	线性范围 (mg/L)	线性方程	相关系数 (r)
MHB	0.5~100	$Y=58.455X-20.555$	0.9998
EHB	0.5~100	$Y=44.716X+43.180$	0.9993
2-NT	0.5~100	$Y=211.695X+151.388$	0.9997
IPHB	0.5~100	$Y=71.878X+3.999$	0.9999
PHB	0.5~100	$Y=58.501X-5.321$	0.9997
4-PP	0.5~100	$Y=63.808X-18.155$	0.9993
IBHB	0.5~100	$Y=49.139X+16.473$	0.9998
BHB	0.5~100	$Y=48.107X+21.667$	0.9997
EMQ	0.5~100	$Y=23.743X+16.809$	0.9991

2.4 方法的回收率、精密度

分别称取空白柑橘、黄瓜、白菜、西红柿4种样品10.0g,分别按照50、200、500μg/kg 3个浓度水平进行添加回收实验,每个浓度水平分析6次,测定值、回收率和相对标准偏差(RSD)结果见表2。9种防腐剂的平均回收率为70.7%~119.5%,RSD均小于9.9%,这表明方法具有较好的准确度和精密度。

2.5 实际样品测定

从超市和农贸市场随机抽取了10种果蔬样本,利用本研究建立的方法测定其中的防腐剂含量。结果表明:水果和蔬菜中大多数都添加了防腐剂,其中白菜和黄瓜中检测出的防腐剂种类较多,存在防腐剂多残留现象(图2);柑橘和西红柿中所检出的防腐剂种类较少甚至没有,但2号样品中测出4-苯基苯酚含量为14.7mg/kg,超过最大残留限量12mg/kg;其余测定测定结果均没有超过最大残留限量,结果见表3。从防腐剂种类来看,乙萘酚已广泛用于果蔬的防腐处理,超范围使用于白菜和黄瓜当中,而对羟基苯甲酸酯类、4-苯基苯酚、乙氧基喹等在果蔬中的应用相对较少,这为执法部门的监管提供了参考。

3 结论

本研究建立的高效液相色谱法同时检测柑橘、黄瓜、白菜、西红柿四种果蔬中9种防腐剂残留量的色谱条件为:以Agilent Eclipse XDB-C₁₈色谱柱分离,采用甲醇-水为流动相进行梯度洗脱,流速1.0mL/min,柱温40℃,进样量10μL,程序化变波长检测。该方法

表2 9种防腐剂的加标回收率实验结果(n=6)

Table 2 Results of spike recovery test of 9 preservatives (n=6)

化合物	添加水平 ($\mu\text{g/kg}$)	柑橘			黄瓜			白菜			西红柿		
		平均 测定值	回收率 (%)	RSD (%)	平均 测定值	回收率 (%)	RSD (%)	平均 测定值	回收率 (%)	RSD (%)	平均 测定值	回收率 (%)	RSD (%)
MHB	50	44.2	88.4	9.7	46.1	92.1	8.5	42.2	84.4	9.9	42.2	84.3	6.9
	200	163.0	81.5	8.1	178.2	89.1	6.9	197.2	98.6	7.8	186.8	93.4	5.3
	500	412.0	82.4	4.7	432.0	86.4	3.0	377.5	75.5	5.8	449.5	89.9	7.4
EHB	50	51.5	103.0	9.0	47.6	95.1	6.6	52.1	104.2	9.9	54.9	109.8	4.6
	200	183.8	91.9	9.2	178.0	89.0	8.5	191.8	95.9	8.5	192.6	96.3	4.2
	500	456.5	91.3	3.3	482.0	96.4	2.9	541.5	108.3	8.0	509.0	101.8	5.5
2-NT	50	41.5	83.0	9.7	48.8	97.5	8.4	59.7	119.4	7.0	47.9	95.8	6.8
	200	145.4	72.7	2.8	182.6	91.3	4.0	190.2	95.1	9.7	170.4	85.2	5.0
	500	454.0	90.8	2.5	404.5	80.9	5.3	419.5	83.9	3.1	465.0	93.0	5.2
IPHB	50	42.5	85.0	9.7	45.0	90.0	7.2	45.4	90.7	8.8	51.2	102.3	7.4
	200	141.4	70.7	4.1	197.6	98.8	7.7	182.8	91.4	9.2	165.8	82.9	9.8
	500	476.5	95.3	4.2	486.5	97.3	1.3	531.0	106.2	6.3	553.5	110.7	3.6
PHB	50	44.7	89.4	4.1	54.9	109.8	8.5	43.7	87.4	7.8	54.4	108.8	9.1
	200	176.2	88.1	9.2	201.2	100.6	9.4	172.4	86.2	7.3	183.2	91.6	7.7
	500	498.5	99.7	4.0	504.5	100.9	0.9	485.0	97.0	4.0	543.0	108.6	4.9
4-PP	50	47.8	95.6	7.1	40.7	81.4	9.4	43.7	87.3	8.7	44.9	89.7	9.6
	200	159.0	79.5	6.1	208.0	104.0	8.1	165.8	82.9	6.8	184.4	92.2	8.2
	500	501.5	100.3	1.3	360.5	72.1	2.4	428.0	85.6	7.3	528.5	105.7	4.4
IBHB	50	47.6	95.1	8.8	56.7	113.4	7.6	45.4	90.7	9.4	45.5	90.9	9.9
	200	151.8	75.9	9.3	200.4	100.2	2.9	176.8	88.4	6.0	179.6	89.8	9.1
	500	495.5	99.1	6.2	509.5	101.9	2.7	457.5	91.5	8.7	519.5	103.9	3.1
BHB	50	57.3	114.5	5.6	53.1	106.1	8.9	56.1	112.2	9.8	50.7	101.4	9.8
	200	195.4	97.7	6.8	200.2	100.1	6.0	186.8	93.4	5.6	208.6	104.3	3.1
	500	439.5	87.9	9.9	466.0	93.2	9.9	450.0	90.0	3.8	468.5	93.7	6.7
EMQ	50	47.8	95.5	6.4	53.8	107.5	9.1	51.0	101.9	7.2	48.4	96.7	8.5
	200	173.4	86.7	8.0	192.4	96.2	7.6	183.6	91.8	8.4	154.2	77.1	4.6
	500	597.5	119.5	8.2	446.0	89.2	6.9	476.0	95.2	9.7	490.0	98.0	8.1

表3 样品中防腐剂的含量

Table 3 Contents of 9 preservatives in 10 different food samples

样品序号	样品名称	检测结果 (mg/kg)								
		MHB	EHB	2-NT	IPHB	PHB	4-PP	IBHB	BHB	EMQ
1	柑橘1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
2	柑橘2	<0.05	<0.05	5.6	<0.05	<0.05	14.7	<0.05	<0.05	<0.05
3	柑橘3	<0.05	<0.05	8.3	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
4	黄瓜1	<0.05	<0.05	1.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
5	黄瓜2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	3.69	<0.05	1.7	<0.05	1.4
6	西红柿	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
7	卷心菜	<0.05	<0.05	11.0	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
8	白菜1	<0.05	1.8	2.4	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	5.5
9	白菜2	<0.05	<0.05	6.9	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
10	苹果	<0.05	<0.05	1.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

的线性范围、回收率、精密度和定量限均可满足实际样品检测的要求。利用所建立的方法对市售果蔬中的防腐剂残留进行分析,结果表明,乙萘酚超范围使用于白菜和黄瓜中;2号柑橘样品测得4-苯基苯酚含量为14.7mg/kg,超过最大残留量12mg/kg;其余测定

值均没有超出限量。本方法对样品的前处理简单快速、结果准确可靠,可用于果蔬中多种防腐剂残留量的同时检测,提高了日常检测的效率,为今后果蔬中防腐剂研究工作的深入开展提供了有力的技术支持。

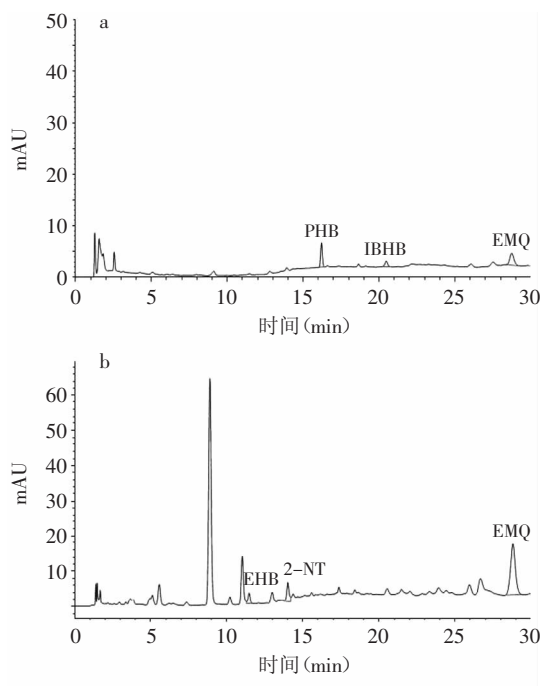


图2 典型样品色谱图

Fig.2 Chromatograms of typical samples

注:a:5号样品;b:8号样品。

参考文献

[1] Routledge EJ, Prker J, Odum J, *et al.* Some alkyl hydroxy benzoate preservatives (parabens) are estrogenic[J]. *Toxicol*, 1998, 153: 12-19.
 [2] Blaszczyk A. DNA damage induced by ethoxyquin in human peripheral lymphocytes[J]. *Toxicology Letters*, 2006, 163(1): 77-83.
 [3] 刘文生, 张凤林. 浅议2-萘酚对人体的危害[J]. *中国社区医*

师, 2008, 10(6): 9.

[4] 严兵, 何珉, 章亚峰. 2-萘酚的应用和 market 分析[J]. *江苏化工*, 2008, 36(2): 49-51.
 [5] 中华人民共和国卫生部. 中国国家标准化管理委员会. GB/T 2760-2011. 食品添加剂使用卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
 [6] 黄辉, 曹小彦, 彭新凯. 气相色谱法快速测定槟榔中的对羟基苯甲酸酯[J]. *食品科技*, 2010, 35(8): 336-338.
 [7] 陈皓, 何乔桑, 王萍亚, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定水果和果酱中的6种对羟基苯甲酸酯[J]. *色谱*, 2009, 27(6): 804-808.
 [8] 曹淑瑞, 刘治勇, 张雷, 等. 高效液相色谱法同时测定食品中6种对羟基苯甲酸酯[J]. *分析化学*, 2012, 40(4): 529-533.
 [9] 靳智, 杨涛, 李明, 等. 气相色谱质谱联用法同时测定果蔬中5种防腐杀菌剂[J]. *分析实验室*, 2008, 7(S2): 73-75.
 [10] 杨涛, 李明, 艾尔肯·依不拉音, 等. 高效液相色谱法同时测定果蔬中10种防腐杀菌剂[J]. *理化检验-化学分册*, 2010, 46(10): 1189-1192.
 [11] 夏爽, 郝存显, 唐柏彬, 等. 高效液相色谱-荧光法测定水果蔬菜中的乙萘酚[J]. *分析实验室*, 2012, 31(10): 82-84.
 [12] 杨涛, 靳智, 李明, 等. 高效液相色谱法同时测定果蔬中5种防腐杀菌剂[J]. *食品与发酵工业*, 2008, 34(6): 132-134.
 [13] 靳智, 李明, 杨涛, 等. 气-质联用测定果蔬中6种防腐杀菌剂检测方法的研究[J]. *新疆农业科学*, 2010, 47(8): 1693-1696.
 [14] 刘奋, 林奕芝, 戴京晶, 等. 高效液相色谱DAD检测器程序可变波长检测方法研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2000, 10(6): 662-663.
 [15] 中华人民共和国卫生部中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.31-2003. 食品中对羟基苯甲酸酯类的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.

(上接第69页)

disease[J]. *Neurochem Res*, 2012, 37(9): 1829-1842.
 [10] Haider S, Batool Z, Tabassum S, *et al.* Effects of Walnuts (*Juglans regia*) on Learning and Memory Functions[J]. *Plant Foods Hum Nutr*, 2011, 66(4): 335-340.
 [11] 袁江, 张绍铃, 曹玉芬, 等. 梨果实酚类物质与酶促褐变底物的研究[J]. *园艺学报*, 2011, 38(1): 7-14.
 [12] 万政敏, 郝艳宾, 杨春梅, 等. 核桃仁种皮中的多酚类物质高压液相色谱分析[J]. *食品工业科技*, 2007, 28(7): 212-213.
 [13] 刘松, 李俊清, 廖蓉苏. 普鲁士兰法测定胡杨中植物多酚含量[J]. *林业科技开发*, 2007, 21(2): 42-43.
 [14] 王文杰. 高锰酸钾滴定法测定茶多酚有关试剂的特性研究[J]. *福建茶叶*, 2002(1): 15-17.
 [15] 丁友昌. 分光光度法测定茶多酚保健品中茶多酚[J]. *中国公共卫生*, 1998, 14(9): 62.
 [16] 刘丽香, Laura T, 梁兴飞, 等. Folin-Ciocalteu比色法测定苦丁茶中多酚含量[J]. *茶叶科学*, 2008, 28(2): 101-106.
 [17] 何志勇, 夏文水. Folin-Ciocalteu比色法测定橄榄中多酚含量的研究[J]. *林产化学与工*, 2006, 26(4): 99-101.
 [18] 刘焕云, 温志英, 张香美, 等. 葡萄皮中多酚类物质的微波

辅助提取技术[J]. *东北林业大学学报*, 2009, 37(8): 77-78.
 [19] 李静, 聂继云, 李海飞, 等. Folin-酚法测定水果及其制品中总多酚含量的条件[J]. *果树学报*, 2008, 25(1): 126-131.
 [20] 孙宏, 张泽. 分光光度法测定天然多酚类化合物含量的研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2008, 42(3): 55-58.
 [21] 鲁墨森, 张倩, 杨娟侠. 鲜食核桃保鲜和周年供应技术研究[J]. *山东农业科学*, 2010, (3): 81-83.
 [22] 魏静, 郝利平. 核桃仁种皮中多酚的提取工艺研究[J]. *山西农业大学学报: 自然科学版*, 2010, 30(2): 150-153.
 [23] 田文礼, 孙丽萍, 董捷. Folin-Ciocalteu比色法测定蜂花粉中的总酚[J]. *食品科学*, 2007, 28(2): 258-260.
 [24] 蔡文国, 卫吴, 邵金凤, 等. Folin-Ciocalteu法测定鱼腥草多酚的含量[J]. *食品科学*, 2010, 31(14): 201-204.
 [25] 中国国家标准化管理委员会, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 5538-2005 动植物油脂过氧化值测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
 [26] 中国国家标准化管理委员会, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 5530-2005 动植物油脂酸值和酸度测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.