

梁剑锋, 李亚, 魏诗琴, 等. 气相色谱-质谱联用法测定茶叶包装纸中 9, 10-蒽醌含量 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(12): 246-252. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020080128

LIANG Jianfeng, LI Ya, WEI Shiqin, et al. Determination of 9, 10-Anthraquinone in Tea Packaging Paper by GC-MS/MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(12): 246-252. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020080128

· 分析检测 ·

气相色谱-质谱联用法测定茶叶包装纸中 9, 10-蒽醌含量

梁剑锋, 李 亚*, 魏诗琴, 乔如颖, 陈美伴

(梧州学院化学工程与资源再利用学院, 广西梧州 543002)

摘 要:建立气相色谱-质谱联用 (GC-MS-MS) 检测茶叶包装纸中 9, 10-蒽醌方法。样品采用丙酮-正己烷混合溶液提取, 提取液经离心、氮吹浓缩后, 过弗罗里硅土固相萃取柱 SPE 净化, 净化液进入气质联用仪分析, 仪器采用 DB-5MS 气相色谱柱 (20 m×0.18 mm×0.18 μm) 分离, 选择多反应监测模式扫描, 内标法定量。结果表明, 该方法在 10~200 ng/mL 质量浓度范围内具有良好的线性关系, 线性回归方程为 $Y=0.23249X+0.001203$, 拟合度 R^2 为 0.9989, 方法检出限为 3 μg/kg, 定量限为 10 μg/kg, 加标回收率在 89.3%~98.7% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 为 3.01%~4.42%。该方法适用于茶叶包装纸中 9, 10-蒽醌定性定量检测。

关键词: 茶叶包装纸, 蒽醌, 气相色谱-串联质谱法, 内标法

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2021)12-0246-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020080128

Determination of 9, 10-Anthraquinone in Tea Packaging Paper by GC-MS/MS

LIANG Jianfeng, LI Ya*, WEI Shiqin, QIAO Ruying, CHEN Meiban

(College of Chemical Engineering and Resource Recycling, Wuzhou University, Wuzhou 543002, China)

Abstract: A gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS-MS) method was established for the detection of 9, 10-anthraquinone in tea packaging paper. The sample was extracted with acetone-n-hexane mixed solution, and then the extract was concentrated by centrifugation and nitrogen blowing, and then purified by SPE with a Florisil solid phase extraction column. The purified liquid was analyzed by a gas-mass spectrometer. The instrument used DB-5MS gas chromatography. Column (20 m×0.18 mm×0.18 μm) was separated, scanning in multi-reaction monitoring mode was selected, and internal standard method was used for quantification. The results showed that the method had a good linear relationship in the mass concentration range of 10~200 ng/mL, the linear regression equation was $Y=0.23249X+0.001203$, the fit R^2 was 0.9989, the detection limit of the method was 3 μg/kg, the limit of quantification was 10 μg/kg, the recovery rate of standard addition was 89.3%~98.7%, and the relative standard deviation (RSD) was 3.01%~4.42%. This method was suitable for the qualitative and quantitative detection of 9, 10-anthraquinone in tea packaging paper.

Key words: tea packaging paper; anthraquinone; gas chromatography tandem mass spectrometry; internal standard method

中国茶叶历史悠久、种类繁多, 深受国人喜爱。近年来中国的茶叶为更多世界各地人们所接受, 据统计全球 160 多个国家和地区 30 多亿人有饮茶的习惯^[1]。茶叶的饮用安全一直以来是消费者和茶叶生

产加工者共同关注的问题, 其关键是确保饮用茶叶不会对人体构成任何的健康风险^[2]。相关研究表明茶叶饮用是否安全主要受农药残留、重金属残留和真菌毒素等方面的影响^[3], 而随着研究的不断深入, 发

收稿日期: 2020-08-14

基金项目: 广西高校中青年教师科研基础能力提升项目 (2021KY0674)。

作者简介: 梁剑锋 (1982-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 茶叶生产加工与食品安全, E-mail: ljf117117@163.com。

* 通信作者: 李亚 (1983-), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 食品安全与检测, E-mail: 123906970@qq.com。

现茶叶中含有新型的污染物如蒽醌、高氯酸盐、邻苯二甲酸酯类化合物^[4-5]。2014 年 10 月欧盟发布 NO1146/2014 规定:茶叶中蒽醌最高限量为 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[6],这一规定出台导致 2014 年我国出口茶叶出现同比下降,其中输出欧盟茶叶中不符合限量要求的 27 批次茶叶中,因蒽醌超标多达 8 批次而居首位^[7],蒽醌超标问题给我国茶叶出口带来一定冲击。

9,10-蒽醌是一种醌类化合物,容易溶解于苯、甲苯、乙醇、乙醚和氯仿等有机溶液,不溶于水,国际癌症研究机构将其列为“对人类可能致癌”(2B 组)物质,对人体有一定毒性^[8];其常存在于高等植物和低等植物地衣类、真菌类代谢物中;9,10-蒽醌也可人工合成,主要用于染料生产的中间体,还是做纸制品印花的导氧剂^[9]。目前,许多造纸企业将蒽醌作为添加剂在造纸过程中使用,有研究表明蒽醌可以通过包装纸和硬纸板等纤维制品迁移到相应食品中而造成污染^[10-11]。已报道的蒽醌检测方法主要有紫外-可见分光光度法^[12-15]、高效毛细管电泳法^[16-17]、高效液相法^[18-20]、气相色谱-质谱法^[21]、气相色谱-串联质谱法^[22-25]及比色定量法^[26-27],尚无适用于茶叶包装纸中蒽醌检测方法。目前检测包装纸中蒽醌主要参考国标 GB/T 230204-2008《茶叶中 519 种农药及相关化学品残留量的测定气相色谱-质谱法》中蒽醌的检测方法^[28],但该方法为定性方法,且不适合包装纸等富含植物纤维的复杂基质中微量蒽醌的测定。因此,基于对样品前处理、优化色谱条件等手段,建立一种快速、准确、适合常见茶叶包装纸基质的蒽醌气相色谱-质谱内标定量分析方法,对研究茶叶中蒽醌来源,从而控制蒽醌污染物由包装纸迁移至茶叶,保障茶叶消费者饮用安全,消除欧盟技术壁垒具有积极意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

茶叶包装纸样品 市场上购买的袋装、纸箩装、盒装等纸质包装茶叶,取其中的包装纸(牛卡纸、铜版纸、特种纸、白纸板)作为分析研究样品;9,10-蒽醌标准物品 CAS 号:84-65-1,纯度 99.0% 德国 DrEhrenstorfer 公司;D₈-蒽醌 CAS 号:10439-39-1,纯度 99.0% 美国 TRC 公司;丙酮,色谱纯 美国 Honeywell 公司;正己烷,色谱纯 德国 Merck 公司;无水硫酸镁,分析纯 国药集团化学试剂有限公司;SPE 小柱 1000 mg/6 mL,佛罗里硅土 美国安捷伦公司。

Agilent Intuvo9000-7000D 三重四极杆气相质谱联用仪配电子轰击离子化源及 Masshunter 色谱处

理软件 美国安捷伦公司;Multi reax 涡旋混合器 德国 heidolph 公司;X-30 R 离心机 德国 Beckman 公司;NAI-DCY-12G 氮吹仪 上海那艾精密仪器有限公司;CPA225D 型电子天平 德国 Sartorius 公司;Million Q 超纯水器 美国 Milli-pore 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

1.2.1.1 样品提取 将包装纸样品裁剪成小碎纸,混匀后分成两份,一份用于检测,另外一份保存在棕色样品瓶中备用。取样品 0.50 g 于 50 mL 聚乙烯离心管中,加入 5.0 mL 超纯水浸泡 30 min,加入内标 D₈-蒽醌储备液 16.7 μL 和 15.0 mL 丙酮-正己烷混合提取溶液(V+V=1+4),超声提取 30 min,加入 3.0 g 无水硫酸钠镁,立即摇匀,然后置于冷冻离心机(转速 4000 r/min,温度 4 $^{\circ}\text{C}$)离心 10 min。移取 6.0 mL 上清液于 15 mL 离心管中,35 $^{\circ}\text{C}$ 氮气吹干。2.0 mL 丙酮-正己烷洗脱液(V+V=1+39)溶解残渣,待净化^[29]。

1.2.1.2 样品净化 首先用 5.0 mL 丙酮-正己烷(V+V=1+39)洗脱液淋洗 SPE 小柱,弃去流出液,然后上样待净化液,加入 10.0 mL 丙酮-正己烷(V+V=1+39)洗脱液洗脱目标分析物,收集所有流出液于 35 $^{\circ}\text{C}$ 氮气吹干,1.0 mL 丙酮-正己烷(V+V=1+39)洗脱液溶解残渣,过 0.22 μm 有机滤膜于进样小瓶,滤液供上机测定。

1.2.2 色谱条件 色谱柱:美国安捷伦科技有限公司 DB-5MS 柱(20 m $\times$ 0.18 mm $\times$ 0.18 μm);载气:氮气(纯度 $\geq$ 99.999%);流速:1.0 mL/min;进样口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;进样方式:不分流;进样量:1 μL ;柱温箱升温程序:初始温度 120 $^{\circ}\text{C}$,以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min。

1.2.3 质谱条件优化 电离模式:电子轰击(EI),70 eV;检测模式:多反应监测(MRM),监测离子对和其他参数见表 1;离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度:280 $^{\circ}\text{C}$;碰撞气:高纯氮气,流量为 1.0 mL/min;溶剂延迟:3 min。

1.2.4 标准曲线绘制 称取 9,10-蒽醌标准品 25.3 mg 于 25 mL 容量瓶中,用丙酮定容至刻度,然后用丙酮稀释成 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 9,10-蒽醌标准储备液,置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光保存。

称取 D₈-蒽醌标准品 10.1 mg 于 10 mL 容量瓶中,用丙酮定容至刻度,然后用丙酮稀释成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 D₈-蒽醌内标储备液,置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光保存。

临用前,吸取 10、20、50、100、200 μL 的 9,10-

表 1 质谱仪检测参数

Table 1 Detection parameters of mass spectrometer

化合物名称	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能量(ev)	驻留时间(ms)
9, 10蒽醌	208.0	152.0/180.0*	22/10	40
D ₈ -蒽醌内标	216.0	160.0/118.0	20/10	40

注: *为定量离子。

蒽醌标准储备液(1.00 $\mu\text{g/mL}$)于 1.0 mL 容量瓶中,分别各加入 5 μL 的 D_8 -蒽醌内标储备液(100 $\mu\text{g/mL}$),用丙酮逐级稀释成的浓度分别为 10、20、50、100、200 ng/mL 的 9,10-蒽醌标准使用液, D_8 -蒽醌内标浓度为 0.50 $\mu\text{g/mL}$ 。以 9,10-蒽醌浓度为横坐标,定量离子对(208.0>180.0)的峰面积与内标峰面积比为纵坐标,绘制标准曲线。

1.3 数据处理

以保留时间和定性离子对定性,以定量离子对响应值进行定量,实验数据、图谱处理采用安捷伦气质联用仪自带分析软件 MassHunter GC/MS Acquisition (版本 B.07.06.2704, 18-Jul-2017), 图表制作采用 Origin7.5, 试样中 9,10-蒽醌含量计算公式为

$$w = \frac{A \times \rho_s \times V}{A_s \times m}$$

式中: w 为试样中 9,10-蒽醌的含量, mg/kg ; A 为样品溶液中 9,10-蒽醌和 D_8 -蒽醌的峰面积比; A_s 为标准溶液中 9,10-蒽醌和 D_8 -蒽醌的峰面积比; ρ_s 为标准溶液中 9,10-蒽醌的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; V 为样品提取溶液体积, mL ; m 为试样的质量, g 。

计算结果以重复条件下获得 2 次独立测定结果的算术平均值表示。

2 结果与分析

2.1 气相色谱条件优化

2.1.1 色谱柱选择 由于包装纸富含植物纤维, 基质

较复杂, 必须采用能够把目标物与基质干扰物很好的分离的气相色谱柱^[30]。试验目标分析物 9,10-蒽醌为弱极性物质, 根据被分析物质的物化性质及相似相溶原理, 本文试验考察 DB-5MS、HP-5MS、VF-5MS、DB-1701P 四种不同型号弱极性气相色谱柱分离检测效果。通过检测加标茶叶包装纸(加标量: 100 ng/mL)及改变色谱条件观察目标物与干扰物分离情况评价色谱柱效果, 不同色谱柱对目标物分离情况见图 1~图 4。

试验考察的 DB-5MS、HP-5MS、VF-5MS、DB-1701P 四款色谱分离柱均属于弱极分离柱, 其中 DB-5MS、HP-5MS、VF-5MS 三款色谱柱在分离性能上近似等同于以(5%-苯基)-甲基聚硅氧烷为填充物的色谱柱。四款色谱柱在具体填充料上有所区别: DB-5MS 色谱柱填充料为 5% 苯基和 95% 二甲基亚芳基硅氧烷, HP-5MS 色谱柱填充料为 5% 苯基和 95% 二甲基聚硅氧烷, VF-5MS 色谱柱填充料为高惰性 5% 苯基甲基聚硅氧烷, DB-1701P 色谱柱填充料为(14%-氰丙基-苯基)-甲基聚硅氧烷。四款色谱柱由于在填充料方面组成不同, 导致它们在对目标分析物 9,10-蒽醌进行分离时, 在出峰时间、响应值、基线分离等关键性能指标上存在一定差别。对比上面四个不同色谱柱的总离子流图可以发现: DB-5MS 色谱柱的出峰时间比其他两款色谱柱明显要快, 在响应值、基线分离方面与其他三款色谱柱差别不大, 而

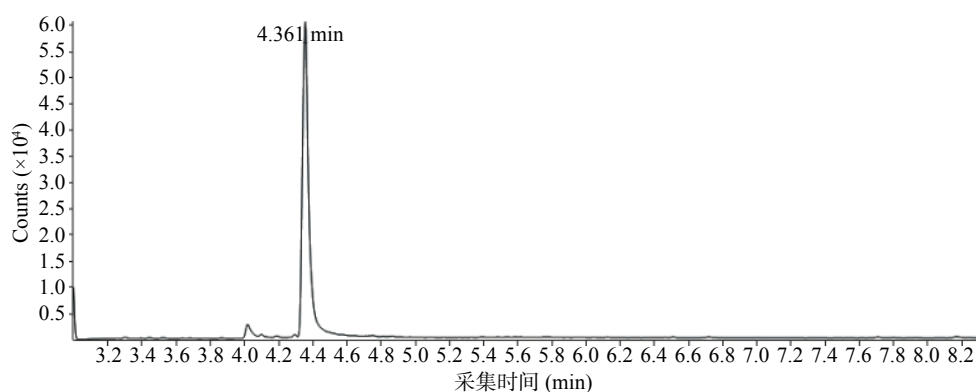


图 1 DB-5MS 色谱柱总离子流图

Fig.1 Total ion flow diagram of DB-5MS column

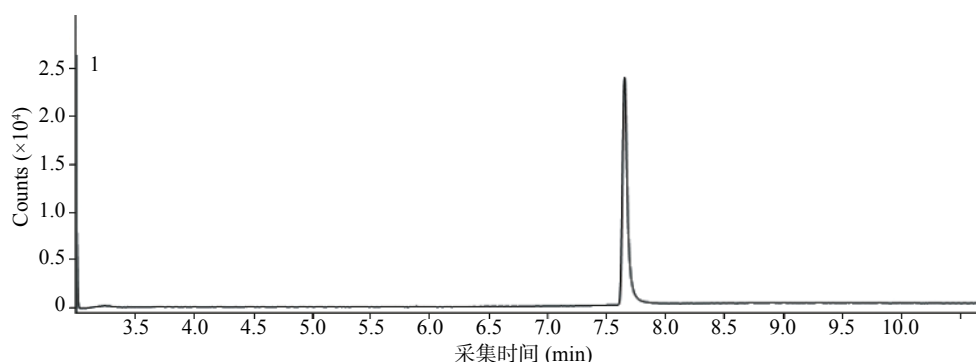


图 2 HP-5MS 色谱柱总离子流图

Fig.2 Total ion flow diagram of HP-5MS column

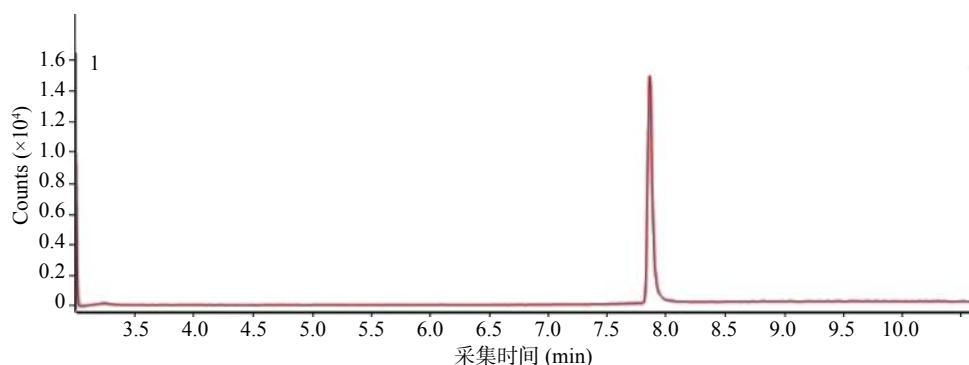


图 3 VF-5MS 色谱柱总离子流图

Fig.3 Total ion flow diagram of VF-5MS column

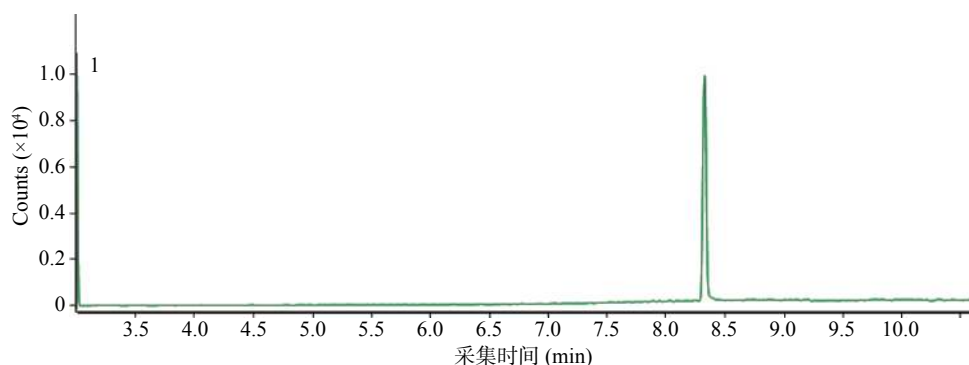


图 4 DB-1701P 色谱柱总离子流图

Fig.4 Total ion flow diagram of DB-1701P column

且由于 DB-5MS 色谱柱具有极低柱流失特性, 更适合在 GC/MS/MS 上检测目标物 9,10-蒽醌, 因此试验采用 DB-5MS 色谱柱进行分离检测。

2.1.2 进样口温度选择 气相色谱进样口温度选择过高, 会导致样品中目标分析物 9,10-蒽醌在进样口分解, 降低回收率而影响结果的准确性和灵敏度; 而进样口温度选择过低, 则导致样品中目标分析物 9,10-蒽醌未完全汽化, 同样影响结果的准确性和灵敏度。本文实验考查 240~300 °C 之间的进样口温度, 以目标分析物 9,10-蒽醌的质谱响应值大小为考核指标(每个温度重复测定 2 次取平均值), 结果见图 5。

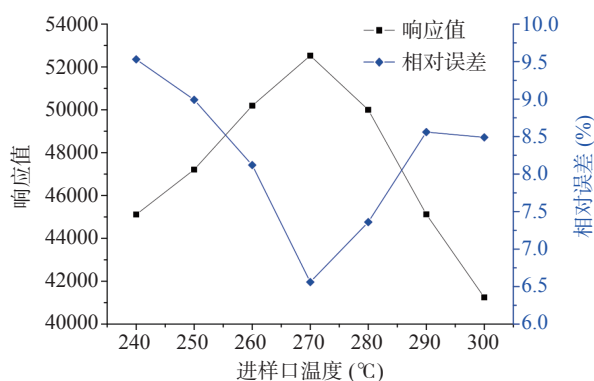


图 5 不同进样口温度对 9,10-蒽醌响应值影响
Fig.5 Effect of different inlet temperature on 9,10 anthraquinone response values

从图 5 可以发现, 随着进样口温度从 240 °C 开始升高, 9,10-蒽醌在质谱的响应值持续增大, 说明在一定的温度范围内, 增加进样口温度能够提高样品中 9,10-蒽醌目标分析物的汽化率, 同时增加检测响应值; 进样口温度超过 270 °C 后, 随着温度升高, 9,10-蒽醌在质谱中的响应值出现下降的趋向, 原因可能是由于进样口温度过高, 样品中的部分 9,10-蒽醌在进样口部分被分解, 导致响应值出现下降。综合分析, 采用 270 °C 作为进样口温度比较合适^[31]。

2.2 质谱条件优化

本实验在色谱条件优化后进行全扫描(Scan)得到目标分析物 9,10-蒽醌的质谱图(见图 6), 选择质核比大, 相对丰度比较高的作为目标产物离子, 然后采用多反应检测方式扫描(MRM)。根据目标物离子信息, 结合检测灵敏度, 最终选择 208.0>152.0 为定性离子对, 208.0>180.0 为定量离子对, 选取 10 eV、22 eV 分别作为定量和定性离子对的碰撞能量。

2.3 线性范围及方法检出限

按照本文 1.3 的实验条件进行测定, 以 9,10-蒽醌的浓度为横坐标, 以定量离子对的峰面积与内标峰面积比值为纵坐标, 制作标准曲线。以 3 倍信噪比(S/N)计算出检出限(limit of detection, LOD), 10 倍信噪比计算出定量限(limit of quantity, LOQ)。

结果表明, 9,10-蒽醌在 10~200 ng/mL 的质量浓度范围内具有良好的线性关系, 线性回归方程为

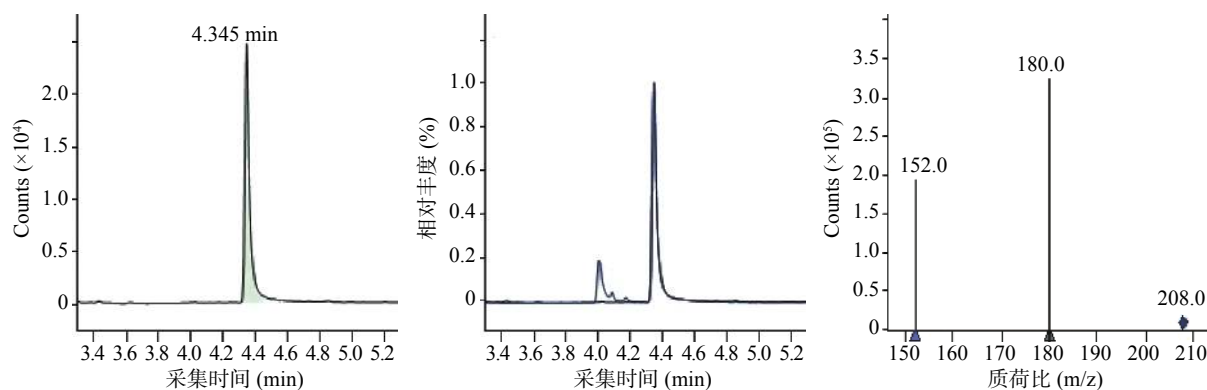


图6 9,10-蒽醌离子流图和质谱图

Fig.6 Ion flow and mass spectra of 9,10-anthraquinone

$Y=0.23249X+0.001203$, 拟合度 R^2 为 0.9989, 方法检出限为 $3 \mu\text{g/kg}$, 定量限为 $10 \mu\text{g/kg}$ 。

2.4 样品基质效应考查

选择气相色谱质谱联用方法测定样品, 包装纸样品的某些基质可能会对目标物的离子具有较强的增强或抑制效应, 因此选择内标法定量分析目标物具有较高的灵敏度和准确性。制备四种不同空白基质样品溶液, 对空白样品进行 10、50、100 ng/mL 3 个浓度的添加水平实验, 样品不添加蒽醌 D_8 内标采用外标标准曲线进行定量分析, 外标法标准曲线: $y=0.564516x+0.001421$, 拟合度 R^2 为 0.9950, 具体结果见表 2。

在采用外标曲线定量情况下, 分别考察采用丙酮、空白基质溶液配制 9,10-蒽醌加标浓度为 10、50、100 ng/mL 的样品, 从表 2 结果可以看出, 它们在加标回收率、相对标准偏差方面相差不大, 试验说明可以采用丙酮作为 9,10-蒽醌标准工作曲线的配制溶剂, 其效果与采用空白基质样品配制的标准工作曲线不存在明显差异。

2.5 实际样品加标回收率和精密度

选取未检出 9,10-蒽醌的牛卡纸、铜版纸、特种

纸、白板纸 4 种茶叶包装纸样品, 各称取 0.5 g 于 500 mL 离心管中, 分别添加质量浓度为 10、50、100 ng/mL 标准溶液, 每个添加水平取 6 份平行样, 充分混匀后, 按照最佳前处理和色谱分析条件进行测定, 回收率处于 89.3%~98.7% 范围, 相对标准偏差 (RSD) 为 3.01%~4.42%, 具体结果见表 3; 由于目前茶叶包装纸中 9,10-蒽醌检测尚未有相应国家标准方法, 参考茶叶中蒽醌检测的进口检测方法 SN/T 4777-2017, 与试验方法做同样的加标回收试验, 具体结果见表 4。

从以上试验数据可以发现, 本文试验方法与参考方法 SN/T 4777-2017 在加标回收率、相对标准偏差方面结果接近, 表明该试验方法符合 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》中回收率和精密度的要求^[32]。

2.6 实际样品测定

随机采集市场销售茶叶包装纸 20 份, 其中牛卡纸、铜版纸、特种纸、白板纸各 5 份。其中蒽醌检出率 9 份, 检出率 45%。牛卡纸检出率最高为 60%, 铜版纸检出率最低为 20%。通过实际样品检测结果可以看出, 茶叶包装纸确实含有 9,10-蒽醌污染物, 存在

表 2 不同溶剂 9,10-蒽醌的加标回收率和相对标准偏差

Table 2 Recovery and relative standard deviation of 9,10-anthraquinone in different solvents

标准稀释溶剂	添加水平 (ng/mL)	回收率 (%)	RSD (%)
丙酮	10	81.7~84.0	4.67
	50	83.2~85.4	4.03
	100	86.4~88.9	3.69
牛卡纸空白基质样品溶液	10	80.7~82.1	4.92
	50	81.8~84.0	4.59
	100	84.1~86.4	3.99
特种纸空白基质样品溶液	10	80.2~83.0	4.81
	50	82.7~85.1	4.44
	100	84.9~87.8	3.63
铜版纸空白基质样品溶液	10	82.5~85.2	4.59
	50	85.9~89.0	4.08
	100	85.5~88.7	3.88
白板纸空白基质样品溶液	10	81.7~83.3	4.87
	50	84.4~87.0	4.52
	100	86.1~90.1	3.59

表 3 9,10-蒽醌加标回收率和相对标准偏差(n=6)

Table 3 Recovery and relative standard deviation of 9,10-anthraquinone

样品种类	添加水平(ng/mL)	回收率(%)	RSD(%)
牛卡纸	10	89.3~93.9	4.42
	50	91.1~95.5	3.83
	100	93.4~97.2	2.99
特种纸	10	90.9~94.9	3.92
	50	93.2~96.1	3.50
	100	94.5~97.8	3.21
铜版纸	10	89.0~92.5	4.25
	50	91.1~94.5	3.72
	100	94.3~96.0	3.11
白纸板	10	89.5~93.9	4.01
	50	92.4~95.5	3.62
	100	95.5~98.7	3.01

表 4 方法 SN/T 4777-2017 试验回收率和相对标准偏差(n=6)

Table 4 Recovery and relative standard deviation of method SN/T 4777-2017 (n=6)

样品种类	添加水平(ng/mL)	回收率(%)	RSD(%)
牛卡纸	10	79.2~83.4	5.89
	50	81.9~85.4	4.92
	100	86.9~89.2	3.56
特种纸	10	78.9~84.0	5.52
	50	82.1~86.5	4.62
	100	85.5~89.5	4.12
铜版纸	10	82.9~86.7	5.01
	50	85.9~89.5	4.09
	100	87.3~90.9	3.55
白纸板	10	86.5~91.2	4.69
	50	88.4~92.9	4.01
	100	90.5~95.4	3.42

迁移到茶叶的安全风险。本文的试验方法适用于茶叶包装纸中 9,10-蒽醌的检测。

3 结论

本文通过对四种常见茶叶包装材质牛卡纸、铜版纸、特种纸、白纸板进行样品前处理和色谱条件优化,实现了对茶叶常见四种包装材料中 9,10-蒽醌的测定。该方法在 10~200 ng/mL 质量浓度范围内具有良好的线性关系,线性回归方程为 $Y=0.23249X+0.001203$,拟合度 R^2 为 0.9989,方法检出限为 3 $\mu\text{g/kg}$,定量限为 10 $\mu\text{g/kg}$,加标回收率在 89.3%~98.7% 之间,相对标准偏差(RSD)为 3.01%~4.42%,达到较好检测效果。方法具有简单易操作、线性范围宽、灵敏度高、抗干扰能力强等优点,能够满足对茶叶中蒽醌污染源包装纸中 9,10-蒽醌的分析检测要求,适用于茶叶包装纸中蒽醌污染的监测与控制。

参考文献

- [1] 齐锴亮,刘欣昊,雷蕊英.我国抹茶产业的发展现状[J].*包装与食品机械*,2019,37(4):53-57.
- [2] 王昀,胡大伟,蒋小良,等.微波萃取-气相色谱-质谱法测定塑料包装材料中的 DEHP[J].*包装与食品机械*,2019,37(3):61-64.

- [3] 刘小芳,方从容,刘慧,等.离子色谱-串联质谱法检测茶叶中的高氯酸盐[J].*色谱*,2016,34(10):986-988.
- [4] 姚清华,柯秋璇,李捷,等.固相萃取/ ^{18}O 标记高氯酸根稀释高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定茶叶中高氯酸盐[J].*分析科学学报*,2018,34(4):565-568.
- [5] 汪焱,周利,罗逢健,陈宗懋.分散固相净化-气质联用法测定茶叶中的 9, 10-蒽醌[J].*分析试验室*,2018,37(3):343-346.
- [6] 颜鸿飞,王美玲,陈练,等.固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定茶叶中 9 种农药残留量[J].*化学分析计量*,2016,25(6):62-66.
- [7] 朱凤玲.2014 欧美日通报我国不合格茶叶信息汇总[J].*中国茶叶*,2015(2):27-28.
- [8] 陈涛,江虹.福建省 2017-2018 年茶叶中 9, 10-蒽醌检测方法与分析[J].*海峡预防医学杂志*,2019,25(4):63-65.
- [9] 高慧,汪洋,邢燕等茶叶中蒽醌的内标-气相色谱-串联质谱法测定[J].*食品研究与开发*,2019,40(12):212-218.
- [10] Commission Regulation (EU)No 1146/2014 of 23 October 2014. Amending Annexes II, III, IV and V to Regulation (EC)No 396/2005 of the European Parliament and of the Council as regards maximum residue levels for anthraquinone, benfluralin, benrazone, bromoxynil, chlorothalonil, famoxadone, imazamox, methyl bromide, propanil and sulphuric acid in or on certain products[R]. European Union: Official Journal of the European Union, 2014, L308:3-59.
- [11] Pharkphoom Panichayupakaranant, Apirak Sakunpak, Athip Sakunphueak. Quantitative HPLC determination and extraction of anthraquinones in senna alata leaves[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2009, 47(3):197-200.
- [12] Richard E Mauldin, Thomas M Primus, Stephanie A Volz, et al. Determination of anthraquinone in technical material, formulations, and lettuce by high performance liquid chromatography[J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50(13):3632-3636.
- [13] Johanna Duval, Virginie Pecher, Marion Poujol, et al. Research advances for the extraction, analysis and uses of anthraquinones: A review[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 94(30):812-833.
- [14] 李云汉,贾长英,张晓娟,等.可见分光光度法测定蒽醌化合物[J].*广东化工*,2017,44(19):162-163.
- [15] 李敏,黄小梅,谈文林.何首乌中蒽醌类物质提取及抗氧化活性研究[J].*食品研究与开发*,2018,39(14):41-45.
- [16] 杨霞,冯锋,刘荔贞,等.高效毛细管电泳-紫外检测法同时检测决明子中 5 种蒽醌类化合物[J].*分析试验室*,2018,37(7):755-759.
- [17] Chunjuan Yang, Shuhong Wang, Xiaowei Guo, et al. Simultaneous determination of seven anthraquinones in rat plasma by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry and pharmacokinetic study after oral administration of semen cassiae extract[J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2015, 169(1):305-313.
- [18] Suxiang Feng, Mengmeng Li, Di Zhao, et al. Simultaneous determination of 10 anthraquinones in rhubarb based on HPLC-Q-MS/MS[J]. *Chinese Herbal Medicines*, 2017, 9(4):388-395.
- [19] Rahmana E. Kartasasmita, Fransiska Kurniawan, Tasia

- Amelia, et al. Determination of anthraquinone in some Indonesian black tea and its predicted risk characterization[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(32): 20162–20169.
- [20] 何太喜, 段兵, 范媛媛, 等. 凝胶色谱-高效液相色谱法测定茶叶中蒽醌[J]. *分析试验室*, 2016, 35(9): 1083–1086.
- [21] M M Pitoi, M Ariyani, T A Koesmawati, et al. Preliminary study for 9, 10-anthraquinone residue analysis in tea-based functional beverage: GC-ECD optimization and method development[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, 277(3): 1755–1762.
- [22] 柴芸彬. GPC 净化联合 GC-MS-MS 检测茶叶中的蒽醌[J]. *广州化工*, 2015, 43(14): 128–130.
- [23] 何正和, 魏斌, 魏云计, 等. 气相色谱-串联质谱法快速测定茶叶中的蒽醌[J]. *化学分析计量*, 2017, 26(3): 18–21.
- [24] 谢文, 黄超群, 陈丽, 等. 同位素稀释气相色谱-质谱/质谱法测定茶叶中蒽醌残留量[J]. *分析试验室*, 2017, 36(2): 177–181.
- [25] 郑茜尹, 陈璐莹, 李强, 等. 免净化-气相色谱串联质谱法测定大米中 59 种农残[J]. *现代预防医学*, 2017, 44(21): 4000–4005.
- [26] V A Kurkin, A A Shmygareva, T K Ryazanova, et al. Quantitative determination of total anthraquinone glycosides in cassia syrup preparation[J]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2017, 50(10): 691–694.
- [27] A S Amosov, N V Ulyanovskii, D S Kosyakov Simultaneous. Determination of anthraquinone and bisphenol A in pulp and paper products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 74(11): 1089–1095.
- [28] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 23204-2008 茶叶中 519 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [29] 中华人民共和国农业部. NY/T3173-2017 茶叶中 9, 10-蒽醌含量测定 气相色谱-串联质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [30] 何华丽, 樊继彩, 任韧, 等. 杭州不同种类市售茶叶中 9, 10-蒽醌含量调查及膳食暴露研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2019, 29(16): 1998–2000.
- [31] 甘源, 覃梅, 程莉, 等. 凝胶色谱净化联合气相色谱串联质谱法同位素内标法测定茶叶中 9, 10-蒽醌[J]. *中国卫生检验杂志*, 2017, 27(11): 1525–1528.
- [32] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.