

超临界CO₂萃取-气相色谱-质谱分析植物精油成分 ——仪器分析综合实验教学改革

曾尊祥*, 胡玉玲*, 胡玉斐, 肖华

中山大学化学学院, 广州 510006

摘要: 气相色谱-质谱分析植物精油成分是我院“现代化学实验与技术(仪器分析部分)”的本科综合实验, 以往采用水蒸气蒸馏法提取植物精油, 存在提取率低、溶剂残留、工艺时间长等问题。超临界CO₂萃取是先进的绿色萃取技术, 对于天然产物中有效成分提取有较大优势。本实验通过超临界CO₂萃取提取柑橘精油, 并与传统水蒸气蒸馏法比较, 共提取精油成分106个组分, 各类成分相对含量从高到低的顺序是萜烯、醛、酸、酯、酮和醇类, 其中萜烯类成分为89.55%。采用超临界CO₂萃取技术处理样品, 可以让学生了解更多新型样品前处理技术, 提高学生的实验技能、研究和创新思维, 减少实验时间, 减少有毒试剂使用, 进行绿色实验教学。

关键词: 植物精油; 超临界CO₂萃取; 气相色谱-质谱; 综合实验

中图分类号: G64; O65

Analysis of Plant Essential Oils by Supercritical CO₂ Extraction with Gas Chromatography-Mass Spectrometry: An Instrumental Analysis Comprehensive Experiment Teaching Reform

Zunxiang Zeng*, Yuling Hu*, Yufei Hu, Hua Xiao

School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China.

Abstract: The analysis of plant essential oil components using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) serves as an integral component of modern chemical experiment and technology (instrumental analysis part) for undergraduates in our college. The conventional approach of steam distillation for extracting plant essential oil suffers from limitations such as low extraction rate, solvent residue and extended processing time. Supercritical CO₂ extraction, an advanced green extraction technology, offers considerable advantages for the isolation of bioactive constituents from natural plants and animals. In this experiment, citrus essential oil was extracted using supercritical CO₂ extraction and compared with traditional steam distillation method. A total of 106 essential oil components were isolated using supercritical CO₂ extraction, with the following distribution in terms of relative content: terpenes, aldehydes, acids, esters, ketones and alcohols, among which terpenes accounted for 89.55%. The incorporation of supercritical CO₂ extraction technology into the laboratory syllabus not only enriches students' understanding of advanced sample preparation methods but also enhances their practical skills, research acumen, and innovative thinking. Furthermore, this technology streamlines experiment timeline, reduces the use of hazardous reagents, and promotes green experiment teaching.

Key Words: Plant essential oil; Supercritical CO₂ extraction; Gas chromatography-mass spectrometry; Comprehensive experiment

收稿: 2023-09-19; 录用: 2023-10-23; 网络发表: 2023-10-30

*通讯作者, Emails: ceszuz@mail.sysu.edu.cn (曾尊祥); ceshyl@mail.sysu.edu.cn (胡玉玲)

基金资助: 中山大学2022年教学质量与教学改革工程(31000-12220011)

植物精油又称液体黄金，因具有良好的挥发性，抑菌和抗氧化等作用，被广泛应用于医疗保健、生物、化工、材料、食品工业、生态旅游等领域^[1-2]。研究植物精油的提取方法和成分，对开发利用精油的价值具有深远意义。植物精油的提取主要有超临界流体萃取、微波提取、蒸馏法、冷榨法、有机溶剂萃取等方法^[3-5]。其中，水蒸气蒸馏(steam distillation, SD)是把样品放入蒸馏瓶，利用水蒸气提取，高温使油囊细胞破裂，精油和水蒸气一起流出，再通过冷凝和后续的分离、精制，得到纯净精油^[6]。超临界CO₂萃取(supercritical CO₂ extraction, SFE)是集萃取、分离、精制的技术^[7]。SFE相比SD法具有选择性好、无溶剂残留、工作温度低、后处理简单等优点，是很有潜力的绿色实验技术，在提取天然产物成分中极具优势^[8] (表1)。

表1 超临界CO₂萃取与水蒸气蒸馏法比较

提取方法	适用对象	方法优点	方法缺点	使用溶剂	实验时间
超临界CO ₂ 萃取	脂溶性、热敏性 样品	无溶剂残留、选择性好、工作温度低	成本高，工作压力高	超临界 流体CO ₂	0.5 h
水蒸气蒸馏	与水不相溶 的成分	成本低，操作简单	产品质量差、易分解、水解、溶剂残留、时间长	正己烷、乙酸 乙酯、乙醚等	2.5-3 h

在“仪器分析实验”的教学改革中，应用创新成为课程内容设计的方向，采用全过程管理和多资源整合是教学手段的创新^[9]。我们学院“现代化学实验与技术(仪器分析部分)”中的“气相色谱-质谱分析植物精油成分”是开设于二年级本科生的综合实验，已实行多年。选择植物精油的提取和分析作为本科实验教学项目，是因为该类样品方便获取，与日常生活密切相关，能极大激发学生兴趣，增加学习的主动性。但原教材的样品处理方法采用的是传统的SD法，存在溶剂残留、提取率低、工艺时间长等问题。采用SFE处理样品，能让学生掌握新型的样品处理技术和方法。以本实验中的柑橘皮样品为例，分别用SFE和SD法作为前处理方法，提取的精油成分采用气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)进行分离分析。通过比较2种精油提取方法的分析结果，让学生理解不同样品处理方法的差异性，学会如何根据分析目的、样品性质和仪器特点，选择合适的样品前处理方法^[10]。该实验的改进是发展绿色实验典范，学习过程中有利于开拓学生的视野，提高研究和创新思维。

1 实验目的

- (1) 了解气相色谱-质谱仪和超临界CO₂萃取仪的基本结构和工作原理。
- (2) 学习使用气相色谱-质谱仪对未知挥发性有机化合物结构定性分析。
- (3) 掌握超临界CO₂萃取的仪器操作及提取植物精油方法。

2 实验原理

GC-MS的工作原理是样品中各组分在色谱柱内按两相间的分配差异进行分离，通过传输接口传递给质谱的离子源，离子源电离样品分子为带电的分子、离子峰碎片，经电镜聚集成离子束传送给质量分析器，再依据各碎片的质荷比(m/z)差异进行分离，最后到达检测器进行检测，计算机把这些信号转变成色谱图和质谱图，从而实现样品中各组分的定性定量分析^[11]。GC-MS充分利用了GC的强大分离能力和MS的准确定性分析能力，除了提供组分的保留时间，还能提供丰富的分子离子峰、碎片离子峰等质谱信息，具有灵敏度高、定性可靠、可进行多组分同时分析等特点。

超临界流体萃取是新型高效的绿色分离提取技术。超临界流体是介于气体和液体之间的一种非气态又非液态的物质。它的温度、压力均处于临界点之上，密度和溶解度与液体接近，扩散和传质

能力与气体类似，是良好的萃取剂^[12]。SFE的工作原理是超临界状态的CO₂与被萃取物接触，有选择性地按化合物的极性、沸点和分子量的差异萃取相应组分，再通过出口加热器的升温 and 减压方法使超临界流体汽化，实现萃取物和CO₂分离，从而得到纯净精油^[13]。以下是美国Spe-ed SFE-2超临界CO₂萃取仪的流程图(图1)。

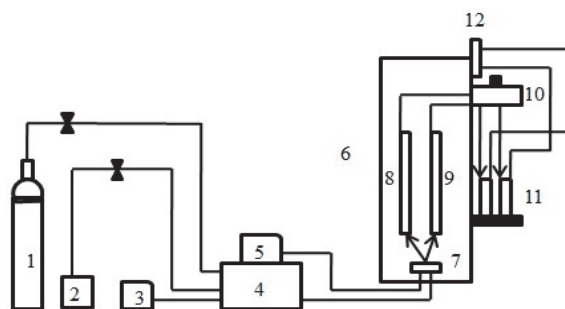


图1 超临界CO₂萃取仪流程图

1. 二氧化碳气；2. 空气压缩机；3. 冷却循环水机；4. 加压泵；5. 夹带剂泵；
6. 恒温箱；7. 混合器；8, 9: 萃取釜；10. 加热分离器；11. 样品采集瓶；12. 气体流量计

橙、柠檬、柑橘等果皮精油中含有丰富的芳香成分，这些成分以萜烯类化合物为主，其中柠檬烯含量占80%以上。本实验采用SFE提取橙皮、柠檬皮和柑橘皮等植物类样品中的精油，采用GC-MS分析，比较SFE法和SD法提取植物精油的成分差别。

3 仪器与试剂

3.1 仪器

本实验主要使用的仪器见表2。

表2 实验使用仪器

仪器名称	型号	厂家
气相色谱-质谱联用仪	7890B-5977	安捷伦科技(中国)有限公司
超临界CO ₂ 萃取仪	Spe-ed SFE-2	美国应用分离公司
静音无油空压机	MDET750-38 L	达尔拓国际集团(中国)有限公司
低温恒温槽	SDC-6	南京宁凯仪器有限公司
电热恒温干燥箱	GZX-DH202-3-S-II	上海贺德实验设备有限公司

3.2 试剂

本实验使用的试剂见表3。

表3 实验使用试剂

试剂名称	规格	厂家
正己烷	AR	广州化学试剂厂
无水乙醇	AR	广州化学试剂厂
无水硫酸钠	AR	广州化学试剂厂
二氧化碳纯度	≥ 99.9%	广州市广气气体有限公司

3.3 仪器工作参数

3.3.1 超临界CO₂萃取参数

萃取温度60 °C, 萃取压力30 MPa, CO₂流速2 L·min⁻¹, 萃取时间0.5 h, 萃出口温度120 °C, 低温恒温槽温度5 °C。

3.3.2 GC-MS参数

高纯氦气(99.999%)载气, DB-5 MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)毛细管色谱柱。进样口温度280 °C; 载气为恒流模式, 流速为1.0 mL·min⁻¹, 进样量1 μL, 分流比设置为1:30; 色谱柱程序升温详见表4。色谱质谱接口温度280 °C, 质谱离子源温度230 °C, 溶剂延迟(Solvent delay)时间3 min, 质量扫描范围设为10–500 amu。

表4 色谱柱程序升温

升温速率(°C·min ⁻¹)	温度(°C)	保留时间(min)
—*	50	2
12	90	1
8	130	0
11	280	2

*: 无

4 实验步骤

4.1 市售植物精油样品制备

以市售柑橘精油作为比较样品, 称取市售柑橘精油0.05 g, 用10 mL乙醇定容。然后把此溶液稀释50倍, 用注射器和针式过滤器(有机相)过滤1 mL到1.5 mL样品瓶。

4.2 超临界CO₂萃取植物精油

把新购买的柑橘清洗干净、晾干, 去掉果肉, 留用果皮。果皮在电热恒温干燥箱60 °C烘干5 h后^[14,15], 放实验台面冷却0.5 h, 再用水果机打碎为粉末样品。取5 g粉末样品, 使用3.3.1节的SFE参数进行动态萃取。得到的精油用5 mL乙醇进行溶解, 然后取1 mL过滤到1.5 mL样品瓶。计算萃取样品的得油率和进行成分分析, 得油率由下面公式计算:

$$X = m/M \times 100\%$$

其中, X: 得油率, 单位%; m: 萃取精油质量, 单位g; M: 称取样品质量, 单位g。

4.3 水蒸气蒸馏法提取植物精油

把新鲜柑橘皮切成小碎片, 取20 g样品放进蒸馏烧瓶, 水加到没过样品即可, 水蒸气发生器中加入2/3的水和少许沸石, 打开冷凝水, 开始蒸馏。蒸馏2 h左右, 当馏液达到50 mL即可停止蒸馏。蒸馏过程中要防止爆沸和倒吸, 适时调节加热功率和打开止水夹。蒸馏结束后把馏液转移到125 mL分液漏斗, 量取5 mL正己烷进行萃取。余下的水相5 mL正己烷重复萃取一次, 混合两次的有机相, 用无水Na₂SO₄进行脱水, 然后取1 mL过滤到1.5 mL样品瓶。

5 结果与讨论

5.1 超临界CO₂萃取条件优化

为保证最佳萃取效率, 对SFE工作参数进行了优化, 包括萃取温度、压力、CO₂流速和时间。本实验优化时以柑橘为例, 使用动态萃取方式, 单因数法优化。优化时以50 °C的萃取温度, 20 MPa的萃取压力, 3 L·min⁻¹的CO₂流速, 1 h的萃取时间, 120 °C的萃出口温度, 5 °C的低温恒温槽温度为基准, 然后依次对各参数进行优化实验: (1) 萃取温度(40、50、60、70 °C); (2) 萃取压力(10、20、

30、40 MPa); (3) CO₂流速(1、2、3、4、5 L·min⁻¹)。4) 萃取时间(0.25、0.5、1、1.5 h)。优化每个仪器参数时均称取5 g柑橘样品, 得到的萃取精油均使用5 mL乙醇进行溶解, 如果样品含有水分, 加入1 g无水硫酸钠进行脱水。SFE参数优化结果如图2所示。

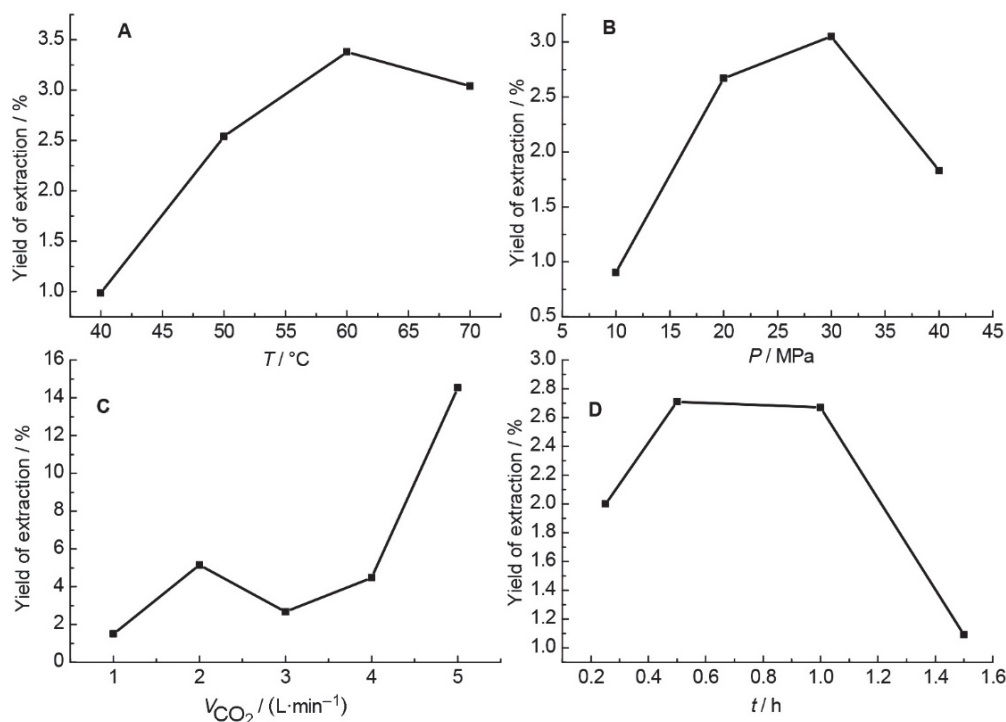


图2 超临界CO₂萃取条件优化结果

(A) 萃取温度曲线图; (B) 萃取压力曲线; (C) CO₂流速曲线; (D) 萃取时间曲线

提高温度会增加萃取物的扩散能力, 但可能会减小CO₂的密度, 两种因素同时影响最终萃取效率, 所以温度有一个最优值。由图2中的A曲线可知最优温度为60 °C。增加萃取压力提高CO₂密度, 溶解能力提高, 而过高压强却使传质效率下降^[16]。由图2中的B曲线可知最佳压力为30 MPa。增加CO₂流量时, 可增大CO₂与萃取物质的接触面积, 提高传质速度。但流量过大时, CO₂与萃取物质接触时间减少, 降低萃取效率。由图2中的C曲线可知CO₂流速5 L·min⁻¹时得油率最高, 但此时萃取针和收集瓶表面结冰, 气体流量计不稳定, 而且萃取样品中含有水分。所以采用2 L·min⁻¹作为CO₂的最佳流速。增加萃取时间, 溶出萃取物质增多, 当萃取物质中的精油大部分被萃取出时, 萃取效率变化不大, 但萃取时间的过长反而会造成精油损失。由图2中的D曲线可知最佳萃取时间是0.5 h。从而得到3.3.1节的最优SFE工作参数。

5.2 超临界CO₂萃取柑橘的总离子流图

为了得到较好的GC-MS分离效果, 优化了仪器条件, 得到3.3.2节的最优GC-MS工作参数。用最优化SFE条件萃取柑橘样品, 得到的精油用GC-MS分析, 得到总离子流图如下(图3)。从总离子流图可发现谱图基线平稳, 绝大部分组分都能较好地分离。

5.3 超临界CO₂萃取和水蒸气蒸馏提取柑橘精油比较

GC-MS分析结果报告峰面积高于最大峰0.2%及谱库匹配度80%以上的组分, 结合NIST谱库、文献和人工解谱鉴别提取精油的成分, 各组分的相对含量用面积归一化法近似计算。SFE、SD法提取精油和市售柑橘精油成分比较如表5所示, 按照化合物类别总结SFE、SD法提取精油和市售柑橘精油相对含量如表6所示。

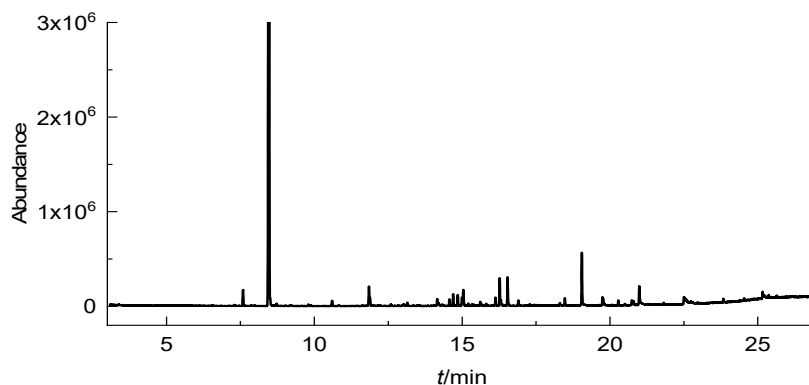


图3 柑橘精油的总离子流图

 表5 超临界CO₂萃取、水蒸气蒸馏提取精油和市售柑橘精油成分比较

序号	化合物名称	分子式	相对含量(%)		
			SFE法	水蒸气法	市售精油
1	β -月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	0.84	0.32	1.08
2	辛醛	C ₈ H ₁₆ O	—*	0.29	—
3	d-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	83.57	26.16	77.99
4	1-辛醇	C ₈ H ₁₈ O	—	1.34	—
5	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	—	2.81	—
6	(4R)-1-甲基-4-(1-甲基乙烯)-2-环己烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	—	2.89	—
7	柠檬烯环氧化物	C ₁₀ H ₁₆ O	—	4.79	—
8	(+)-(E)柠檬烯环氧化物	C ₁₀ H ₁₆ O	0.31	—	—
9	β -环氧蒎烷	C ₁₀ H ₁₆ O	—	0.42	—
10	4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	—	0.39	—
11	α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	—	1.38	—
12	2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)环己酮	C ₁₀ H ₁₆ O	—	0.91	—
13	3-甲基-6-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	—	1.29	—
14	反-2-甲基-5-(1-甲基)-环己酮	C ₁₀ H ₁₆ O	—	1.22	—
15	2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-醇, 顺式	C ₁₀ H ₁₆ O	—	2.45	—
16	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	1.03	—	—
17	乙酸, 辛基酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0.43	—	—
18	[2-甲基-2-(4-甲基-3-戊烯基)环丙]-甲醇	C ₁₁ H ₂₀ O	—	0.97	—
19	香芹醇	C ₁₀ H ₁₆ O	—	0.35	—
20	香芹酮	C ₁₀ H ₁₄ O	—	5.11	—
21	3-甲基-6-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-酮, (S)-	C ₁₀ H ₁₄ O	—	3.67	—
22	L-紫苏醛	C ₁₀ H ₁₄ O	0.18	1.51	—
23	1(7),8(10)-对薄荷二烯-9-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	—	0.41	—
24	紫苏醇	C ₁₀ H ₁₆ O	—	1.6	—
25	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	—	0.66	—
26	乙酸香茅酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	0.33	—	—
27	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己烷-1,2-二醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.26	—	—

(待续)

(续表 5)

序号	化合物名称	分子式	相对含量(%)		
			SFE 法	水蒸气法	市售精油
28	顺-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇乙酸酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.31	—	—
29	α -蒎烯	C ₁₅ H ₂₄	0.56	—	—
30	β -蒎烯	C ₁₅ H ₂₄	0.55	—	—
31	乙酸癸酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.39	—	—
32	十二醛	C ₁₂ H ₂₄ O	0.87	—	—
33	(E)- β -金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	0.20	—	—
34	萜澄茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	0.39	—	—
35	α -法呢烯	C ₁₅ H ₂₄	1.24	—	—
36	牛儿烯	C ₁₅ H ₂₄	0.29	—	—
37	β -杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	1.42	—	—
38	3,7-环十二烯-1-甲醇, $\alpha,\alpha,4,8$ -四甲基-, [<i>s</i> -(Z,Z)]	C ₁₅ H ₂₆ O	0.28	—	—
39	3-脱氧-d-甘露糖内脂	C ₆ H ₁₀ O ₅	—	2.92	—
40	丁香	C ₁₀ H ₁₆	0.18	—	—
41	甜橙醛	C ₁₅ H ₂₂ O	0.36	—	—
42	甲位甜橙醛	C ₁₅ H ₂₂ O	0.24	—	—
43	诺卡酮	C ₁₅ H ₂₂ O	0.80	—	—
44	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O	1.17	—	—
45	亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O	0.32	—	—
46	3',4',5,6,7,8-六甲氧基黄酮	C ₂₁ H ₂₂ O ₈	—	—	18.13

*: 未检出或含量很少

表6 超临界CO₂萃取、水蒸气蒸馏提取精油和市售柑橘精油各类别成分含量比较

样品	全积分的峰/个	样品中各类成分的相对含量(%)						
		萜烯类	醛类	酸类	酯类	酮类	醇类	酚类
SFE法	106	89.55	2.68	1.49	1.46	0.8	0.54	—*
水蒸气法	65	31.69	1.8	—	2.92	10.91	25.23	0.66
市售精油	16	79.49	—	—	—	18.13	—	—

*: 未检出或含量很少

分析结果中发现SFE样品全积分有106个峰, 峰面积高于最大峰0.2%以上的峰有30个, 匹配度80%以上的峰26个。SD样品全积分有65个峰, 其中高于最大峰0.2%以上的峰有63个, 匹配度80%以上的峰23个。市售柑橘精油的样品全积分有16个峰, 其中高于最大峰0.2%以上的峰有7个, 匹配度80%以上的峰3个。分析结果表明SFE法比SD法提取精油的成分多, 市售柑橘精油成分相对更为简单。3种样品的成分均是d-柠檬烯含量最高, 并都含有 β -月桂烯等芳香成分, 但3种精油成分存在很大差别, 可能与不同的样品处理方法有关。

从表6可知SFE法的精油成分的相对含量从高到低顺序是萜烯、醛、酸、酯、酮和醇类, 无酚类物质或含量较低, 这可能与SFE的温度较低有关。SD法的精油成分的相对含量从高到低顺序是萜烯、醇、酮、酯、醛和酚类物质, 无酸类物质或含量很低, 这可能与SD的温度较高, 酸类成分发生分解或水解有关。市售柑橘精油成分主要为萜烯类、酮类物质, 未见或很少有其它类物质。3种样品成分

种类的相对含量高低顺序不相同,其中SFE法的萜烯、醛和酸类物质含量比SD法高,而SD法的醇、酮、酯和酚类物质比SFE法高。说明在提取植物精油中,SFE法提取萜烯、醛和酸类物质比SD法效果好,SD法提取醇、酮、酯和酚类物质比SFE法效果好。

综合以上分析,说明对于未知物定性分析,不同的样品处理方法,对分析结果有较大差异性。SFE法不管是从方法特点,还是从分析结果来看比SD法更有优势。在学生实验中还发现了样品的品种、保存会影响萃取结果,同时要排除试剂杂质和残留等才能得到较准确的定性结果。

6 实验教学建议

本实验总计15学时,实验内容、实验时间和学时安排如表7所示。具体实施过程:课前要求学生进行实验预习,了解实验原理、背景、意义、内容,并布置文献调研,完成实验预习报告。实验中2-3人/组合作完成,同组同学讨论实验方案和进行实验,样品处理完成后上机测试和数据处理。得到处理数据后要求学生课后以撰写科技论文的形式独立完成实验报告。

表7 实验教学安排

序号	实验过程	实验内容	完成时间/h	实验学时
1	实验预习	布置预习任务和文献调研,分组讨论	-*	2
2	实验内容介绍	检查学生预习状况,讲解实验背景、意义,样品处理和测试方法,实验内容和实验报告要求等	1	1
3	制作市售精油样品	制作市售精油样品,供比较用	0.5	0.5
4	水蒸气蒸馏法处理样品	用水蒸气蒸馏法提取柑橘精油	2.5-3	3
5	超临界CO ₂ 萃取法处理样品	用超临界CO ₂ 萃取法提取柑橘精油	0.5-1	2
6	样品上机测试和数据处理	用GC-MS分析样品,采集数据和数据处理	4-5	4.5
7	实验报告	每个学生独立以科技论文方式完成实验报告	-	2

*: 实验预习和完成报告分别在课前和课后完成

7 结语

本实验是“仪器分析实验”的综合性研究实验,实验前学生进行文献调研,分组讨论,分组实验,实验后用科技论文方式提交实验报告,可以提高学生撰写科技论文能力等综合素质。样品处理在仪器分析测试中有很重要的地位,引入超临界CO₂萃取处理样品,除了提高学生的实验技能、科研思维和开拓视野外,也可实现提高实验产品质量,减少实验时间,减少有毒试剂使用,进行绿色实验教学。本法亦可推广于其它植物类的精油分析。

参 考 文 献

- [1] 何凤平,雷朝云,范建新,龚德勇,康专苗,刘荣,韩树全,罗立娜,吴小波,彭杨,等. 食品工业科技, 2019, 40 (3), 307.
- [2] Tang, G.; Zhou, Z.; Zhang, X.; Liu, Y.; Yan, G.; Wang, H.; Li, X.; Huang, Y.; Wang, J.; Cao, Y. *Chem. Eng. J.* 2023, 471, 144471.
- [3] 张艳东,张艳俊,李腾飞. 食品研究与开发, 2023, 44 (9), 203.
- [4] 陈萍,李丹丹,符继红,蒋欣幸. 分析化学, 2022, 50 (5), 747.
- [5] Amalraj, A.; Haponiuk, J. T.; Thomas, S.; Gopi, S. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 151, 366.
- [6] 陈六平,戴宗. 现代化学实验与技术. 第2版. 北京: 科学出版社, 2015: 300-302.
- [7] Alpak, I.; Askin Uzel, R.; Sargin, S. *Yesil-Celiktas, O. J. CO₂ Util.* 2018, 27, 398.
- [8] Yousefi, M.; Rahimi-Nasrabadi, M.; Pourmortazavi, S. M.; Wysokowski, M.; Jesionowski, T.; Ehrlich, H.; Mirsadeghi, S. *Trends Analyt. Chem.* 2019, 118, 182.

- [9] 丛培盛, 柴晓兰, 范丽岩, 朱仲良. 实验室科学, **2021**, *24* (5), 106.
- [10] 曾尊祥, 李洁, 肖华, 许先芳. 大学化学, **2020**, *35* (12), 233.
- [11] 胡谷平, 曾春连, 黄滨. 现代化学研究技术与实践·仪器篇. 第1版. 北京: 化学工业出版社, 2011: 84.
- [12] 李攻科, 汪正范, 胡玉玲, 肖小华. 样品制备方法及应用. 第1版. 北京: 化学工业出版社, 2023: 209.
- [13] Fathordoobady, F.; Mirhosseini, H.; Selamat, J.; Manap, M. Y. *Food Chem.* **2016**, *202*, 70.
- [14] 徐恒, 蒲云峰, 奚倩, 黄英, 侯旭杰. 食品研究与开发, **2020**, *41* (7), 91.
- [15] 王芸, 位雪莲, 李守鹏, 李啸晨, 张智莹, 唐晓珍. 食品研究与开发, **2017**, *38* (15), 45.
- [16] 丁仡, 李源栋, 刘秀明, 尹开云, 邱杰斐, 夏建军, 杨义, 段焰青. 食品研究与开发, **2019**, *40* (24), 167.