

doi: 10.12452/j.fxcxb.26042812

化妆品包装相关聚丙烯样品挥发性成分的HS-GC-MS非靶向分析及化学计量学判别

肖若兰¹, 刘彤彤², 梁瑞强², 曹进², 孙磊², 金绍明^{2*}

(1. 中国药科大学 中药学院, 江苏 南京 210000; 2. 中国药品检定研究院, 北京 100050)

摘要: 摘采用顶空气相色谱-质谱联用结合化学计量学方法, 对原生、加速老化和再生的化妆品包装相关聚丙烯(PP)样品中的挥发性成分进行非靶向分析。经MS-DIAL解卷积及NIST 20质谱库检索, 初步鉴定出96种挥发性化合物, 主要包括烷烃、醛、酸、酯、芳香烃、酚和硅氧烷类。基于全部挥发性物质建立的主成分分析(PCA)模型 R^2X 为0.346、 Q^2 为0.0256; 正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)模型的 R^2X 、 R^2Y 和 Q^2 分别为0.281、0.688和0.282, 置换检验表明模型无明显过拟合。进一步结合变量重要性投影值和非参数检验, 共筛选出9种差异挥发性标志物; 基于该类标志物建立的模型呈现出相对更清晰的分类趋势, 提示其可为不同来源PP相关样品的初步区分提供参考, 并为后续来源识别及质量安全评价研究提供依据。

关键词: 化妆品; 聚丙烯包装材料; 挥发性成分; 顶空气相色谱-质谱联用; 来源判别

中图分类号: O657.7; O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)11-0001-07

Non-targeted HS-GC-MS Analysis and Chemometric Discrimination of Volatile Components in Polypropylene Samples Related to Cosmetic Packaging

XIAO Ruo-lan¹, LIU Tong-tong², LIANG Rui-qiang², CAO Jin², SUN Lei², JIN Shao-ming^{2*}

(1. School of Traditional Chinese Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210000, China;

2. National Institutes for Drug Control, Beijing 100050, China)

Abstract: Headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS) combined with chemometric methods was used to conduct non-targeted analysis of volatile components in virgin, accelerated-aged, and recycled polypropylene (PP) samples related to cosmetic packaging. Following deconvolution with MS-DIAL and library matching against the NIST 20 mass spectral database, a total of 96 volatile compounds were tentatively identified, consisting mainly of alkanes, aldehydes, acids, esters, aromatic hydrocarbons, phenols, and siloxanes. PCA and OPLS-DA models established based on all volatile substances reflected, to a certain extent, the overall differences among samples, and permutation tests indicated no obvious overfitting in the models. Furthermore, by combining variable importance in projection values with nonparametric tests, nine differential volatile markers were selected. Models constructed based on these markers showed a relatively clearer classification trend, suggesting that they may provide a reference for the preliminary discrimination of PP-related samples from different sources, and offer a basis for subsequent studies on source identification as well as quality and safety evaluation.

Key words: cosmetics; polypropylene packaging materials; volatile components; headspace gas chromatography-mass spectrometry; source discrimination

聚丙烯(PP)因质量轻、耐化学腐蚀性较好、成型加工方便且成本较低, 被广泛用于食品、日化 and 化妆品包装。随着循环利用和绿色包装的发展, 再生塑料在敏感接触包装中的应用逐渐增多。除有意添加物外, 包装中还可能存在非有意添加物(NIAS)、热氧化降解产物以及使用和回收过程中引入的外源污染物, 这些物质可通过挥发、残留或迁移影响产品气味和使用安全^[1-7]。化妆品内容物通常含有油脂、醇类、表面活性剂及香精香料等复杂组分, 因此包装材料中可释放小分子的识别与控制更需重视。

收稿日期: 2026-04-28; 修回日期: 2026-07-14

* 通讯作者: 金绍明, 博士, 研究员, 研究方向: 食品药品分析, E-mail: myjackyming@126.com

基于此,建立化妆品包装相关聚丙烯样品挥发性成分的表征与来源判别方法具有实际应用价值。

目前,气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术,尤其是顶空或顶空固相微萃取结合GC-MS的方法,已成为塑料包装和再生塑料挥发性有机物分析的重要手段,可用于识别材料本体残留单体、加工助剂、氧化降解产物及外源污染物^[8-11]。Hochegger等^[8]采用一维和二维气相色谱方法对消费后再生塑料进行了系统表征;Fuller等^[9]在以PP/HDPE为主的再生塑料树脂中发现大量脂肪烃及多种日化相关添加剂残留;Chen等^[10]采用HS-GC-MS结合化学计量学实现了原生与再生PE材料的区分;Willoughby等^[11]指出,挥发性成分特征可反映聚烯烃材料的类型及加工历史。这些结果表明,挥发性成分特征可在一定程度上反映塑料材料的来源、使用历史及再加工状态。

PP在加工、贮存和使用过程中易受热、氧和光等因素作用而发生氧化老化,并生成醛、酮、酸和烃类等低分子挥发性产物^[12-14]。Rüppel等^[12]报道了人工老化PP样品VOC释放特征的变化;Bernstein等^[13]通过同位素标记阐明了PP热氧化挥发产物的来源及形成路径;Kang等^[14]指出,PP在制造和加速光老化过程中可形成多类VOC。同时,再生聚烯烃在分选、洗涤、熔融和再加工过程中,其气味组成和挥发性物质谱图还会进一步改变^[15]。因此,原生、老化和再生PP在挥发性成分层面具有潜在可区分性。但由于其挥发性成分组成复杂、峰数较多且组间差异有限,仅依据单一化合物或总离子流图进行比较,通常难以实现稳定有效的分类识别。

化学计量学为复杂挥发性指纹数据的降维、分类和差异变量筛选提供了可行手段。PCA可用于表征样品整体分布特征,OPLS-DA等监督学习方法则有助于从高维共线数据中提取与类别相关的信息^[16]。此外,MS-DIAL等非靶向数据处理工具已被用于复杂质谱数据的峰提取与解卷积分析^[17]。近期研究还表明,面向再生塑料的高置信度非靶向GC-MS工作流程可进一步提升复杂体系中NIAS筛查的可靠性^[18]。目前,关于化妆品用PP包装材料的挥发性成分研究报道较少,针对原生、老化和再生样品开展系统比较,并结合非靶向GC-MS与化学计量学筛选差异标志物的研究仍相对较少。

基于此,本研究采用顶空气相色谱-质谱联用(HS-GC-MS/MS)技术对不同来源化妆品包装相关聚丙烯样品中的挥发性成分进行非靶向分析,结合MS-DIAL进行峰提取和初步定性,并利用PCA和OPLS-DA开展模式识别与差异标志物筛选,以期对化妆品包装相关聚丙烯样品的来源判别、质量控制和安全评价提供参考。

1 实验部分

1.1 样品收集与制备

本研究共选取3类聚丙烯样品进行分析,分别为原生PP化妆品包装样品(v01、v02、v05、v09、v12、v13)、老化PP样品(a01、a02、a05、a08、a09、a12、a13)及再生PP粒子样品(R01、R02、R04、R05、R06、R07)。原生PP化妆品包装样品及再生PP粒子样品均购自国内主流电商平台。其中,原生PP化妆品包装样品购自3个不同厂商,再生PP粒子来源于经分类回收后的市售聚丙烯再生料,属于消费后回收材料(PCR)。老化PP样品则由原生PP包装样品经加速老化实验制备获得。所有样品购入后均先去除表面杂质,以超纯水冲洗,并在洁净条件下室温晾干,随后密封避光保存,直至后续实验分析。

为模拟室温条件下的长期贮存过程,采用温度加速老化模型确定加速老化时间,其关系式为:

$$t_{\text{accelerated}} = t_{\text{real}} \times Q_{10}^{\frac{(T_{\text{aging}} - T_{\text{ambient}})}{10}}$$

式中, $t_{\text{accelerated}}$ 为加速老化时间, t_{real} 为目标模拟时间, Q_{10} 表示温度每升高10℃反应速率增加倍数, T_{aging} 为加速老化温度, T_{ambient} 为环境温度。根据上述模型设定模拟老化条件:将原生PP包装置于90℃鼓风干燥箱中连续处理72 h,取出后冷却至室温,作为老化PP样品用于后续实验。

1.2 仪器与设备

7890B-7000C 三重四极杆气相色谱-质谱联用仪(美国Agilent公司);MSE224S-CE型分析天平(德国Sartorius公司);正构烷烃混标溶液(500 ug/mL,天津阿尔塔科技有限公司)

1.3 仪器条件

色谱条件:色谱柱:DP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:初始温度50℃,保持2 min,

以 20 °C/min 升温至 300 °C, 保持 2 min; 载气流速(高纯 He, 纯度>99.9%): 1.0 mL/min, 分流比 5:1; 进样体积为 1 mL; 进样口温度: 200 °C。

质谱条件: 离子化方式: 电子轰击电离源(EI源); 离子源温度: 230 °C; 四极杆温度: 150 °C; EI 源电压: 70 eV; 扫描方式为全扫描, 质量扫描范围为: 45~500 Da。

1.4 实验方法

将瓶状样品裁成约 8 mm×8 mm 的片状, 颗粒形态的样品无需处理。称取 0.2 g(精确至 0.001 g)样品置于 20 mL 顶空瓶中, 称重后立即密封, 以减少挥发性有机物的损失。将顶空瓶放入静态顶空提取装置中边摇晃边加热, 加热温度为 180 °C, 加热时间为 30 min, 随后进样分析。

1.5 数据处理与分析

将采集所得样本数据经导入 MS-DIAL 软件后进行数据转换和解卷积分析, 并结合 NIST20 质谱库对检测到的挥发性化合物进行初步定性。原始数据和 NIST 质谱库在导入 MS-DIAL 软件前需完成格式转换及数据库整理, 具体流程见图 1。数据处理参数设置如下: 质荷比分析范围为 45~500 Da, 最小峰高设为 1 000, 保留时间容差为 0.5 min, 质荷比容差为 0.5 Da, 当电子电离(EI)相似性阈值为 70%, 且综合得分在 80% 以上时, 认为所匹配物质定性准确。根据空白信息删除特征, 使样本的最大测定值是空白样本平均测定值的 5 倍, 用于评估样本中目标物质的含量或信号强度是否显著高于空白水平。

经预处理后的数据导入 SIMCA14.1 软件, 建立 PCA 模型和 OPLS-DA 模型, 用于考察不同来源聚丙烯样品之间的整体分布特征, 并筛选差异性化学物质。在此基础上, 将筛选得到的差异性标志物重新建立 PCA 和 OPLS-DA 模型, 以实现不同来源聚丙烯包装样品的分类与鉴别。

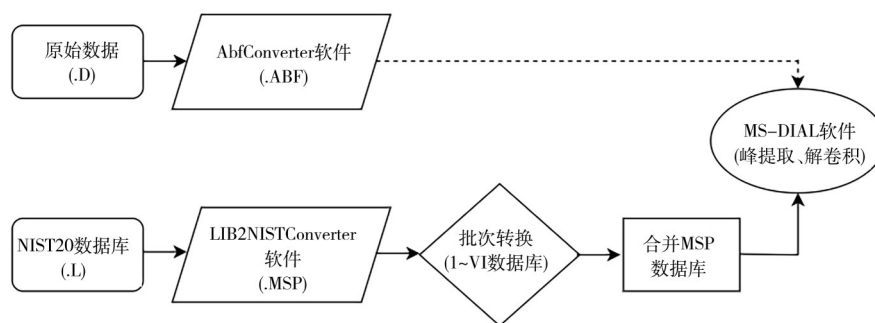


图 1 基于 MS-DIAL 的质谱数据预处理与谱库构建流程图

Fig. 1 Flowchart of mass spectrometry data preprocessing and spectral library construction based on MS-DIAL

2 结果与讨论

2.1 挥发性成分定性分析

采用 HS-GC-MS/MS 对原生 PP、老化 PP 和再生 PP 样品中的挥发性成分进行分析, 其代表性总离子流图见图 2。结果显示, 原生 PP 与老化 PP 的色谱峰分布及主要出峰位置总体较为接近, 再生 PP 则在部分保留时间区间呈现出不同的峰分布和信号响应。

利用 NIST20 质谱库对检测到的挥发性化合物进行初步定性, 共筛选出 96 种物质。检出物主要包括烷烃类、醛类、酸类、酯类、芳香烃类、酚类和硅氧烷类化合物。其中, 十二烷、十四烷、十六烷和十七烷等烷烃类物质检出相对较多, 说明样品中挥发性成分以低分子烃类化合物为主。壬醛、十二醛、己酸和壬酸等含氧化合物的检出, 表明 PP 在加工、储存或老化过程中可能发生了一定程度的氧化变化。同时, 还检出了乙酰柠檬酸三丁酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、2, 6-二叔丁基对甲酚、紫外线吸收剂 UV326 和二苯甲酮等化合物, 提示样品中的挥发性成分除可能来源于 PP 基体及其降解产物外, 也可能与加工助剂、稳定剂或外源引入物有关^[19-20]。

此外, 样品中还检出了 1, 3-二叔丁基苯、2, 6-二叔丁基对苯醌等可能的非有意添加物或降解产物, 以及多种环状硅氧烷类化合物, 表明其挥发性成分来源较为复杂。总体来看, 本研究对不同来源 PP 样品中挥发性成分的组成特征进行了初步表征, 可为后续差异标志物筛选和分类鉴别提供依据。

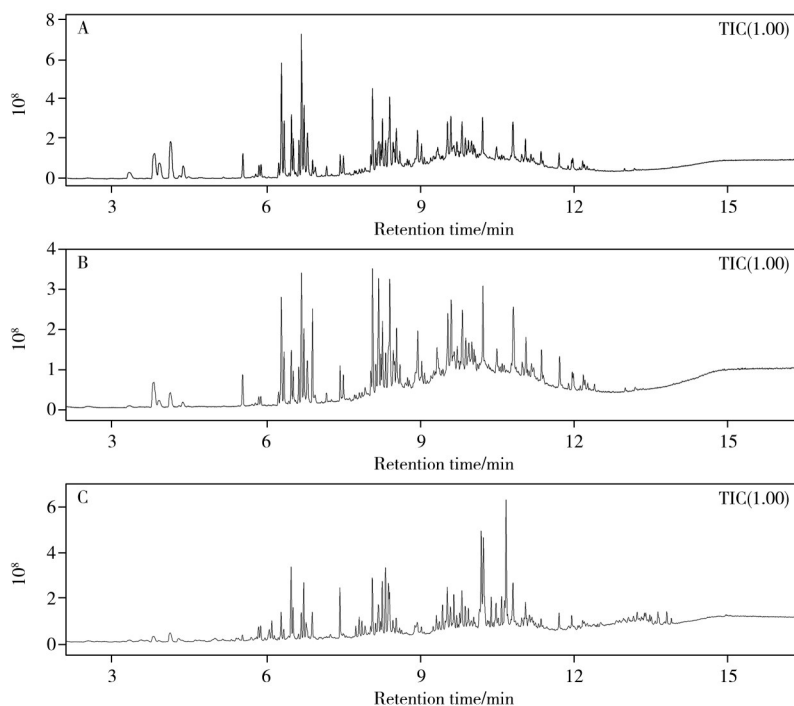


图2 原生PP(A)、老化PP(B)、再生PP(C)的总离子流图

Fig. 2 Total ion current chromatograms of virgin PP(A), aged PP(B), and recycled PP(C)

2.2 基于所有挥发性物质的PCA

比较3类PP样品在全部挥发性物质水平上的总体差异,基于全部挥发性物质变量进行PCA分析,并通过得分图观察各组样品的分布情况。结果显示,该模型提取了2个主成分,PC1和PC2对X变量的解释率分别为18.7%和15.9%,累计解释率 R^2X 为0.346,说明前两个主成分可解释34.6%的变量信息。模型 Q^2 为0.0256,提示其预测能力较弱。因此,基于全部挥发性物质构建的PCA模型主要适用于反映样品之间的总体分布情况,而对三类样品的区分能力有限。从图3中可见,同一类样品具有一定聚集趋势,但三类样品之间仍存在较明显重叠,未形成清晰分离。说明仅基于全部挥发性物质进行无监督降维时,三类PP样品之间的差异尚不足以在前两个主成分上得到明显区分。由此可见,PCA结果能够提示组间存在一定差异趋势,但其区分能力有限,不能满足分类判别的需求。因此,进一步采用监督式判别方法OPLS-DA对样品进行分析,以增强组间区分效果,并筛选对样品分类贡献较大的挥发性成分。

2.3 基于OPLS-DA和非参数检验的差异性物质筛选

采用SIMCA 14.1软件对全部挥发性物质数据进行OPLS-DA建模。模型的 R^2X 、 R^2Y 和 Q^2 分别为0.281、0.688和0.282,表明该模型对自变量和类别变量具有一定解释能力和预测能力。

从图4A可以看出,与PCA相比,OPLS-DA得分图中三类样品的分布差异更加明显,同组样品的聚集性有所提高,组间距离也有所增大,说明监督建模后与样品类别相关的差异得到更好体现。但不同类别样品之间仍有一定重叠,说明基于全部挥发性物质建立的OPLS-DA模型虽然提高了区分效果,但仍不能实现三类样品的完全分离。为检验模型的可靠性,对该OPLS-DA模型进行了200次置换检验,结果见图4B。置换检验中, R^2 和 Q^2 回归线截距分别为0.604和-0.289,其中 Q^2 截距小于0,且原始模型的 R^2Y 和 Q^2 均高于随机置换模型,表明该模型不存在明显过拟合,具有一定稳定性和可靠性。

在模型有效的基础上,根据OPLS-DA的变量重要性投影值(VIP)对差异变量进行初步筛选,共获

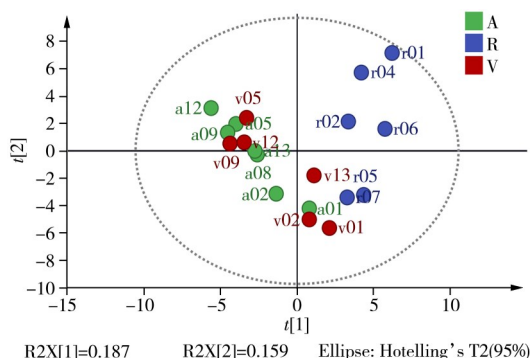


图3 基于所有挥发性物质的原生、老化和再生PP的PCA得分图

Fig. 3 PCA score plots of virgin, aged, and recycled PP based on all volatile compounds

得 29 种 VIP>1 的挥发性物质。考虑到 VIP 主要反映变量对模型分类的贡献程度，而差异变量的统计学显著性还需结合组间检验结果综合判断，因此进一步结合非参数检验结果，以 VIP≥1 且 P≤0.05 为筛选标准，最终筛选出 9 种差异挥发性标志物，分别为 2-乙基己醛、7-甲基十六烷、十六烷、三十一烷、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷、1-乙基-2-丙基环己烷、2, 6-二叔丁基对苯醌和 γ-十二内酯，差异挥发性标志物的 VIP 值和 P 值详见表 1。

从化合物类型看，9 种差异挥发性标志物主要包括烷烃类、环状硅氧烷类及部分含氧化合物，其来源可能涉及 PP 基体低聚物残留、加工助剂、热氧化降解产物及回收再加工过程中引入的外源成分。7-甲基十六烷、十六烷和三十一烷等烷烃类物质占比较高，提示三类 PP 样品在烃类挥发性组成、加工历史及助剂残留方面存在差异；其中十六烷和三十一烷与润滑、乳化或表面活性相关应用存在一定关联。2-乙基己醛可能与聚丙烯热氧化降解有关，2, 6-二叔丁基对苯醌则可能为受阻酚类抗氧剂的氧化转化产物，属于潜在非有意添加物或分解产物。γ-十二内酯及 1-乙基-2-丙基环己烷的来源尚不明确，推测可能与氧化次生产物、原料差异或外源引入物有关。十甲基环五硅氧烷和十二甲基环六硅氧烷多与润滑剂、涂层剂及其他加工助剂相关，也可能受到环境背景污染影响。上述结果表明，不同来源 PP 样品在基体降解、助剂残留及外源污染背景方面均存在一定差异，这些物质可作为不同来源 PP 样品初步区分的候选差异标志物。

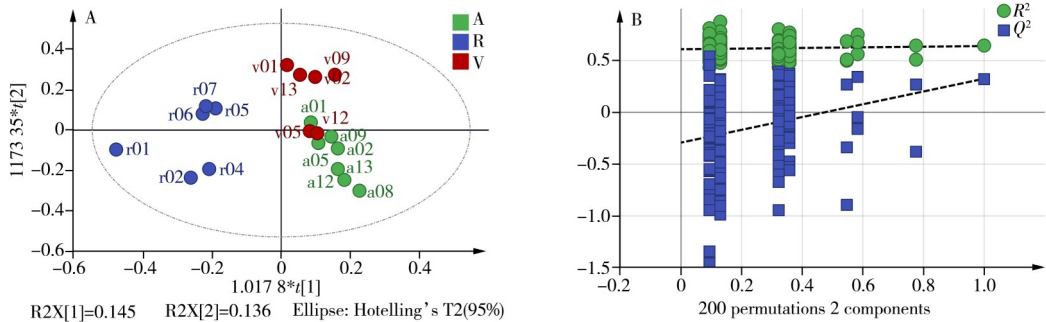


图 4 基于所有挥发性物质的原生、老化和再生 PP 的 OPLS-DA 得分图(A)和置换检验结果(B)
Fig. 4 OPLS-DA score plots(A) and permutation test results(B) of virgin, aged, and recycled PP based on all volatile substances

2.4 基于差异挥发性标志物的 PCA 和 OPLS-DA 分析

在差异变量筛选的基础上，选取 9 种满足 VIP≥1 且 P≤0.05 的差异挥发性标志物构建 PCA 和 OPLS-DA 数据矩阵，以进一步评价该差异变量集对三类 PP 样品分类的适用性。图 5A 和 B 显示，基于 9 种差异挥发性标志物建立的 PCA 模型和 OPLS-DA 模型参数分别为：PCA 模型 R²X=0.722，Q²=0.274；OPLS-DA 模型 R²X=0.718，R²Y=0.478，Q²=0.328。与基于全部挥发性物质建立的 PCA 模型和 OPLS-DA 模型相比，基于 9 种差异挥发性标志物建立的模型在 PCA 和 OPLS-DA 中均表现出更高的 R²X 和 Q²，说明筛选后的变量集能够更有效地表征样品间的主要变异信息，且模型预测能力有所提升。虽然 OPLS-DA 模型的 R²Y 则由 0.688 下降至 0.478，提示模型对类别变量的拟合程度有所降低，但较高的 Q² 值说明变量数减少后，模型在降低冗余信息和提升泛化能力方面具有一定优势。

从得分图来看，基于 9 种差异挥发性标志物时，三类样品在 PCA 和 OPLS-DA 中均表现出较基于全部挥发性物质时更清晰的分布趋势。其中，V 类样品主要分布于图形上部，R 类样品主要位于左下区域，A 类样品相对集中于中部至右侧区域。相较于 PCA，OPLS-DA 中三类样品的分离趋势更加明显，类别边界也更清楚，但组间仍存在一定交叠。说明这 9 种差异挥发性标志物能够较好反映三类 PP 样品之间的差异，但仍不足以使各组样品完全分开。

表 1 差异挥发性标志物筛选结果(VIP≥1, P≤0.05)
Table 1 Screening results of differential volatile markers(VIP≥1, P≤0.05)

No.	Chinese name	VIP value	P value
1	2-乙基己醛	1.212	0.034
2	7-甲基十六烷	1.269	0.001
3	十六烷	1.432	0.014
4	三十一烷	1.413	0.005
5	十甲基环五硅氧烷	2.815	0.016
6	十二甲基环六硅氧烷	2.272	0.014
7	1-乙基-2-丙基环己烷	1.220	0.012
8	2, 6-二叔丁基对苯醌	1.001	0.008
9	γ-十二内酯	1.240	0.033

进一步对基于 9 种差异挥发性标志物建立的 OPLS-DA 模型进行 200 次置换检验, 结果见图 5C。 R^2 和 Q^2 回归线截距分别为 0.160 和 -0.419, 其中 Q^2 截距小于 0, 说明该模型不存在明显过拟合。与基于全部挥发性物质建立的 OPLS-DA 模型相比, 该模型的 R^2 截距明显降低, Q^2 截距进一步减小, 说明经过变量筛选后, 模型受随机因素的影响较小, 稳定性有所提高。同时, 原始模型的 R^2Y 和 Q^2 均高于随机置换模型, 进一步说明该模型具有一定判别能力。

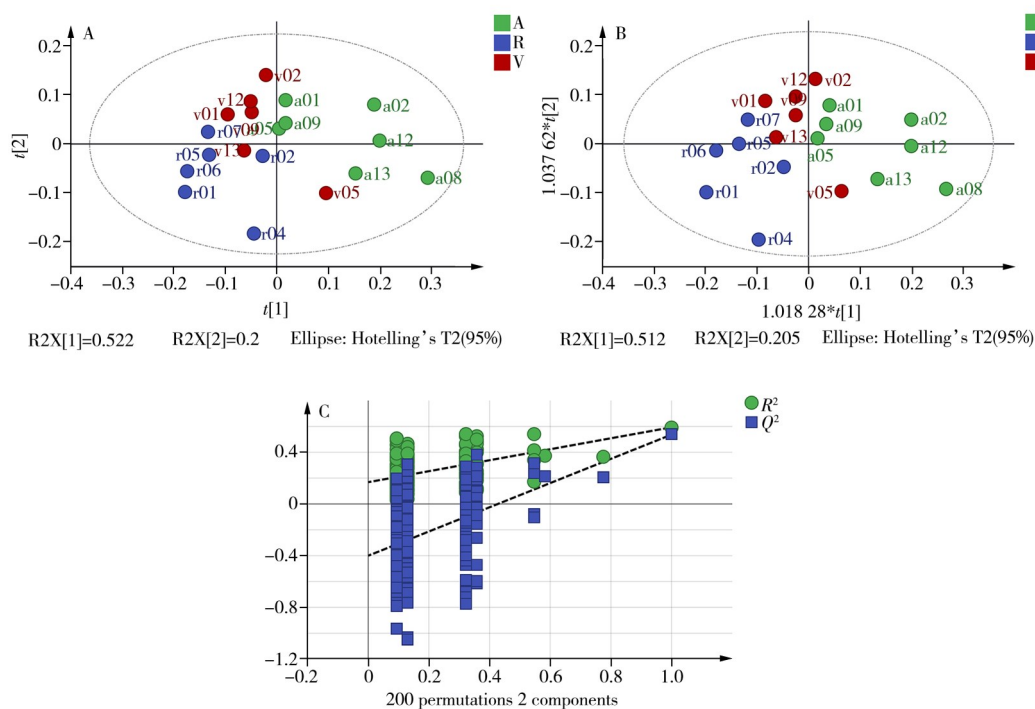


图 5 基于差异挥发性标志物的原生、老化和再生 PP 的 PCA 得分图(A)、OPLS-DA 得分图(B)、OPLS-DA 置换检验结果(C)

Fig. 5 PCA score plot(A), OPLS-DA score plot(B), and OPLS-DA permutation test result(C) of virgin, aged, and recycled PP based on differential volatile markers

3 结 论

本研究基于 HS-GC-MS 非靶向分析结合化学计量学方法, 对不同状态的化妆品包装相关 PP 样品挥发性成分进行了比较研究。结果显示, 原生、加速老化和再生 PP 相关样品的挥发性成分组成具有一定共性, 同时存在差异。最终初步鉴定出 96 种挥发性化合物, 主要涉及烷烃类、醛类、酸类、酯类、芳香烃类、酚类和硅氧烷类。基于全部挥发性物质的模型可在一定程度上反映样品间整体差异, 进一步筛选出的 9 种差异挥发性标志物则表现出相对更清晰的分类趋势。

本研究结果表明, 挥发性特征结合化学计量学分析可为不同来源 PP 相关样品的初步区分提供参考。本研究目前主要为探索性工作, 相关结果主要用于揭示不同来源聚丙烯相关样品挥发性特征的差异趋势, 并为后续扩大样本量、开展更系统的研究提供基础。此外, 本研究结果提示, 该分析策略在化妆品包装质量控制中具有一定潜在应用价值。具体而言, 其可望应用于包装来料质量筛查、不同批次或不同来源 PP 的一致性评价, 以及再生料使用和材料老化过程中的异常挥发性特征识别, 为化妆品包装材料的质量监测和风险预警提供参考。

参考文献:

- [1] Murat P, Puttaswamy S H, Ferret P J, Coslédan S, Simon V. *Molecules*, **2020**, 25(9): 2115.
- [2] García Ibarra V, Rodríguez Bernaldo de Quirós A, Paseiro Losada P, Sendón R. *Food Packag. Shelf Life*, **2019**, 21: 100325.
- [3] Chibwe L, De Silva A O, Spencer C, Teixeira C F, Williamson M, Wang X, Muir D C G. *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, 57(8): 3380-3390.

- [4] Roosen M, Van Laere T, Decottignies V, Morel L, Schnitzler J L, Schneider J, Schlummer M, Lase I S, Dumoulin A, De Meester S. *Chemosphere*, **2023**, 324: 138281.
- [5] Strangl M, Lok B, Breunig P, Ortner E, Buettner A. *Resour. Conserv. Recycl.*, **2021**, 164: 105143.
- [6] Bichler L P, Pinter E, Jones M P, Koch T, Krempel N, Archodoulaki V M. J. *Mater. Cycles Waste Manag.*, **2024**, 26(6): 3824–3837.
- [7] Saini P, Bhati S S, Biswas S, McDonald T O, Dutt D. *RSC Sustain.*, **2025**, 3(11): 5273–5284.
- [8] Hochegger A, Pantò S, Jones N, Leitner E. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2023**, 415(13): 2447–2457.
- [9] Fuller J, White D, Yi H, Colley J, Vickery Z, Liu S. *Chemosphere*, **2020**, 260: 127589.
- [10] Chen Z F, Lin Q B, Song X C, Chen S, Zhong H N, Nerín C. *Food Packag. Shelf Life*, **2020**, 26: 100553.
- [11] Willoughby B G, Golby A, Davies J, Cain R. *Polym. Test.*, **2003**, 22(5): 553–570.
- [12] Rüppel A, Gansiniec F, Rida H A, Heim H P. *Int. Polym. Process.*, **2025**, 40(4): 398–409.
- [13] Bernstein R, Thornberg S M, Assink R A, Irwin A N, Hochrein J M, Brown J R, Wiemann D K, Klamó S B, Clough R L. *Polym. Degrad. Stab.*, **2007**, 92(11): 2076–2094.
- [14] Kang P, Wu P, Jin Y, Shi S, Gao D, Chen G, Li Q. *Molecules*, **2020**, 25(12): 2761.
- [15] Belé T G A, Roosen M, Loos H M, De Meester S, Buettner A. *Glob. Chall.*, **2026**, 10(2): e202500567.
- [16] Trygg J, Wold S. *J. Chemom.*, **2002**, 16(3): 119–128.
- [17] Tsugawa H, Cajka T, Kind T, Ma Y, Higgins B, Ikeda K, Kanazawa M, VanderGheynst J, Fiehn O, Arita M. *Nat. Methods*, **2015**, 12(6): 523–526.
- [18] Lin H, Stultz C, Griffith J, Jeon J, Martinez De La Hoz J M, Yang P. *ACS Meas. Sci. Au*, **2025**, 5(6): 780–789.
- [19] Coulier L, Orbons H G M, Rijk R. *Polym. Degrad. Stab.*, **2007**, 92(11): 2016–2025.
- [20] Blázquez–Blázquez E, Cerrada M L, Benavente R, Pérez E. *ACS Omega*, **2020**, 5(16): 9055–9063.

(责任编辑: 丁 岩)