

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240625001

超高效液相色谱-串联质谱法检测食品中 酚汀(丁)类物质

程梦幸, 包智影, 王 珍, 曾子鸿, 袁 军*

(江西求实司法鉴定中心, 南昌 300000)

摘要: **目的** 建立超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)检测食品中新型非法添加物“酚汀(丁)类物质”的分析方法。**方法** 首先以回收率和精密度为指标, 对提取剂的甲醇浓度进行优化, 然后在最优的提取条件下以乙腈和含 0.1% 甲酸的 5 mmol/L 乙酸铵溶液为流动相进行梯度洗脱, 流速为 0.3 mL/min, 选用 ACQUITYUPLC BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)进行分离, 正离子模式下通过多重反应监测(multi reaction monitoring, MRM)模式测定食品中 8 种酚汀(丁)类物质含量, 并验证该方法的线性、延迟效应、基质效应、精密度及准确度。**结果** 样品经 100% 甲醇提取后测定得出 8 种酚汀(丁)类物质在 0.5~50.0 ng/mL 的线性范围内线性关系良好, 相关系数(*r*)在 0.9994~0.9999 之间, 平均加标回收率在 81.35%~96.28% 之间, 精密度小于 10%。本方法中 8 种酚汀(丁)类物质的检出限为 5 μg/kg, 定量限为 10 μg/kg。**结论** 本研究建立的检测方法简便准确, 可用于食品中非法添加 8 种酚汀(丁)类物质的定量测定。

关键词: 微量物证食品类鉴定; 酚汀(丁)类物质; 超高效液相色谱-串联质谱法; 非法添加; 定量测定

Determination of oxyphenisatine and its derivatives in food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

CHENG Meng-Xing, BAO Zhi-Ying, WANG Zhen, ZENG Zi-Hong, YUAN Jun*

(Jiangxi Qiushi Judicial Identification Center, Nanchang 300000, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for the detection of “oxyphenisatine and its derivatives”, a type of new illegally additives in food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** Firstly, the methanol concentration of the extract was optimized with the recovery rate and precision as indicators. Then, under the optimal extraction conditions, the samples were subjected to gradient elution with acetonitrile and 5 mmol/L ammonium acetate solution containing 0.1% formic acid as mobile phase, gradient elution at a flow rate of 0.3 mL/min. ACQUITYUPLC BEH C₁₈ column (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) was used for separation, and the content of 8 kinds of oxyphenisatine and its derivatives in food were determined by multiple reaction monitoring (MRM) mode in the positive ion mode, and the linearity, delay effect, matrix effect, precision and accuracy of this method were verified. **Results** After the samples were extracted with 100%

*通信作者: 袁军, 高级工程师, 主要研究方向为微量物证鉴定。E-mail: yjy6969@163.com

*Corresponding author: YUAN Jun, Senior Engineer, Jiangxi Qiushi Judicial Identification Center, No.818, Gaoxing Road, Nanchang 300000, China. E-mail: yjy6969@163.com

methanol, it was determined that the linear relationships of the 8 kinds of oxyphenisatine and its derivatives were good in the linear range of 0.5–50.0 ng/mL, the correlation coefficients (r) were from 0.9994 to 0.9999, the average recoveries were from 81.35% to 96.28%, and the precisions were less than 10%. The limits of detection of 8 kinds of oxyphenisatine and its derivatives in food were 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and the limits of quantitative were 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. **Conclusion** The method is simple and accurate, and can be used for quantitative determination of 8 kinds of oxyphenisatine and its derivatives illegally added in food.

KEY WORDS: food identification of trace physical evidence; oxyphenisatine and its derivatives; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; illegally added; quantitative determination

0 引言

近年来, 有关单位及媒体相继报导功能食品非法添加药品的违法犯罪案件^[1-2], 这一现象对人民生命财产安全造成严重威胁。2014 年食品药品监管总局办公厅关于非法添加药品酚酞、氟西汀违法行为定性的复函(食药监办食监三函〔2014〕235 号)文件中明确了酚酞属于非食用物质, 不得在食品中添加。酚酞是实验室常见的酸碱指示剂, 同时也曾在医学上用作治疗便秘, 后于 2021 年国家药监局关于注销酚酞片和酚酞含片药品注册证书的公告(2021 年第 6 号)中明确了酚酞存在严重不良反应, 不能再作为药品使用^[3]。目前食品中添加酚酞早已有检测方法, 2017 年 2 月, 国家食品药品监管总局就发布了 BJS 201701《食品中西布曲明等化合物的测定》, 规定了食品(含保健食品)中 33 种违法添加减肥类化合物的检测方法, 该方法覆盖范围广, 酚酞包含其中。但犯罪分子将毒手瞄准其衍生物及类似物^[4-5]; 随着更多有关违法案件被曝光^[6], 2022 年 9 月, 国家市场监督管理总局食品安全抽检监测司发布了 BJS 202209《食品中双醋酐丁等 19 种化合物的测定》检测方法, 酚酐(丁)类似物开始被广泛关注^[7-8]; 2023 年 10 月, 国家市场监督管理总局办公厅发布了《食品中双丙酚酐的测定方法》, 开始扩大其衍生物的检测; 同月, 国家市场监督管理总局紧接着发布了《关于打击食品中非法添加酚酐(酚丁)、酚酞及其酯类衍生物或类似物违法行为的通知》, 通知中提到该类化合物与酚酞具有相似化学结构, 在体内具有产生毒副作用的风险, 且可作为定罪量刑的参考。同时该认定意见也让检验鉴定者意识到需要尽快完善食品中酚酐(丁)类物质检测方法^[9-11]。

目前, 在国内外食品非法添加领域, 以西布曲明和酚酞为典型^[12], 其检验鉴定手段主要有拉曼光谱法^[13]、红外光谱法^[14-15]、薄层色谱法^[15-16]、高效液相色谱法^[17-18]、液相色谱-串联质谱法^[19-24]及高分辨率质谱法^[25-26], 主要以液相色谱-串联质谱法为主^[27-30], 并且现行国家公布的酚酞、双醋酐丁及双丙酚酐检测方法均运用了液相色谱-串联质谱法。超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance

liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)对比拉曼光谱法、红外光谱法、薄层色谱法和高效液相色谱法, 具有灵敏度更高、分析效率更高的特点, 对比高分辨率质谱法, 三重四极杆更适合用于定量分析检测, 而高分辨率质谱法更多应用于定性筛查。综上所述, 本研究主要针对减肥类食品中酚酐(丁)类物质的检验鉴定进行研究, 在以往检测方法的基础上, 研究 UPLC-MS/MS 在食品中添加酚酐(丁)类物质检测方法的应用, 建立 8 种酚酐(丁)类物质的检测方法, 并应用于实际送检样品中, 解决办案单位的需求, 能够助力全国食品药品环境侦办案单位打击食品非法添加行为。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

某品牌芒果果汁饮料、固体咖啡、荔枝味果冻, 采购自本地生活超市; 来自某市场监督管理局送检的产品“酵素刮油果”。

双丙酚丁(纯度 99.9%)、酚酞(纯度 99.7%)(北京坛墨质检科技有限公司); 乙腈中酚酐标准溶液(纯度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、乙腈中双辛酚丁标准溶液(纯度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)(上海安谱瑾世标准技术服务有限公司); 乙腈中双环丙甲酚酐标准溶液(纯度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)(天津阿尔塔科技有限公司); 乙腈中 4-氯酚丁标准溶液、乙腈中 4-氯双醋酐丁标准溶液、乙腈中双醋酐丁标准溶液(纯度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 北京普天同创生物科技有限公司); 乙酸铵(质谱纯, 上海易恩化学技术有限公司); 乙腈(质谱纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司); 甲醇(色谱纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

Xevo TQ-XS 超高效液相色谱-串联质谱仪、ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); MS105 电子天平(感量 0.00001 g, 梅特勒-托利多仪器上海有限公司); TG16-WS 离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); HH 系列数显恒温水浴锅(江苏科析仪器有限公司); MX-F 固定式混匀仪[大龙兴创实验仪器

(北京)股份公司]; KH5200B 型超声波清洗器(昆山禾创超声仪器有限公司); 津腾针筒式过滤器(有机系, 13 mm×0.22 μm, 天津津腾实验设备有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

考虑本方法适用于宣称有减肥功效的各类食品检测, 针对 3 类物质(果汁及饮料、压片糖果及固体饮料、果冻)进行前处理:

果汁及饮料: 准确称取均匀试样 1.0 g(精确到 0.0001 g)于 10 mL 离心管中, 加入 5 mL 甲醇超声提取 10 min, 冷却至室温后转移至 10 mL 容量瓶中用甲醇定容至 10 mL, 经 0.22 μm 滤膜过滤后, 取过滤液上机测定。

压片糖果及固体饮料: 取试样适量研磨, 混匀后, 准确称取均匀试样 1.0 g(精确到 0.0001 g)于 10 mL 离心管中, 加入 5 mL 甲醇涡旋混匀后, 超声提取 10 min, 冷却至室温, 于 4000 r/min 下离心 5 min, 将上清液全部转移至 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至 10 mL, 经 0.22 μm 滤膜过滤后, 取过滤液上机测定。

果冻: 取试样适量剪碎, 混匀后, 准确称取均匀试样 1.0 g(精确到 0.0001 g)于 10 mL 离心管中, 加入 5 mL 纯水, 于 80 °C 下水浴加热, 使试样溶解, 然后加入 4 mL 甲醇涡旋混匀后超声提取 10 min, 冷却至室温, 于 4000 r/min 下离心 5 min, 将上清液全部转移至 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至 10 mL, 经 0.22 μm 滤膜过滤后, 取过滤液上机测定。

质量控制(quality control, QC)试样: 称取空白样品适量, 添加已知浓度的目标物, 与样品同法处理, 制得 QC 试样。

1.3.2 标准物质的配制

储备液的配制: 分别精密称取标准品双丙酚丁、标准品酚酞各 1.0 mg 溶解于 1.0 mL 乙腈中, 分别得到单标准储备液: 1.0 mg/mL 的乙腈中双丙酚丁溶液和 1.0 mg/mL 的乙腈中酚酞溶液, 置于-20 °C 下保存, 有效期 6 个月; 然后用乙腈分别稀释上述单标准储备液得到 100 μg/mL 的乙腈中双丙酚丁溶液和 100 μg/mL 的乙腈中酚酞溶液, 置于-20 °C 保存, 备用。工作溶液的配制: 将质量浓度为 100 μg/mL 的乙腈中 8 种酚汀储备液分别用乙腈逐级稀释至 1.0 μg/mL, 得到 8 种 1.0 μg/mL 的乙腈中工作溶液, 置于-20 °C 备用。

1.3.3 色谱条件

色谱柱: ACQUITYUPLC BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm), 柱温: 30 °C; 流动相: A 为含 0.1% 甲酸的 5 mmol/L 乙酸铵溶液; B 为乙腈, 梯度洗脱程序, 具体参数见表 1; 进样量: 2 μL。

1.3.4 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(electro spray ionization, ESI); 电离模式: ESI+; 毛细管电压: 1.0 kV; 去溶剂气温度:

500 °C; 去溶剂气流速: 1000 L/Hr; 扫描模式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 详细定性离子对、定量离子对、锥孔电压、碰撞能量见表 2。

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Program for gradient elution

时间/min	流速/(mL/min)	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	0.3	75	25
0.5	0.3	75	25
2.0	0.3	35	65
3.5	0.3	10	90
4.5	0.3	0	100
6.0	0.3	0	100
7.0	0.3	75	25
8.0	0.3	75	25

表 2 质谱检测参数

Table 2 Mass spectrometry detection parameters

目标物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
酚汀(丁)	318.2	196.1	25	30
		224.1*	25	20
酚酞	319.1	140.9	25	40
		225.0*	25	19
4-氯酚丁	352.2	223.0	25	30
		258.0*	25	23
双醋酚丁	402.1	224.1*	25	20
		266.2	25	10
双丙酚丁	430.2	224.1*	25	20
		280.1	25	12
4-氯双醋酚丁	436.2	223.0	25	37
		258.0*	25	34
双环丙甲酚酞丁	454.2	224.0*	25	18
		292.0	25	15
双辛酚丁	570.4	196.1	25	59
		224.1*	25	26

注: *为定量离子。

1.3.5 线性范围和选择性

测定甲醇中 8 种目标物混合系列标准工作溶液, 测得目标物峰面积, 以目标物质量浓度为横坐标(X, ng/mL), 以峰面积为纵坐标(Y), 绘制标准曲线。选择 3 个空白基质: 空白固体粉末、空白压片糖果、空白果冻, 分别按照 1.3.1 条件提取, 平行 3 次测定, 观察空白有无干扰。

1.3.6 延迟效应

选择果冻空白样品进行基质加标, 制得含 8 种目标物含量均大于 500 μg/kg 的 QC 试样, 然后按照 1.3.1 进行提

取,并同步提取空白试样,按照 QC 试样-空白试样的顺序连续上机测定 3 次,观察各目标物的延迟效应。

1.3.7 基质效应

分别测定含 8 种目标物质量浓度均为 10 ng/mL 的标准溶液,平行 6 次;选择空白果汁试样按照 1.3.1 进行提取,最后定容时进行加标,使得 8 种目标物含量均为 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平行 6 次,计算各目标物的基质效应。

1.3.8 精密度、准确度和回收率

选择固体饮料空白样品进行基质加标,制得 8 种目标物含量分别为 14、60、225 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的低、中、高 3 个水平的 QC 样品,按 1.3.1 进行前处理提取,每个水平平行 6 次,测定上机浓度,计算各目标物的准确度、精密度和回收率。

1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 2019 进行数据统计和分析,采用 MassLynx V4.2 软件进行图表绘制。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂的选择

选择空白果汁试样进行基质加标,分别以 100% 甲醇、70% 甲醇、30% 甲醇作为提取剂,且分别添加 8 种标准溶液,其中酚酞、4-氯双醋酐丁、4-氯酚丁、双醋酐丁、酚汀(丁)为 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$,双丙酚丁、双辛酚丁、双环丙甲酰酐丁为 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平行制得 6 个 QC 试样,根据加标回收率选择最佳提取溶剂。

通过分析比较 3 种提取溶剂测得的数据(见表 3),发

现随着提取溶剂甲醇含量的提高,8 种目标物的提取回收率均呈上升趋势,且在各个提取条件下,精密度均小于 10%。针对酚汀(丁)、酚酞、双醋酐丁和 4-氯双醋酐丁这 4 种目标物而言,回收率随着提取溶剂甲醇的比例提高而有上升趋势,但是不明显,而针对 4-氯酚丁、双丙酚丁、双辛酚丁和双环丙甲酰酐丁这 4 种目标物而言,随着提取溶剂甲醇比例的提高,回收率明显提高,尤其是双辛酚丁在 30% 甲醇提取条件下,回收率为 0.00%,而 100% 甲醇提取时为 90.23%。且在 100% 甲醇作为提取溶剂时,各目标物的精密度在 1.08%~3.24% 之间,表明该条件具有良好的稳定性和重现性,因此本研究选择以 100% 甲醇作为提取溶剂进行提取。

2.2 线性关系、选择性、检出限及定量限考察

按照 1.3.5 测定结果,得到 8 种目标物外标法的线性回归方程、相关系数(r)及对照品的线性范围见表 4,各目标物 0.5~50.0 ng/mL 线性范围内线性关系良好,线性方程及相关系数见表 4,相关系数(r)在 0.9994~0.9999 之间。正离子模式下酚汀(丁)、酚酞、4-氯酚丁、双醋酐丁、双丙酚丁、4-氯双醋酐丁、双辛酚丁、双环丙甲酰酐丁的保留时间分别为:2.381、2.585、2.617、3.155、3.623、3.381、5.668 和 3.698 min,所有目标物在各自的保留时间内响应良好,见图 1,并且 3 个基质空白分别平行测定 3 次后,均未见干扰峰,符合 GB/T 35655—2017《化学分析方法验证确认和内部质量控制实施指南 色谱分析》中选择性实验要求。标准曲线最低点 0.5 ng/mL 的色谱图上选择目标物出峰附近的

表 3 不同提取溶剂下的平均回收率和精密度($n=6$)
Table 3 Average recoveries and precision of different extract the solvent ($n=6$)

目标物	平均回收率/%			精密度/%		
	30%甲醇	70%甲醇	100%甲醇	30%甲醇	70%甲醇	100%甲醇
酚汀(丁)	88.40	95.77	101.22	0.82	2.11	1.74
酚酞	88.69	95.55	100.22	0.94	0.90	1.08
4-氯酚丁	63.18	75.89	82.91	4.33	2.66	3.24
双醋酐丁	85.01	93.24	100.83	1.22	2.10	1.56
双丙酚丁	51.47	70.56	99.70	0.93	1.84	2.71
4-氯双醋酐丁	80.63	84.06	93.60	1.60	2.76	1.18
双辛酚丁	0.00	58.97	90.23	/	2.51	3.06
双环丙甲酰酐丁	47.98	61.14	87.07	1.17	1.96	2.29

注: / 表示无此数据。

表 4 回归方程、相关系数、线性范围
Table 4 Regression equations, correlation coefficients and linear rangets

目标物	线性范围/(ng/mL)	回归方程	r
酚汀(丁)	0.5~50.0	$Y=13615.8X-986.324$	0.9995
酚酞	0.5~50.0	$Y=81334.6X-476.158$	0.9995
4-氯酚丁	0.5~50.0	$Y=2001.6X-169.853$	0.9999
双醋酐丁	0.5~50.0	$Y=47695.1X-5820.310$	0.9996
双丙酚丁	0.5~50.0	$Y=40910.8X-7017.730$	0.9994
4-氯双醋酐丁	0.5~50.0	$Y=11844.5X-1473.170$	0.9999
双环丙甲酰酐丁	0.5~50.0	$Y=45661.4X-2054.630$	0.9995
双辛酚丁	0.5~50.0	$Y=41103.1X-7305.200$	0.9995

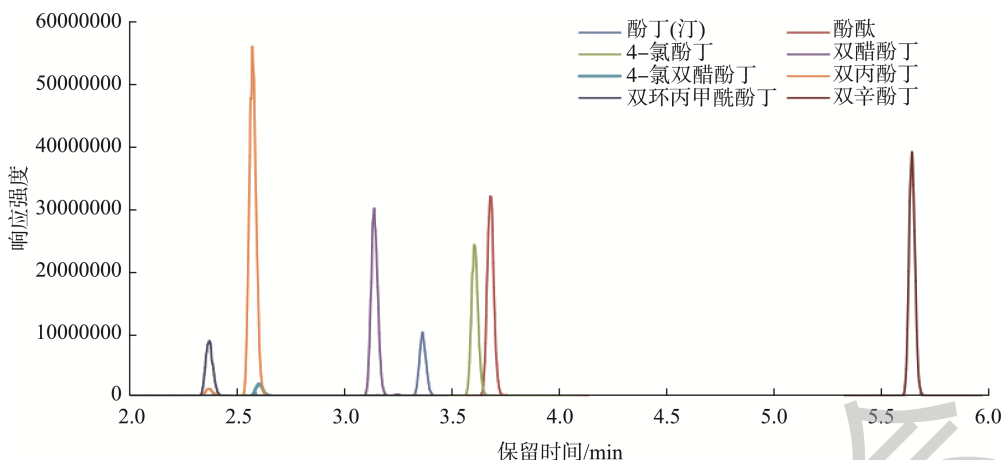


图 1 8 种目标物的总离子流图
Fig.1 Total ion chromatogram map of 8 kind of target compounds

一段基线为参照, 计算信噪比(S/N), 其信噪比(S/N)满足 $S/N \geq 3$ 的要求, 1.0 ng/mL 的色谱图上选择目标物出峰附近的一段基线为参照, 计算信噪比(S/N), 其信噪比(S/N)满足 $S/N \geq 10$ 的要求, 因此当称样量为 1 g, 定容体积为 10 mL 时, 选择以 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 为方法的检出限, 以 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 为方法的定量限。

2.3 延迟效应

按照 1.3.6 条件测定, 分析数据发现只有测定双辛酚

丁时, 空白试样中观察到少量延迟效应, 但峰面积远低于标准曲线最低点 0.5 ng/mL 峰面积的 10%, 见图 2, 因此该延迟效应在可接受范围内。

2.4 基质效应

按照 1.3.7 条件测定, 分析测得数据按照公式(1)进行计算得到基质效应见表 5, 结果表明 8 种目标物均存在基质效应, 基质效应均小于 20%。

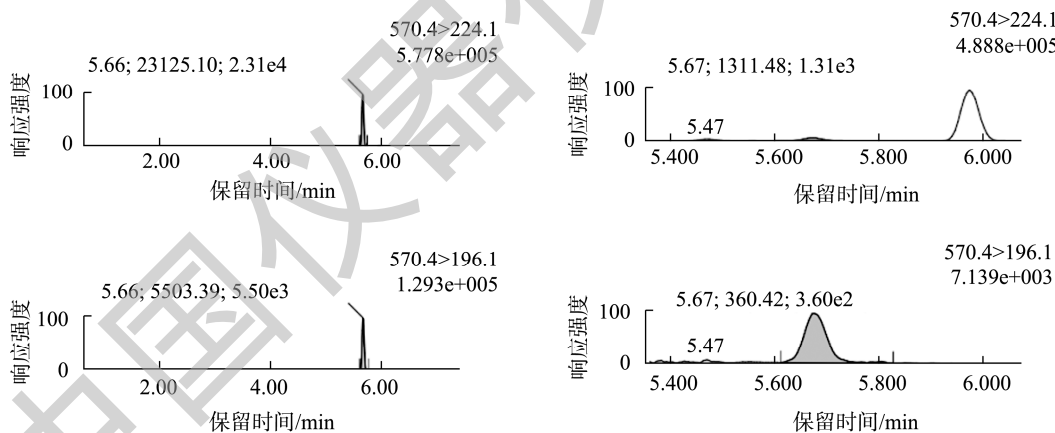


图 2 双辛酚丁色谱图 0.5 ng/mL(左)、空白试样(右)
Fig.2 Oxyphenisatin dioctanoate chromatograms of concentration 0.5 ng/mL (left) and blank sample (right)

表 5 基质效应
Table 5 Matrix effect

目标物	基质效应/%
酚汀(汀)	-8.26
酚酞	-9.13
4-氯酚汀	-8.16
双醋酚汀	-10.19
双丙酚汀	-11.30
4-氯双醋酚汀	-11.12
双环丙甲酰酚汀	-1.93
双辛酚汀	-9.94

$$\text{基质效应}/\% = (B/A - 1) \times 100\% \quad (1)$$

式中, A-标准物质溶液的峰面积均值; B-空白样提取后添加对应标准物质测得的峰面积均值。

2.5 准确度、精密度和回收率考察

按照 1.3.8 条件测定, 分析数据计算准确度、精密度和回收率, 详细结果见表 6, 可见加标量在低中高 3 水平下, 各目标物的回收率在 81.35%~96.28%之间, 精密度小于 10%, 加标测得数据的准确度均小于 20%, 满足 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》中对回收率、精密度、准确度的要求。

表 6 准确度、精密度和回收率 ($n=6$)
Table 6 Accuracies, precisions and recoveries ($n=6$)

目标物	精密度/% ($n=6$)			准确度/%			平均回收率/%		
	低	中	高	低	中	高	低	中	高
酚汀(丁)	2.87	1.92	0.82	15.61	18.27	13.61	84.39	81.73	86.39
酚酞	2.21	0.87	1.39	15.68	18.09	8.92	84.32	81.91	91.08
4-氯酚丁	2.73	2.33	2.67	11.85	10.93	7.13	88.15	89.07	92.87
双醋酚丁	1.77	0.92	0.69	13.99	18.65	12.93	86.01	81.35	87.07
双丙酚丁	2.35	0.90	0.63	12.24	17.25	10.20	87.76	82.75	89.80
4-氯双醋酚丁	2.65	1.20	0.55	12.85	18.28	12.60	87.15	81.72	87.40
双环丙甲酚酞丁	3.98	0.91	1.39	12.39	4.11	3.72	87.61	95.89	96.28
双辛酚丁	2.41	1.83	1.86	12.88	15.78	8.74	87.12	84.23	91.26

2.6 实际样品检测

采用本方法对宣称具有减肥功效的食品进行检测,在某品牌“酵素刮油果”中检出 4-氯酚丁,含量为 147.231 mg/kg;在某品牌“益生菌果冻”中检出酚汀(丁),含量为 0.246 mg/kg。

3 结 论

本研究首先对食品中 8 种酚汀(丁)类物质的不同提取方法进行考察,选择 100%、70%、30% 3 个不同浓度的甲醇溶液作为提取剂,以样品加标回收率和精密度为考察指标,最终确定 100%甲醇为最佳提取条件。然后对食品中 8 种酚汀(丁)类物质的检出限、定量限、标准曲线相关性进行验证实验,实验结果表明在各目标物质量浓度 0.5~50.0 ng/mL 范围内线性关系良好,相关系数均大于 0.9990,检出限为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,且延迟效应和基质效应也在可接受范围内。最后对空白样品进行 14、60、225 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 3 个添加水平的加标回收率实验,8 种物质的回收率良好,为 81.35%~96.28%,精密度均小于 10%,加标测得数据的准确度均小于 20%。利用该方法对一批食品检材进行检测,结果发现在两种检材中分别检出 4-氯酚丁和酚汀(丁),可见市场上宣称减肥的食品中已经出现非法添加酚汀(丁)类物质的现象,亟待处理。本研究建立了一种 UPLC-MS/MS 测定食品中酚汀(丁)、酚酞、4-氯酚丁、双醋酚丁、双丙酚丁、4-氯双醋酚丁、双环丙甲酚酞丁和双辛酚丁共 8 种酚汀(丁)类物质的检测方法。该方法提取简单,灵敏度、回收率满足要求,可用于食品中非法添加化学药品的检测和鉴定工作中。

参考文献

- [1] 燕声. 小心瘦身“神药”伤身[N]. 保健时报, 2023-12-28 (015).
YAN S. Beware of slimming “magic medicine” harm body [N]. Health Time, 2023-12-28 (015).
- [2] 马志芳, 吴采平. 湖北武汉加强保健食品监管 推动产业高质量发展[N]. 中国消费者报, 2024-01-11 (004).

- MA ZF, WU CP. Health food supervision in Wuhan, Hubei Province has been strengthened promote the high-quality development of industries [N]. China Consumer News, 2024-01-11 (004).
- [3] 刘隆臻. 酚酞片退市 便秘应该用什么药[N]. 医药经济报, 2021-10-07 (B01).
LIU LZ. Phenolphthalein tablets removed from the market-What medicine should constipation use [N]. Medical Economic News, 2021-10-07 (B01).
- [4] 寻知庆, 何霜, 汪晨霞, 等. 高效液相色谱串联质谱法测定糖果和蜜饯中双酚沙丁等致泄药物[J]. 广东化工, 2021, 48(24): 153-155.
XUN ZQ, HE S, WANG CX, *et al.* Determination of bisoxatin and other cathartic drugs in candy and preserved fruits by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Guangdong Chem Ind, 2021, 48(24): 153-155.
- [5] 夏金涛, 吴婉琴, 朱松松, 等. 保健食品中新型双醋酚丁衍生物的发现、合成与鉴定[J]. 食品与机械, 2024, 40(2): 21-27.
XIA JT, WU WQ, ZHU SS, *et al.* Discovery, preparation and identification of a new type of oxyphenisatine acetate analogue in dietary supplement [J]. Food Mach, 2024, 40(2): 21-27.
- [6] 卢岳, 王紫茜. “酵素话梅”曝光非法添加问题突出[N]. 消费日报, 2024-01-29 (B02).
LU Y, WANG ZQ. The problem of illegal addition is prominent in the exposure of “Fermentative plum” [N]. Consumer Daily, 2024-01-29 (B02).
- [7] 朱吕, 陆春燕, 厉晨皓, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品中 4 种减肥类非法添加药物[J]. 分析仪器, 2020(5): 36-41.
ZHU L, LU CY, LI CH, *et al.* Simultaneous determination of four kinds of illegal weight-losing drugs in foods by high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Anal Instrum, 2020(5): 36-41.
- [8] 宋晓婉, 刘坤, 宋旭凤, 等. HPLC-MS/MS 法检测减肥类保健品中 4 种致泻类非法添加物[J]. 食品科技, 2020, 45(5): 346-349.
SONG XW, LIU K, SONG XF, *et al.* Determination of 4 kinds of diarrheal components illegally added in slimming functional products by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food Sci Technol, 2020, 45(5): 346-349.
- [9] 陈美春, 贾彦博, 孙岚, 等. 网红酵素食品中匹克硫酸钠、双醋酚丁等

- 多种致泄类非法添加物的风险分析研究[J]. 分析仪器, 2023(2): 89–95.
- CHEN MC, JIA YB, SUN L, *et al.* Risk analysis studies on sodium picosulfate, oxyphenisatin acetate and other diarrhea-causing illegal additives in internet celebrity enzyme foods [J]. *Anal Instrum*, 2023(2): 89–95.
- [10] 纪文旭, 潘虹伯, 刘丹. 非法添加类食品安全犯罪侦查难点及对策[J]. 山西省政法管理干部学院学报, 2023, 36(4): 76–80.
- JI WX, PAN HB, LIU D. Investigation difficulties and countermeasures of illegal addition of food safety crimes [J]. *J Shanxi Polit Law Instit Adm*, 2023, 36(4): 76–80.
- [11] 余晓琴, 刘美, 李澍才, 等. 新型食品非法添加挖掘及应对策略研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2023, 35(9): 1357–1363.
- YU XQ, LIU M, LI SC, *et al.* Research on mining hidden rules of new unconventional illegal food addition and coping strategies [J]. *Chin J Food Hyg*, 2023, 35(9): 1357–1363.
- [12] 张馨艺, 史海青, 马一凡. 减肥类保健品中酚酞的检测方法研究进展[J]. 实验与分析, 2023, 1(2): 107–109.
- ZHANG XY, SHI HQ, MA YF. Research progress of detection methods of phenolphthalein in weight-losing dietary supplements [J]. *Labor Praxis*, 2023, 1(2): 107–109.
- [13] 吴国萍, 姚一佳, 马睿悦, 等. 表面增强拉曼光谱法鉴别减肥食品中 6 种违禁药品[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(12): 1407–1414.
- WU GP, YAO YJ, MA RY, *et al.* Identification of 6 kinds of illegally added drugs in diet foods by surface enhanced Raman spectrometry [J]. *Phy Test Chem Anal Part B: Chem Anal*, 2022, 58(12): 1407–1414.
- [14] 王冰洁, 周刚, 张彦斌, 等. 近红外法快速检测保健食品中非法添加酚酞[J]. 食品安全导刊, 2022(6): 46–49.
- WANG BJ, ZHOU G, ZHANG YB, *et al.* Rapid determination for illegal use of phenolphthalein in dietary supplements by near infrared method [J]. *China Food Saf Magaz*, 2022(6): 46–49.
- [15] 张立军, 张新玥, 张转平, 等. TLC-NIRS 联用技术快速检测保健食品中添加减肥类化学药物研究[J]. 药物分析杂志, 2022, 42(11): 1961–1971.
- ZHANG LJ, ZHANG XY, ZHANG ZP, *et al.* Rapid determination of anti-obesity drugs illegally added in dietary supplements by TLC-NIRS [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2022, 42(11): 1961–1971.
- [16] 曹晓琴, 方振峰, 张涛, 等. TLC-UPLC-MS/MS 法检测网红保健品中非法添加的 8 种化学药物[J]. 食品科学, 2019, 40(16): 335–342.
- CAO XQ, FANG ZF, ZHANG T, *et al.* Determination of 8 kinds of illegal drugs in internet-famous health foods by thin-layer chromatography coupled to ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2019, 40(16): 335–342.
- [17] 谢敏. 高效液相色谱法测定减肥类保健品中非法添加剂[J]. 广州化工, 2015, 43(4): 150–152.
- XIE M. High performance liquid chromatography determination of illegal additives in the weight-losing health products [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2015, 43(4): 150–152.
- [18] 朱晓雯, 郭芯岐. 高效液相色谱法测定减肥类保健食品中酚酞含量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(15): 3954–3957.
- ZHU XW, GUO XQ. Uncertainty evaluation in determination of phenolphthalein added in weight-losing dietary supplements by high performance liquid chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(15): 3954–3957.
- [19] 彭怡心, 吴泽君, 符春花, 等. 高效液相色谱-质谱联用法同时测定减肥类保健品中 12 种非法添加物质[J]. 食品与发酵科技, 2021, 57(6): 124–131.
- PENG YX, WU ZJ, FU CH, *et al.* Simultaneous determination of 12 kinds of illegal additives into the weight-losing dietary supplements by high performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Ferment Sci Technol*, 2021, 57(6): 124–131.
- [20] 王岩松. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法快速测定保健食品中违禁添加药物托拉塞米和双醋酚丁含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(19): 7675–7680.
- WANG YS. Rapid determination of torasemide and oxyphenisatin acetate were illegal added in dietary supplements by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(19): 7675–7680.
- [21] 张志刚, 郑向华, 陈燕, 等. 固相萃取-高效液相色谱串联质谱法测定食品中麻黄碱、芬氟拉明、西布曲明和酚酞[J]. 化学分析计量, 2022, 31(2): 16–20.
- ZHANG ZG, ZHENG XH, CHEN Y, *et al.* Determination of ephedrine, fenfluramine, sibutramine and phenolphthalein in foods by solid phase extraction-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Chem Anal Meter*, 2022, 31(2): 16–20.
- [22] 毛敏, 杨志金. 超高效液相色谱-串联质谱法快速检测食品中 3 种泻药性减肥药含量[J]. 福建分析测试, 2023, 32(6): 29–32.
- MAO M, YANG ZJ. Rapid determination of three purgative Anti-obesity drugs in foods by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Fujian Anal Test*, 2023, 32(6): 29–32.
- [23] 王晗, 杨青, 万莹, 等. QuEChERS 与液相色谱-串联质谱联用检测保健食品中的双醋酚丁、托拉塞米和脱乙酰比沙可定[J]. 中国口岸科学技术, 2023, 5(7): 47–55.
- WANG H, YANG Q, WAN Y, *et al.* Determination of diaotylidiphenolisatinum, torasemide and deacetyl bisacodyl in dietary supplements by QuEChERS combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *China Port Sci Technol*, 2023, 5(7): 47–55.
- [24] 黄康惠, 卢鑫, 周璇, 等. 高效液相色谱串联质谱法测定食品中双丙酚丁等泻药[J]. 食品科技, 2023, 48(6): 301–307.
- HUANG KH, LU X, ZHOU X, *et al.* Determination of oxyphenisatin dipropionate and other cathartic drugs in foods by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci Technol*, 2023, 48(6): 301–307.
- [25] 黄姗, 周楠, 陈卓, 等. 高分辨质谱法快速筛查保健食品中的 24 种减肥通便类化合物[J]. 中国卫生检验杂志, 2022, 32(16): 1926–1932.
- HUANG S, ZHOU N, CHEN Z, *et al.* High-resolution mass spectrometry for rapid screening of 24 weight-losing and laxative compounds in dietary supplements [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2022, 32(16): 1926–1932.
- [26] 吴竹莲, 蔡甜. 高效液相色谱-四级杆/飞行时间高分辨质谱法检测保

- 健食品中非法添加药物[J]. 食品安全导刊, 2024(12): 92–95.
- WU ZL, CAI T. The determination of illegal additives in dietary supplements by high performance liquid chromatography quadrupole/time-of-flight high-resolution mass spectrometry [J]. China Food Saf Magaz, 2024(12): 92–95.
- [27] 裘一婧, 贾彦博, 江海, 等. UPLC-MS/MS 测定凉果类酵素食品中的致泻类非法添加物[J]. 发酵科技通讯, 2024, 53(1): 1–7.
- QIU YJ, JIA YB, JIANG H, *et al.* Determination of diarrhea-causing illegal additives in cold fruit enzymes by UPLC-MS/MS [J]. Bull Ferment Sci Technol, 2024, 53(1): 1–7.
- [28] 张璐, 李可强, 朱辉, 等. 减肥类保健食品中非法添加化学药物及检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(3): 904–913.
- ZHANG L, LI KQ, ZHU H, *et al.* Research progress of detection technologies on illegal additives of chemical drugs in weight-losing dietary supplements [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(3): 904–913.
- [29] 邵瑞婷, 丁学妍. 超高效液相色谱-串联质谱法测定保健茶中 58 种非法添加物[J]. 分析测试技术与仪器, 2024, 30(2): 76–85.
- SHAO RT, DING XY. Determination of 58 kinds of illegal additives in health tea by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Anal Test Technol Instrum, 2024, 30(2): 76–85.
- [30] 余奕东, 郭洋, 黄少婵. 高效液相色谱串联质谱法测定果冻中的双丙

酚丁和双酚丁[J]. 山东化工, 2023, 52(24): 133–136.

YU YD, GUO Y, HUANG SC. Determination of oxyphenisatin dipropionate and oxyphenisatine in jellies by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Shandong Chem Ind, 2023, 52(24): 133–136.

(责任编辑: 于梦娇 蔡世佳)

作者简介



程梦幸, 初级工程师, 主要研究方向为食品药品非法添加。
E-mail: 791924890@qq.com



袁 军, 高级工程师, 主要研究方向为微量物证鉴定。
E-mail: yjyj6969@163.com

中国仪器仪表学会