

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240821001

固相萃取-气相色谱-质谱法测定蜂蜜中的 3-氰基吡啶

赵 旦¹, 祖铁红², 纪欣欣², 黄学者², 贾光群², 李 岩^{1*}, 崔宗岩^{2*}

(1. 燕山大学环境与化学工程学院, 秦皇岛 066004; 2. 秦皇岛海关技术中心, 秦皇岛 066004)

摘要: **目的** 建立固相萃取结合气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)测定蜂蜜中 3-氰基吡啶的分析方法。**方法** 蜂蜜样品经去离子水溶解后, 利用亲水亲脂平衡(hydrophilic lipophilic balanced, HLB)固相萃取柱对 3-氰基吡啶富集净化, DM-Wax 色谱柱(50 m×250 μm, 0.5 μm)分离, 采用选择离子监测模式检测, 外标法定量。**结果** 3-氰基吡啶在 0.1~10.0 mg/L 质量浓度范围内线性良好($R^2=0.9999$), 方法检出限和定量限分别为 0.04 mg/kg 和 0.12 mg/kg, 在 0.12、0.24、1.20 mg/kg 3 个添加浓度水平下, 平均回收率范围为 93.7%~100.2%, 相对标准偏差范围为 2.3%~5.4% ($n=6$)。应用建立的方法对不同蜜源植物的蜂蜜样品进行检测, 发现枣花蜂蜜中均检出较高含量的 3-氰基吡啶(0.40~2.25 mg/kg), 在油菜、椴树、荔枝、荆条、洋槐蜂蜜中也检出一定含量的 3-氰基吡啶, 但其含量多在定量限附近, 且均 ≤ 0.15 mg/kg, 远低于枣花蜂蜜。**结论** 该方法操作简便, 灵敏度高, 准确性好, 适用于蜂蜜中 3-氰基吡啶的测定。

关键词: 枣花蜂蜜; 3-氰基吡啶; 气相色谱-质谱法; 固相萃取

Determination of 3-cyanopyridine in honey by solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry

ZHAO Dan¹, ZU Tie-Hong², JI Xin-Xin², HUANG Xue-Zhe², JIA Guang-Qun²,
LI Yan^{1*}, CUI Zong-Yan^{2*}

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;
2. Technology Center of Qinhuangdao Customs, Qinhuangdao 066004, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for the determination of 3-cyanopyridine in honey by solid phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Methods** Honey samples were dissolved in deionized water and then 3-cyanopyridine was enriched and purified by hydrophilic lipophilic balanced (HLB) solid phase extraction column, separated by DM-Wax column (50 m×250 μm, 0.5 μm), detected by selective ion monitoring mode, and quantified by external standard method. **Results** The linearity ($R^2=0.9999$) of

基金项目: 海关总署科研项目 (2022HK023)

Fund: Supported by the Scientific Research Projects of the General Administration of Customs (2022HK023)

*通信作者: 李 岩, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全。E-mail: liyan2522@ysu.edu.cn

崔宗岩, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: ciqhd@126.com

*Corresponding author: LI Yan, Ph.D, Associate Professor, School of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, No.438, West Section of Hebei Street, Qinhuangdao 066004, China. E-mail: liyan2522@ysu.edu.cn

CUI Zong-Yan, Ph.D, Senior Professor, Technology Center of Qinhuangdao Customs, No.1, Liupanshan Road, Qinhuangdao 066004, China. E-mail: ciqhd@126.com

3-cyanopyridine was good in the concentration range of 0.1–10.0 mg/L, the limit of detection and the limit of quantitation of the method were 0.04 mg/kg and 0.12 mg/kg, respectively. At the spiked levels of 0.12, 0.24 and 1.20 mg/kg, the average recoveries of the method ranged from 93.7% to 100.2%, and the relative standard deviations were 2.3%–5.4% ($n=6$). The established method was applied to detect honey samples which from different nectar plants, and it was found that high content of 3-cyanopyridine (0.40–2.25 mg/kg) was detected in jujube honey. Although a certain amount of 3-cyanopyridine was also detected in rape, linden, litchi, vitex and acacia honey, most of its content was near the limit of quantitation, and all ≤ 0.15 mg/kg, which was far lower than the content of jujube honey.

Conclusion The method is simple, sensitive and accurate, and is suitable for the determination of 3-cyanopyridine in honey.

KEY WORDS: jujube honey; 3-cyanopyridine; gas chromatography-mass spectrometry; solid phase extraction

0 引言

枣花蜂蜜是主产于我国山东、山西、河南、河北等地的单花种蜂蜜,在我国产量丰富,与洋槐蜂蜜、荆条蜂蜜、荔枝蜂蜜共称为中华四大名蜜^[1],主要生产季节在 5~6 月,呈透明琥珀色、质地黏稠、香气浓郁、口味独特^[2-3],营养成分丰富^[4],具有抗菌^[5]、抗氧化^[6]、抗癌^[7]等生物活性,深受广大消费者的青睐。然而,不少商家为牟取暴利,在枣花蜂蜜中掺入低成本的廉价种类蜂蜜或糖浆^[8],以提高产量满足市场需求,侵害消费者的利益,甚至可能导致部分人群产生健康问题^[9-10]。如何有效鉴别枣花蜂蜜的真实性,保护蜂农和消费者的利益,是目前亟需解决的重要问题。

研究发现,3-氰基吡啶是枣花蜂蜜具有枣花香气的的原因之一^[11-12]。3-氰基吡啶又称烟腈、烟酸腈,是一种含有氰基的碱性化合物^[13],化学结构式如图 1 所示。目前,3-氰基吡啶的主要检测方法有高效液相色谱法^[14-15]、气相色谱法^[16-17]、气相色谱-质谱法^[18-19]等。然而,对于痕量分析而言,高效液相色谱法和气相色谱法灵敏度低且多通过保留时间定性,对于分析基质复杂的蜂蜜样品略有不足。气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)将气相色谱的高分离能力和质谱的鉴别技术有效结合,能满足蜂蜜基质中 3-氰基吡啶的准确定量分析。LIANG 等^[20]在蜂蜜基质中采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱技术,同时定性定量分析了包含 3-氰基吡啶在内的 34 种挥发性成分,该方法具有操作简单、样品量少等优点,但存在萃取头(50/30 μm DVB/CAR/PDMS)昂贵、涂层易破损、使用寿命较短,且方法重复性相对较差^[21]等不足,所以还需进一步开发高效可靠的检测方法对蜂蜜中 3-氰基吡啶的含量进行准确测定。

本研究利用固相萃取法对蜂蜜基质中的 3-氰基吡啶进行提取和净化,使用 GC-MS 检测,外标法定量,以期建立蜂蜜中 3-氰基吡啶的准确有效的分析测定方法,为枣花蜂蜜的真假鉴别和质量评价提供一定的技术支撑和理论依据。

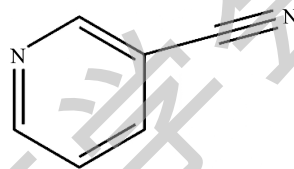


图 1 3-氰基吡啶化学结构图
Fig.1 Chemical structure diagram of 3-cyanopyridine

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

本研究所使用的蜂蜜样品均为 2021—2023 年采集的天然蜂蜜,所有样品均直接购自蜂农。具体包括的蜂蜜样品类型为:枣花蜂蜜 22 批、油菜蜂蜜 14 批、洋槐蜂蜜 15 批、荆条蜂蜜 15 批、荔枝蜂蜜 15 批、椴树蜂蜜 14 批,检测前均置于 4 °C 条件下保存。

3-氰基吡啶(CAS 号: 100-54-9, 纯度 $\geq 95\%$, 上海易恩化学技术有限公司); 甲醇(色谱纯, 北京迪马科技有限公司); 亲水亲脂平衡(hydrophilic-lipophilic balanced, HLB)固相萃取柱(60 mg, 3 mL, 美国 Waters 公司)。

1.2 仪器与设备

Agilent 7890B-5977B 四极杆气相色谱质谱联用仪(美国 Agilent 公司); DM-Wax 气相色谱柱(50 m \times 250 μm , 0.5 μm , 北京迪马科技有限公司); IQ 7000 Milli-Q 超纯水制备仪(美国 Merck Millipore 公司); TURBOVAPLV 氮气旋流浓缩仪(瑞典 Biotage 公司); TXB622L 型分析天平(精度 0.01 g, 日本岛津公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

准确称取 3-氰基吡啶标准物质 0.01 g 并置于 10 mL 容量瓶中,用甲醇配制成质量浓度为 1000 mg/L 的 3-氰基吡啶标准储备溶液,置于 4 °C 条件下储存备用;移取适量上述 3-氰基吡啶储备液,用甲醇配制成质量浓度为 0.1、

0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/L 的系列标准工作溶液。

1.3.2 样品前处理

准确称取 1.00 g(精确到 0.01 g)蜂蜜样品置于 50 mL 离心管中, 加入 5 mL 去离子水, 1000~2000 r/min 涡旋混匀备用。

HLB 固相萃取柱依次用 3 mL 甲醇、6 mL 去离子水活化平衡, 将上述样品溶液分两次全部转移至 HLB 固相萃取柱上, 控制流速约为 1 mL/min, 上样完成后, 用 3 mL 去离子水淋洗并抽干, 加入 3 mL 甲醇洗脱, 洗脱液在 30 °C 下氮吹至干, 最后用甲醇定容至 2 mL, 1000~2000 r/min 涡旋混匀, 取 1 mL 定容液经过 0.22 μm 微孔滤膜过滤后上机检测分析。

1.3.3 仪器检测条件

气相色谱条件: 色谱柱: DM-Wax 气相色谱柱(50 m×250 μm, 0.5 μm); 进样口温度 250 °C; 载气为高纯氮气(纯度≥99.999%), 恒定流量 1.5 mL/min; 不分流进样, 进样量 1 μL; 仪器升温程序: 初始温度 50 °C, 保持 1 min, 然后以 40 °C/min 升到 250 °C, 保持 5 min, 总运行时间为 11 min。

质谱条件: 电子轰击离子源(electron impact, EI); 电子能量 70 eV, 配有单四极杆质量分析器; 传输线温度 250 °C; 离子源温度 230 °C; 溶剂延迟设为 6 min; 全扫描模式: 扫描质量范围 m/z 40~500, 选择离子模式(selective ion mode, SIM)选择 m/z 50、76、77 为定性离子, m/z 104 为定量离子, 离子丰度比约为 50:76:77:104=15:17:48:100; 3-氰基吡啶的全扫描质谱图和总离子流色谱图如图 2 所示。

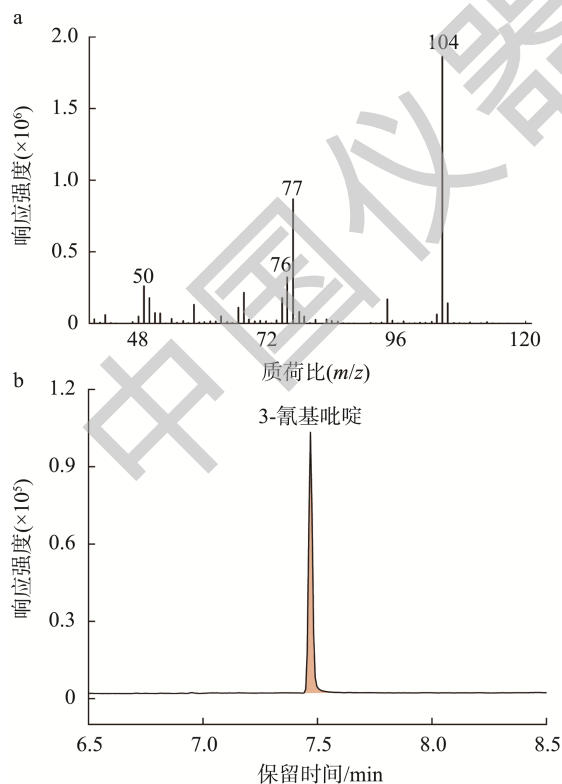


图 2 3-氰基吡啶的全扫描质谱图(a)和总离子流色谱图(b)
Fig.2 Full scan mass spectrum (a) and total ion flow chromatogram (b) of 3-cyanopyridine

1.4 数据处理

每组实验至少重复进行 3 次, 采用 Excel 2019 对检测数据进行归纳整理, 应用 Chem Draw 19.0 和 Origin 2024 软件绘制化学结构式和系列数据图。

2 结果与分析

2.1 前处理条件的优化

2.1.1 固相萃取柱的选择

天然枣花蜂蜜中含有 3-氰基吡啶^[1], 因此本研究选取某枣花蜂蜜作为代表样品进行前处理条件优化。基于 3-氰基吡啶的碱性特点, 本研究考察了 3 种固相萃取柱对目标化合物的富集、净化效果, 分别为混合型阳离子交换(mixed cation exchange, MCX)固相萃取柱、强阳离子交换(strong cation exchange, SCX)固相萃取柱和 HLB 固相萃取柱。HLB 萃取小柱是一种适合提取酸性、中性和碱性化合物的通用性吸附剂, 利用反相吸附洗脱的原理提取净化目标化合物^[22-23]; SCX 和 MCX 萃取小柱均含有磺酸基团, 可依据强阳离子交换和反相、阳离子交换这两种萃取机制, 对碱性化合物进行提取富集^[24-25]。结果(图 3)表明, 使用 SCX 小柱萃取后, 目标化合物几乎无响应, 而 MCX 和 HLB 萃取小柱均有较高的响应, 其中 HLB 萃取小柱对其富集效果最佳, 因此, 本研究选用 HLB 固相萃取柱。

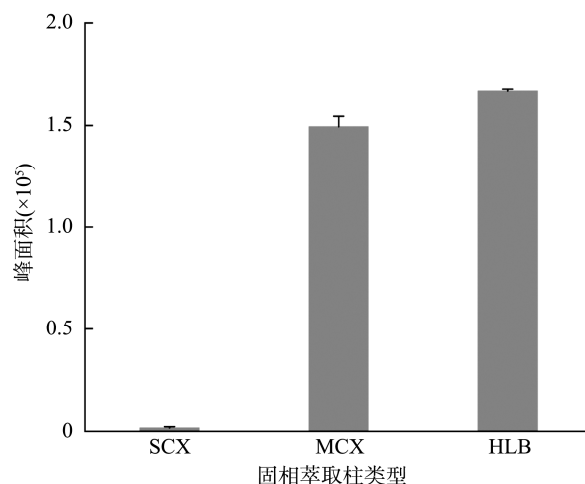


图 3 不同固相萃取柱对目标化合物的影响
Fig.3 Influences of different solid phase extraction columns to target compound

2.1.2 淋洗体积的优化

上样后, 基质共提物和目标化合物往往会同时保留在萃取柱上, 加入合适的淋洗溶液可有效去除基质干扰物而不影响目标化合物的保留。为除去蜂蜜基质中存在的大

量糖类物质^[26-27], 本研究结合 3-氰基吡啶的化学特性以及 HLB 萃取柱性质^[28], 选择去离子水作为淋洗液, 并分别考察了使用 3、6、9 mL 去离子水的淋洗效果, 结果(图 4)表明, 采用不同淋洗体积时, 3-氰基吡啶响应相差不大, 目标化合物均能很好的保留, 同时也可以有效的去除糖分、色素等杂质。为节约实验耗材, 本研究最终选择 3 mL 去离子水为最佳淋洗体积。

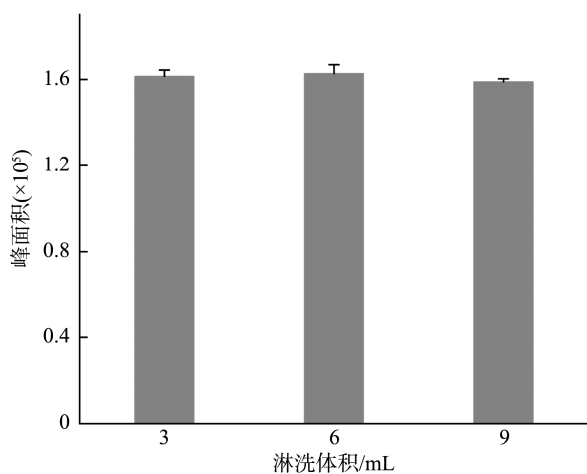


图 4 不同淋洗体积对目标化合物的影响

Fig.4 Influences of different elution volumes to target compound

2.1.3 洗脱体积的优化

本研究选择甲醇作为洗脱溶剂, 通过对比不同体积(1~10 mL)洗脱溶液对目标化合物的洗脱效率, 发现当洗脱溶剂达到 2 mL 时目标化合物基本能完全洗脱, 但为了保证结果的稳定性和可靠性, 并且考虑到蜂蜜样品基质的复杂性, 本研究最终选择 3 mL 甲醇进行洗脱。

2.2 基质效应

基质效应(matrix effect, ME)是痕量检测不可忽视的

问题, 其原理是基质共提物干扰目标化合物的离子化, 使得目标化合物在进行仪器检测时, 响应发生了增强或者抑制, 从而影响目标化合物的准确定量^[29]。以基质标准曲线斜率和纯溶剂标准曲线斜率的比值考察实验的基质效应, 当斜率比值 <0.8 时为基质效应抑制; 当比值 >1.2 时为基质效应增强; 当比值位于 $0.8\sim 1.2$ 之间时, 表明基质效应可以忽略^[30-31]。本研究选用油菜蜂蜜作为代表性空白基质, 建立基质标准曲线和溶剂标准曲线并计算 ME, 结果发现, 经过净化处理后, $ME=0.92$, 表明样品基质对目标化合物的基质效应影响较小, 可以忽略, 因此本实验采用溶剂标准曲线进行定量。

2.3 方法学评价

2.3.1 线性范围、检出限、定量限

为考察方法线性, 按照上述的仪器条件, 将系列标准工作溶液按照浓度由低到高依次经过 GC-MS 测定, 以 3-氰基吡啶质量浓度(X)为横坐标, 以其定量离子的峰面积(Y)为纵坐标, 绘制标准曲线。以 3 倍信噪比($S/N=3$)和 10 倍信噪比($S/N=10$)对应空白样品添加浓度得到方法检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantification, LOQ)。结果表明, 3-氰基吡啶在 $0.1\sim 10.0$ mg/L 范围内线性良好, 线性相关系数 $R^2=0.9999$, 线性方程为 $Y=888129.7X+1275.7$; LOD 和 LOQ 分别为 0.04 和 0.12 mg/kg。对应定量离子的提取离子色谱图见图 5。

2.3.2 回收率和精密度

选用空白油菜蜂蜜样品, 分别进行 3 个浓度水平(0.12、0.24、1.20 mg/kg)的加标回收实验, 每个浓度水平进行 6 次重复实验, 按照上述优化后的前处理方法和仪器条件进行检测, 由表 1 可知, 3-氰基吡啶的平均回收率范围为 93.7%~100.2%, 精密度范围为 2.3%~5.4%。表明该方法的回收率和精密度良好, 可以满足实际样品的检测要求, 适用于蜂蜜中 3-氰基吡啶的分析检测。

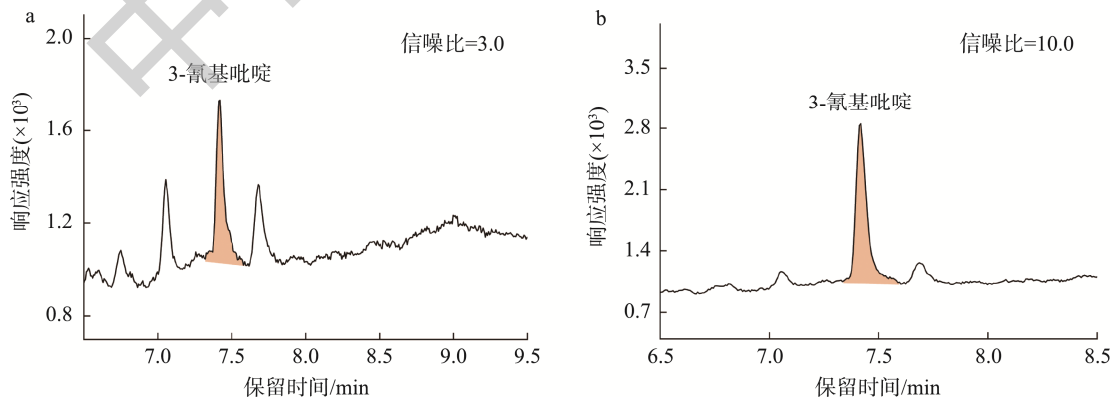


图 5 空白样品 LOD (a)和 LOQ (b)水平下 3-氰基吡啶的提取离子色谱图

Fig.5 Extract ion chromatograms of 3-cyanopyridine at LOD (a) and LOQ (b) of blank sample

表 1 空白样品中 3-氰基吡啶的添加回收率和精密度结果($n=6$)

Table 1 Spiked recoveries and precision of 3-cyanopyridine in blank sample ($n=6$)

化合物	添加浓度/(mg/kg)	回收率/%	相对标准偏差/%
3-氰基吡啶	0.12	93.9	5.4
	0.24	93.7	4.1
	1.20	100.2	2.3

2.3.3 实际样品检测

采用建立的方法对 2021—2023 年蜂场采集的 6 种不同蜜源植物共 95 批次的蜂蜜样品进行定量分析检测。代表性阳性样品色谱图见图 6, 对所有样品中 3-氰基吡啶的检测结果进行统计, 结果见表 2 及图 7。结果表明, 枣花蜂蜜中 3-氰基吡啶的检出率为 100.00%, 含量范围为 0.40~2.25 mg/kg。在荆条、油菜、荔枝、椴树、洋槐蜂蜜中也检出少量 3-氰基吡啶, 检出率分别为 80.00%、42.86%、100.00%、100.00%、93.33%, 含量范围均在 LOD~0.15 mg/kg 之间, 对比结果发现 3-氰基吡啶的含量在枣花蜂蜜与其他蜂蜜中存在显著差异, 因此, 高含量 3-氰基吡啶(0.40~2.25 mg/kg)可以作为鉴别枣花蜂蜜的潜在特征指标。

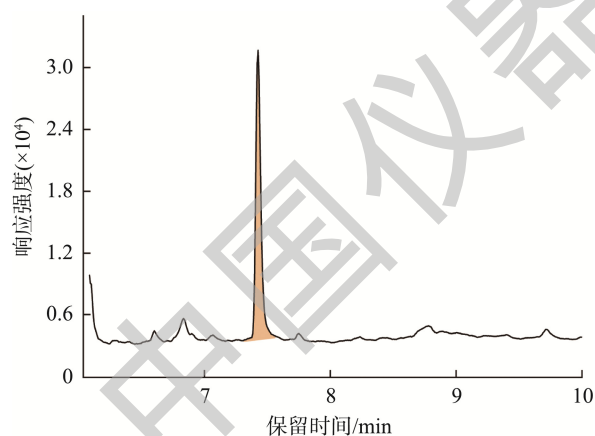


图 6 代表性实际样品中检出 3-氰基吡啶的总离子流色谱图 (1.35 mg/kg)

Fig.6 Total ion flow chromatogram of 3-cyanopyridine detected in representative actual sample (1.35 mg/kg)

为进一步验证 3-氰基吡啶对枣花蜂蜜真实性鉴别的效果, 采用本研究方法对市售的 5 批次枣花蜂蜜进行检测, 结果发现其中有 3 批次样品为真实枣花蜂蜜, 含量分别为 0.52、0.89、1.09 mg/kg, 另外 2 批次未检出 3-氰基吡啶, 可以判定为假的枣花蜂蜜。该结果表明本方法具有良好的实用性, 可用于枣花蜂蜜的真实性鉴别。

表 2 实际样品中 3-氰基吡啶的含量

Table 2 Content of 3-cyanopyridine in actual honey samples

蜜种	$\bar{X} \pm S$ /(mg/kg)	NDS	含量范围/(mg/kg)
枣花蜂蜜 ($n=22$)	1.30±0.45	22	0.40~2.25
荆条蜂蜜 ($n=15$)	0.09±0.03	12	ND~0.14
油菜蜂蜜 ($n=14$)	0.05±0.00	6	ND~0.05
荔枝蜂蜜 ($n=15$)	0.12±0.02	15	0.09~0.15
椴树蜂蜜 ($n=14$)	0.11±0.01	15	0.08~0.14
洋槐蜂蜜 ($n=15$)	0.09±0.02	14	ND~0.12

注: n : 样品数量; NDS: 检出样品数量; ND: 未检出

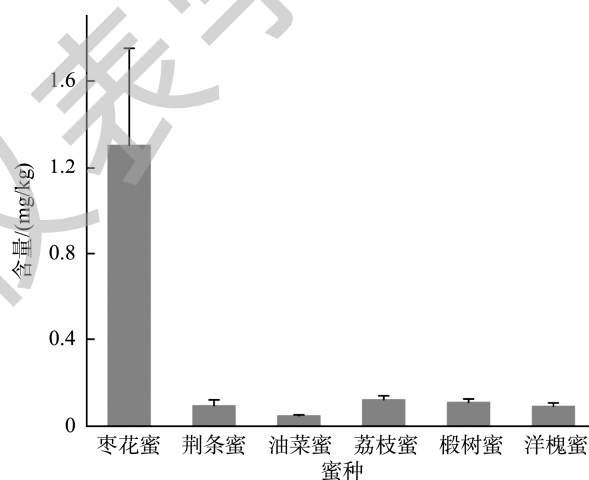


图 7 不同蜜种蜂蜜中 3-氰基吡啶含量

Fig.7 Content of 3-cyanopyridine in different types of honey samples

3 结论

本研究采用 HLB 固相萃取柱富集净化, 以 GC-MS 建立了蜂蜜中 3-氰基吡啶的定量分析检测方法。实验结合蜂蜜样品的基质特点以及 3-氰基吡啶的化学特性, 对前处理条件进行优化, 使用外标法准确定量。同时, 通过方法学评价考察了所建方法的有效性, 方法检出限为 0.04 mg/kg, 平均回收率在 93.7%~100.2%之间, 相对标准偏差小于 6% ($n=6$)。本方法操作简单, 检测时间短, 回收率和精密度都满足检测需要, 适用于蜂蜜中 3-氰基吡啶的分析测定。并且通过对 95 批次实际样品的检测, 确定高含量 3-氰基吡啶(0.40~2.25 mg/kg)可作为枣花蜂蜜的潜在特征指标, 为枣花蜂蜜的质量真实性评价以及品质优劣判别提供了准确有效的方法以及必要的技术支撑。

参考文献

- [1] CHENG N, ZHAO H, CHEN S, *et al.* Jujube honey induces apoptosis in human hepatocellular carcinoma HepG2 cell via DNA damage, p53 expression, and caspase activation [J]. *J Food Biochem*, 2019, 43(11): e12998.
- [2] 杨二林, 赵浩安, 徐元元, 等. 枣花蜜酚类化合物组成及其抗氧化活性分析[J]. *食品科学*, 2021, 42(3): 150–157.
YANG ERL, ZHAO HAN, XU YY, *et al.* Phenolic compounds and antioxidant activity of jujube honey [J]. *Food Sci*, 2021, 42(3): 150–157.
- [3] 杨二林. 枣花蜜化学成分及抗氧化活性研究[D]. 西安: 西北大学, 2021.
YANG ERL. Chemical components and antioxidant activity of jujube honey [D]. Xi'an: Northwest University, 2021.
- [4] ZERROUK S, SEIJO MC, ESCUREDO O, *et al.* Characterization of *Ziziphus lotus* (jujube) honey produced in algeria [J]. *J Apicult Res*, 2018, 57(1): 166–174.
- [5] 王笑笑, 周勇, 徐国群, 等. 黄酮类成分在蜂蜜抗菌性中的效能研究[J]. *中国现代应用药学*, 2017, 34(3): 363–369.
WANG XX, ZHOU Y, ZHOU GQ, *et al.* Study on the efficacy of flavonoids in the antibacterial properties of honey [J]. *Chin J Mod Appl Pharm*, 2017, 34(3): 363–369.
- [6] BENMOULOUD ABA, ZATRA YZY, BELKADI ABA, *et al.* Evaluation of gastroprotective effect of jujube honey in ethanol-induced stomach ulcer in mice [J]. *Indian J Tradit Know*, 2023, 22(1): 150–159.
- [7] KARBASI S, ASADIAN AH, AZARYAN E, *et al.* Quantitative analysis of biochemical characteristics and anti-cancer properties in MCF-7 breast cancer cell line: A comparative study between *Ziziphus jujube* honey and commercial honey [J]. *Mol Biol Rep*, 2024, 51(1): 344.
- [8] 高西贝, 杜欣玥, 王琪琦, 等. 蜂蜜的真实性鉴别方法研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(18): 5842–5848.
GAO XB, DU XY, WANG QQ, *et al.* Research progress on the detection technologies of honey authenticity [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(18): 5842–5848.
- [9] 王加众, 杜福民, 王海洲, 等. 蜂蜜掺假鉴别技术研究进展[J]. *蜜蜂杂志*, 2023, 43(1): 11–14.
WANG JZ, DU FM, WANG HZ, *et al.* Research progress in the identification of adulterated honey [J]. *J Bee*, 2023, 43(1): 11–14.
- [10] HE CX, LIU Y, LIU HL, *et al.* Compositional identification and authentication of Chinese honeys by ¹H NMR combined with multivariate analysis [J]. *Food Res Int*, 2020, 130: 108936.
- [11] 敖常伟, 吕娜, 吴香菊, 等. 枣花及枣花蜜香气成分分析[J]. *食品科学*, 2018, 39(20): 182–189.
AO CW, LV S, WU XJ, *et al.* Analysis of aroma components from jujube flowers and honey [J]. *Food Sci*, 2018, 39(20): 182–189.
- [12] 鞠锋清. 三种蜂蜜差异性探究与鉴别[D]. 泰安: 山东农业大学, 2020.
JU FQ. Exploration and identification of the differences of three honeys [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2020.
- [13] 李习红, 刘皇见, 李吴瑞, 等. 3-氰基吡啶的合成工艺优化[J]. *安徽化工*, 2021, 47(6): 107–109.
LI XH, LIU HJ, WU LR, *et al.* Optimization of synthetic process of 3-cyanopyridine [J]. *Anhui Chem Ind*, 2021, 47(6): 107–109.
- [14] 曾丽璇, 陈利华, 曾宝强. 工业废水中烟酸、烟酰胺和 3-氰基吡啶的 HPLC 检测[J]. *中国环境监测*, 2005(6): 20–22.
ZENG LX, CHENG LH, ZENG BQ. Determination of nicotinic acid, nicotinamide and 3-cyanopyridine in industrial effluent using high performance liquid chromatography [J]. *Environ Monitor China*, 2005(6): 20–22.
- [15] 刘晶. 烟酰胺和 3-氰基吡啶的 HPLC 检测[J]. *化学与生物工程*, 2011, 28(9): 93–94.
LIU J. Determination of nicotinamide and 3-cyanopyridine by high performance liquid chromatography [J]. *Chem Bioeng*, 2011, 28(9): 93–94.
- [16] PADOLEY KV, MUDLIAR SN, BANERJEE SK, *et al.* Fenton oxidation: A pretreatment option for improved biological treatment of pyridine and 3-cyanopyridine plant wastewater [J]. *Chem Eng J*, 2011, 166(1): 1–9.
- [17] 肖景娴. 水溶液中 2-氰基吡啶的气相色谱分析[J]. *精细化工中间体*, 2004(4): 71–72.
XIAO JX. Determination of 2-cyanopyridine in water by gas chromatography [J]. *Fine Chem Intermed*, 2004(4): 71–72.
- [18] NA C, ZHANG Y, DENG M, *et al.* Evaluation of the detoxication efficiencies for acrylonitrile waste water treated by a combined anaerobic oxic-aerobic biological fluidized tank (A/O-ABFT) process: Acute toxicity and zebrafish embryo toxicity [J]. *Chemosphere*, 2016, 154: 1–7.
- [19] 张伟. 白兰花挥发油的提取及其香气组分的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
ZHANG W. Study on extraction of volatile oil from white orchid and its aroma components [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [20] LIANG DS, WEN HS, ZHOU YX, *et al.* Simultaneous qualitative and quantitative analyses of volatile components in Chinese honey of six botanical origins using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Sci Food Agric*, 2023, 103(15): 7631–7642.
- [21] 王子宜, 杜新贞, 张兴辉, 等. 固相微萃取纤维涂层研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2022, 34(12): 2793–2800.
WANG ZY, DU XZ, ZHANG XH, *et al.* Advances of the coating materials in solid phase microextraction [J]. *Chem Res Appl*, 2022, 34(12): 2793–2800.
- [22] 叶磊海, 钟世欢, 叶佳明, 等. LC-MS-MS 法同时测定动物肌肉组织和牛奶中 10 种氨基糖苷类药物的方法优化研究[J]. *化工设计通讯*, 2016, 42(12): 107–108, 111.
YE LH, ZHONG SH, YE JM, *et al.* Simultaneous determination of muscle tissue and milk by LC-MS-MS study on optimization of 10 kinds of aminoglycoside drugs [J]. *Chem Eng Des Commun*, 2016, 42(12): 107–108, 111.
- [23] BLESIA J, SILVA LJ, LINO CM, *et al.* Comparison of three solid-phase extraction processes in quantification of ciprofloxacin and enrofloxacin in pork meat [J]. *J Sep Sci*, 2012, 35(7): 832–838.
- [24] NADAL JC, BORRULL F, FURTON KG, *et al.* Selective monitoring of acidic and basic compounds in environmental water by capsule phase microextraction using sol-gel mixed-mode sorbents followed by liquid chromatography-mass spectrometry in tandem [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1625: 461295.
- [25] 王亚会, 李祥波, 陆君. 高效液相色谱-串联质谱法测定鸡肉中的金刚烷胺[J]. *食品工业*, 2019, 40(9): 277–280.

- WANG YH, YANG XB, LU J. Determination of amantadine residues in chicken meat by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Ind*, 2019, 40(9): 277–280.
- [26] LIU T, QIAO N, NING FJ, *et al.* Identification and characterization of plant-derived biomarkers and physicochemical variations in the maturation process of *Triadicacochinchinensis* honey based on UPLC-QTOF-MS metabolomics analysis [J]. *Food Chem*, 2023, 408: 135197.
- [27] SAKAČ M, NOVAKOVIĆ A, IKONIĆ P, *et al.* Geographical origin authentication of honey produced in the region of Rtanj Mountain (Serbia) [J]. *J Food Compos Anal*, 2024, 129: 106088.
- [28] 马凯, 蔡芳叶, 黄永桥, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测蜂蜜中九种氨基糖苷类药物残留[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(18): 203–208. MA K, CAI FY, HUANG YQ, *et al.* Detection of nine aminoglycosides residues in honey by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Ferment Ind*, 2020, 46(18): 203–208.
- [29] 宋美洁, 吴翠玲, 赵柳微, 等. QuEChERS 结合超高效液相色谱串联质谱法同时测定蜂蜜和蜂王浆中红霉素及其降解物残留量[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(22): 254–259. SONG MJ, WU CL, ZHAO LW, *et al.* Determination of erythromycin A and its degradation products in honey and royal jelly by QuEChERS/UHPLC-MS/MS [J]. *Food Ferment Ind*, 2021, 47(22): 254–259.
- [30] 田丽, 胡佳薇, 尹丹阳, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法测定黄芪中 42 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(7): 225–233. TIAN L, HU JW, YING DY, *et al.* Determination of 42 kinds of pesticide residues in *Astragalus membranaceus* by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(7): 225–233.
- [31] MARTIN-GÓMEZ BMB, VALVERDE SVS, BERNAL JBJ, *et al.* Development and validation of an analytical methodology based on solvent microextraction and UHPLC-MS/MS for determining bisphenols in honeys from different botanical origins [J]. *Food Chem*, 2024, 450: 139358.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)

作者简介



赵 旦, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: m18845762193@163.com



李 岩, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: liyan2522@ysu.edu.cn



崔宗岩, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: ciqqhd@126.com