

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240713004

糖诱导相分离/超高效液相色谱-高分辨质谱法 测定牛奶中高氯酸盐含量

唐 玥^{1,2}, 李少华², 陈达炜^{2*}, 张丰香^{1*}

(1. 山东第二医科大学公共卫生学院, 潍坊 261053; 2. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100021)

摘要: **目的** 建立基于糖诱导相分离技术结合超高效液相色谱-高分辨质谱法(ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry, UPLC-HRMS)测定牛奶中高氯酸盐含量的分析方法。**方法** 样品制备采用乙腈为提取溶剂, 木糖为相分离诱导剂。分析物经 Poroshell 120 (50 mm×2.1 mm, 1.9 μm) 色谱柱分离, 以甲醇-1% 乙酸水溶液为流动相进行梯度洗脱。采用电喷雾负离子模式与单一离子监测(targeted single ion monitoring, tSIM)扫描模式, 结合同位素内标法进行定量。**结果** 在 0.1~20.0 μg/L 的范围内, 高氯酸盐线性关系良好($r^2=0.9988$)。方法检出限(limits of detection, LODs)和定量限(limits of quantification, LOQs)分别为 0.1 μg/L 和 0.3 μg/L; 3 个加标水平下, 回收率为 88.7%~116.8%, 相对标准偏差为 2.3%~8.1%。在 30 份牛奶样品的检测分析中, 高氯酸盐的检出率达 100%。**结论** 该方法操作简便, 对样品净化效果良好, 具有低成本、高灵敏度的优点, 适用于牛奶中高氯酸盐检测。

关键词: 高氯酸盐; 糖诱导相分离; 超高效液相色谱-高分辨质谱法; 牛奶

Determination of perchlorate content in milk by sugar-induced phase separation and ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry

TANG Yue^{1,2}, LI Shao-Hua², CHEN Da-Wei^{2*}, ZHANG Feng-Xiang^{1*}

(1. School of Public Health, Shandong Second Medical University, Weifang 261053, China;
2. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

ABSTRACT: **Objective** To establish a method for the determination of perchlorate content in milk using sugar-induced phase separation and ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry (UPLC-HRMS). **Methods** Acetonitrile was used as extraction solvent and xylose was used as phase separation inducer for sample preparation. The analyte was separated using a Poroshell 120 (50 mm×2.1 mm, 1.9 μm) chromatographic column and eluted with a gradient using a methanol-1% acetic acid aqueous solution as the mobile

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFF1105301)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2023YFF1105301)

*通信作者: 陈达炜, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全。E-mail: chendw@cfssa.net.cn

张丰香, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品营养与安全。E-mail: zhangfx@sdsu.edu.cn

*Corresponding author: CHEN Da-Wei, Ph.D, Professor, National Center for Food Safety Risk Assessment, No.7, Panjiayuan South Lane Beijing 100021, China. E-mail: chendw@cfssa.net.cn

ZHANG Feng-Xiang, Ph.D, Associate Professor, Shandong Second Medical University No.7166 Bao Tong Xi Street, Weifang 261053, China. E-mail: zhangfx@sdsu.edu.cn

phase. Quantification was performed by isotope internal standard method under electrospray negative ion mode and target single ion monitoring (targeted single ion monitoring, tSIM) acquisition mode. **Results** Perchlorate showed a good linearity ($r^2=0.9988$) in the range of 0.1–20.0 $\mu\text{g/L}$. The limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) of methods were 0.1 $\mu\text{g/L}$ and 0.3 $\mu\text{g/L}$, respectively. Recoveries ranged from 88.7% to 116.8% at the 3 spiked levels, with relative standard deviations ranging from 2.3% to 8.1%. Perchlorate was detected in 100% of the 30 milk samples. **Conclusion** The method is easy to operate, has a good effect on sample purification, and has the advantages of low cost and high sensitivity, which is suitable for the detection of perchlorate in milk.

KEY WORDS: perchlorate; sugar-induced phase separation; ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry; milk

0 引言

高氯酸盐极性较大, 易溶于水, 是一种化学结构稳定的常用氧化剂, 广泛存在于环境与食品中, 并可以通过多种途径转移至人体内^[1-4]。研究表明, 高氯酸盐会抑制甲状腺对碘的吸收, 导致激素合成减少, 破坏甲状腺的正常功能、代谢和发育; 严重时还会对骨髓和肌肉组织造成病理影响, 导致甲状腺癌, 危害人体健康^[5-8]。鉴于上述毒理学效应, 欧盟食品安全局规定食品中高氯酸盐的限量为 0.01~0.75 mg/kg ^[9]。目前, 世界上各类食品普遍受高氯酸盐的污染。牛奶作为重要的动物源性食品, 富含蛋白质、钙、磷、维生素、氨基酸等营养成分^[10]。在牛奶的生产过程和奶牛的繁殖阶段, 频繁使用含氯消毒剂或清洁剂来保持环境卫生可能会导致牛奶中高氯酸盐含量过高^[11]。我国是乳品消费大国, 乳品质量安全与人体健康息息相关。因此, 建立一种简单、快速、灵敏、准确的牛奶中高氯酸盐的检测方法至关重要^[12]。

牛奶中的高氯酸盐含量较低, 常使用灵敏度高、选择性强的离子色谱-串联质谱法(ion chromatography-tandem mass spectrometry, IC-MS/MS)、液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)、超高效液相色谱-高分辨质谱法(ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry, UPLC-HRMS)等进行检测^[13-17]。然而, 质谱仪器对样品处理有较高要求, 固相萃取、超声提取等前处理方法过程烦琐、操作时间长, 因此, 开发更加快速、高效的提取和净化步骤尤为重要。

糖诱导乙腈-水液液萃取(sugar-induced liquid-liquid extraction, SU-LLE)是以糖作为相诱导剂, 引发乙腈相与水相分离的前处理技术^[18]。在对蜂蜜诱导的相分离研究中发现, 由于蜂蜜中含大量果糖, 糖类物质可促使高氯酸盐萃取到极性较低的乙腈相中^[19]。基于此, 本研究以牛奶为基质, SU-LLE 为前处理方法, 通过对糖种类和浓度、乙腈-水的比例等参数进行优化, 有效净化和富集高氯酸盐, 建立 UPLC-HRMS 测定牛奶中高氯酸盐含量的定量方法, 旨

在为牛奶中高氯酸盐的风险监测提供一种高效、准确和通用的检测方法。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器与试剂

牛奶样品购自北京各大超市。

Dionex U3000/Q Exactive 静电场轨道阱高分辨质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 3K15 离心机(德国 Sigma 公司); 涡旋混合器 Vortex Genie 2(美国 Scientific Industries 公司); BSA224S 电子天平(感量 0.001 g, 德国 Sartorius 公司); Poroshell 120 分析柱(50 mm×2.1 mm, 1.9 μm) (美国 Agilent 公司)。

高氯酸盐标准溶液($\text{Cl}^{16}\text{O}_4^-$, 质量浓度 100 mg/L , 美国 INORGANIC 公司); 高氯酸盐同位素内标溶液($\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-$, 质量浓度 100 mg/L , 加拿大 TRC 公司); 甲醇、乙腈、乙酸、甲酸(色谱纯, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。超纯水由美国 Millipore 公司的 Milli-Q 仪器制得。

1.2 标准溶液的配制

标准中间溶液: 分别精确量取 10 μL 质量浓度为 100 mg/L 的高氯酸盐标准溶液和高氯酸盐同位素内标溶液, 用超纯水稀释, 配制成 1 mg/L 的各自标准中间溶液, 并进一步用超纯水稀释, 配制成 100 $\mu\text{g/L}$ 的标准中间溶液, 均储存于 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱备用。

标准工作溶液: 量取高氯酸盐标准中间溶液, 逐级稀释至质量浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液, 分别加入 20 μL 的同位素内标中间溶液(100 $\mu\text{g/L}$), 以确保实验的精确性和可靠性。

1.3 样品制备

准确量取 5 mL 牛奶样品于 15 mL 离心管, 加入 1.5 g 木糖和适量内标溶液, 涡旋混匀后, 得含糖约 0.3 g/mL 的混合溶液。精确移取该混合溶液 400 μL , 加入 600 μL 乙腈, 涡旋混匀 1 min 后, 15300 r/min 离心 10 min, 相分离后将上层乙腈相转移至进样瓶中, 供仪器检测分析。

1.4 仪器条件

色谱条件: Poroshell 120 分析柱(50 mm×2.1 mm, 1.9 μm), 柱温 40 °C, A 流动相为甲醇, B 流动相为 1%乙酸水溶液, 梯度洗脱, 流速为 0.6 mL/min。梯度洗脱程序: 0~0.8 min, 10% A; 0.8~2.2 min, 10%~100% A; 2.2~2.5 min, 100% A 保持不变; 2.5~4.0 min, 100%~10% A。进样体积为 5 μL。

质谱条件: 采用 HRMS; 喷雾电压为 3 kV; 毛细管温度 320 °C; 加热温度 450 °C; 采集模式为单一离子监测(targeted single ion monitoring, tSIM)扫描模式; 分辨率为 70000 FWHM, 分离宽度为 5 Da, 自动增益控制(automatic gain control, AGC)为 2×10^5 , 最大允许注入时间为 100 ms^[20]。Cl¹⁶O₄⁻的定量离子为 m/z 98.9481, 定性离子为 m/z 100.9451; Cl¹⁸O₄⁻的定量离子为 m/z 106.9678。

1.5 数据处理

加标样品平行测定 6 次, 实际样品平行测定 3 次。采用 Microsoft Excel 2010 进行数据统计和分析, 采用 Graphpad 9.5 软件进行图表绘制。

2 结果与分析

2.1 仪器条件的优化

对于极性和亲水性化合物, 合适的色谱柱对从复杂基质中分离目标物起着至关重要的作用。文献[20~21]表明, 高氯酸盐由于其高极性, 在 C₁₈ 柱上难以保留。Poroshell 120 分析柱对高氯酸盐具有良好的分离和保留性能, 且该柱效率长期稳定, 适合作为高氯酸盐检测的色谱柱。在 HRMS 中, tSIM 采集模式基于高氯酸盐精确母离子(m/z 98.9481)单一靶向监测, 分离宽度较于常规的全扫描模式明显较窄, 故具有更好的定量检测性能。与全扫描模式相比, tSIM 模式线性范围更广, 标准偏差更低, 更适合于痕量水平目标物的检测分析^[21]。

此外, 流动相体系直接决定了目标物的响应、峰型以

及出峰时间^[22]。食品中高氯酸盐常用的液相分离流动相有甲醇-水和乙腈-水两种体系。与乙腈相比, 甲醇作为流动相对 Cl¹⁶O₄⁻和 Cl¹⁸O₄⁻具有良好的分离性和较高的响应值, 可有效去除基质中的干扰影响^[23~24]。由于高氯酸盐具有高极性, 以离子态盐的形式普遍存在, 通常在检测时会在纯水流动相中加入一定量的乙酸, 使高氯酸盐形成高氯酸, 进而提高其在色谱柱的保留行为, 以此改善峰型和保留效果^[20,25]。实验比较了甲醇-0.2%乙酸水、甲醇-0.5%乙酸水和甲醇-1%乙酸水的提取效果, 结果显示, 随着乙酸水浓度的提高, 高氯酸盐的峰形改善明显, 且 1%乙酸水相对 0.5%乙酸水具有更为对称的峰形。因此, 确定 A 流动相为甲醇, B 流动相为 1%乙酸水, 梯度洗脱程序见“1.4”。

2.2 样品前处理方法的选择与优化

前处理预实验中, 配制加标高氯酸盐于 60%乙腈-糖水溶液, 涡旋混匀静置 1 min 后诱导相分离, 检测分析发现高氯酸盐大部分富集于上层乙腈相。随后围绕糖析诱导剂种类、浓度以及萃取溶剂的浓度 3 个指标进行优化, 选取最佳提取条件。

2.2.1 糖析诱导剂种类的选择

糖析诱导剂的种类决定了乙腈与样品水溶液能否发生相分离, 以及相分离后上层乙腈相的体积。目前常用的诱导剂为单糖, 如葡萄糖、果糖、木糖; 或二糖, 如蔗糖、麦芽糖等^[26]。本研究考察了 5 种糖析剂, 比较其相分离情况。图 1 结果显示, 相同条件下, 木糖富集倍数高且回收率更接近 100%, 最终选择木糖作为糖析诱导剂。

2.2.2 糖析诱导剂浓度的选择

糖析诱导剂的添加量也是影响相分离程度的因素。在以往的糖诱导中, 随着糖浓度的升高, 上层乙腈相的富集效果越好, 且糖微溶乙腈、易溶于水, 故上层有机相中糖含量远远低于下层^[27~28]。相分离后乙腈相的体积决定了该方法的富集倍数和萃取效率。本研究对添加糖析诱导剂的浓度进行了优化, 以便在上层乙腈相中高效萃取高氯酸盐。

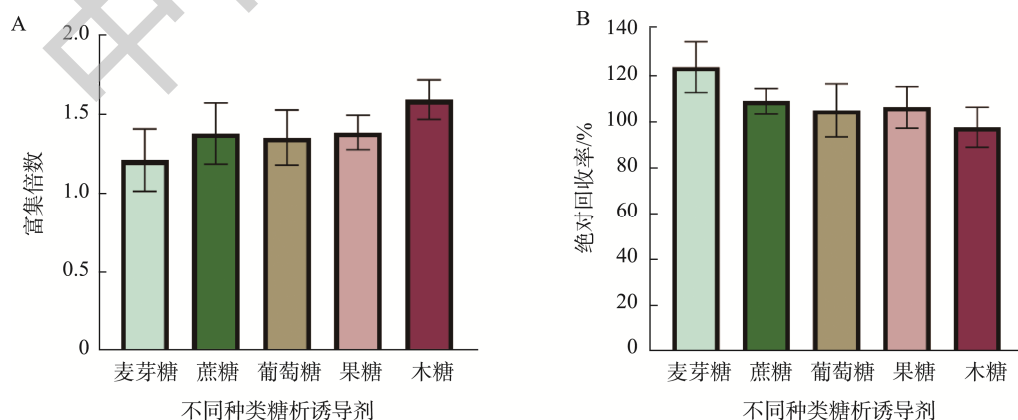
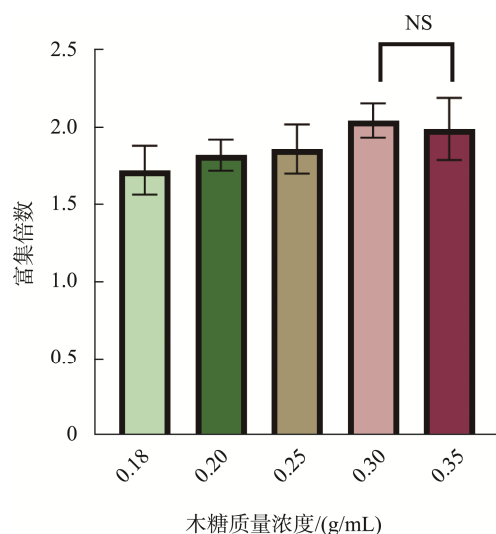


图1 不同种类糖析诱导剂的富集倍数(A)和绝对回收率(B) ($n=3$)
Fig.1 Enrichment factor (A) and absolute recoveries (B) of different types of sugar inducers ($n=3$)

图 2 结果显示, 木糖质量浓度在 0.18 g/mL 时, 可以诱导 60% 乙腈-水的混合溶液相分离。当木糖质量浓度为 0.30 g/mL 时, 萃取效率达到最佳, 且在更高浓度 (0.35 g/mL) 下, 与 0.30 g/mL 时的萃取效率无明显差别。为了减少杂质引入和节约试剂, 最终选择质量浓度为 0.30 g/mL 的木糖作为糖析诱导剂。



注: NS表示两者无显著性差异。

图2 不同质量浓度木糖的富集倍数

Fig.2 Enrichment factor of xylose at different mass concentrations

2.2.3 萃取溶剂浓度的选择

牛奶基质成分复杂, 含有蛋白质、脂肪及其他高极性干扰成分^[29]。本前处理方法选择乙腈作为萃取剂, 不仅可以对目标化合物直接提取, 还可以沉淀牛奶样品中的蛋白, 经离心辅助后可去除牛奶中大部分的蛋白质^[30]。

乙腈体积是影响相分离程度的因素之一, 不同比例的乙腈-水溶液可以产生不同的相体积比, 本研究利用回

收率和富集倍数对高氯酸盐的提取效率进行评价。结果显示, 在糖析诱导剂质量不变的情况下, 随着乙腈体积增加 (400、500、600、700、800 μ L), 萃取分层后上层有机相的体积随之增加 (50、450、580、760、900 μ L)。图 3 所示, 当乙腈比例上升时, 高氯酸盐的富集倍数呈现降低的趋势, 绝对回收率随乙腈比例的提高而增加。乙腈比例为 40% 时, 虽然富集倍数较高, 但绝对回收率在 4 个浓度中却最低。当乙腈浓度为 60% 时显示出较好的富集倍数和较高的绝对回收率。综合考察后, 最终选取比例为 60% 的乙腈-水混合物作为萃取溶剂。

2.3 方法学考察

2.3.1 基质效应

以纯溶剂和不含待测物的空白牛奶基质提取液分别绘制标准曲线, 通过比较两条标准曲线的斜率比评估基质效应 (matrix effect, ME) 的影响。ME 越接近 100%, 表明 ME 越小。ME > 100% 表示基质增强; ME < 100% 表示基质抑制。本实验 ME 为 95.3%, 在可接受范围内 (80%~120%)^[31-34]。

2.3.2 线性范围、检出限与定量限

配制质量浓度为 0.1~20.0 μ g/L 的标准工作溶液, 均含 2 μ g/L 的同位素内标。以高氯酸盐的质量浓度 (X, μ g/L) 为横坐标, 高氯酸盐与同位素内标的峰面积比值 (Y) 为纵坐标, 绘制标准曲线。结果表明在 0.1~20.0 μ g/L 的高氯酸盐质量浓度范围内具有良好的线性关系, 线性方程为 $Y=0.47692X+0.00093179$, 相关系数 r^2 为 0.9988。本研究采用标准曲线下限浓度作为加标浓度, 分别以信噪比为 3 倍和 10 倍所获取的浓度为牛奶中高氯酸盐的检出限 (limits of detection, LODs) 和定量限 (limits of quantification, LOQs)。结果显示, 本研究的 LODs 和 LOQs 分别为 0.1 μ g/L 和 0.3 μ g/L, 满足实际检测要求。

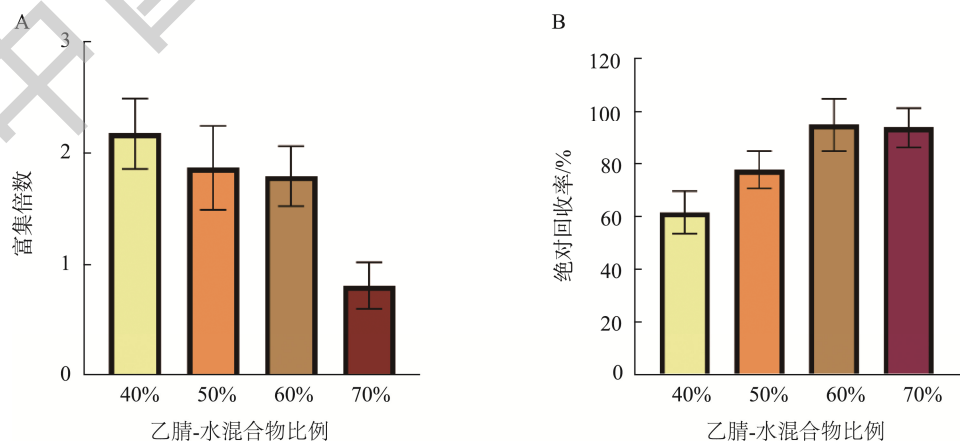


图3 不同比例乙腈和水混合物的富集倍数(A)和绝对回收率(B)

Fig.3 Enrichment factor (A) and absolute recoveries (B) of acetonitrile and water mixtures in different ratios

2.3.3 准确度和精密度

以空白牛奶样品作为空白基质进行加标, 选定 0.3、1.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 3 个质量浓度为加标水平, 按照 1.3 中的方法对样品进行处理, 所有样本均重复平行操作 6 次, 以考察本方法的回收率与相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)。3 个加标水平中高氯酸盐的回收率为 88.7%~116.8%, RSDs 为 2.3%~8.1%。结果可知, 该方法具有良好的准确度与精密度, 可用于测定牛奶中的高氯酸盐含量。

2.4 实际样品的测定

对北京大型超市随机抽选的 30 份牛奶样品进行分析, 每份样本均独立进行了 3 次检测。其中, 高氯酸盐检出率为 100%, 质量浓度范围为 0.26~9.27 $\mu\text{g/L}$ 。实验结果表明高氯酸盐在牛奶中的浓度水平较低, 结果较为稳定。

为评价 30 份牛奶样品的基质影响, 对每份牛奶样品提取液进行高氯酸盐同位素内标 $\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-$ 的进样前加标 (2 $\mu\text{g/L}$), 计算其峰面积的 RSDs 为 10.2%, 表明各个牛奶样品间基质有所差异, 但在可接受范围内(80%~120%)。为评价 30 份牛奶样品的准确度和精密度, 均匀混合 30 份牛奶样品制备成 1 份混合牛奶样品, 对其进行高氯酸盐的测定, 平行测定 6 份。结果显示该混合牛奶样品高氯酸盐含量为 4.23 $\mu\text{g/L}$, RSDs 为 5.6%。与分别单独测定 30 份牛奶样品中高氯酸盐的平均值(3.98 $\mu\text{g/L}$)相比, 相对偏差在 10%以内, 表明本研究对 30 份实际牛奶样品中高氯酸盐的检测具有较好的准确度和精密度。

3 结 论

本研究基于 SU-LLE 技术结合 UPLC-HRMS, 建立了一种检测牛奶中高氯酸盐残留的方法。与其他检测方法相比, 该方法操作简便, 重现性好, 无需使用固相萃取净化柱, 通过直接提取糖析后的上层乙腈相, 有效消除样品基质对高氯酸盐的影响。方法绿色环保, 对样品净化效果好, 富集倍数高, 回收率理想, 准确度和精密度均符合方法学要求, 具有低成本、高灵敏度的优点, 适用于大批量牛奶中高氯酸盐的检测分析。

参考文献

- [1] DOU D, HE M, LIU J, *et al.* Occurrence, distribution characteristics and exposure assessment of perchlorate in the environment in China [J]. Hazard Mater, 2024, 474: 134805.
- [2] MAFFINI MV, TRASANDE L, NELTNER TG. Perchlorate and diet: Human exposures, risks, and mitigation strategies [J]. Curr Environ Health Rep, 2016, 3(2): 107–117.
- [3] CALDERÓN R, GODOY F, ESCUDEY M, *et al.* A review of perchlorate (ClO_4^-) occurrence in fruits and vegetables [J]. Environ Monit Assess, 2017, 189(2): 82.
- [4] STEINMAUS CM. Perchlorate in water supplies: Sources, exposures, and health effects [J]. Curr Environ Health Rep, 2016, 3(2): 136–143.
- [5] 张晓君, 曹宏芳, 漆晓明, 等. 乳制品生产设备清洗消毒方法及效果检测的研究进展[J]. 中国乳品工业, 2015, 43(7): 49–51.
ZHANG XJ, CAO HF, QI XM, *et al.* Research progress on cleaning and disinfecting methods and effectiveness testing of dairy production equipment [J]. China Dairy Ind, 2015, 43(7): 49–51.
- [6] 陈东, 李倩, 刘平, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定饮料中高氯酸盐和氯酸盐[J]. 卫生研究, 2024, 53(1): 102–108.
CHEN D, LI Q, LIU P, *et al.* Determination of perchlorate and chlorate in beverages by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Hyg Res, 2024, 53(1): 102–108.
- [7] 张丹, 段慧. 环境中高氯酸盐的污染、分析方法及去除技术的研究进展[J]. 西南农业学报, 2013, 26(6): 2648–2653.
ZHANG D, DUAN H. Progress in the study of perchlorate contamination in the environment, analytical methods and removal techniques [J]. Southwest China J Agric Sci, 2013, 26(6): 2648–2653.
- [8] 张雅薇. 我国牛奶安全存在的问题及应对策略[J]. 食品安全导刊, 2018, 218(27): 40.
ZHANG YW. Problems and coping strategies of milk safety in China [J]. Chin Food Saf Magaz, 2018, 218(27): 40.
- [9] 冯鑫, 吕佳, 别玮, 等. 稳定同位素稀释-超高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定牛奶及牛源性婴幼儿配方乳粉中 A1 型和 A2 型 β -酪蛋白含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(24): 80–86.
FENG X, LV J, BIE W, *et al.* Determination of A1 and A2 β -casein in milk and bovine-derived infant formula by purified protein-isotope internal standard dilution-ultra performance liquid chromatography coupled triple quadrupole mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(24): 80–86.
- [10] Commission regulation (EU) 2020/685 of 20 may 2020 amending regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of perchlorate in certain foods (text with EEA relevance) [EB/OL]. [2020-05-20]. <http://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2020/685/oj> [2024-04-30].
- [11] 李子豪, 王昌钊, 赵铁营, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定乳及乳制品中苯菌酮的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(20): 6684–6691.
LI ZH, WANG CZ, ZHAO TY, *et al.* Determination of metrafenone residues in milk and milk products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(20): 6684–6691.
- [12] 宗凌丽, 应月, 唐思颖. 离子色谱法测定牛奶中硫氰酸根含量[J]. 现代食品, 2020(5): 167–169.
ZONG LL, YING Y, TANG SJ. Determination of thiocyanate in milk by ion chromatography [J]. Mod Food, 2020(5): 167–169.
- [13] 高爽. 高效液相色谱法在牛奶中磺胺类药物残留检测的应用[J]. 中国乳业, 2022(6): 55–59.
GAO S. Application of sulfonamides residues in milk by high performance liquid chromatography [J]. China Dairy Ind, 2022(6): 55–59.
- [14] 刘通, 母国栋, 姚桂红, 等. 共价有机聚合物固相微萃取结合高效液相色谱-串联质谱法检测牛奶中黄曲霉毒素[J]. 食品安全质量检测学报,

- 2023, 14(18): 66–73.
- LIU T, MU GD, YAO GH, *et al.* Determination of aflatoxins in milk by covalent organic polymer solid phase microextraction combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(18): 66–73.
- [15] 王轩, 郭战辉, 张弛, 等. 超高效液相色谱-高分辨质谱法测定牛奶中 7 种有机磷酸酯类阻燃剂[J]. *中国食品卫生杂志*, 2023, 35(5): 692–698.
- WANG X, GUO ZH, ZHANG C, *et al.* Determination of seven organophosphate esters in milk by ultra performance liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry [J]. *Chin J Food Hyg*, 2023, 35(5): 692–698.
- [16] 张璐, 董立雅, 刘通, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中三氯胺残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(11): 45–52.
- ZHANG L, DONG LY, LIU T, *et al.* Determination of diminazene in milk by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(11): 45–52.
- [17] 陈达伟, 李少华, 赵云峰. 食品中化学危害物检测的样品前处理方法选择及开发策略[J]. *中国食品卫生杂志*, 2022, 34(5): 1104–1111.
- CHENG DW, LI SH, ZHAO YF. Selection and development strategy of sample preparation methods for the detection of chemical hazards in food [J]. *Chin J Food Hyg*, 2022, 34(5): 1104–1111.
- [18] 高佳, 刘梦颖, 任贝贝, 等. 糖析萃取/超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱质谱快速筛查蜂蜜中的化学风险物质[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(10): 1233–1241.
- GAO J, LIU MY, REN BB, *et al.* Rapid screening of chemical risk substances in honey by sugar extraction/ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2023, 42(10): 1233–1241.
- [19] FEI Z, SUN M, SONG Q, *et al.* Freezing-assisted sugaring-out liquid-liquid extraction coupled with LC-MS/MS for quantitative determination of perchlorate in honey [J]. *Food Chem*, 2024, 435: 137604.
- [20] 贺巍巍, 杨杰, 王雨昕, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定食品中高氯酸盐[J]. *中国食品卫生杂志*, 2017, 29(4): 438–444.
- HE WW, YANG J, WANG YX, *et al.* Determination of perchlorate in food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Food Hyg*, 2017, 29(4): 438–444.
- [21] LI S, REN J, ZHANG Y, *et al.* A highly-efficient and cost-effective pretreatment method for selective extraction and detection of perchlorate in tea and dairy products [J]. *Food Chem*, 2020, 328: 127113.
- [22] 李若思, 危玲, 刘嘉颖. 超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱法检测婴幼儿配方奶粉中苯并三唑类紫外线吸收剂[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(8): 184–190.
- LI RS, WEI L, LIU JY. Determination of benzotriazole ultraviolet absorbers in infant formula milk powder by ultra performance liquid chromatography-quadrupole- electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(8): 184–190.
- [23] 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(4): 565–568.
- YAO QH, KE QX, LI J, *et al.* Determination of perchlorate in tea by solid phase extraction/(18)O labelled perchlorate dilution high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Anal Sci*, 2018(4): 565–568.
- [24] 姚清华, 刘文静, 陈美珍, 等. 超高效液相色谱-串联质谱同位素内标法测定茶汤中高氯酸盐[J]. *分析科学学报*, 2021(6): 847–850.
- YAO QH, LIU WJ, CHEN MZ, *et al.* Determination of perchlorate in tea infusion by isotope-labelled internal standard quantitation ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Anal Sci*, 2021(6): 847–850.
- [25] 方晓丽, 李瑞芬, 杨舒然, 等. 超高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱法同时测定蔬果中的氯酸盐和高氯酸盐[J]. *中国食品卫生杂志*, 2024, 36(3): 278–283.
- FANG XL, LI RF, YANG SR, *et al.* Simultaneous determination of chlorate and perchlorate in vegetables and fruits using ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole/linear ion trap mass spectrometry [J]. *Chin J Food Hyg*, 2024, 36(3): 278–283.
- [26] 张红医, 韩利梅, 石志红, 等. 乙腈与水在任何条件下都互溶吗[J]. *化学教育(中英文)*, 2017, 38(20): 76–80.
- ZHANG HY, HAN LM, SHI ZH, *et al.* Are acetonitrile and water miscible under all conditions [J]. *Chin J Chem Edu*, 2017, 38(20): 76–80.
- [27] WANG X, YANG S, LI Y, *et al.* Optimization and application of parallel solid-phase extraction coupled with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of 11 aminoglycoside residues in honey and royal jelly [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1542: 28–36.
- [28] CHEN R, LI J, YANG Z, *et al.* Determination of 3,5-dinitrosalicylic acid hydrazide in honey by solid-phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Prot*, 2020, 83(5): 910–914.
- [29] 毕瑞峰. 高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中的高氯酸盐和氯酸盐[J]. *中国乳品工业*, 2018, 46(2): 49–51, 58.
- BI RF. Simultaneous determination of perchlorate and chlorate in milk by porous graphitic carbon column-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *China Dairy Ind*, 2018, 46(2): 49–51, 58.
- [30] 段鹤君, 张晶, 孙佳林, 等. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法测定牛奶中 51 种激素[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(10): 1319–1326.
- DUAN HJ, ZHANG J, SUN JL, *et al.* Determination of 51 hormones in milk by ultra performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2023, 42(10): 1319–1326.
- [31] 石梦涵, 邢骞文, 武晓琦, 等. 磁性固相萃取前处理-超高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中阿维菌素类药物残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(8): 227–234.
- SHI MH, XING QW, WU XQ, *et al.* Determination of residues of avermectins in milk by magnetic solid phase extraction pre-treatment coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(8): 227–234.
- [32] 张烁, 周爽, 裴晓燕, 等. 免疫亲和柱结合超高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中的 16 种真菌毒素比较研究[J]. *食品安全质量检测学报*,

2023, 14(3): 234–242.

ZHANG S, ZHOU S, PEI XY, *et al.* Comparative study of immunoaffinity columns combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of 16 kinds of mycotoxins in milk [J].

J Food Saf Qual, 2023, 14(3): 234–242.

- [33] 邵瑞婷, 丁学妍, 姜洁. 超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬汁类及其饮料中 22 种镰刀菌属毒素[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(9): 167–177.

SHAO RT, DING XY, JIANG J. Determination of 22 kinds of Fusarium toxins in fruit and vegetable juices and beverages by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2024, 15(9): 167–177.

- [34] 夏宝林, 张亚清, 殷晶晶, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定枸杞子中 65 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(1): 110–119.

XIA BL, ZHANG YQ, YIN JJ, *et al.* Simultaneous determination of 65 kinds of pesticide residues in *Lycium barbarum* by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2024, 15(1): 110–119.

(责任编辑: 于梦娇 蔡世佳)

作者简介



唐 玥, 硕士研究生, 主要研究方向为食品卫生与安全。

E-mail: 1243338463@qq.com



陈达炜, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: chendw@cfsa.net.cn



张丰香, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品营养与安全。

E-mail: zhangfx@sdsu.edu.cn