

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240308001

高效液相色谱法同时检测小麦粉中 6 种非法添加剂

何海彤*, 汤曜名, 范伟煊

(广东产品质量监督检验研究院, 佛山 528300)

摘要: **目的** 建立高效液相色谱法同时测定小麦粉中硫脲、曲酸、间苯二酚、苯甲羟肟酸、三聚硫氰酸三钠盐和噻二唑 6 种非法添加剂。**方法** 样品经 70%乙腈水溶液提取, 采用 Thermo Hypersil-Gold C₁₈ 液相色谱柱, 使用 0.1%磷酸水溶液-甲醇作为流动相进行等度洗脱, 二极管阵列检测器检测。**结果** 6 种非法添加剂在 0.5~20.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内均展现出良好的线性关系($r^2>0.999$)。方法检出限均为 0.2 $\mu\text{g/g}$; 平均回收率为 62.9%~100.1%, 相对标准偏差为 1.16%~2.65% ($n=6$)。**结论** 该方法检测效率高、稳定性好, 具有良好的应用前景。

关键词: 小麦粉; 非法添加剂; 高效液相色谱法

Determination of 6 kinds of illegal additives in wheat flour by high performance liquid chromatography

HE Hai-Tong*, TANG Yao-Ming, FAN Wei-Xuan

(Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Foshan 528300, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 6 kinds of illegal additives in wheat flours by high performance liquid chromatography, including thiourea, kojic acid, resorcinol, benzohydroxamic acid, trisodium thiocyanate, thiazazole. **Methods** The sample was extracted with a 70% acetonitrile aqueous solution and subjected to Thermo Hypersil-Gold C₁₈ liquid chromatography column. The 0.1% phosphoric acid aqueous solution methanol was used as the mobile phase for isocratic elution and detected by a diode array detector. **Results** Six kinds of illegal additives showed good linear relationships ($r^2>0.999$) in the range of 0.5–20.0 $\mu\text{g/mL}$. The limits of detection of the method were all 0.2 $\mu\text{g/g}$; the average recoveries were 62.9%–100.1%, and the relative standard deviations were 1.16%–2.65% ($n=6$). **Conclusion** This method has high detection efficiency, good stability, and good application prospects.

KEY WORDS: wheat flour; illegal additives; high performance liquid chromatography

0 引言

小麦富含碳水化合物和蛋白质, 可用于生产小麦粉

和面粉, 对人类社会具有重要意义^[1]。庞大的市场需求推动小麦粉生产规模的扩大, 但安全和质量问题需要受到更多的重视。不良商家在小麦粉生产加工环节中使用非法添

*通信作者: 何海彤, 工程师, 主要研究方向为食品安全与质量。E-mail: 635834934@qq.com

*Corresponding author: HE Hai-Tong, Engineer, Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Foshan 528300, China. E-mail: 635834934@qq.com

加剂,以期改变或赋予小麦粉风味和理化性质等,提高小麦粉保质期或降低成本^[2-3]。这些非法添加剂严重影响了小麦粉的食品安全性,对消费者健康产生巨大威胁。

硫脲又被称为硫代尿素,是一种含硫化合物,常用于食品漂白和防腐^[4]。相关研究表明,长期食用被硫脲污染的水源或添加硫脲的食品可导致甲状腺功能障碍和机体氧化还原失衡^[5]。曲酸是一种微生物代谢的有机酸,具有良好的抑菌作用和抗酶促褐变效果,常被广泛用于食品防腐、保鲜、保色等方面^[6-8]。然而,有研究表明曲酸的过量摄入会造成潜在的致癌风险^[9]。间苯二酚是多酚氧化酶的特异性抑制剂,通常可以作为新鲜、冷冻和速冻食品的防褐变剂,但相关研究表明其具有急性神经系统毒性^[10]。苯甲羟肟酸和三聚硫氰酸三钠盐常见于矿石浮选和重金属处理,在食品生产环节的监管中有被发现作为小麦粉改良剂使用,存在一定的健康风险^[11-13]。噻二唑是一种头孢素类抗生素的生产中间体,有抑菌、杀虫等多种作用,但研究表明噻二唑可能具有生物毒性^[14-15]。

为了对小麦粉实现更加科学和具体化的监管,原国家食品药品监督管理总局发布了《总局关于进一步加强小麦粉质量安全监管的公告》,其中的第 4 条强调了“严禁生产企业在小麦粉中添加过氧化苯甲酰、次磷酸钠、硫脲、间苯二酚、过硫酸盐、噻二唑、曲酸等非食品原料”,即面粉中不得出现硫脲、间苯二酚、噻二唑、曲酸等物质^[16]。市售小麦粉中是否含有硫脲、曲酸、间苯二酚、苯甲羟肟酸、三聚硫氰酸三钠盐、噻二唑等非法添加剂,也是评价小麦粉食用安全性的重要依据^[17]。因此,对小麦粉中多种非法添加剂的高效检测方法研究至关重要。

目前,对小麦粉中硫脲、曲酸、间苯二酚、苯甲羟肟酸、三聚硫氰酸三钠盐、噻二唑这 6 种非法添加剂实现同时检测的方法并不多见,现用的检测方法大部分为只检测单种或其中几种物质,主要包括超高效液相色谱-串联质谱法^[18-19]和液相色谱法^[20],对 6 种非法添加剂的检测效率较低。本研究对小麦粉中的硫脲、曲酸、间苯二酚、苯甲羟肟酸、三聚硫氰酸三钠盐、噻二唑 6 种非法添加剂的同时测定的条件进行了研究,对样品提取液和上机条件均进行了优化,重点研究了前处理各方面的选择,旨在建立一种效率高、稳定性较好的同时检测这 6 种非法添加剂方法,为小麦粉的安全监管提供技术支持。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

广东省内零售包装小麦粉。

硫脲(纯度 99.2%)、间苯二酚(纯度 99.9%)(上海安谱公司);曲酸(纯度 99.9%)、苯甲羟肟酸(纯度 99.7%)、三聚

硫氰酸三钠盐(纯度 98.4%)、噻二唑(纯度 99.5%)(北京 BePure 公司),均有国际认证的标准物质证书。

甲醇、乙腈(色谱纯)、超纯水(电阻率为 18.2 MΩ·cm, 25℃)(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);磷酸(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

1.2 设备和仪器

LC20-AD 高效液相色谱仪(二极管阵列检测器,日本 SHIMADZU 岛津公司);PWS224ZH 电子天平(精度 0.1 mg,美国 OHAUS 公司);JJ500Y 电子天平(精度 0.01 g,富阳腾辉电子科技有限公司);3-3KS 高速冷冻离心机(美国 Sigma 公司);NANOpure Diamond UV/UF D11971 超纯水系统(美国 Fisher 公司);V8 涡旋混合器(美国 Essenscienc 公司);JP-C1200 超声清洗器(广州吉普超声波电子公司);Thermo Hypersil-Gold C₁₈ 柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm)[赛默飞世尔科技(中国)有限公司]。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

精密称取硫脲、曲酸、间苯二酚、苯甲羟肟酸、三聚硫氰酸三钠盐、噻二唑这 6 种非法添加剂标准品各 10 mg,分别用甲醇溶解并定容至 10 mL,配制成质量浓度分别为 1000 mg/L 的标准储备溶液,放置于-18℃冰箱中,避光保存。

精密移取硫脲、曲酸、间苯二酚、苯甲羟肟酸、三聚硫氰酸三钠盐、噻二唑标准储备溶液各 1.00 mL 至同一 10 mL 容量瓶,用甲醇稀释并定容至刻度,得到质量浓度为 100 mg/L 的混合标准中间溶液,放置于 4℃冰箱中,冷藏保存备用。

混合标准中间溶液用 70%乙腈-水溶液稀释成不同浓度的系列标准曲线工作溶液,现配现用。

1.3.2 样品前处理

称取 2 g(精确至 0.01 g)小麦粉试样于 50 mL 具塞离心管中,加入 4 mL 70%乙腈-水溶液,涡旋振荡提取 15 min,超声提取 5 min 后,8000 r/min 下离心 2 min,取上清液过 0.45 μm 有机滤膜,弃去初滤液,取续滤液,待测。

1.3.3 液相色谱条件

色谱柱:Thermo Hypersil-Gold C₁₈ 柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm);流动相:甲醇-0.1%磷酸水溶液(8:92, V:V);流速:1.0 mL/min;二极管阵列检测波长:260 nm;柱温:35℃;进样量:10 μL。

1.4 数据处理

通过 LabSolutions 版本 1.24 SP1 色谱工作站系统进行数据采集及定性、定量分析,再利用 Excel 2010 软件进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 色谱条件优化

2.1.1 检测波长的选择

检测波长是直接影响待测组分峰信号的产生和大小, 因此本研究对 6 种非法添加剂在 190~800 nm 的波长范围内进行全波长扫描。结果表明, 各待测物的最大吸收波长为: 硫脲(237 nm)、曲酸(216 nm, 268 nm)、间苯二酚(273 nm)、苯甲羟肟酸(228 nm)、三聚硫氰酸三钠盐(296 nm)、噻二唑(300 nm)。为兼顾 6 种非法添加剂都有较灵敏的响应, 本研究选择 260 nm 作为检测波长, 在此波长条件下, 各物质的灵敏度均较高, 且分离效果良好。

2.1.2 流动相的选择

流动相的选择可以分为盐溶液和非盐溶液两类。盐溶液是目前小麦粉中多种非法添加剂检测方法中常用的流动相, 洗脱分离效果较为明显, 但是盐溶液作为流动相会不同程度对色谱柱、系统管路及泵造成破坏^[20-23]。非盐类流动相也在相关研究中得到验证^[24-26]。同时, 相关文献也对流动相的酸度进行了分析讨论^[27]。在文献研究基础上进行对比优化, 实验结果表明 6 种非法添加剂获得了良好的分离效果(图 1), 因此本方法采用了 0.1%磷酸水溶液和甲醇作为流动相。

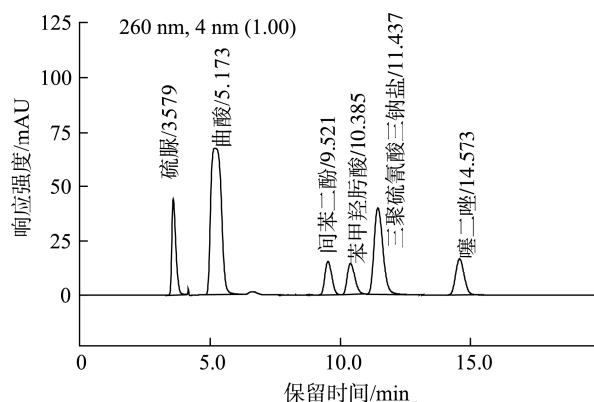
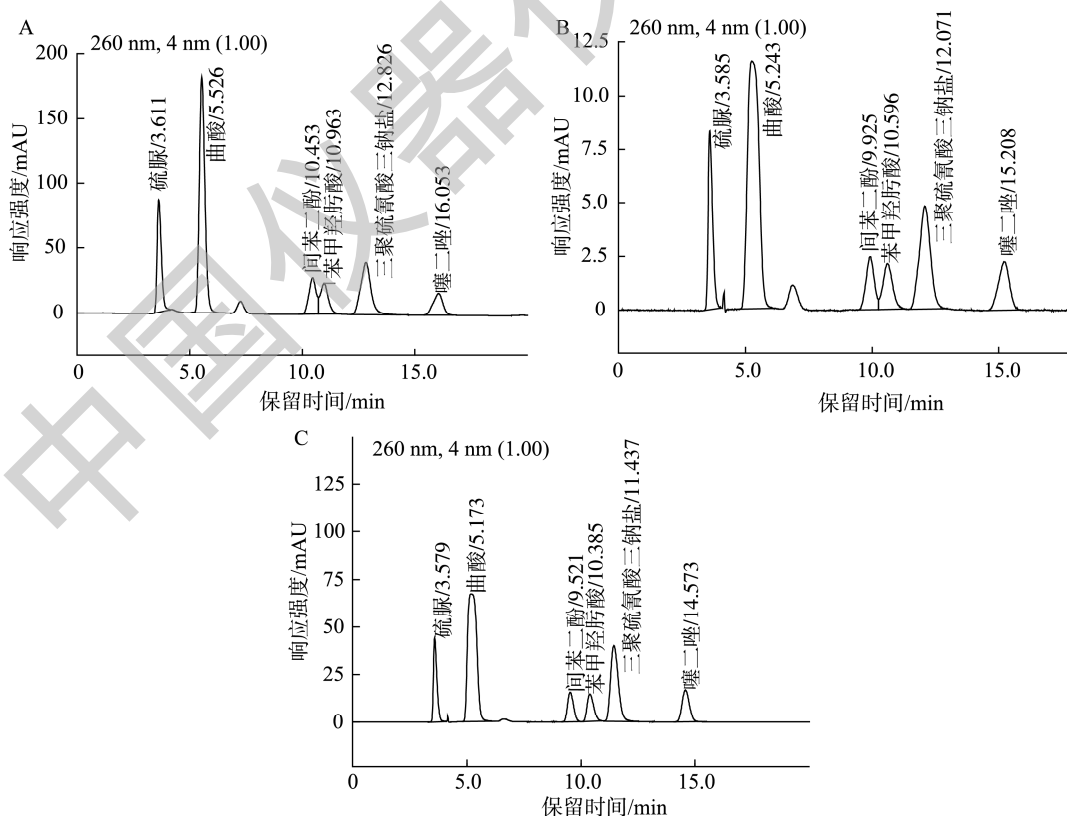


图1 混合标准品的色谱图

Fig.1 Chromatogram of mixed standard substances

2.1.3 柱温的选择

在同一流动相体系以及色谱柱的条件下, 比较了柱温在 25、30、35°C 下对 6 种非法添加剂的保留时间、色谱峰形以及各非法添加剂分离度的影响, 结果分别见图 2。从图中对比可以看出, 柱温对于间苯二酚、苯甲羟肟酸的影响较大, 当柱温为 25°C 和 30°C 时, 间苯二酚、苯甲羟肟酸无法达到很好的分离度, 但随着柱温的升高, 两者之间的分离效果越来越好; 当柱温为 35°C 时, 间苯二酚、苯甲羟肟酸能达到基线分离。其他非法添加剂随着柱温的升高,



注: A、B、C 分别表示柱温 25、30、35°C。

图2 混合标准品的色谱图

Fig.2 Chromatograms of mixed standard substances

保留时间也相对变短。为了保证各物质之间的分离度、灵敏度以及峰形,因此本研究采用的柱温为 35℃。

2.2 前处理条件的优化

2.2.1 提取溶剂的选择

目前小麦粉中硫脲、曲酸、间苯二酚、苯甲羟肟酸、三聚硫氰酸三钠盐、噻二唑这 6 种非法添加剂的提取溶剂主要采用水、甲醇、乙腈、乙醇以及不同体积分数的二元混合有机相水溶液等^[28-29]。因此,本研究在此基础上对不同提取溶剂对 6 种目标物质的共提取效率进行了比对。首先采用单一溶剂提取液(水、甲醇、乙腈、乙醇)以及体积分数均为 50%的二元混合有机相水溶液(50%甲醇水溶液、50%乙醇水溶液、50%乙腈水溶液)对自制阳性样品进行提取,实验结果显示:乙腈的提取效果基本优于水、甲醇、乙醇;二元混合有机相水溶液的提取效果优于单一溶剂提取液。水作为提取液时,溶液较浑浊,样品色谱图中杂质峰较多,不利于定量,尤其硫脲;乙腈作为提取液时,溶液较澄清,样品色谱图中杂质峰较少,可能是因为乙腈有相对更好的沉淀蛋白的作用。在此基础上,本研究继续用不同体积分数的乙腈水溶液对自制阳性样品进行提取,实验结果显示:体积分数为 70%乙腈水溶液作为提取溶剂时,6

种非法添加剂的回收率相对优于其他体积分数的乙腈水溶液。因此,本研究采用的提取溶剂为 70%乙腈水溶液(表 1)。

2.2.2 提取方式与时间的选择

在提取前处理方面,根据参考文献[30-31],提取方式包括涡旋、超声、涡旋+超声,而提取时间集中在 15~25 min 这一区间。本研究在室温的条件下对不同提取方式和时间进行了比对。本研究先分别考察了涡旋提取 10、15、20 min 以及超声提取 10、15、20 min 的提取效果,实验结果显示:涡旋提取的效果优于超声提取;提取时间为 15 min 后的提取效果相对稳定。在此基础上,考虑到时间成本,本研究继续考察涡旋+超声提取 10 min+5 min、15 min+5 min、15 min+10 min 的提取效果,实验结果显示:涡旋+超声的提取效果优于只涡旋或者只超声提取;提取时间为 15 min+5 min 后的提取效果相对稳定(表 2)。因此,本研究最终采用涡旋+超声为 15 min+5 min 的方式进行提取。

2.2.3 初滤液取舍的优化

本研究对检测前的初滤液取舍进行了比对。实验结果显示:检测前是否弃去初滤液对非法添加剂的回收率有一定的影响,弃去初滤液后检测,各非法添加剂的回收率均高于保留全部滤液时的回收率(表 3)。所以,本研究确定了在检测前的过滤需要弃去初滤液,只取续滤液。

表 1 不同提取溶剂对 6 种非法添加剂回收率的影响($n=6$)
Table 1 Effects of different extraction solvents on the recoveries of 6 kinds of illegal additives ($n=6$)

提取溶液	平均回收率/%					
	硫脲	曲酸	间苯二酚	苯甲羟肟酸	三聚硫氰酸三钠盐	噻二唑
水	杂质峰多	36.5	34.6	63.8	12.9	40.6
甲醇	35.6	30.9	83.7	82.5	27.7	82.2
乙醇	43.3	39.1	87.4	88.0	20.8	83.7
乙腈	44.2	40.7	88.6	87.3	25.6	86.5
50%甲醇水溶液	45.4	44.4	79.3	83.0	21.2	53.4
50%乙醇水溶液	49.5	42.7	80.1	81.8	40.8	67.3
50%乙腈水溶液	58.7	40.1	82.2	84.7	48.5	73.6
60%乙腈水溶液	64.9	55.7	84.2	86.5	49.4	79.8
70%乙腈水溶液	76.4	67.9	88.0	89.4	55.5	86.7
80%乙腈水溶液	71.8	68.0	86.9	84.6	54.1	87.0

表 2 不同提取方式与时间对 6 种非法添加剂回收率的影响($n=6$)
Table 2 Effects of different extraction methods and time on the recoveries of 6 kinds of illegal additives ($n=6$)

提取方式	时间/min	平均回收率/%					
		硫脲	曲酸	间苯二酚	苯甲羟肟酸	三聚硫氰酸三钠盐	噻二唑
涡旋提取	10	70.1	60.2	80.4	85.5	52.7	80.3
	15	72.2	62.1	86.1	88.9	56.8	85.4
	20	71.4	63.4	86.4	88.1	56.0	86.0
超声提取	10	67.5	58.8	78.4	81.3	50.0	78.6
	15	69.8	60.4	83.6	86.3	54.0	81.1
	20	68.9	61.2	83.8	87.0	55.1	80.8
涡旋+超声提取	10+5	80.1	66.4	92.4	94.1	59.7	90.8
	15+5	90.3	78.9	98.8	98.4	63.7	94.1
	15+10	88.8	75.6	97.9	99.0	62.2	93.7

2.3 线性关系、相关系数和检出限

将各个标准储备溶液用 70%乙腈水溶液逐级稀释, 配制混合的标准系列工作溶液, 每个浓度各进行 6 次连续的进样, 以 6 种非法添加剂各自的峰面积(Y)作为纵坐标, 其质量浓度(X , $\mu\text{g/mL}$)作为横坐标, 制作 6 种非法添加剂相对应的标准曲线。6 种非法添加剂的线性范围均为 0.5~20.0 $\mu\text{g/mL}$ 。上机根据 $S/N>3$ 确定方法的检出限 (limits of detection, LODs)。本方法 6 种非法添加剂的线性方程、相关系数、LODs 以及线性范围见表 4, 结果表明 6 种非法添加剂在各自的线性范围内线性关系良好, 6 种非法添加剂各自的相关系数(r^2)均大于 0.999。表明该方法灵敏度高, 满足检测要求。

2.4 回收率和精密度

在阴性样品中加入标准物质, 硫脲、曲酸、间苯二酚、

苯甲羟肟酸、三聚硫氰酸三钠盐、噻二唑均进行 3 个添加水平的加标回收率实验, 添加水平分别为 2.5、5.0、10.0 $\mu\text{g/mL}$, 每个添加水平重复操作 6 次。从表 5 中可以看出, 6 种非法添加剂的 3 个添加水平的平均回收率范围为 62.9%~100.1%, RSDs 范围为 1.16%~2.65%, 表明本研究方法具有较良好的准确度和精密度。

2.5 实际样品分析

运用本方法对从超市、市场、粮油店随机购买 20 个不同品牌的小麦粉进行了检测, 结果发现这 20 个小麦粉样品中均未检测出硫脲、曲酸、间苯二酚、苯甲羟肟酸、三聚硫氰酸三钠盐、噻二唑这 6 种物质。但由于小麦粉品种繁多, 又是日常必不可少的主食原材料之一, 为了防止不良商家非法添加而影响到食品安全和身体健康问题, 因此, 建立简便、高效地检测小麦粉中 6 种非法添加剂的方法具有一定的意义。

表 3 初滤液取舍对 6 种非法添加剂回收率的影响($n=6$)

Table 3 Effects of accepting or rejecting primary filtrate on the recoveries of 6 kinds of illegal additives ($n=6$)

初滤液取舍	平均回收率/%					
	硫脲	曲酸	间苯二酚	苯甲羟肟酸	三聚硫氰酸三钠盐	噻二唑
保留初滤液	90.1	80.9	98.4	98.0	64.4	94.7
弃初滤液	91.8	82.7	99.7	99.8	66.0	96.0

表 4 6 种非法添加剂的线性方程、相关系数、LODs 及线性范围

Table 4 Regression equations, correlation coefficients, LODs and linear range of 6 kinds of illegal additives

待测物质	线性方程	线性范围($\mu\text{g/mL}$)	相关系数(r^2)	LODs($\mu\text{g/g}$)
硫脲	$Y=9237.14X+1269.513$	0.5~20.0	0.9994814	0.2
曲酸	$Y=40826.2X+10173.47$	0.5~20.0	0.9994161	0.2
间苯二酚	$Y=4966.86X+1451.339$	0.5~20.0	0.9996304	0.2
苯甲羟肟酸	$Y=5001.398X-1120.959$	0.5~20.0	0.9996232	0.2
三聚硫氰酸三钠盐	$Y=15561.24X+2779.067$	0.5~20.0	0.9998274	0.2
噻二唑	$Y=6568.145X+1111.798$	0.5~20.0	0.9998191	0.2

表 5 各种非法添加剂的回收率和精密度($n=6$)

Table 5 Recoveries and precisions of each illegal additives ($n=6$)

待测物	2.5 $\mu\text{g/mL}$		5.0 $\mu\text{g/mL}$		10.0 $\mu\text{g/mL}$	
	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%
硫脲	89.0	2.34	91.1	2.09	93.8	1.57
曲酸	80.7	2.54	83.4	1.87	87.2	1.32
间苯二酚	95.3	1.80	99.8	1.27	100.1	1.16
苯甲羟肟酸	94.4	2.01	99.4	1.51	100.0	1.30
三聚硫氰酸三钠盐	62.9	2.65	65.8	2.11	69.5	1.74
噻二唑	92.6	1.94	96.2	1.85	98.7	1.47

注: 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)。

3 结 论

本研究建立了一种针对小麦粉中 6 种非法添加剂, 包括硫脲、曲酸、间苯二酚、苯甲羟肟酸、三聚硫氰酸三钠盐、噻二唑, 同时进行分析检测的高效液相色谱方法。与其他同类型检测方法相比, 本方法前处理简便, 同时保证了良好的准确度、精密度和重复性, 可以同时检测小麦粉中 6 种非法添加剂的含量, 提高了检测工作的效率, 能为大批量、高复杂性的小麦粉检测任务提供技术支持。但三聚硫氰酸三钠盐的回收率相对较低, 后续进一步的研究以提高其回收率为方向。

参考文献

- [1] DAVID O, ARTHUR E, KWADWO SO, *et al.* Proximate composition and some functional properties of soft wheat flour [J]. *Int J Innov Res Sci Eng Technol*, 2015, 4(2): 753–758.
- [2] PRESSMAN P, CLEMENS R, HAYES W, *et al.* Food additive safety: A review of toxicologic and regulatory issues [J]. *Toxicol Res Appl*, 2017, 1: 2397847317723572.
- [3] 尚艳娥. 小麦及其制品质量安全风险及控制[J]. *食品科学技术学报*, 2016, 34(4): 7–11.
SHANG YE. Quality safety risk and control of wheat and its products [J]. *J Food Sci Technol*, 2016, 34(4): 7–11.
- [4] 任兴权, 王蓉, 侯莉莉, 等. 高效液相色谱-二极管阵列检测器法测定面粉及其制品中的硫脲[J]. *食品科技*, 2020, 45(5): 323–328.
REN XQ, WANG R, HOU LL, *et al.* Determination of thiourea in flour and its products by high performance liquid chromatography-diode array detector [J]. *Food Sci Technol*, 2020, 45(5): 323–328.
- [5] CHAKRABORTY A, SARKAR D, DEY P, *et al.* New insights into morphological, stereological and functional studies of the adrenal gland under exposure to the potent goitrogen thiourea [J]. *Interd Toxicol*, 2018, 11(1): 38–44.
- [6] 曾诗娟, 赵孝玲, 左进华, 等. 曲酸处理对娃娃菜采后褐变的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(17): 7.
ZENG SX, ZHAO XL, ZUO JH, *et al.* Effect of kojic acid treatment on postharvest browning of baby cabbage [J]. *Food Technol*, 2021, 42(17): 7.
- [7] 周享乐, 王富海, 易俊洁, 等. 化学抑制剂对果蔬食品多酚氧化酶性质影响的研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(4): 253–260.
ZHOU HL, WANG FH, YI JJ, *et al.* Advances in the effect of chemical inhibitors on the properties of polyphenol oxidase in fruits and vegetables [J]. *Food Ferment Ind*, 2021, 47(4): 253–260.
- [8] 韩千慧, 岳琪琪, 吴忌, 等. 曲酸对冷鲜鸭肉腐败微生物致腐能力的影响研究[J]. *食品科技*, 2020, 45(4): 344–350.
HAN QH, YUE QQ, WU J, *et al.* Effect of kojic acid on spoilage ability of spoilage microorganisms in chilled duck meat [J]. *Food Sci Technol*, 2020, 45(4): 344–350.
- [9] 陈永红, 黄夏宁, 邹志飞, 等. 曲酸遗传毒性的研究[J]. *食品科学*, 2011, 32(3): 228–232.
CHEN YH, HUANG XN, ZOU ZF, *et al.* Study on genetic toxicity of kojic acid [J]. *Food Sci*, 2011, 32(3): 228–232.
- [10] EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS). Scientific opinion on the use of resorcinol as a food additive [J]. *EFSA J*, 2010, 8(1): 1411.
- [11] 郑红, 于文江, 周传静, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定小麦粉改良剂中的苯甲羟肟酸[J]. *中国粮油学报*, 2021, 36(5): 5.
ZHENG H, YU WJ, ZHOU CJ, *et al.* Determination of benzohydroxamic acid in wheat flour improver by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2021, 36(5): 5.
- [12] 周霞, 国振, 赵博, 等. 高效液相色谱法测定小麦粉及面粉处理剂中三聚硫氰酸三钠盐的含量[J]. *化学试剂*, 2021, 43(4): 488–493.
ZHOU X, GUO Z, ZHAO B, *et al.* Determination of trisodium trithiocyanate in wheat flour and flour treating agent by high performance liquid chromatography [J]. *Chemicals*, 2021, 43(4): 488–493.
- [13] 张艳侠, 尹丽丽, 薛霞, 等. 通过式固相萃取/UPLC-MS/MS 测定小麦粉及其添加剂中非食用物质三聚硫氰酸三钠盐[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(5): 712–718.
ZHANG YX, YIN LL, XUE X, *et al.* Determination of non-edible substance trisodium thiocyanate in wheat flour and its additives by solid phase extraction/UPLC-MS/MS [J]. *J Anal Test*, 2021, 40(5): 712–718.
- [14] ZHANG J, MENG J, LI Y, *et al.* Investigation of the toxic functional group of cephalosporins by zebrafish embryo toxicity test [J]. *Arch Pharm*, 2010, 343(10): 553–560.
- [15] 何江. 噻二唑类化合物杀菌活性的研究进展[J]. *广州化工*, 2011, 39(14): 4.
HE J. Research progress on the fungicidal activity of thiazazole compounds [J]. *Guangzhou Chem*, 2011, 39(14): 4.
- [16] 原国家食品药品监督管理总局. 关于进一步加强小麦粉质量安全的公告(2017 年第 132 号)[EB/OL]. [2017-11-02]. https://www.samr.gov.cn/zw/zfxgk/zc/xzgfxwj/art/2023/art_d5d1ea5efbeb429b911f662c67b2729c.html [2024-03-05].
The Former State Food and Drug Administration. Announcement on further strengthening the quality and safety supervision of wheat flour (No.132 of 2017) [EB/OL]. [2017-11-02]. https://www.samr.gov.cn/zw/zfxgk/zc/xzgfxwj/art/2023/art_d5d1ea5efbeb429b911f662c67b2729c.html [2024-03-05].
- [17] 孙金沅, 孙宝国. 我国食品添加剂与食品安全问题的思考[J]. *中国农业科技导报*, 2013, 15(4): 1–7.
SUN JY, SUN BG. Thoughts on food additives and food safety in China [J]. *China Agric Sci Technol Rev*, 2013, 15(4): 1–7.
- [18] 陈卓, 周楠, 张培毅, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定小麦粉中 4 种新型非法添加剂[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(16): 6417–6423.
CHEN Z, ZHOU N, ZHANG PY, *et al.* Simultaneous determination of four new illegal additives in wheat flour by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(16): 6417–6423.
- [19] 王妍, 李志刚, 赵文涛, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定小麦粉中硫脲, 曲酸, 噻苯咪唑, 噻二唑, 四环素[J]. *食品科学*, 2021, 42(22): 324–330.
WANG Y, LI ZG, ZHAO WT, *et al.* Simultaneous determination of thiourea, kojic acid, thiabendazole, thiazazole and tetracycline in wheat flour by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2021, 42(22): 324–330.

- [20] 申科敏, 胡晓琴, 郭崇政. 高效液相色谱法对小麦粉中 4 种禁用成分的测定[J]. 长治医学院学报, 2019, 33(2): 4.
SHEN KM, HU XQ, GUO CZ. Determination of four forbidden components in wheat flour by high performance liquid chromatography [J]. J Changzhi Med Coll, 2019, 33(2): 4.
- [21] 王邱, 何海彤, 李锦清, 等. 高效液相色谱法对小麦粉及其制品中硫脲的测定[J]. 粮油食品科技, 2022, 30(6): 130-137.
WANG Q, HE HT, LI JQ, *et al.* Determination of thiourea in wheat flour and its products by high performance liquid chromatography [J]. Food Sci Technol, 2022, 30(6): 130-137.
- [22] 何瑞云, 李莉, 张鑫, 等. 高效液相色谱法测定面粉及其制品中的硫脲[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(7): 2471-2476.
HE RY, LI L, ZHANG X, *et al.* Determination of thiourea in flour and its products by high performance liquid chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(7): 2471-2476.
- [23] 于文江, 周传静, 尹丽丽, 等. 高效液相色谱-二极管阵列法测定小麦粉中苯甲羟肟酸[J]. 分析实验室, 2021, (4): 429-432.
YU WJ, ZHOU CJ, YIN LL, *et al.* Determination of benzohydroxamic acid in wheat flour by high performance liquid chromatography-diode array detector [J]. Anal Lab, 2021, (4): 429-432.
- [24] 尹丽丽, 张艳侠, 武传香, 等. 高效液相色谱法快速测定小麦粉及其添加剂中三聚硫氰酸三钠盐[J]. 分析实验室, 2021, (4): 416-421.
YIN LL, ZHANG YX, WU CX, *et al.* Rapid determination of trisodium thiocyanate in wheat flour and its additives by high performance liquid chromatography [J]. Anal Lab, 2021, (4): 416-421.
- [25] 简龙海, 钟吉强, 王欣美, 等. 高效液相色谱法同时测定面粉及面粉改良剂中的曲酸和噻二唑[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(4): 354-357.
JIAN LH, ZHONG JQ, WANG XM, *et al.* Simultaneous determination of kojic acid and thiazole in flour and flour improver by high performance liquid chromatography [J]. China J Food Hyg, 2014, 26(4): 354-357.
- [26] 周书来, 景赞, 吴丽. 两种色谱法检测小麦粉中曲酸的含量[J]. 粮食流通技术, 2021, (14): 27.
ZHOU SL, JING Z, WU L. Determination of kojic acid content in wheat flour by two chromatographic methods [J]. Grain Distrib Tech, 2021, (14): 27.
- [27] 阳文武, 朱泽兵, 周浓, 等. HPLC 法测定小麦粉中的间苯二酚[J]. 食品工程, 2018, (3): 58-61.
YANG WW, ZHU ZB, ZHOU N, *et al.* Determination of resorcinol in wheat flour by HPLC [J]. Food Ind, 2018, (3): 58-61.
- [28] 付萌, 韩建勋, 宋薇, 等. HPLC 定量检测小麦粉中苯甲羟肟酸[J]. 食品工业, 2021, (10): 42.
FU M, HAN JX, SONG W, *et al.* Quantitative detection of benzohydroxamic acid in wheat flour by HPLC [J]. Food Ind, 2021, (10): 42.
- [29] 舒友琴, 庄军辉, 杨新玲. 高效液相色谱法测定面及面粉制品中的硫脲[J]. 现代牧业, 2019, 3(4): 4.
SHU YQ, ZHUANG JH, YANG XL. Determination of thiourea in flour and flour products by high performance liquid chromatography [J]. Mod Farm, 2019, 3(4): 4.
- [30] 丁一, 薛霞, 卢兰香, 等. 通过式固相萃取-高效液相色谱法测定小麦粉及面粉处理剂中的硫脲[J]. 中国食品卫生杂志, 2022, (4): 34.
DING Y, XUE X, LU LX, *et al.* Thiourea in wheat flour and flour treatment agent was determined by solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. Chin J Food Hyg, 2022, (4): 34.
- [31] 黄晓兰, 罗辉泰, 吴惠勤, 等. 液相色谱-串联质谱测定面条和米粉中的硫脲[J]. 分析化学, 2009, 37(10): 4.
HUANG XL, LUO HT, WU HQ, *et al.* Determination of thiourea in noodles and rice flour by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2009, 37(10): 4.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介

何海彤, 工程师, 主要研究方向为食品安全与质量。
E-mail: 635834934@qq.com