

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

陈卓¹, 周楠¹, 张培毅¹, 黄珊¹, 曾鑫^{2*}

(1. 河南省食品检验研究院, 郑州 450003; 2. 郑州大学公共卫生学院, 郑州 450001)

摘要: **目的** 建立超高效液相色谱-串联质谱法同时测定小麦粉中4种禁用成分。**方法** 样品经80%乙醇:乙腈(1:1, V:V)提取除杂后上机分析。采用Atlantis T3色谱柱、5 mmol 乙酸铵+0.1%甲酸水溶液和甲醇为流动相进行梯度洗脱, 采用多反应监测模式进行定性、定量分析。**结果** 4种化合物在各自线性范围内线性关系良好, 相关系数均 ≥ 0.9990 。方法检出限为15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (曲酸、苯甲羟肟酸)、30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (噻二唑)、3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (三聚硫氰酸钠盐); 回收率为80.2%~96.2%, 相对标准偏差为0.8%~4.4% ($n=6$)。**结论** 该方法前处理简单、灵敏度高、结果准确可靠, 适用于小麦粉中4种新型非法添加剂的定性定量检测。

关键词: 小麦粉; 新型非法添加剂; 超高效液相色谱-串联质谱法

Simultaneous determination of 4 kinds of new illegal additives in wheat flour by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

CHEN Zhuo¹, ZHOU Nan¹, ZHANG Pei-Yi¹, HUANG Shan¹, ZENG Xin^{2*}

(1. Henan Province Food Inspection Research Institute, Zhengzhou 450003, China;
2. College of Public Health, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 4 kinds of prohibited components in wheat flour by ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry.

Methods The samples were analyzed after extracted and purified by 80% ethanol and acetonitrile (1:1, V:V). The gradient elution was carried out on an Atlantis T3 column with 5 mmol ammonium acetate+0.1% formic acid aqueous solution and methanol as mobile phases. Qualitative and quantitative analyses were carried out using a multi-reaction monitoring mode. **Results** All compounds showed good linear relationships within their respective linear ranges, and the correlation coefficients were greater than or equal to 0.9990. The limits of detection were 15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (kojic acid, benzoximic acid), 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (thiadiazole) and 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (sodium tripolythiocyanate); The recoveries were 80.2%-96.2%, and the relative standard deviations were 0.8%-4.4% ($n=6$). **Conclusion** This method has the advantages of simple pretreatment, high sensitivity, accurate and reliable results, and is suitable for the qualitative and quantitative determination of four new illegal additives in wheat flour.

KEY WORDS: wheat flour; new illegal additives; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21577042)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (21577042)

*通信作者: 曾鑫, 讲师, 主要研究方向为食品营养与流行病学调查以及相关检测等工作。E-mail: temple214@163.com

*Corresponding author: ZENG Xin, Lecturer, College of Public Health, Zhengzhou University, No.100 Science Avenue, Zhengzhou 450001, China. E-mail: temple214@163.com

0 引言

小麦是我国仅次于稻谷的第二大粮食作物,小麦粉(俗称面粉)是小麦的主要加工品,是我国北方居民饮食的主要构成,可以制作成馒头、面条等深受广大群众喜爱的传统食品^[1-2]。随着经济发展与人民物质文化追求的提升,人们对以小麦粉为原料的面制品的种类和质量有了更高的要求。生产者根据加工食物的面筋、蛋白质含量以及感官的要求,采用不同品质的小麦粉进行配粉^[3-4]。部分小作坊为了追求利益最大化,直接采用添加化学添加剂的手段改善粉质,甚至掩盖小麦粉本身的质量问题,以达到国家标准要求^[5]。为了加强对小麦粉的监管,2017年原国家食品药品监督管理总局发布第132号公告严禁生产企业在小麦粉中添加噻二唑、曲酸等非食品原料^[6]。

曲酸(kojic acid, KA),化学名为5-羟基-2-羟甲基-1,4-吡喃酮,1907年由斋藤从蒸米发酵物中发现^[7],具有一定的抑菌能力和抗氧化性,曾广泛应用于食品中。但近些年研究发现,长期高剂量使用曲酸可能具有毒性^[8-10]。噻二唑(2-mercapto-5-methyl-1,3,4-thiadiazole, MMTD)化学名称为2-巯基-5-甲基-1,3,4-噻二唑,是生产头孢菌素类抗生素的重要中间体,具有一定的抑菌能力,但研究发现,噻二唑对斑马鱼的胚胎具有一定毒性^[11-12]。近年来,市面上还出现了在小麦粉或面粉处理剂中违法添加三聚硫氰酸三钠盐和苯甲羟肟酸的现象,以达到抑制小麦粉醒发、复色、长黑点的作用,具体作用机制尚不清楚,但这2种添加剂在GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中规定均不得使用^[13]。

目前测定小麦粉中的曲酸和噻二唑的检测方法主要有电化学分析法^[14]、近红外光谱法^[15]、高效液相色谱法^[16-18]、液相色谱-质谱法^[19-20]、三聚硫氰酸三钠盐的检测方法为高效液相法^[21];并未查到测定小麦粉中苯甲羟肟酸的检测方法。其中同时对这4种小麦粉添加剂进行检测的液相液质法尚未见报道。本研究建立了直接提取法-超高效液相色谱-串联质谱技术,同时检测小麦粉中曲酸、噻二唑、苯甲羟肟酸、三聚硫氰酸钠盐4种物质,以期配合2020年河南省市场局专项小麦粉抽验,提高检验效率,全面保障小麦粉的安全性。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

Ultimate 3000 超高效液相色谱-质谱联用系统(液相泵、自动进样器、柱温箱以及TSQ Altis™三重四极杆质谱仪)(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); Mettler XS205 电子天平(瑞士梅特勒公司); Sigma3-30K 高速冷冻离心机(德国 Sigma 公司); KQ-500TDB 温控超声仪(昆山市超声仪器

有限公司); MV-3000 型多管涡旋振荡器(莱普公司)。

曲酸(纯度为98%,加拿大 Tononto Research Chemicals 公司); 噻二唑(纯度为99.5%,北京曼哈格科技有限公司); 苯甲羟肟酸(纯度为98.9%)、三聚硫氰酸钠盐(纯度为99.5%)(美国 Cato Research Chemicals 公司)。

甲醇、乙腈、乙醇(色谱纯,德国 Merck 公司); 甲酸(色谱纯,美国 Sigma 公司); 超纯水(电阻率为18.2 MΩ·cm,25 °C)(美国 Millipore 公司); 甲酸铵(质谱纯,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

样品来源:2020年河南省市场监管局小麦粉专项抽检样品。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

称2g小麦粉,置于50mL具塞离心管中,先加入5mL80%乙醇溶液,涡旋1min,用乙腈定容至10mL。再将样品管置于高速涡旋仪,3000 r/min,涡旋20min。10000 r/min 离心5min,取5mL上清液于鸡心瓶中,旋蒸至近干。加入流动相1mL,涡旋混匀后过0.22 μm 有机微孔滤膜,待上机。

1.2.2 标准溶液的配制

精确称取曲酸、噻二唑、苯甲羟肟酸、三聚硫氰酸钠盐标准品10mg用20mL甲醇溶解并定容,分别配制成质量浓度为500 mg/L 标准储备液,置-18 °C冰箱避光保存;移取曲酸、噻二唑、苯甲羟肟酸、三聚硫氰酸钠盐标准储备液各1.00 mL,配制成质量浓度为100 mg/L 的混合标准中间液,置4 °C冰箱中冷藏保存。

混合标准溶液的制备:称5份空白样品按1.2.1前处理步骤净化后,添加不同浓度的标准溶液,制作基质标准溶液。曲酸和苯甲羟肟酸标准曲线的最终质量浓度分别为50、100、250、400、500 μg/L;噻二唑的最终质量浓度分别为100、200、300、400、500 μg/L;三聚硫氰酸钠盐最终质量浓度分别为10、50、100、150、200 μg/L

1.2.3 仪器分析条件

(1)液相色谱条件

色谱柱: Waters Atlantis T3 (2.1 mm×150 mm, 3 μm); 流动相: A 为5 mmol 乙酸铵+0.1%甲酸水, B 为甲醇; 流速0.30 mL/min; 进样体积5 μL; 柱温35 °C; 梯度洗脱见表1。

表1 流动相梯度洗脱程序
Table 1 Gradient elution procedure of mobile phase

时间/min	流速/(mL/min)	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0~1.0	0.3	90	10
1.1~3.0	0.3	90	10
3.1~4.5	0.3	10	90
4.5~5.0	0.3	0	100
5.1~6.0	0.3	0	100
6.1~8.0	0.3	90	10

(2) 质谱条件

离子源: 电喷雾离子化(electrospray ionization, ESI); 正负离子同时切换扫描, 辅助气温度 350 °C, 离子传输管温度 350 °C, 正模式喷雾电压 3500 V, 负模式喷雾电压 3500 V, 鞘气压 45 arb, 辅助气压 15 arb, 扫描模式: 选择反应监测扫描模式(selective reaction monitoring, SRM)。质谱参数见表 2。

1.3 数据处理

实验结果采用 Origin Lab 9.0 软件进行绘图和处理。

2 结果与分析

2.1 前处理条件的选择与优化

曲酸、噻二唑、苯甲羟肟酸、三聚硫氰酸钠盐均易溶于水 and 乙醇。本研究分别以水、80%乙醇、80%乙醇乙腈(1:1, V:V)、乙腈作为提取溶剂进行前处理。水作为提取剂时, 样品溶液呈现浑浊, 无法进行上机操作; 80%乙醇作为提取剂时, 样品较水提取时稍显清澈, 但是沉淀蛋白效果依然不佳, 色谱图中存在杂峰干扰; 乙腈提取效果相对较差, 这 4 种成分的回收率没有加入 80%乙醇的高; 80%乙醇-乙腈(1:1, V:V)和乙腈作为提取溶剂时, 4 种回收率可达到 80%以上, 并且有很好的沉淀蛋白效果, 但乙腈作为提取

溶剂时, 图谱的干扰峰较多。所以, 本研究选择体积分数 80%乙醇-乙腈(1:1, V:V)的作为提取溶剂。

2.2 色谱柱的优化

50 mm 的色谱柱无法实现较好的分离效果, 实验对比了 Waters T3 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)柱、Thermo Hypersil GOLD C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.9 μm)柱和 Agilent Zorbax SB-C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm) 3 种色谱柱的分离效果。结果表明, 不同品牌的色谱柱在相同的色谱条件下, 4 种化合物的分离效果均能达到要求, 但是 GOLD C₁₈ 上曲酸和苯甲羟肟酸有拖尾现象, Zorbax SB-C₁₈ 整体峰形较差, 因此选择 Waters T3 色谱柱进行本方法的研究。

2.3 流动相的选择

由图 1 结构式可以看出, 曲酸极性最强, 因此初始选用高比例的水相进行洗脱。对比了水、5 mmol/L 甲酸铵溶液、甲酸水作为水相对 4 种化合物的分离和峰形的影响, 实验结果表明, 当流动相为 5 mmol/L 甲酸铵溶液-乙腈体系时, 可获得最佳的色谱峰形和分离效果, 且可同时应用在正离子和负离子模式, 4 种化合物均能获得较高的质谱响应; 在 ESI⁺条件下, 加入 0.1%甲酸有助于目标物化合物离子化, 提高信号的响应强度和分离度。因此选用 5 mmol/L 甲酸铵溶液加入 0.1%甲酸水溶液作为水相。

表 2 4 种化合物质谱参数
Table 2 MS parameters for 4 kinds of compounds

序号	分析物	相对保留时间/min	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	射频电压/V	碰撞能量/V	离子模式
1	曲酸	1.7	143	69.0*	50	16	ESI+
				97.0	50	15	
2	噻二唑	2.34	130.9	57.8*	40	10	ESI-
				89.7	40	22	
3	苯甲羟肟酸	3.38	138	51.0*	39	34	ESI+
				77.0	39	18	
4	三聚硫氰酸三钠盐	3.47	176	57.9*	47	17	ESI-
				116.9	47	13	

注: *为化合物的定量离子。

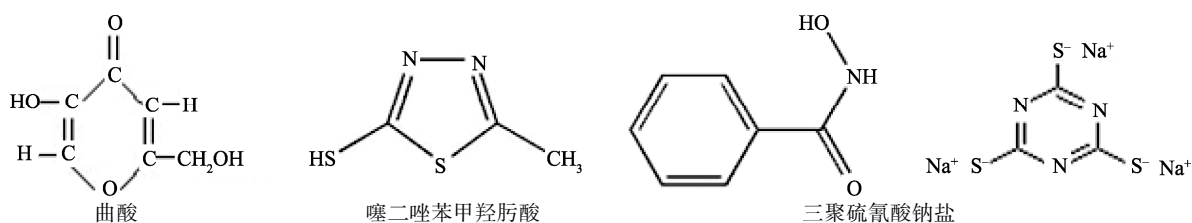


图 1 4 种化合物的结构式

Fig.1 Chemical structures of 4 kinds of compounds

2.4 质谱条件的优化

由图1结构式可以看出,曲酸和苯甲羟肟酸都带有-OH基团容易得到 H^+ 形成 $[M+H]^+$ 型分子,因此选择电喷雾离子正离子模式;三聚硫氰酸钠盐在水中 Na^+ 解离后,失去 Na^+ ,噻二唑含有-SH巯基易失去 H^+ 形成 $[M-H]^-$ 型分子,故选择电喷雾离子负离子模式。

分别配制质量浓度为1.0 mg/L的曲酸、噻二唑、苯甲羟肟酸、三聚硫氰酸钠盐的标准溶液采用直接注射进样的方式,以20 μ L/min分别对其母离子扫描得到分子离子峰,再对其进行子离子扫描得到离子信息。优化各项质谱参数(详见表2),使每个化合物的母离子和子离子的离子强度达到最大,并选取相对应丰度较高的子离子作为定量离子。结果表明,曲酸和苯甲羟肟酸正模式下能找到相应的子离子,噻二唑和三聚硫氰酸钠盐负模式下能找到相应的子离子,与前面结构式判定的一致。4种化合物的总离子流图、定量离子和定性离子图2、3。

2.5 方法学验证

称取5份小麦粉空白样品,按照1.2.1进行前处理的提取净化后,分别加入混合标准溶液,制作基质标准曲线。在各自线性范围内,以质量浓度为横坐标(X , μ g/L)、

峰面积为纵坐标(Y)分别绘制标准曲线,得到相应的线性回归方程(见表3)。结果显示,在各自的线性范围内,4种化合物呈现出良好的线性关系($r^2 \geq 0.9990$)。在空白小麦粉中加标,检出限(limits of detection, LODs)为3~30 μ g/kg,满足 $S/N \geq 3$,定量限(limits of quantitation, LOQs)为10~100 μ g/kg,满足 $S/N \geq 10$,方法灵敏度较高。

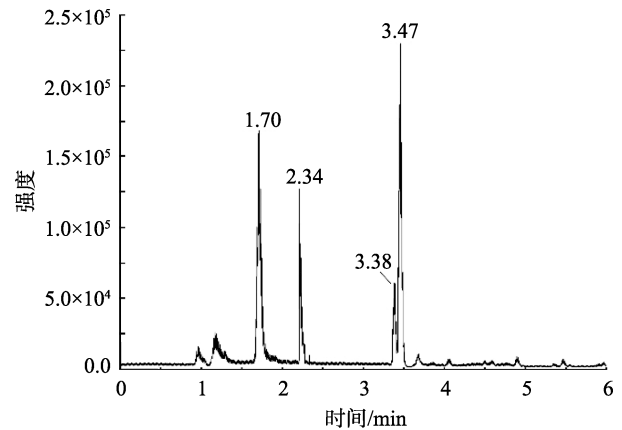


图2 4种化合物总离子流图

Fig.2 Total ions chromatograph of 4 kinds of compounds

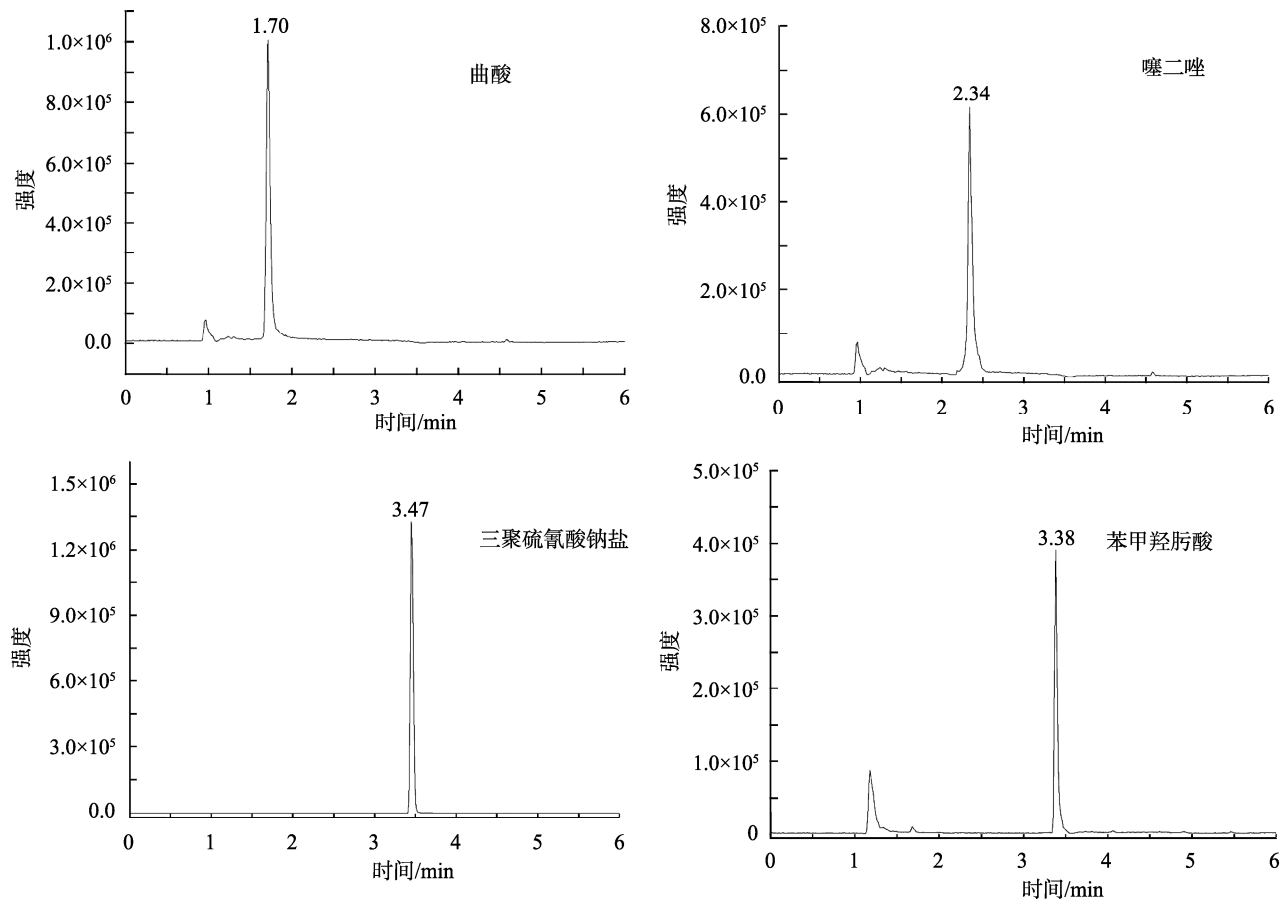


图3 4种化合物提取离子色谱图

Fig.3 Extracted ion chromatograms of 4 kinds of compounds

表 3 4 种化合物的线性范围、线性方程、 r^2 、检出限和定量限
Table 3 Linear ranges, linear equations, correlation coefficients (r^2), LODs and LOQs of 4 kinds of compounds

化合物名称	相关系数(r^2)	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	线性方程	检出限/($\mu\text{g/kg}$)	定量限/($\mu\text{g/kg}$)
曲酸	0.9997	50~500	$Y=8.639 \times 10^2 X + 1.267 \times 10^4$	15	50
噻二唑	0.9991	100~500	$Y=4.692 \times 10^2 X + 7.95 \times 10^3$	30	100
苯甲羟肟酸	0.9990	50~500	$Y=3.697 \times 10^2 X - 4.21 \times 10^3$	15	50
三聚硫氰酸钠盐	0.9997	10~200	$Y=2.752 \times 10^2 X - 2.648 \times 10^4$	3	10

2.6 回收率与精密度

在小麦粉空白样品中分别添加高中低 3 个浓度的 4 种混合标准溶液制成阳性加标样品, 并对每个样品进行 6 次重复实验, 计算回收率和相对标准偏差(relative standard deviations, RSD), 结果见表 4。方法回收率为 80.2%~96.2%, RSD 为 0.8%~4.4%, 该方法具有较好的回收率和重复性, 结果均符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范食品理化检测》中的要求。

2.7 基质效应评价

液质联用分析过程中, 样品基质通常对目标化合物信号产生较大影响, 可能是由于色谱分离过程中与目标化合物共流出的物质对目标化合物离子化过程产生了一定的影响^[22-23]。本研究采用提取后再添加的方式比较 4 种化合物在小麦粉提取基质中的基质效应^[24]。利用空白样品按 1.2.2 前处理步骤提取净化的样品溶液配制基质标准工作溶液; 再用溶剂配制对应的标准工作溶液, 分别进行上机测定, 按照浓度与峰面积绘制 2 条标准曲线, 通过公式(1)计算基质效应(matrix effects, ME)^[25-26]。

$$ME = K_s / K_p - 1 \quad (1)$$

式中, K_s 代表基质标准工作曲线斜率, K_p 代表溶剂标准工作曲线斜率。

ME < 1 表示基质抑制效应, ME > 1 表示基质增强效应。当 ME 为 -0.2%~0.2% 时为弱基质效应; ME 为 -0.5%~-0.2% 或 0.2%~0.5% 时为中等基质效应; 当 ME < -0.5% 或 > 0.5% 时为强基质效应^[27]。

从表 5 中看出, 小麦粉基质对苯甲羟肟酸产生的基

质效应不明显, 对曲酸有基质增强效应, 对噻二唑有有基质抑制效应。为了降低基质效应的影响, 本研究通过在空白样品前处理后加入标准工作液, 可以有效地校正基质效应。

表 4 4 种化合物小麦粉中的 3 个浓度的加标回收率和精密度($n=6$)

Table 4 Recoveries and RSDs of 4 kinds of compounds in wheat flour at 3 kinds of concentrations ($n=6$)

化合物	添加浓度/($\mu\text{g/L}$)	回收率/%	RSD/%
曲酸	50	85.4	3.9
	200	90.1	4.1
	500	96.2	1.6
噻二唑	100	80.2	2.9
	300	81.8	1.8
	500	88.4	3.1
苯甲羟肟酸	50	89.3	4.4
	200	91.2	2.4
	500	94.2	0.9
三聚硫氰酸钠盐	10	81.2	1.2
	100	85.3	2.6
	200	87.4	0.8

表 5 空白样品中 4 种化合物的基质效应 ME 值及评价结果
Tables 5 Matrix effect values and evaluation results of 4 kinds of compounds in blank samples

化合物	基质标准曲线斜率 K_s	溶剂标准曲线斜率 K_p	基质效应 ME	基质效应评价
曲酸	864	350	1.47	强基质增强效应
噻二唑	469	590	-0.21	中等基质抑制效
苯甲羟肟酸	376	390	-0.04	弱基质抑制效应
三聚硫氰酸钠盐	319	275	0.16	弱基质增强效应

2.8 提取液的稳定性

将阳性加标样品在 5、12、24、36、48 h 内进行进样, 曲酸的回收率在 24 h 后下降 10%, 36 h 后下降 30%; 三聚硫氰酸钠盐的回收率 12 h 后下降了 30%, 24 h 后 50% 左右。考虑到提取液的稳定性, 建议处理完 12 h 内上机测定。

2.9 实际样品检测

本研究对 2020 年河南省市场监管局小麦粉专项抽检 50 批样品进行分析, 均未检出阳性样品。该方法可以用于快速定量和筛查。

3 结论

本研究建立了超高效液相色谱-串联质谱法对小麦粉中 4 种禁用成分(曲酸、噻二唑、苯甲羟肟酸和三聚硫氰酸钠盐)的检测方法。该方法前处理简便, 样品经体积分数 80% 的乙醇溶液:乙腈(1:1, V:V)提取除杂后直接进行液质分析, 外标法定量。结果表明, 该方法在 6 min 内可同时对 4 种禁用成分进行定性定量分析。该方法操作简单、精密度高、灵敏度好, 适用于小麦粉中非法添加化合物的定性定量分析。

参考文献

- [1] 关炳峰, 杜瑞, 陈红, 等. 高效液相色谱法测定小麦粉中乙二胺四乙酸二钠的方法优化[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(2): 516-520.
GUAN BF, DU R, CHEN H, *et al.* Optimization of determination of disodium ethylene diamine tetraacetate in wheat flour by high performance liquid chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(2): 516-520.
- [2] 彭辉, 刘绍, 黄染林, 等. 抗性糊精饼干的研制及其血糖生成指数测定[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(21): 7821-7828.
PENG H, LIU S, HUANG RL, *et al.* Development and determination of glycemic index value of a resistant dextrin biscuit [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(21): 7821-7828.
- [3] SUN R, ZHANG ZM, HU XJ, *et al.* Effect of wheat germ flour addition on wheat flour, dough and Chinese steamed bread properties [J]. *J Cere Sci*, 2015, 64: 153-158.
- [4] 陈舒唱, 沈阿倩, 冯作山, 等. 高筋粉添加量对复配粉的糊化特性及面团流变学特性的影响[J]. 现代食品科技, 2019, 35(8): 130-135, 20.
CHEN SC, SHEN AQ, FENG ZS, *et al.* Effect of high gluten powder content on gelatinization and rheological properties [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2019, 35(8): 130-135, 20.
- [5] 章沙沙. 气相色谱法快速测定食品中的过氧化苯甲酰[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(4): 1705-1708.
ZHANG SS. Detection of benzoyl peroxide in food by gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(4): 1705-1708.
- [6] 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监管的公告(2017 年第 132 号)[EB/OL]. [2017-11-02]. <http://samr.cfda.gov.cn/WS01/CL0087/216390.html> [2021-04-23].
Formerly the State Food and Drug Administration. Notice on further strengthening quality and safety supervision of wheat flour (No. 132 of 2017) [EB/OL]. [2017-11-02]. <http://samr.cfda.gov.cn/WS01/CL0087/216390.html> [2021-04-23].
- [7] 张理珉, 程立忠, 陆和生. 发酵液中曲酸的提取方法比较[J]. 生物技术, 2010, (5): 44-46.
ZHANG LM, CHENG LZ, LU HS. Comparison of extraction methods of kojic acid from fermentation broth [J]. *Biotechnology*, 2010, (5): 44-46.
- [8] GONCALEZ ML, CORRÊA MA, CHORILLI M. Skin delivery of kojic acid-loaded nanotechnology-based drug delivery systems for the treatment of skin aging [J]. *Biol Med Res Int*, 2013, 2013: 271.
- [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 genotoxicity of kojic acid [J]. *Food Sci*, 2011, 32(3): 228-232.
- [10] CHUSIRI Y, WONGPOOMCHAI R, KAKEHASHI A, *et al.* Non-genotoxic mode of action and possible threshold for hepatocarcinogenicity of kojic acid in F344 rats [J]. *Food Chem Toxicol*, 2011, 49(2): 471-476.
- [11] 葛成林, 欧阳贵平, 贺宝安, 等. 含 1,3,4-噻二唑的噻吩类化合物的合成与杀菌活性研究[J]. 精细化工中间体, 2012, 42(6): 17-21.
GE CL, OUYANG GP, HE BA, *et al.* Synthesis and biological activity of thiophene derivatives containing 1,3,4-thiadiazol [J]. *Fine Chem Intermed*, 2012, 42(6): 17-21.
- [12] ZHANG JP, MENG J, LI YP, *et al.* Investigation of the toxic functional group of cephalosporins by zebrafish embryo toxicity test [J]. *Arch Pharm Chem Life Sci*, 2010, (10): 553-560.
- [13] GISELLE NC, SILVANE M, KAREN W, *et al.* Simultaneous electroanalytical determination of depigmenting agents in skin-whitening products [J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 162(12): 847-851.
- [14] 赵昕, 张任, 王伟, 等. 基于近红外光谱法快速定量检测面粉中曲酸的方法建立[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 249-255.
ZHAO X, ZHANG R, WANG W, *et al.* Using near-infrared (NIR) spectroscopy for rapid, quantitative detection of kojic acid in wheat flour [J]. *Food Sci*, 2018, 39(8): 249-255.
- [15] KIMURA K, HIROKADOM, YASUDA K, *et al.* Determination of kojic acid in various commercial foods by HPLC [J]. *J Food Hyg Soc Japan*, 2000, 41(1): 70.
- [16] GALIMANY-ROVIRA F, PÉREZ-LOZANO P, GARCÍA-MONTOYA E, *et al.* Optimization and validation of a fast UPLC method for simultaneous determination of hydroquinone, kojic acid, octinoxate, avobenzene, BHA, and BHT [J]. *J AOAC Int*, 2017, 100(1): 1-7.
- [17] 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 2-mercapto-5-methyl-1, 3, 4-thiadiazole in flour and flour improver [J]. *Chin J Food Hyg*, 2014, 26(4): 354-357.
- [18] HUANG J, LIU Y, DING T, *et al.* Determination of kojic acid in foods using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(6): 578-583.
- [19] 温泉, 孔佳, 顾蓓丽. 液质联用测定食品中微量曲酸的研究[J]. 现代食品科技, 2010, 26(7): 1028-1030.

- WEN Q, KONG J, GU BL. Determination of kojic acid in food by LC-MS-MS [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2010, 26(7): 1028–1030.
- [20] 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, 40(4): 416–421.
- YIN LL, ZHANG YX, WU CX, *et al.* Study on the detection and improvement of total 2,4,6-trimercaptotriazine trisodium (TMT) in wheat flour and flour treatment agents based on high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Anal Lab*, 2021, 2021, 40(4): 416–421.
- [21] TAYLOR PJ. Matrix effects: The achilles heel of quantitative high-performance liquid chromatography electrospray-tandem mass spectrometry [J]. *Clin Biochem*, 2005, 38: 328–334.
- [22] FABIO G, ELEONORAM, DAVIDEZ, *et al.* Signal suppression/enhancement in high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 3929–3937.
- [23] 王立琦, 贺利民, 曾振灵, 等. 液相色谱-串联质谱检测兽药残留中的基质效应研究进展[J]. *质谱学报*, 2011, 32(6): 321–332.
- WANG LQ, HE LM, ZENG ZL, *et al.* Progress in matrix effect of veterinary drug residues analysis high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Chin Mass Spectrom Soc*, 2011, 32(6): 321–332.
- [24] BELINATOJR, GRANDY JJ, KHALED A, *et al.* Overcoming matrix effects in the analysis of pyrethroids in honey by a fully automated direct immersion solid-phase microextraction method using a matrix-compatible fiber [J]. *Food Chem*, 2021, 340: 128127–128129.
- [25] 范君, 刘腾飞, 杨代凤, 等. 不同基质效应对蔬菜中有机磷农药残留检测的影响[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(9): 3543–3548.
- FAN J, LIU TF, YANG DF, *et al.* Influence of different matrix effects on determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(9): 3543–3548.
- [26] 许晓敏, 李凌云, 林桓, 等. 基质效应对液相色谱串联质谱分析农药残留的影响研究[J]. *农产品质量与安全*, 2019, (6): 11–15, 20.
- XU XM, LI LY, LIN H, *et al.* Influence of matrix effects on determination of pesticide residue by LC-MS/MS [J]. *Qual Saf Agro-Prod*, 2019, (6): 11–15, 20.

(责任编辑: 李磅礴 于梦娇)

作者简介



陈 卓, 主管药师, 主要研究方向为食品检验研究与质量管理。
E-mail: wx@126.com



曾 鑫, 讲师, 主要研究方向为食品营养与流行病学调查以及相关检测等工作。
E-mail: temple214@163.com