

# 固相萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱法 测定甘蔗中 3-硝基丙酸

胡重怡, 李雨露, 郭平, 万建春, 张威, 王栋\*

(江西省食品检验检测研究院, 南昌 330001)

**摘要:** **目的** 建立固相萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用技术(solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, SPE-UPLC-MS/MS)测定甘蔗中 3-硝基丙酸(3-nitropropionic acid, 3-NPA)的分析方法。**方法** 甘蔗汁和甘蔗渣经 PSA 固相萃取提取净化, 以 1%氨水甲醇溶液洗脱, 氮吹吹干定容于 0.5%甲酸水溶液中, 以 Waters HSS T3 色谱柱(2.1 mm×50 mm, 1.8 μm)在流动相乙腈-水(1:1, *V:V*)条件下进行分离, 电喷雾负离子 MRM 模式下检测, 以基质标准曲线定量。**结果** 甘蔗汁中 3-硝基丙酸的线性范围为 5~1000 μg/kg, 检出限(*S/N*=3)为 1.2 μg/kg, 甘蔗渣中线性范围为 10~1000 μg/kg, 检出限(*S/N*=3)为 2.7 μg/kg。甘蔗汁和甘蔗渣 3-NPA 的加标回收率为 96.5%~101.2%, 相对标准偏差为 1.54%~5.35%。**结论** 该方法简单、灵敏、准确, 可用于甘蔗中 3-硝基丙酸检测。

**关键词:** 甘蔗; 固相萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱法; 3-硝基丙酸

## Determination of 3-nitropropionic acid in sugarcane by solid phase ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

HU Zhong-Yi, LI Yu-Lu, GUO Ping, WAN Jian-Chun, ZHANG Wei, WANG Dong\*

(Jiangxi Institute for Food Control, Nanchang 330001, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of 3-nitropropionic acid (3-NPA) in sugarcane by solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry(SPE-UPLC-MS/MS). **Methods** 3-NPA was extracted and purified by PSA-SPE in sugarcane juice and sugarcane slag, eluted with 1% ammonia methanol solution, nitrogen blowed to dry, and finally dissolved in 0.5% formic acid aqueous solution. Chromatographic separation was performed on Waters HSS T3 column (2.1 mm×50 mm, 1.8 μm), using a mobile phase of (1:1, *V:V*) acetonitrile aqueous solution for separation. 3-NPA was detected by using negative electrospray ionization tandem mass spectrometry in multiple reaction monitoring (MRM) mode and quantitated via matrix standard curve. **Results** The linear range of 3-nitropropionic acid in sugarcane juice was 5–1000 μg/kg, and the limits of detection (*S/N*=3) was 1.2 μg/kg in sugarcane juice. The calibration range of 10–1000 μg/kg and the limits of detection (*S/N*=3) was 2.7 μg/kg in sugarcane slag. The recovery rate of 3-NPA in sugarcane juice and sugarcane slag was between 96.5%–101.2%, and the relative standard deviation was between 1.54%–5.35%. **Conclusion** This

基金项目: 江西省科技厅重点研发项目(20192BBF60047)

Fund: Supported by Jiangxi Province Key Research and Development Program (20192BBF60047)

\*通讯作者: 王栋, 主任药师, 主要研究方向为食品检验检测。E-mail: jxdcwd@126.com

\*Corresponding author: WANG Dong, Chief Pharmacist, Jiangxi Institute for Food Control, Nanchang 330001, China. E-mail: jxdcwd@126.com

method is simple, sensitive and accurate, and can be used to detect 3-NPA in sugarcane.

**KEY WORDS:** sugarcane; solid phase ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry; 3-nitropropionic acid

## 1 引言

甘蔗富含糖分、水分,是人们冬春季喜爱食用的水果之一。自 1972 年我国首次报道甘蔗中毒以来,每年春季均有因食用甘蔗导致的中毒事件报道,1984 年我国研究人员发现霉变甘蔗中甘蔗节菱孢菌、蔗生节菱孢菌和暗孢节菱孢菌这 3 种节菱孢菌可代谢产生 3-硝基丙酸(3-nitropropionic acid, 3-NPA), 3-NPA 是导致人们食用甘蔗中毒的元凶<sup>[1-3]</sup>。3-NPA 是一种神经毒素、不可逆性抑制线粒体琥珀酸脱氢酶,从而阻碍人体正常的三羧酸循环,所导致的氧化磷酸化的解偶联会严重损害有氧神经元能量代谢,中枢神经系统受损。急性中毒的症状有呕吐、眩晕、阵发性抽搐、眼球偏侧凝视、昏迷,甚至死亡<sup>[4-7]</sup>。春季甘蔗储存不当容易发霉导致节菱孢菌生长,所积累的 3-NPA 造成人食用中毒。

目前甘蔗中 3-NPA 的检测还是沿用卫生部于 1996 年发布的行业标准 WS/T10-1996《变质甘蔗食物中毒诊断标准及处理原则》<sup>[8]</sup>,该标准用薄层色谱法,样品前处理复杂,并且只能进行半定量测定,近年来报道的检测方法主要集中在薄层色谱法、气相质谱法、离子色谱法、毛细管电泳法、液质联用法<sup>[9-18]</sup>,其中气相质谱法需要衍生,很难进行快速检测,而离子色谱法、毛细管电泳法和液质联用法由于甘蔗基质含糖高,样品前处理往往需要大量的有机溶剂,步骤繁多,且提取检测结果往往受操作影响大,效果不尽人意。近年来液质联用法检测 3-NPA 也多有报道,但是实际检测过程中发现 3-NPA 受前处理影响较大,且 3-NPA 在室温环境中较易降解,前人报道方法往往难以重现,因此建立简单、快速准确的测定甘蔗中 3-NPA 的检测分析方法,以期为应对日常甘蔗制品检验检测和食物中毒事件中快速筛查提供科学参考。

## 2 材料与amp;方法

### 2.1 仪器与试剂

ACQUITY UPLC I-Class PLUSXevo TQ-S 超高效液相色谱质谱联用仪(美国 Waters 公司); GM200 刀式研磨仪(德国 Retsch 公司); RW20 旋涡混旋器(德国 IKA 公司); N-EVAP 氮吹仪(美国 Organomation 公司); Synergy 超纯水器(法国 Millipore 公司)。

甲醇、乙腈、丙酮(色谱纯,德国 Merck 公司); 甲酸(色谱纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 3-硝基丙酸(纯度 97.0%, 美国 Sigma 公司); 氨水、氯化钠(分析纯,国药

公司); PSA、NH<sub>2</sub>、HLB、MAX、WAX 固相萃取柱(3 cc, 500 mg, 美国 Waters 公司)。

3-NPA 标准储备液的配制:称取标准品 10.0 mg 于 10 mL 棕色容量瓶,用乙腈溶解并定容,配成 1.0 g/L 的标准储备液,于-20 °C 保存。

3-NPA 标准中间溶液的配制:取上述储备液用乙腈逐级稀释,配制成 1.0 mg/L 的标准中间溶液,现配现用。

### 2.2 样品前处理

甘蔗和甘蔗汁中 3-NPA 的提取:将甘蔗去皮切块,用研磨仪磨碎,在袋中挤出甘蔗汁,再进一步过滤去渣,若样品为甘蔗汁则直接过滤去渣,获得甘蔗汁试样。称取 2 g(精确到 0.01 g)甘蔗汁试样于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 乙腈涡旋 2 min 混匀,超声振荡 20 min 后,再加入 5 g 氯化钠混合均匀后超声振荡 10 min,再以 10000 r/min 转速离心 5 min,小心吸取 10 mL 上清液待净化。

此外考虑市场常有甘蔗汁现榨现卖,对甘蔗汁样品追溯较为困难,本研究对榨汁所剩甘蔗渣也建立检测方法,以满足对 3-NPA 的检测需求。甘蔗渣中 3-NPA 的提取:为保证甘蔗渣粉碎效果,将甘蔗渣用研磨仪继续进行 2~3 次研磨至粉末状态,然后称取 2 g(精确到 0.01 g)甘蔗渣于 50 mL 离心管中,加入 40 mL 乙腈涡旋 2 min 混匀,超声振荡 20 min 后,再加入 5 g 氯化钠混合均匀后超声振荡 10 min,以 10000 r/min 离心 5 min,小心吸取 20 mL 上清液待净化。

SPE 净化:6cc, 500 mg PSA 固相萃取柱上加 6 mL 乙腈活化,将上述 10 mL 甘蔗汁待净化液或者 20 mL 甘蔗渣待净化液过柱,用 10 mL 1%氨水甲醇洗脱,收集洗脱液。经氮吹吹干后,用 0.5%甲酸水溶液定容至 1.0 mL,过 0.22 μm 滤膜后,待上机检测。

甘蔗 3-NPA 基质标曲工作溶液的配制:取 9 份 2 g 甘蔗试样于 50 mL 的离心管中,加入 20 mL 乙腈提取。分别加入 1000 ng/mL 3-NPA 标准工作液 0、10、20、40、80、160、500、1000、2000 μL。甘蔗渣基质标曲工作溶液的配制为 2 g 甘蔗渣试样加入 40 mL 乙腈提取,其他步骤相同。

### 2.3 仪器条件

色谱条件:色谱柱 Waters HSS T3 柱(2.1 mm×50 mm, 1.8 μm)。流动相为乙腈:水=1:1(V/V),洗脱 3 min,流速 0.3 mL/min,进样体积 5.0 μL,柱温 40 °C。

质谱条件:离子源为电喷雾电离源,负离子模式(ESI-),毛细管电压为 2.2 kV;离子源温度:120 °C;脱溶剂气温度:550 °C;脱溶剂气流量:500 L/h;碰撞气为氩气,

流速: 0.2 mL/min; 锥孔电压: 12 V; 检测模式为多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM): 母离子为  $m/z$  117.9, 特征离子为  $m/z$  46.1。

### 3 结果与分析

#### 3.1 色谱柱的选择

3-NPA 为极性较强的化合物, 因此本研究重点考察了有利于极性物质保留的反相色谱柱 Waters ACQUITY HSS T3、Waters ACQUITY BEH C<sub>18</sub>、Waters ACQUITY BEH HILIC 这 3 种常用色谱柱对 3-NPA 的分离效果(见图 1)。结果表明, 3-NPA 在 Waters ACQUITY BEH C<sub>18</sub> 有严重的拖尾现象, Waters ACQUITY BEH HILIC 虽然出峰时间较晚, 但较 Waters ACQUITY HSS T3 响应低, Waters ACQUITY HSS T3 在 0.42 min 出峰, 虽然出峰时间较早, 但峰型和响应较好, 因此最后选用 Waters ACQUITY HSS T3 色谱柱用于 3-NPA 分离。

#### 3.2 流动相条件的优化

本研究主要考察了不同体积比的甲醇-水、乙腈-水的分离效果。结果表明, 甲醇-水为流动相时, 3-NPA 保留有峰拖尾现象(见图 2), 且乙腈-水流动相的 3-NPA 响应比甲醇-水高, 最终确定采用 1:1(V:V)乙腈-水为流动相。

为了增强目标化合物在色谱柱上的保留, 实验还比较了纯水、不同浓度氨水水溶液和甲酸水溶液作为定容液时对目标化合物响应的影响。发现用 0.5%甲酸水溶液作为定容液时响应明显增强, 最终确定 0.5%甲酸水溶液作为定容液。

#### 3.3 前处理条件优化

考察了甲醇、乙腈、丙酮等不同有机溶剂的提取效果。结果显示甲醇的提取回收率为 70%, 丙酮的提取回收率为 55%, 而乙腈的提取回收率达到 95%。在提取过程中加入氯化钠有助于样品清澈, 使样品提取中水相有机相分离, 有利于后续净化, 因此提取溶剂选用乙腈加氯化钠。

#### 3.4 SPE 柱的选择

3-NPA 为极性小分子物质, 其  $pK_a$  为 3.66, 具有较强的酸性和亲水性, 本研究考察了 5 种宽 pH 范围、阴离子选择、亲水性、亲酸性等常用固相萃取柱(PSA、NH<sub>2</sub>、HLB、MAX、WAX)对 3-NPA 的富集及净化, 在规格选择上, 为考虑 SPE 负载量和淋洗实际操作, 均选用 6 cc 500 mg 填柱量, 在后续优化中能满足净化效果。通过针对对不同固相萃取柱优化氨水-甲醇、氨水-乙腈等洗脱方式, 发现 1%氨水-甲醇洗脱效率较高, 通过比较 1%氨水-甲醇对 5 种 SPE 洗脱回收率(表 1), 发现 PSA 固相萃取柱回收率高于其他 4 种 SPE 柱, 因此本实验后续选择 PSA 柱作为固相萃取柱净

化, 并进一步优化。

#### 3.5 SPA-SPE 条件的优化

为进一步提高净化效果, 对固相萃取柱淋洗条件进行了优化。考察了不同体积比(5%、10%、15%、20%)的水-甲醇作为淋洗液时 3-NPA 的损失情况, 结果表明用 2~5 mL 上述淋洗液后 3-NPA 均有损失, 因此不采用淋洗步骤。

吸附于 PSA 固相萃取柱上的目标化合物, 需要强极性溶剂进行洗脱。考察了不同体积比(0%、1%、2%、5%、10%)的氨水-甲醇溶液的洗脱能力, 结果表明, 1%氨水-甲醇溶液对吸附在 PSA 柱上的 3-NPA 容易洗脱下来。最终选择 1%氨水-甲醇溶液作为洗脱溶液。进一步考察了氨水-甲醇用量(2、5、8、10、15、20 mL)的影响, 淋洗曲线结果如图 3 所示, 结果显示当洗脱溶液体积达到 10 mL 时, 3-NPA 就能被全部洗脱下来, 最终确定 10 mL 氨水-甲醇为洗脱溶液。

随着氨水浓度的提高, 氨水-甲醇洗脱下 3-NPA 的含量逐渐降低, 因此考察了氨水对 3-NPA 的稳定影响, 对 5 mL 0%、1%、2%、5%、10%、15%、20%氨水-甲醇溶液中加标 100 ng, 室温放置 30 min 后, 氮吹吹干用 0.5%甲酸水定容 1 mL, 上机检测, 结果发现随着氨水浓度的升高, 3-NPA 损耗率加大, 推测氨水对 3-NPA 结构造成破坏(见图 4), 因此确定以低浓度 1%氨水-甲醇作为洗脱液, 洗脱后立即氮吹吹干减少氨水的破坏作用。

#### 3.6 定量方法优化与精密度试验

由于甘蔗样品含糖量高, 基质复杂, 提取后需净化, 基质效应较为严重, 基质回收率在 75.12%~84.30%之间, 操作过程中难免会造成损失, 此外又缺乏 3-NPA 同位素建立内标方法, 因此本研究选择基质加标工作曲线进行外标法定量, 以校正操作过程损失。在建立基质标曲之前, 对市售新鲜甘蔗制样检测发现均有微量 3-NPA, 制样在室温放置 3 d 后 3-NPA 含量均接近空白, 在空白基质选用上均以此作为参考进行下一步基质加标, 其中空白基质和基质加标 MRM 色谱图如图 5 所示。对甘蔗汁和甘蔗渣 2 种基质加标进行标准曲线和线性范围统计, 其中方法检出限(limit of detection, LOD)以空白基质加标标准曲线上的最低浓度出峰时, 取信噪比  $S/N=3$  计算得出, 定量限(limit of quantitation, LOQ)是以空白基质加标标准曲线上的最低浓度出峰时, 取信噪比  $S/N=10$  计算得出, 结果如表 2 所示。

本研究对 2 g 甘蔗汁和甘蔗渣样品加标 20、100、1000 ng, 对应 10~500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 按照方法进行样品前处理, 上机测定, 实验设置 6 个平行样品。3-NPA 的加标回收率为 96.5%~101.2%, 相同浓度加标样品测定 6 次, 得到相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.54%~5.35%, 回收率和精密度情况见表 3, 由此可见该方法满足对甘蔗中 3-NPA 的测定。

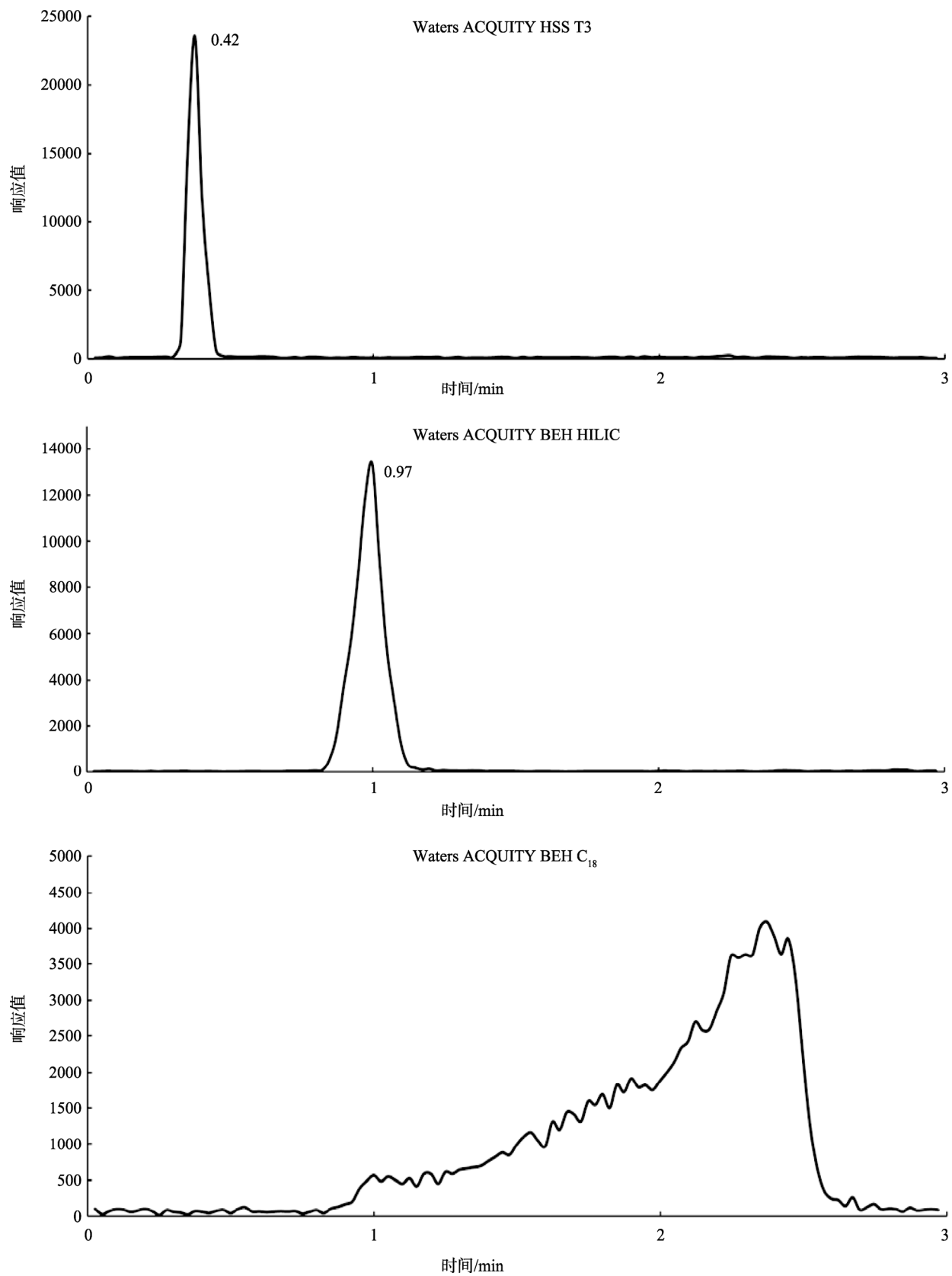


图1 3-硝基丙酸在不同色谱柱上的保留色谱图

Fig.1 Chromatograms of retention of 3-NPA on different columns

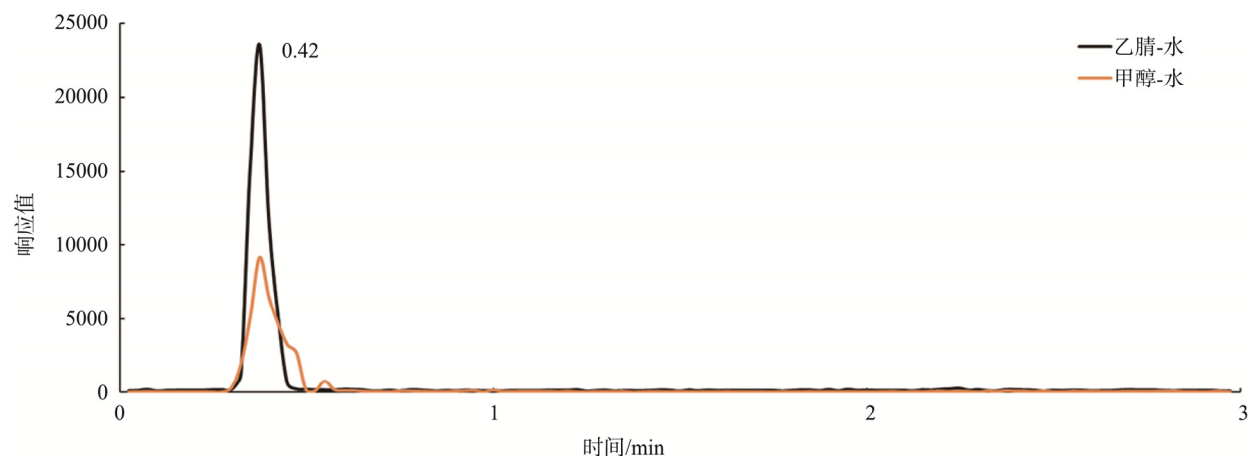


图 2 3-硝基丙酸在不同流动相上的保留色谱图  
Fig.2 Chromatograms of retention of 3-NPA on different mobile phase

表 1 5 种 SPE 柱回收率(n=6)  
Table 1 Recoveries of 5 SPE column (n=6)

SPE 柱	添加浓度/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率/%	相对标准偏差/%
PSA	100	96.45	1.45
	500	93.78	3.67
$\text{NH}_2$	100	75.24	2.34
	500	68.98	3.33
HLB	100	32.45	4.67
	500	28.33	3.47
MAX	100	2.33	0.16
	500	1.35	0.18
WAX	100	16.78	1.86
	500	14.78	1.89

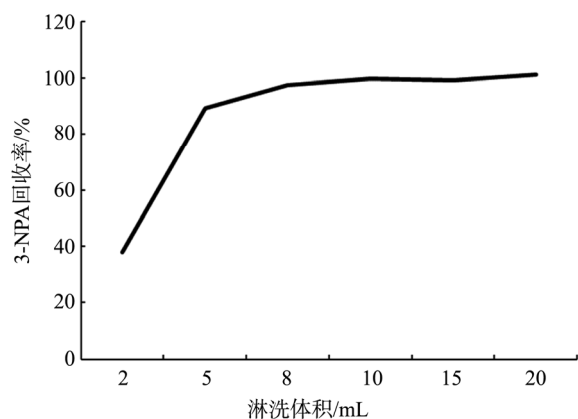


图 3 1%氨水-甲醇洗脱淋洗曲线(n=3)  
Fig.3 Elution and elution curve of 1% ammonia methanol (n=3)

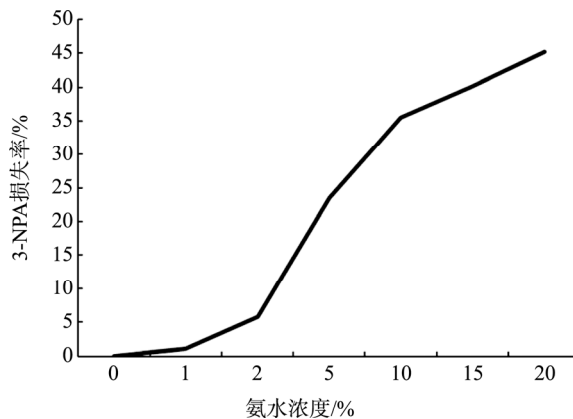


图 4 3-硝基丙酸在不同氨水溶度中的损耗率(n=3)  
Fig.4 Loss rate of 3-nitropropionic acid in different ammonia solubility (n=3)

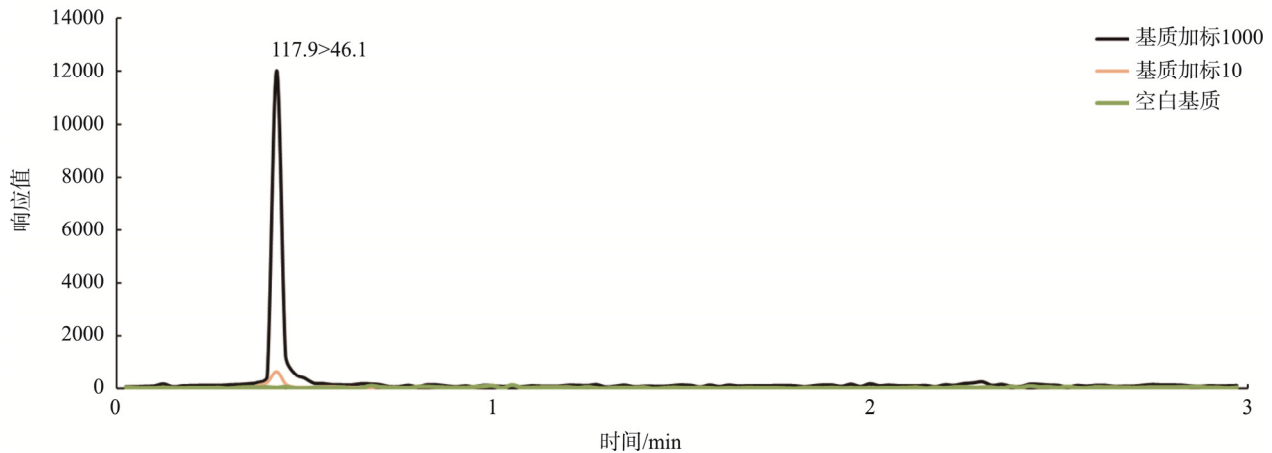


图 5 3-硝基丙酸空白基质和基质加标 MRM 色谱图

Fig.5 3-nitropropionic acid blank matrix and matrix labeling MRM chromatogram

表 2 3-NPA 的标准曲线、线性范围、检出限及定量限

Table 2 Linear regression equations, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantitation for 3-NPA

基质类型	线性范围/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回归方程	相关系数	检出限/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	定量限/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
甘蔗汁	5~1000	$Y=138.75X+668.1$	0.9971	1.2	5.0
甘蔗渣	10~1000	$Y=127.28X+88.485$	0.9959	2.7	10.0

表 3 甘蔗汁和甘蔗渣中 3-硝基丙酸在 3 个加标水平下的回收率和精密度( $n=6$ )Table 3 Recoveries and RSDs of 3-NPA at 3 levels in sugarcane juice and sugarcane slag ( $n=6$ )

基质	添加浓度/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	检测含量/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率/%	相对标准偏差/%
甘蔗汁	10	10.12	101.2	5.34
	50	49.70	99.4	2.45
	500	487.50	97.5	1.54
甘蔗渣	10	10.03	100.3	4.35
	50	49.15	98.3	3.23
	500	482.5	96.5	1.67

### 3.7 实际样品检测

2019年3月购买市售甘蔗和甘蔗汁进行检测, 结果发现市售甘蔗 3-NPA 含量在 1.25~7.36  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 甘蔗汁含量略高于甘蔗鲜样, 推测春季甘蔗易发生霉变生成 3-NPA, 由于甘蔗汁是对整根甘蔗进行榨取, 更容易混入霉变甘蔗原料。进一步对市售甘蔗高温高湿模拟发霉条件, 两周后对霉变发红甘蔗进行检测, 结果发现霉变甘蔗样品中 3-NPA 含量在 66.70~236.75  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 霉变甘蔗中 3-NPA 含量是新鲜甘蔗的几十倍, 说明采用本方法检测霉变甘蔗中 3-NPA 是可行的。

## 4 结论

本研究根据甘蔗的基质特点, 开发了适用于甘蔗中 3-硝基丙酸的测定方法。本方法对样品前处理条件进行了优化,

对比了 5 种固相萃取柱净化效果, 最终确定以乙腈提取, 经过 PSA 固相萃取柱净化, 再用 1%氨水甲醇直接洗脱, 省略淋洗步骤, 最后用 0.5%甲酸水定容上机检测, 具有操作简便、灵敏度高、结果稳定可靠等优点, 可满足实际食品检验工作的需要, 为甘蔗的品控监测提供科学参考。

### 参考文献

- [1] 陈晓明, 胡文娟, 陈君石, 等. 天然毒素 3-硝基丙酸的研究现状[J]. 国外医学卫生学分册, 1988, 17(3): 158-161.  
Chen XM, Hu WJ, Chen JS, *et al.* Research status of natural toxins 3-nitropropionic acid [J]. Foreign Med Sci (Sec Hyg), 1988, 17(3): 158-161.
- [2] Peraica M, Domijan AM. Contamination of food with mycotoxins and human health [J]. Arch Ind Hyg Toxicol, 2001, 52(1): 23-35.
- [3] 刘兴玠, 罗雪云, 刘秀梅, 等. 变质甘蔗中毒的病因研究II, 病原菌的分离及毒性试验[J]. 卫生研究, 1984, 13(5): 28-32.

- Liu XJ, Luo XY, Liu XM, *et al.* Study on the etiology of metamorphic sugar cane poisoning II, separation of pathogens and toxicity test [J]. *J Hyg Res*, 1984, 13(5): 28–32.
- [4] 李峰, 徐群渊. 三硝基丙酸诱导大鼠亨廷顿氏病模型的改进研究[J]. *实验动物科学*, 2009, 26(4): 12–15.
- Li F, Xu QY. Study of the rat model of Huntington' s disease induced by 3-nitropropionic acid [J]. *Lab Anim Sci*, 2009, 26(4): 12–15.
- [5] 刘焕光, 马羽, 杨岸超, 等. 3-硝基丙酸诱发肌张力障碍大鼠的相关脑区细胞外神经递质变化[J]. *中国微侵袭神经外科杂志*, 2012, 17(7): 319–321.
- Liu HG, Ma Y, Yang AC, *et al.* Changes of extracellular neurotransmitters in related brain regions in rats with dystonia induced by 3-nitropropionic acid [J]. *Chin J Mini Inv Neuro*, 2012, 17(7): 319–321.
- [6] Olsen C, Rustad A, Fonnum F, *et al.* 3-Nitropropionic acid: an astrocyte-sparing neurotoxin *in vitro* [J]. *Brain Res*, 1999, 850: 144–149.
- [7] Luchowski P, Luchowska E, Turskia WA, *et al.* 1-Methyl-4-phenylpyridinium and 3-nitropropionic acid diminish cortical synthesis of kynurenic acid via interference with kynurenine aminotransferases in rats [J]. *Neurosci Lett*, 2002, 330: 49–52.
- [8] WS/T 10-1996 变质甘蔗食物中毒诊断标准及处理原则[S].  
WS/T 10-1996 Diagnostic criteria and principles of management for food poisoning of mildew sugarcane [S].
- [9] 胡文娟, 王玉华, 陈晓明, 等. 甘蔗和甘蔗汁中的 3-硝基丙酸的薄层色谱测定法[J]. *卫生研究*, 1988, 17(5): 39–42.
- Hu WJ, Wang YH, Chen XM, *et al.* Determination of 3-nitropropionic acid in sugarcane and sugarcane juice by thin layer chromatography [J]. *J Hyg Res*, 1988, 17(5): 39–42.
- [10] 汪徽, 雷祖玉, 冯学勤, 等. 我国某些豆科植物中 3-硝基丙酸的气相色谱和气相色谱-质谱研究[J]. *草地学报*, 1992, 9(2): 34–37.
- Wang J, Lei ZY, Feng XQ, *et al.* Gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry of 3-nitropropionic acid in some leguminous plants in China [J]. *Acta Agrectir Sin*, 1992, 9(2): 34–37.
- [11] 邵国健, 姚建花, 朱文涛. 免试剂离子色谱法测定变质甘蔗中 3-硝基丙酸[J]. *中国卫生检验杂志*, 2012, 4: 41–42.
- Shao GJ, Yao JH, Zhu WT. Determination of 3-nitropropionic acid in mildew sugarcane by free reagent ion chromatography [J]. *Chin J Health Lab Tech*, 2012, 4: 41–42.
- [12] 解娜, 丁晓静, 张晶, 等. 毛细管电泳法测定甘蔗中 3-硝基丙酸[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, (3): 710–714.
- Xie N, Ding XJ, Zhang J, *et al.* Determination of 3-nitropropionic acid in sugarcane by capillary electrophoresis [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, (3): 710–714.
- [13] 张璐, 乐爱山, 郑玲, 等. 固相萃取/超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法检测酶制剂中 3-硝基丙酸[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(6): 747–752.
- Zhang L, Le AS, Zheng L, *et al.* Determination of 3-NPA in enzyme preparation by solid phase extraction and ultra performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2013, 32(6): 747–752.
- [14] 李兵, 吴国华, 刘伟, 等. 固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法检测甘蔗中 3-硝基丙酸的方法研究[J]. *中国食品卫生杂志*, 2012, 24(2): 127–132.
- Li B, Wu GH, Liu W, *et al.* Detection of 3-nitropropionic acid in sugarcane by solid-phase extraction coupled with ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Food Hyg*, 2012, 24(2): 127–132.
- [15] 岳亚军, 黄婷. 高效液相色谱-串联质谱法测定甘蔗中的 3-硝基丙酸含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(6): 2495–2500.
- Yue XJ, Huang T. Determination of 3-nitropropionic acid in sugarcane by high liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(6): 2495–2500.
- [16] 刘红河, 刘桂华, 康莉, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定中毒样品中 3-硝基丙酸[J]. *卫生研究*, 2016, 45(1): 56–60.
- Liu HH, Liu GH, Kang L, *et al.* Determination of 3-nitropropionic acid in poisoning samples by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Hyg Res*, 2016, 45(1): 56–60.
- [17] 高裕锋, 庞扬海, 甄振鹏, 等. 高效液相色谱串联质谱法测定红糖中 3-硝基丙酸[J]. *甘蔗糖业*, 2019, (3): 56–59.
- Gao YF, Pang YH, Zhen ZP, *et al.* Determination of 3-nitropropionic acid in brown sugar by HPLC-MS/MS [J]. *Sugar Cane*, 2019, (3): 56–59.
- [18] 吴越, 张娟. 凝胶净化-高效液相色谱法测定霉变甘蔗中 3-硝基丙酸[J]. *卫生研究*, 2019, 48(3): 474–476, 481.
- Wu Y, Zhang J. Determination of 3-nitropropionic acid in moldy sugarcane by gel filtration-high performance liquid chromatography [J]. *J Hyg Res*, 2019, 48(3): 474–476, 481.

(责任编辑: 于梦娇)

## 作者简介



胡重怡, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为食品代谢组学。

E-mail: rebecca0801@126.com



王 栋, 硕士, 主任药师, 主要研究方向为食品检验检测。

E-mail: jxcdwd@126.com