

# 高效液相色谱-串联质谱法测定再制干酪中的三聚氰胺

韦 伟<sup>1</sup>, 常晨阳<sup>2</sup>, 单 娇<sup>3</sup>, 常 凯<sup>4\*</sup>

(1. 济南海关, 济南 250002; 2. 聊城海关, 聊城 252000; 3. 黄岛海关, 青岛 266000; 4. 董家口港海关, 青岛 266400)

**摘 要:** **目的** 建立高效液相色谱-串联质谱法准确、快速检测再制干酪中三聚氰胺的方法。**方法** 样品中的三聚氰胺经 2% 的三氯乙酸溶液提取, 乙酸铅沉淀蛋白、正己烷脱脂后, 经 CX 固相萃取柱净化, 通过高效液相色谱串联三重四极杆质谱联用仪进行测定, 外标法定量。**结果** 三聚氰胺含量在 50~300 ng/mL 的范围内与峰面积有良好的线性关系, 相关系数为 0.9999, 方法定量限为 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。添加水平为 10、50、100、200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的奶酪样品加标回收率为 81.4%~103.2%, 测定结果的相对标准偏差均小于 7% ( $n=6$ )。**结论** 该方法操作简便、定量准确、经济, 适用于儿童奶酪等多种再制干酪产品中三聚氰胺测定。

**关键词:** 高效液相色谱-串联质谱法; 再制干酪; 三聚氰胺

## Determination of melamine in processed cheese by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

WEI Wei<sup>1</sup>, CHANG Chen-Yang<sup>2</sup>, SHAN Jiao<sup>3</sup>, CHANG Kai<sup>4\*</sup>

(1. Jinan Custom, Jinan 250002, China; 2. Liaocheng Custom, Liaocheng 252000, China; 3. Huangdao Custom, Qingdao 266000, China; 4. Dongjiakou Port Custom, Qingdao 266400, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the accurate and rapid determination of melamine in processed cheese by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The melamine in the sample was extracted with 2% trichloroacetic acid solution, protein was precipitated by lead acetate, and the n-hexane was used for degreasing, then purified by CX solid phase extraction column. The samples were determined by high performance liquid chromatography tandem triple quadrupole mass spectrometer and quantified by external standard method. **Results** Melamine had good relationship with peak area in the range of 50–300 ng/mL, with the correlation coefficient of 0.9999. The limit of quantification for melamine was 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The average recoveries ranged from 81.4%–103.2% at the spiked levels of 10, 50, 100 and 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  with the relative standard deviation of determination results less than 7% ( $n=6$ ). **Conclusion** This method is simple, quantitatively accurate and economical, and is suitable for melamine determination in a variety of processed cheese products, such as children's cheese.

**KEY WORDS:** high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; processed cheese; melamine

基金项目: 海关总署科研课题(2019HK100)、济南海关科研项目(2019JK008)

Fund: Supported by the Research Project of General Administration of Customs (2019HK100), Research Project of Jinan Custom (2019JK008)

\*通讯作者: 常凯, 高级兽医师, 主要研究方向为农产品质量安全检测。E-mail: ckck1202@163.com

\*Corresponding author: CHANG Kai, Senior Veterinarian, Dongjiakou Port Custom, Qingdao 266400, China. E-mail: ckck1202@163.com

## 1 引言

三聚氰胺(melamine,  $C_3H_6N_6$ ), 是一种三嗪类含氮杂环有机化合物, 是一种禁止用于食品及动物饲料中的化学物质, 食用三聚氰胺能诱发肾衰竭并导致死亡<sup>[1,2]</sup>。三聚氰胺分子中含氮量高达 66%, 比蛋白质氨基酸中含氮量高出 3 倍多, 而测定蛋白质总含量的凯氏定氮法不区分氮来源, 便有商家为降低生产成本在食品中添加三聚氰胺以虚假提高蛋白质含量, 严重危害人的身体健康<sup>[3]</sup>。我国在“三鹿”事件爆发后将三聚氰胺列入出口法检目录, 加强对食品尤其原料乳和乳制品中的三聚氰胺的监控, 严厉打击和惩处乳制品中添加三聚氰胺违法行为。

近年来, 随着我国经济水平的提升、东西方文化交融、居民的消费升级等多种因素综合作用, 奶酪市场蓬勃发展, 尤其占据奶酪市场半壁江山的儿童奶酪产品市场规模更是保持逐年上升的趋势<sup>[4,5]</sup>。儿童奶酪等市售奶酪产品多属于再制奶酪, 是在天然奶酪基础上添加乳化剂、甜味剂、稳定剂等深加工形成的便于存放、口味丰富、利于即食的商业化产品, 与天然奶酪在状态和成分上存在差异, 基质相对于一般乳液、奶粉更粘稠, 含有更多的蛋白质、脂肪、糖类等, 增加了分析检测难度。

目前已报道的检测三聚氰胺的方法有高效液相色谱法<sup>[6-8]</sup>、液相色谱-质谱/质谱法<sup>[3,9,10]</sup>、气相-质谱联用法<sup>[11]</sup>、离子交换色谱-紫外检测法<sup>[12]</sup>、酶联免疫吸附分析法<sup>[13]</sup>、电位滴定法<sup>[14]</sup>、表面增强拉曼光谱法<sup>[15]</sup>等。由于再制奶酪行业兴起普及较晚, 之前对乳制品中三聚氰胺展开的研究工作, 多数建立在液态奶、奶粉基质上, 对以奶酪为基质的研究较少<sup>[16,17]</sup>, 尤其是对近年兴起的再制奶酪产品缺少相关的检测报道。

本研究结合国标 GB/T 22388-2008《原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法》<sup>[18]</sup>, 以市售畅销儿童奶酪产品为研究对象, 对国标中奶制品的前处理方法进行优化改进, 结合具有高检测灵敏度的高效液相色谱-三重四级杆串联质谱, 建立了一种对再制奶酪这种基质相对特殊的乳制品可提取简单、净化高效、检测快速、定量准确分析三聚氰胺的技术, 相对于气相色谱质谱法, 无需经过衍生化处理, 更为经济、有效, 适用于儿童奶酪等多种再制干酪产品中三聚氰胺测定, 该方法的建立可为再制奶酪中三聚氰胺的食品安全监控提供技术支持。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

LCMS-8040 高效液相色谱串联三重四级杆质谱仪(日本岛津公司); ME303 电子天平(瑞士梅特公司); CF16RXII 高速离心机(日本日立公司); MS3 Digital 漩涡混合器(德国

IKA 公司); SPT-24 氮空吹扫浓缩仪(中国斯帕特公司); 固相萃取装置(DG-24 中国楚定公司)。

三聚氰胺标准物质(纯度>99.0%, 农业部环境安全监控研究所); 乙腈、甲醇、正己烷(色谱纯, 美国默克公司); 甲酸(LC/MS 级, 赛默飞世尔科技公司); 乙酸铵(色谱纯, 天津科密欧化学试剂公司); 三氯乙酸、氨水、盐酸、乙酸铅(分析纯, 国药集团有限公司); 0.22  $\mu\text{m}$  聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)针头式滤膜(美国安捷伦公司); 阳离子固相萃取小柱(ACS Retain CX, 60 mg/3 mL, 美国 ACS 公司); 实验用水为 Milli-Q 超纯水。

儿童奶酪棒、芝士片、早餐奶酪、乳清干酪、原味再制干酪为聊城市大润发超市销售产品, 。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 溶液配制

2%三氯乙酸溶液: 称取 2 g 三氯乙酸于 1 L 容量瓶中, 用水溶解并定容到刻度线, 混匀。

0.1%甲酸水: 移液管移取 1 mL 甲酸, 用水定容到 1000 mL。

5%氨水甲醇: 取 5 mL 氨水与 95 mL 甲醇混合。

10 mmol/L 乙酸铵: 称取 0.77 g 于烧杯中, 加 1000 mL 水, 超声溶解, 抽滤过 0.45 微米滤膜后使用。

50%甲醇水: 量取 50 mL 甲醇和 50 mL 水混匀。

三氯乙酸溶液饱和的正己烷液: 将 2%三氯乙酸溶液和正己烷 1:1(V:V)放在分液漏斗中摇匀, 静置分层后得到。

三聚氰胺标准溶液配制: 准确称取 0.1000 g 三聚氰胺标准物质, 用 50%甲醇水溶解定容至 100.0 mL 容量瓶中, 得到浓度为 1000  $\mu\text{g/mL}$  的标准储备液; 准确移取 100  $\mu\text{L}$  标准储备液用流动相 10 mmol/L 乙酸铵/乙腈(4:6, V:V)稀释定容至 100.0 mL, 得到浓度为 1.0  $\mu\text{g/mL}$  的标准工作使用液, 分别吸取不同体积配制 50、100、150、200、300 ng/mL 的系列标准曲线工作溶液。

#### 2.2.2 样品前处理

##### ①采样和试样制备

抽取有代表性的儿童奶酪样品, 充分捣碎均匀成糜样, 用四分法缩减取 100 g, 避光冷藏保存备用。

##### ②提取

称取试样 1.0 g( $\pm 0.01$  g)于 50 mL 离心管中, 加入陶瓷均质子, 加入 18 mL 2%的三氯乙酸, 2 mL 20 g/L 乙酸铅溶液, 涡旋混匀 5 min, 超声提取 10 min, 10000 r/min 高速离心 5 min, 取上清液加入 2 mL 三氯乙酸溶液饱和的正己烷液萃取脱脂, 取下层液体待净化。

##### ③净化

CX 固相萃取柱依次用 3 mL 甲醇和 3 mL 0.1%甲酸水活化, 取 10 mL 待净化液过柱, 依次用 3 mL 0.1%甲酸水和甲醇淋洗, 减压抽至近干后, 用 5 mL 5%氨水甲醇洗脱, 收集滤液。洗脱液于氮气(50  $^{\circ}\text{C}$ )吹干, 用 0.5 mL 流动相定

容, 涡旋混匀, 过 0.22  $\mu\text{m}$  PTFE 滤膜, 供高效液相色谱仪串联质谱仪测定。

### 2.2.3 液相色谱-串联质谱条件

#### (1) 液相色谱条件

色谱柱: 岛津 Shim-pack GISS  $\text{C}_{18}$  柱(2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.9  $\mu\text{m}$ ), 流动相: 10 mmol/L 乙酸铵-乙腈(4:6, V:V), 流速: 0.4 mL/min, 洗脱方式: 等度洗脱, 进样体积: 2  $\mu\text{L}$ ; 柱温: 35  $^{\circ}\text{C}$ 。

#### (2) 质谱条件

离子源: 电喷雾电离 ESI(+), 多反应监测(multiple-reaction monitoring, MRM)模式, 干燥气流速: 10 L/min, 雾化器压力: 50 psi, 干燥气温度: 350  $^{\circ}\text{C}$ , 毛细管电压: 3500 V。

## 3 结果与分析

### 3.1 色谱条件优化

在本实验中的流动相, 考察了 0.1%甲酸水溶液-甲醇、0.1%甲酸水溶液-乙腈、10 mmol/L 乙酸铵溶液-甲醇、10 mmol/L 乙酸铵(含 0.1%甲酸水)溶液-甲醇、10 mmol/L 乙酸铵溶液-乙腈和 10 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.1%甲酸水)-乙腈 6 种流动相组成体系。实验结果发现, 10 mmol/L 乙酸铵溶液-乙腈(4:6, V:V)等度洗脱能够得到更好的峰形和响应值, 选择作为分析测试的流动相。

分离三聚氰胺目标物, 对比使用了 HILIC 亲水色谱柱和分离常用的  $\text{C}_{18}$  色谱柱, 由于三聚氰胺分子极性较强, 在 HILIC 柱上的保留时间较长, 但是 HILIC 由于对平衡柱子要求高, 重复性不是很好, 通过调整优化流动相的构成和比例, 最终在常见的  $\text{C}_{18}$  柱上也有效保留并分离出峰。 $\text{C}_{18}$  是最常见的通用柱, 是液质的标配通用柱, 无需单独购买 HILIC, 节约了检测成本, 同时减少了更换色谱柱的人工成本, 也避免了亲水性 HILIC 柱对进样样品的高比例有机相的要求, 减少了对有机溶剂的利用。

最终, 本实验使用 10 mmol/L 乙酸铵溶液-乙腈(4:6, V:V)流动相, 岛津 Shim-pack GISS (2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.9  $\mu\text{m}$ ) $\text{C}_{18}$  色谱柱, 在高效液相色谱串联质谱仪上实现了三聚氰胺目标物的快速分离, 不到 2 min 即可完成单个样品的上机检测, 大大缩短了检测时间。三聚氰胺标准溶液的总离子流色谱图见图 1。

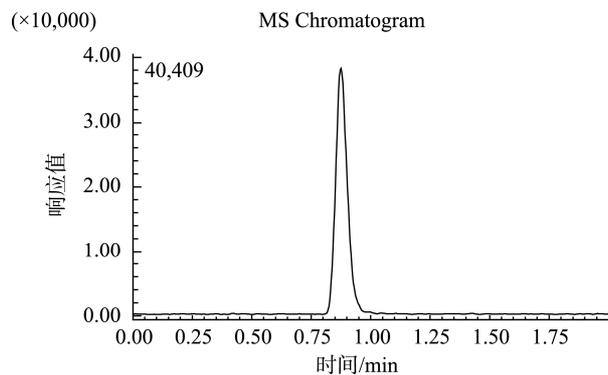


图 1 三聚氰胺标准溶液的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion flow chromatogram of melamine standard solution

### 3.2 质谱条件优化

将 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度的三聚氰胺标准溶液, 使用两通代替色谱柱连接液相色谱与质谱优化质谱条件。首先在正负离子模式下分别进行全扫描(scan), 结果显示, 在正离子模式扫描到  $m/z$  127 强信号, 三聚氰胺分子量为 126, 信号为加氢峰质谱信号, 而负离子模式响应较差, 确定使用 ESI 源的正离子模式进行扫描。通过全扫描(Scan)模式下优化电压, 找到三聚氰胺的前体离子  $m/z$  127.2, 之后进行产物离子模式(product scan)扫描, 给予一定的碰撞能量和碰撞气体, 全扫描得到二级离子, 选取丰度较强、干扰较小的 2 个子离子  $m/z$  85.2、 $m/z$  68.2 作为定性定量离子对, 优化碎裂电压和碰撞能量得到较高的灵敏度的最佳的质谱参数, 检测三聚氰胺的 MRM 优化结果见表 1。

### 3.3 前处理条件优化

#### 3.3.1 提取条件优化

再制干酪含乳比重大, 是蛋白质、脂肪、糖类相对较高的乳制品, 因添加了乳化盐、稳定剂等添加剂一般呈现半凝固态, 相比于一般乳粉和液体奶制品基质更复杂。首先对比了提取溶剂乙腈和 1%三氯乙酸, 对于奶酪基质, 无机试剂三氯乙酸的提取效果优于乙腈; 接下来, 对三氯乙酸的浓度进行优化, 实验对比了 1%三氯乙酸、2%三氯乙酸、3%三氯乙酸 3 种浓度溶液的提取效果, 结果显示三氯乙酸浓度越高沉淀蛋白的效果越明显, 3%三氯乙酸优于 1%三氯乙酸, 但是随着提取溶剂中三氯乙酸的含量的增加, 上机检测时会对色谱分析中色谱峰形产生较大影响,

表 1 三聚氰胺质谱参数

Table 1 Chromatogram parameters of melamine

化合物	结构式	前体离子 ( $m/z$ )	子离子 ( $m/z$ )	驻留时间 /ms	母离子 电压/V	碰撞电压 /V	子离子电压 /V
三聚氰胺(melamine)		127.2	85.2*	100	-22	-19	-14
		127.2	185.2	15	-21	-28	-25

注: \*为定量离子

故选择了 2%浓度三氯乙酸作为提取溶剂;协同提取过程中使用到的陶瓷均质子,可有效的捣碎待测干酪基质,使提取试剂与样品接触更充分,相对比未使用均质子,明显提高萃取效率。这是对国标方法加入海砂研磨过程的优化升级,很大程度的减少转移损失和二次污染;提取中加入适量乙酸铅溶液,可利用重金属蛋白变形作用,使得更多的蛋白被沉淀,提取溶液更加澄清;液态奶中脂肪含量一般在 5%左右,而再制干酪中脂肪含量一般在 20%以上,甚至达到 40%,实验使用了经提取浓度的 2%三氯乙酸溶液饱和的正己烷液进行液液萃取脱脂处理,大量减少样品的脂肪酸干扰。样品经过陶瓷均质子搅拌下 2%三氯乙酸提取,乙酸铅沉淀蛋白,正己烷除脂处理操作后进行固相萃取再净化。

### 3.3.2 净化条件优化

三聚氰胺分子环外有正电性的氮原子部分,选择阳离子交换 CX 固相萃取柱进行吸附净化。阳离子交换柱上键合的是带负电荷的聚合物,可吸附正电荷性的三聚氰胺目标分子,而 5%氨化甲醇因为存在游离的铵根离子,更易结合交换柱上的吸附位点,从而将三聚氰胺洗脱。上样前,依次用甲醇和甲酸水活化 CX 柱,上样后,三聚氰胺被吸附在填料上,依次用甲酸水和甲醇清洗样品中水溶性的杂质、无机盐及非离子化的脂溶性杂质后,用 5%的氨水甲醇碱性溶液洗脱目标分子三聚氰胺,洗脱效率达 95%以上。

### 3.4 方法的线性范围及定量限

在 50~300 ng/mL 质量浓度范围内以峰面积  $Y$  为纵坐标,质量浓度  $X$  为横坐标绘制标准工作曲线,得到线性方程为  $Y=3879.70X+9867.53$ ,相关系数  $r^2=0.9999$ ,标准曲线见图 2。以空白基质加标样品,经 2.2.2 前处理和 2.2.3 分析条件上机检测,根据信噪比  $S/N=10$  时,确定方法的定量限(limit of quantification, LOQ)为 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,方法灵敏度高,远低于国家卫生部等联合公告中含乳 15%以上的其他食品中三聚氰胺的限量值为 2.5  $\text{mg}/\text{kg}$  的监控要求<sup>[19]</sup>。

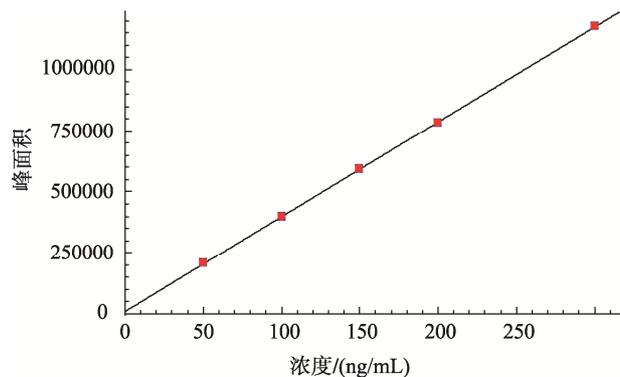


图 2 三聚氰胺标准工作曲线

Fig.2 Standard working curve of melamine

### 3.5 回收率及精密度实验

以儿童奶酪棒作为基质样品,在阴性样品中添加标准溶液的方法进行回收率和精密度测定,分别添加 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准中间液 10、50、100、200  $\mu\text{L}$ ,得到添加水平分别为 10、50、100、200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的 4 组样品,分别平行测 6 次,根据测定结果得到样品中三聚氰胺的加标平均回收率在 81.4%~103.2%之间,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)小,数据见表 2,符合国标 GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》<sup>[20]</sup>对回收率和标准偏差的要求,满足定性和定量检测要求。

表 2 三聚氰胺加标的回收率和精密度试验结果( $n=6$ )  
Table 2 Recoveries and Precision results of melamine( $n=6$ )

基质	加标水平/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	平均回收率/%	RSD/%
再制干酪	10	90.1	6.1
	50	81.4	4.2
	100	103.2	1.5
	200	93.7	1.9

### 3.6 实际样品测定

对市售常见儿童奶酪棒、再制干酪、早餐奶酪、乳清奶酪等多种再制奶酪产品应用本方法进行三聚氰胺的检测,未发现阳性样品。由于目前没有奶酪基质质控样品,通过加标分别在阴性样品做添加回收实验,结果显示,实际样品测定的回收率良好,相对标准偏差均小于 7%,数据见表 3,验证本研究所建立的方法具有可靠的准确度和精密度。

表 3 实际样品中三聚氰胺的加标回收结果( $n=6$ )  
Table 3 Recoveries and Precision results of melamine in actual sample( $n=6$ )

样品名	加标水平/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	平均回收率/%	RSD/%
芝士片	50	87.1	4.9
早餐奶酪	50	92.5	4.3
乳清干酪	50	85.2	6.2
原味再制干酪	50	90.1	5.7

## 4 结论

再制干酪的乳比重大,是含脂肪、糖类、蛋白质相对较高的乳制品,且添加了乳化盐、稳定剂等多种添加剂一般呈现半凝固态,相对于一般乳粉和液体奶制品,基质相对复杂,以再制干酪为检测基质的提取检测研究较少。本研究参考国标 GB/T 22388-2008《原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法》,对再制奶酪进行 2%浓度的三氯乙酸提取、乙酸铅协同沉淀蛋白、正己烷脱脂处理后,经 CX 固相萃取柱净化处理后,实现三聚氰胺的快速准确的检测。相较国标,均质子捣碎代替海砂研磨过程,使得操作简单

并减少带入污染风险,适当提高三氯乙酸浓度、协同乙酸铅沉淀蛋白,正己烷脱脂处理后,使得固相萃取过程更高效,实现了在  $C_{18}$  通用色谱柱上不到 2 min 的快速分离,经济实用,且能达 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的方法定量限,可应用于儿童奶酪、芝士片等多种再制干酪产品中三聚氰胺的测定。该方法可为市售再制奶酪产品中三聚氰胺的食品安全监管提供技术支持,也为再制奶酪基质中其他残留物的提取分析提供了有效参考。

## 参考文献

- [1] 王世忠, 陆荣柱, 高坚瑞, 等. 三聚氰胺的毒性研究概况[J]. 国外医学卫生学分册, 2009, 36(1): 14-18.  
Wang SZ, Lu RZ, Gao JR, *et al.* Toxicity of melamine [J]. Foreign Med Hyg Sect, 2009, 36(1): 14-18.
- [2] 董俏, 李曦婷, 王文超, 等. 三聚氰胺致病机理及毒性研究进展[J]. 家畜生态学, 2015, (6): 1-4.  
Dong Q, Li XT, Wang WC, *et al.* Progress in the study of the pathogenic mechanism and toxicity of melamine [J]. J Domest Anim Ecol, 2015, (6): 1-4.
- [3] 常晨阳, 常凯, 朱秀焕, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定大豆分离蛋白中的三聚氰胺[J]. 现代农业科技, 2018, (21): 252-253.  
Chang CY, Chang K, Zhu XH, *et al.* Determination of melamine in soy protein isolate by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Mod Agric Sci Technol, 2018, (21): 252-253.
- [4] 刘一凡. 国内儿童奶酪生产现状与发展建议[J]. 中国乳业, 2020, (4): 54-56.  
Liu YF. Present Situation and development suggestion of children's cheese production in China [J]. China Dairy, 2020, (4): 54-56.
- [5] 佚名. 萌芽中的中国儿童奶酪市场 [J]. 乳业时报, 2018, (6): 50-51.  
Anonymity. China's burgeoning children's cheese market [J]. Dairy Sci Technol, 2018, (6): 50-51.
- [6] 李硕, 李莉, 王海燕, 等. 配方注册婴幼儿配方乳粉中蛋白质及三聚氰胺含量测定分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(8): 2372-2376.  
Li S, Li L, Wang HY, *et al.* Determination and evaluation of total protein and melamine contents in infant formula for formula registration purpose [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(8): 2372-2376.
- [7] 汪辉, 曹小彦, 彭新凯, 等. 高效液相色谱-二级管阵列法测定高蛋白食品中的三聚氰胺[J]. 食品与机械, 2007, 23(5): 114-115.  
Wang H, Cao XY, Peng XK, *et al.* Determination of melamine in high protein food by high performance liquid chromatography-photodiode array detector [J]. Food Mach, 2007, 23(5): 114-115.
- [8] 宫小明, 董静, 孙军, 等. HPLC 法测定植物性原料中三聚氰胺[J]. 食品科学, 2008, 29(4): 321-322.  
Gong XM, Dong J, Sun J, *et al.* Determination of melamine in vegetable materials by high performance liquid chromatography [J]. Food Sci, 2008, 29(4): 321-322.
- [9] 染伟. 液相色谱串联质谱法(LC-MS/MS)分析宠物食品中三聚氰胺[J]. 分析测试学报, 2007, (26): 285-286.  
Ran W. Rapid determination of melamine in pet food by LC-MS/MS [J]. J Instrum Anal, 2007, (26): 285-286.
- [10] 陈明, 钱凯, 殷丽燕, 等. 液相色谱质谱法测定马口铁涂层中三聚氰胺迁移量不确定度的评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1112-1116.  
Chen M, Qian K, Yin LY, *et al.* Uncertainty evaluation in determination of melamine migration in tinplate coating by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(4): 1112-1116.
- [11] 李锋格, 姚伟琴, 田延河, 等. 混合型固相萃取柱净化-气相色谱-质谱法测定婴幼儿配方奶粉中的三聚氰胺[J]. 色谱, 2010, 28(3): 319-322.  
Li FG, Yao WQ, Tian YH, *et al.* Determination and confirmation of cyanuric acid in infant formula using mixed-mode solid-phase extraction cartridge clean up-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2010, 28(3): 319-322.
- [12] 何强, 孔祥虹, 李建华, 等. 离子交换色谱-紫外检测法测定乳制品中三聚氰胺[J]. 中国乳品工业, 2008, 36(6): 55-56.  
He Q, Kong XH, Li JH, *et al.* Determination of melamine in dairy products by ion exchange chromatographic-UV detection method [J]. China Dairy Ind, 2008, 36(6): 55-56.
- [13] 龚燕, 吴杰, 周雷, 等. ELISA 法检测乳制品中的三聚氰胺质量浓度[J]. 中国乳品工业, 2009, 37(9): 30-32.  
Gong Y, Shen WY, Zhao CC, *et al.* Determination of melamine in dairy products by ELISA [J]. China Dairy Ind, 2009, 37(9): 30-32.
- [14] 袁立勇, 马朝卫, 杜亚辉, 等. 溶液中三聚氰胺含量的快速测定[J]. 河南化工, 2004, (4): 42.  
Yuan LY, Ma ZW, Du YH, *et al.* Rapid determination of melamine content in solution [J]. Henan Chem Ind, 2004, (4): 42.
- [15] Zhang XF, Zou MQ, Qi XH, *et al.* Detection of melamine in liquid milk using surface-enhanced Raman scattering spectroscopy [J]. J Raman Spectrosc, 2010, 41(12): 1655-1660.
- [16] Buu N, Richard O, Robin S, *et al.* Use of methanol for the efficient extraction and analysis of melamine and cyanuric acid residues in dairy products and pet foods [J]. J Agric Food Chem, 2010, 58(1): 101-107.
- [17] Filazi A, Sireli UT, Ekici H, *et al.* Determination of melamine in milk and dairy products by high performance liquid chromatography [J]. Am Dairy Sci Associat, 2012, 95: 602-608.
- [18] GB/T 22388-2008 原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法[S].  
GB/T 22388-2008 Method for the determination of melamine in raw milk and dairy products [S].
- [19] 李莎莎, 高玗玲, 木其尔, 等. 呼和浩特市乳制品三聚氰胺残留情况调查[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(11): 3648-3656.  
Li S, Gao DL, Mu QE, *et al.* Survey on melamine residue of dairy products sampled from supermarkets in Hohhot city [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(11): 3648-3656.
- [20] GB/T 27417-2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南[S].  
GB/T 27417-2017 Conformity assessment-Guidelines for validation and verification of chemical analysis methods [S].

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介

韦 伟, 硕士, 主要研究方向为食品质量安全。

E-mail: weiweiciq@126.com

常 凯, 高级兽医师, 主要研究方向为农产品质量安全检测。

E-mail: ckck1202@136.com