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<sup>1,2</sup>,李少华<sup>2</sup>,陈达炜<sup>2\*</sup>,张丰香<sup>1\*</sup>

(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<sup>2</sup>=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<sup>1,2</sup>, LI Shao-Hua<sup>2</sup>, CHEN Da-Wei<sup>2\*</sup>, ZHANG Feng-Xiang<sup>1\*</sup>

School of Public Health, Shandong Second Medical University, Weifang 261053, China;
 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  $\mu$ m) 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)

<sup>\*</sup>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@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@sdsmu.edu.cn

<sup>\*</sup>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@cfsa.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@sdsmu.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 µg/L. The limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) of methods were 0.1 µg/L and 0.3 µg/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<sup>[1-4]</sup>。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<sup>[5-8]</sup>。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<sup>[9]</sup>。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<sup>[10]</sup>。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<sup>[11]</sup>。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<sup>[12]</sup>。

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<sup>[13-17]</sup>。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<sup>[18]</sup>。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<sup>[19]</sup>。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(Cl<sup>16</sup>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, 质量浓度 100 mg/L, 美 国 INORGANIC 公司); 高氯酸盐同位素内标溶液(Cl<sup>18</sup>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, 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 µg/L 的标准中间溶液, 均储存于-30 ℃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 μg/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 μg/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,得含木糖约 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 ℃, 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  $2 \times 10^5$ ,最大允许注入时间为 100 ms<sup>[20]</sup>。 Cl<sup>16</sup>O<sub>4</sub><sup>-</sup>的定量离子为 *m*/*z* 98.9481,定性离子为 *m*/*z* 100.9451; Cl<sup>18</sup>O<sub>4</sub><sup>-</sup>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

А

富集倍数

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 C<sub>18</sub> 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<sup>[21]</sup>。

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<sup>[22]</sup>。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 Cl<sup>16</sup>O<sub>4</sub>-和 Cl<sup>18</sup>O<sub>4</sub>-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<sup>[23-24]</sup>。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<sup>[20,25]</sup>。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<sup>[26]</sup>。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<sup>[27-28]</sup>。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。





# Fig.2 Enrichment factor of xylose at different mass concentrations

#### 2.2.3 萃取溶剂浓度的选择

А

富集倍数

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<sup>[29]</sup>。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<sup>[30]</sup>。

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 μL),萃取分层后上层有机相的体积随之增加(50、450、580、760、900 μL)。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%)<sup>[31-34]</sup>。

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 μg/L 的标准工作溶液, 均 含 2 μg/L 的同位素内标。以高氯酸盐的质量浓度(*X*, μg/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 μg/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*=0.47692*X*+0.00093179,相关系数 *r*<sup>2</sup>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 μg/L 和 0.3 μg/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 μg/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 μg/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 Cl<sup>18</sup>O<sub>4</sub>-的进样前加标 (2 μg/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 μg/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 μg/L)相比, 相对偏差在 10%以内, 表明本研究方法对 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,对样品净化效果良 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

- 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]. Currn Environ Health Rep, 2016, 3(2): 107–117.
- [3] CALDERÓN R, GODOY F, ESCUDEY M, et al. A review of perchlorate (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) 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]. Currn 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,唐思颉.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 氮脒残留[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] 陈达炜,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] 毕瑞锋. 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@sdsmu.edu.cn