

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241112002

引用格式: 李贝贝, 张菊, 汪薇. 气相色谱法鉴别吗啉脂肪酸盐果蜡中的吗啉[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(10): 173-178.

LI BB, ZHANG J, WANG W. Identification of morpholine in morpholine fatty acid salt fruit wax by gas chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(10): 173-178. (in Chinese with English abstract).

气相色谱法鉴别吗啉脂肪酸盐果蜡中的吗啉

李贝贝^{1,2,3}, 张菊^{1,2,3}, 汪薇^{1,2,3*}

[1. 湖北省食品质量安全监督检验研究院, 武汉 430075; 2. 国家市场监督管理总局重点实验室(动物源性食品中重点化学危害物检测技术), 武汉 430075; 3. 湖北省食品质量安全检测工程技术研究中心, 武汉 430075]

摘要: **目的** 建立气相色谱法鉴别吗啉脂肪酸盐果蜡中的吗啉。**方法** 采用盐酸溶液将吗啉脂肪酸盐酸解成吗啉, 氢氧化钠溶液调节溶液酸碱度, 气相色谱-氢火焰离子化检测器测定。**结果** 方法的基质效应为96.67%; 样品空白、试剂空白和标准溶液空白对目标物定性不存在干扰; 不同浓度的样品在48 h内进样峰面积的偏差在±5%以内; 采用本方法对市售实际样品进行分析, 12批次样品检出吗啉。**结论** 该方法干扰小、特异性强、重复性好, 前处理简单、绿色, 可为吗啉脂肪酸盐果蜡中吗啉的鉴别提供技术支撑。

关键词: 吗啉脂肪酸盐果蜡; 气相色谱法; 吗啉; 鉴别

Identification of morpholine in morpholine fatty acid salt fruit wax by gas chromatography

LI Bei-Bei^{1,2,3}, ZHANG Ju^{1,2,3}, WANG Wei^{1,2,3*}

(1. Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Wuhan 430075, China; 2. Key Laboratory of Detection Technology of Focus Chemical Hazards in Animal-derived Food, State Administration for Market Regulation, Wuhan 430075, China; 3. Hubei Provincial Engineering and Technology Research Center for Food Quality and Safety Test, Wuhan 430075, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the identification of morpholine in morpholine fatty acid salt fruit wax by gas chromatography. **Methods** Morpholine fatty acid salt was hydrolyzed to morpholine using hydrochloric acid solution, and the pH of the solution was adjusted with sodium hydroxide acid solution. Detection was performed using gas chromatography-hydrogen flame ionization detector. **Results** The matrix effect of the method was 96.67%; there was no interference from sample blanks, reagent blanks, and standard solution blanks on the qualitative analysis of the target substance; the deviation of peak area for samples of different concentrations within 48 hours was within ±5%. The method was used to analyze the actual commercial samples, and 12 batches of samples were detected morpholine. **Conclusion** This method has the advantages of minimal interference, strong specificity, and good repeatability. The pretreatment process is simple and environmentally friendly, providing

收稿日期: 2024-11-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1602303); 国家市场监督管理总局科技计划项目(2023MK086)

第一作者: 李贝贝(1993—), 女, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 1195088323@qq.com

*通信作者: 汪薇(1989—), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: wangwei_hbqt@163.com

technical support for the identification of morpholine in morpholine fatty acid salt fruit wax.

KEY WORDS: morpholine fatty acid salt fruit wax; gas chromatography; morpholine; identification

0 引言

吗啉脂肪酸盐为黄棕色、棕褐色透明或半透明乳液,易溶于水和乙醇,大量溶解于水中时呈凝胶状^[1-3]。以吗啉、食用油脂或脂肪酸(辛酸、癸酸、月桂酸、豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸)和天然动植物蜡(如棕榈蜡)或天然动植物胶(如紫胶、松香)为原料^[4-5],在一定温度下反应制成的食品添加剂吗啉脂肪酸盐果蜡,作为被膜剂用于经表面处理的鲜水果^[6-9]。

人体摄食吗啉脂肪酸盐后在体内分解成吗啉和相应的脂肪酸^[10]。对吗啉毒性的动物学研究表明,特定剂量和时间的吗啉暴露,会引起肝、肾、胃的损伤^[5]。此外,一定剂量的吗啉与亚硝酸盐类共同摄入,可能生成N-亚硝基吗啉,N-亚硝基吗啉可引起实验动物发生肝、肾、胃肿瘤^[11-14],具有潜在风险。作为世界水果生产大国,我国水果保鲜被膜剂的需求量不断攀升,吗啉作为吗啉脂肪酸盐果蜡中的潜在风险成分,其安全性引起了消费者的广泛关注和媒体的热议。鉴于此,国家食品安全风险评估专家委员会对吗啉脂肪酸盐果蜡进行了全面的风险评估^[11],结果表明,在一般的膳食消费水平下,通过主要水果及果汁摄入的吗啉水平对我国消费者健康造成的风险处于可接受水平。使用吗啉作为原料的吗啉脂肪酸盐果蜡不会对人体健康构成威胁,即使考虑通过包装材料、环境等其他途径摄入的吗啉,其带来的风险也处于可接受范围,因此,目前仅对吗啉进行了定性检测分析,而未构建定量分析方法。

针对吗啉脂肪酸盐果蜡中吗啉的定性分析,目前主要采用的检测技术包括气相色谱法^[15]、液相色谱法、气相色谱-质谱法^[17-19]以及液相色谱-质谱法^[16,20-22]。这些技术通常依赖于将吗啉通过亚硝基化反应转化成为N-亚硝基吗啉来进行分析。然而,该分析方法需要额外的化学反应步骤,增加了实验操作的复杂性和时间消耗,亚硝基化反应可能不完全,反应条件也可能影响结果的准确性,同时还需要额外的试剂和可能的设备,增加分析成本。基于此,本研究参考了日本食品添加剂公定书(Japanese food additives public regulations, JSA9)^[23],开发了一种气相色谱鉴别方法,旨在简化分析流程、减少环境污染、降低分析成本、减少误差的引入,并为制定相关标准提供参考依据,为吗啉脂肪酸盐果蜡中吗啉的定性分析提供了一种新的技术途径。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

吗啉标准品(纯度 $\geq 99\%$,加拿大 Toronto Research

Chemicals 公司);盐酸、氢氧化钠(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);甲醇(色谱纯,湖北弗顿科学技术有限公司)。

1.2 仪器与设备

7890B 型气相色谱仪(配有氢火焰离子化检测器,美国 Agilent 公司);DM-Volatile Amine 石英毛细管柱(30 m \times 0.32 mm, 5 μ m)(北京迪科马科技有限公司);Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司);WH-5 恒温水浴装置(杭州佑宁仪器有限公司);XPR105DR 电子天平(精度为0.0001 g)、S210-K pH 计(梅特勒-托利多仪器上海有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

准确称取0.05 g 吗啉标准品(精确至0.0001 g)于100 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容制成质量浓度为0.5 mg/mL 的标准储备液,混匀,于-20 °C下避光保存,备用。

1.3.2 样品前处理

称取2 g 吗啉脂肪酸盐果蜡试样,加入10 mL 盐酸溶液(30 mL 盐酸加入50 mL 水中),在60 °C水浴加热10 min,冷却至室温,过滤。取滤液5 mL,加入1.5 mL 氢氧化钠溶液(600 g/L),使得溶液呈碱性,取一定量的上述溶液与甲醇按1:3 体积比混匀,供GC测定。

1.3.3 仪器条件

升温程序:初温50 °C保持1 min,30 °C/min 升温至250 °C保持4 min,20 °C/min 升温至270 °C保持2 min;进样口温度:200 °C,进样方式:分流模式,分流比30:1,恒流模式,进样量1 μ L;检测器温度:280 °C;载气:高纯氮气,流量1.0 mL/min,氢气:30 mL/min,空气:330 mL/min。

1.3.4 方法学考察

实验室评价基质效应常用的方法有柱后注射法、提取后添加法、相对响应值法、校准曲线测定法等^[24-25]。本研究采用相对响应值法评价基质效应。实验中采用甲醇作为溶剂配制质量浓度为0.5 mg/mL 的吗啉,作为溶剂标准溶液;采用吗啉脂肪酸盐果蜡空白样品基质溶液作为溶剂配制质量浓度为0.5 mg/mL 的吗啉,作为基质标准溶液。采用相同仪器方法于气相色谱仪上进行检测。基质效应计算如公式(1):

$$\text{基质效应}/\% = \frac{B}{A} \times 100\% \quad (1)$$

式中:A 为纯溶剂中标准溶液的响应值;B 为样品基质中添加相同含量标准溶液的响应值。

1.4 数据处理

所有实验重复 3 次测定, 通过 Masshunter 10.0 软件对实验数据进行分析处理并制图。采用 WPS Office 2023 和 Origin 2024 软件进行数据分析和绘图。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的优化

吗啉属非极性碱性化合物, 吗啉的检测选用的色谱柱固定相类型主要有弱极性的 5%苯基-95%二甲基聚硅氧烷、非极性的碱性化合物分析柱、极性的硝基对苯二酸改性的聚乙二醇。本方法对比了 3 种类型的色谱柱, 分别是弱极性的 HP-5 型色谱柱、中等极性的 DB-624 型色谱柱以

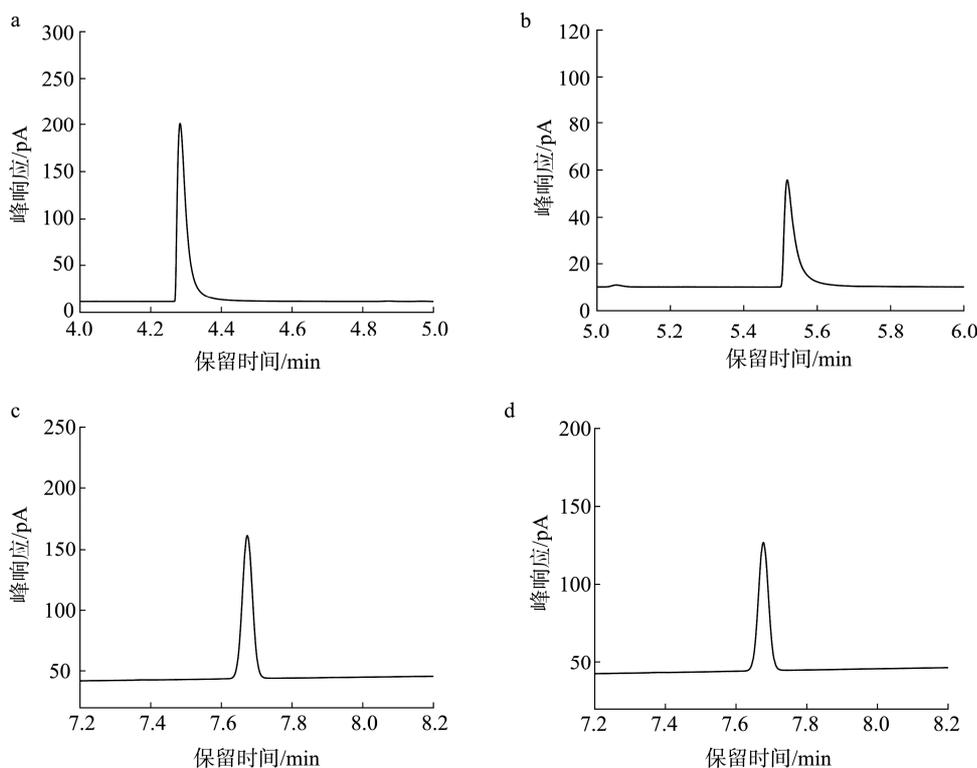
及低极性的 Volatile Amine 型色谱柱, 3 种色谱柱的固定相、极性和应用范围见表 1。

实验表明, HP-5 型色谱柱在分离吗啉标准溶液时, 吗啉色谱峰在 HP-5 型色谱柱上峰型拖尾严重; DB-624 型色谱柱分离吗啉标准溶液时, 由于色谱柱固定相为中等极性的聚硅氧烷, 其对非极性化合物的保留能力较弱, 导致峰响应明显低于其他型号的色谱柱, 且峰型拖尾严重; 当用低极性的 Volatile Amine 型色谱柱分离吗啉标准溶液和吗啉脂肪酸盐果蜡样品时, 吗啉色谱峰和样品峰的拖尾因子 T 符合《中国药典》规定 T 在 0.95~1.05 之间^[26], 且在分离样品时无干扰, 故本研究选择了专为挥发性胺类物质分析、表面具有强惰性的 Volatile Amine 型色谱柱。分离后的气相色谱图如图 1。

表 1 色谱柱的对比及应用

Table 1 Comparison and application of chromatographic columns

| 色谱柱 | 色谱柱极性 | 固定相 | 应用 |
|---------------------------------------|-------|--------------------|-----------------------------------|
| HP-5 (30 m×0.32 mm, 0.25 μm) | 弱极性 | 5%苯基-95%二甲基聚硅氧烷 | 半挥发性化合物、生物碱、药物、脂肪酸甲酯、卤代化合物、农药、除草剂 |
| DB-624 (30 m×0.32 mm, 1.4 μm) | 中等极性 | 6%氰丙基苯基-94%二甲基聚硅氧烷 | 挥发性有机物、残留溶剂 |
| Volatile Amine (30 m×0.32 mm, 1.0 μm) | 低极性 | 胺去活的低极性聚硅氧烷 | 挥发性胺类 |



注: a. HP-5 的吗啉标准溶液图谱; b. DB-624 的吗啉标准溶液图谱; c. Volatile Amine 的吗啉标准溶液图谱; d. Volatile Amine 的吗啉脂肪酸盐样品图谱。

图 1 气相色谱图

Fig.1 Gas chromatogram

2.2 前处理条件的优化

吗啉脂肪酸盐果蜡样品中加入盐酸进行酸解,酸解过程通常是不可逆放热反应,分解率较高,释放的热量可使物料温度升高,温度升高可使大多数物质的溶解度和扩散系数增加,溶液黏度减小,酸解速率提高,因而加快反应速度^[27]。考察 100、80、60 °C 不同水浴温度对吗啉脂肪酸盐样品酸解的影响,吗啉在 100、80、60 °C 水浴温度下响应基本不变,40 °C 水浴温度下响应相对较低,可能是由于在起始温度为 40 °C 水解 10 min 条件下,样品未完全水解,考虑节约能耗和保证实验安全的情况下,故选择水浴温度为 60 °C。

氢氧化钠在 100 mL 水中的溶解度随温度增加而增大,当温度为 10 °C 时其溶解度是 51 g/100 mL,当温度为 20 °C 其溶解度是 109 g/100 mL,基于对外界温度条件和实验安全的考量,最终选择氢氧化钠质量浓度为 60 g/100 mL,即 600 g/L。氢氧化钠溶液的加入体积确定为 1.5 mL,因为加入此体积可使不同类型样品的溶液均呈碱性,且稀释倍数小,可保证合适检出限。

2.3 方法学评价

2.3.1 基质效应评价

质量浓度为 0.5 mg/mL 吗啉溶剂标准溶液色谱峰峰面积为 125.9439 pA,质量浓度为 0.5 mg/mL 吗啉基质标准溶

液色谱峰峰面积为 121.7455 pA,通过公式计算,得到吗啉在吗啉脂肪酸盐果蜡样品中基质效应为 96.67%,范围在 80%~120%之间,基质效应不明显^[28],在实际检测中采用溶剂标准溶液分析即可。

2.3.2 准确度、精密度和特异性

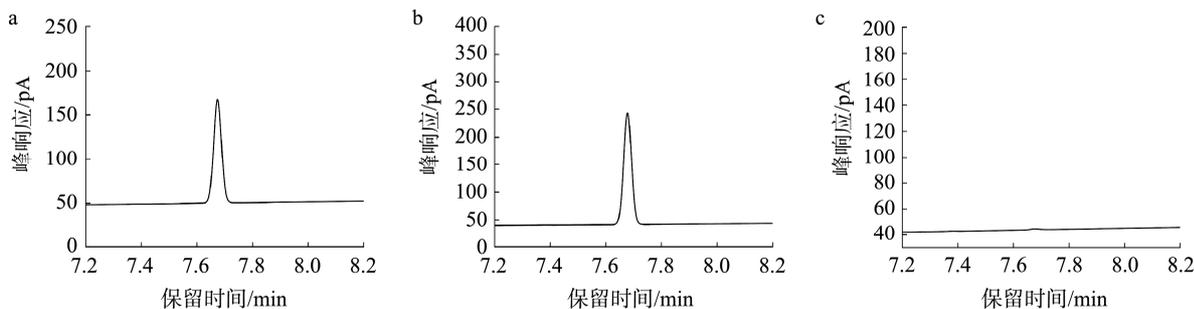
在方法验证中定性分析的精密度通常表示为假阳性或假阴性率,其可以用不同的浓度水平来确定^[29]。分析了含量水平为空白、低浓度(2.5 g/kg)和高浓度(50 g/kg)的 3 个含量水平的样品。实验结果如表 2,空白样品结果为阴性,低高浓度样品结果为阳性,色谱图见图 2,实验结果与实际数据结果一致。

表 2 方法的准确度和精密度结果

Table 2 Results of method accuracy and precision

| 加标含量水平 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------|----|----|----|----|----|
| 空白 | 阴性 | 阴性 | 阴性 | 阴性 | 阴性 |
| 低浓度 | 阳性 | 阳性 | 阳性 | 阳性 | 阳性 |
| 高浓度 | 阳性 | 阳性 | 阳性 | 阳性 | 阳性 |

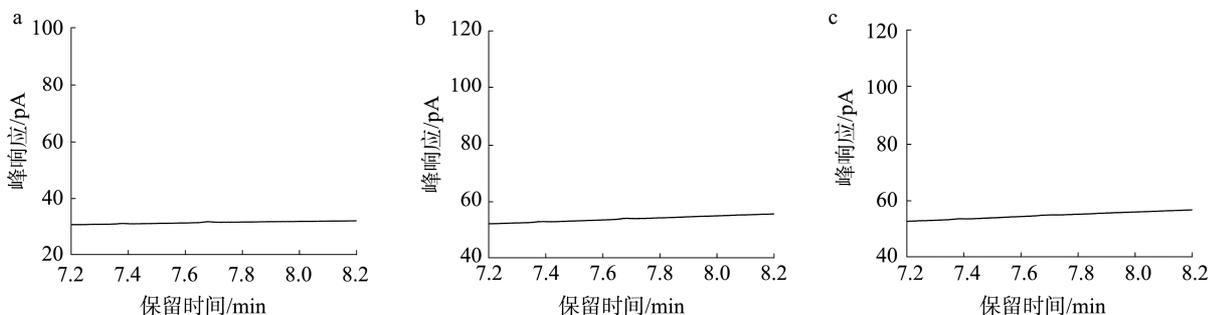
采用分析一定数量的代表性空白样品,观察在目标分析物出现的区域色谱出峰情况,确定是否存在干扰^[30]。本研究对样品空白、试剂空白、标准溶液空白进行 3 平行检测。实验结果对应的色谱图见图 3,结果显示不同空白对目标物保留时间范围内和对目标物定性均不存在干扰。



注: a. 低浓度样品; b. 高浓度样品; c. 空白样品。

图 2 准确度和精密度实验色谱图

Fig.2 Test chromatograms of accuracy and precision



注: a. 样品空白; b. 试剂空白; c. 标准溶液空白。

图 3 特异性实验色谱图

Fig.3 Test chromatograms of specificity

2.3.3 标准溶液及样液的稳定性

标准溶液的稳定性测试: 配制 1 mg/mL 的吗啉标准储备液, 冷冻避光保存, 分别放置 0、10、20、30、60、90 d 进行测定, 每次以新配制的相同浓度标准溶液去标定放置一段时间的标准溶液浓度, 进行稳定性考察。将储存不同时间的标准溶液与同期新配标准溶液的色谱峰响应值相比较, 标准溶液峰面积偏差随时间的变化偏差均控制在 $\pm 5\%$ 内, 这一结果表明, 标准储备液在冷冻避光保存 3 个月条件下具有良好的稳定性。

试样溶液的稳定性: 准确称取样品 2.0 g, 向其中分别准确加入质量浓度为 50 mg/mL 的吗啉标准溶液 0.10、0.5、1.0 mL, 配制低中高 3 个加标浓度水平的样品, 样品经处理后, 分别于 1、3、5、12、24、48 h 时间点进样分析, 考察相同含量的样品在放置不同时间进样后峰面积的偏差。结果表明, 不同浓度的样品在 48 h 之内进样, 其峰面积偏差均控制在 $\pm 5\%$ 以内, 表明试样溶液在该时间范围内具有较好的稳定性。

2.4 实际样品分析

本研究从市场上购买了一些具有代表性的实际样品(共 14 批次)进行测定。经实验测定表明, 检出含吗啉的样品共 12 批次, 检测结果如表 3 所示。结果表明, 在检出的样品中吗啉的保留时间未出现偏移, 吗啉的含量在 12.714~44.668 g/kg 之间, 能达到鉴别的目的。

表 3 实际样品中检出吗啉的情况汇总
Table 3 Summary of morpholine detected in actual samples

| 样品名称 | 厂家 | 含量/(g/kg) |
|-------------|--------------|--------------------|
| 吗啉脂肪酸盐果蜡-1 | 宜昌美亮工贸有限责任公司 | 19.058 \pm 0.180 |
| 吗啉脂肪酸盐果蜡-2 | 宜昌美亮工贸有限责任公司 | 14.508 \pm 0.078 |
| 吗啉脂肪酸盐果蜡-3 | 宜昌美亮工贸有限责任公司 | 12.714 \pm 0.057 |
| 吗啉脂肪酸盐果蜡-4 | 宜昌浏江缘工贸有限公司 | 29.406 \pm 0.100 |
| 吗啉脂肪酸盐果蜡-5 | 宜昌浏江缘工贸有限公司 | 42.484 \pm 0.018 |
| 吗啉脂肪酸盐果蜡-6 | 宜昌浏江缘工贸有限公司 | 34.008 \pm 0.190 |
| 吗啉脂肪酸盐果蜡-7 | 宜昌海杰生物科技有限公司 | 44.668 \pm 0.150 |
| 吗啉脂肪酸盐果蜡-8 | 宜昌海杰生物科技有限公司 | 34.242 \pm 0.160 |
| 吗啉脂肪酸盐果蜡-9 | 宜昌海杰生物科技有限公司 | 33.696 \pm 0.140 |
| 吗啉脂肪酸盐果蜡-10 | 珠海绿色鲜程生物技术公司 | 13.624 \pm 0.024 |
| 吗啉脂肪酸盐果蜡-11 | 珠海绿色鲜程生物技术公司 | 17.888 \pm 0.034 |
| 吗啉脂肪酸盐果蜡-12 | 珠海绿色鲜程生物技术公司 | 16.354 \pm 0.023 |

3 结论

本研究建立了一种利用气相色谱法测定吗啉脂肪酸盐果蜡中吗啉含量的新方法。该方法简化了样品前处理流程, 无需过柱或浓缩, 显著降低了操作的复杂性和时间成

本。本研究减少了有机溶剂的使用量, 降低了对环境的潜在影响, 且仅需少量样品即可进行准确测定实验。该方法具有干扰少、灵敏度高、重复性好等优点, 能够有效地进行吗啉的鉴别。综上所述, 本研究不仅提升了测定效率和准确性, 还为吗啉脂肪酸盐果蜡的鉴别提供了一种有效的技术手段。预期该方法将在食品添加剂检测领域获得广泛应用, 并为相关标准的制定和更新提供科学依据。

参考文献

- [1] 吴翠平, 沈学善, 王西瑶, 等. 果蜡复合涂膜对紫甘薯贮藏保鲜效果的研究[J]. 四川农业大学学报, 2016(1): 73-77.
WU CP, SHEN XS, WANG XY, *et al.* Effects of fruit wax and complex coating on fresh-keeping of purple sweet potato during storage [J]. Journal of Sichuan Agricultural University, 2016(1): 73-77.
- [2] 安家驹. 实用精细化工辞典[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
AN JJ. Practical fine chemical dictionary [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2000.
- [3] 中国食品添加剂和配料协会. 食品添加剂手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.
China food additives and ingredients association. Food additives manual [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1996.
- [4] 李小琴, 陈霞, 龙飞, 等. 果蔬涂膜保鲜剂研究进展[J]. 南方农业, 2009(1): 61-63.
LI XQ, CHEN X, LONG F, *et al.* Research progress of fruit and vegetable coating preservatives [J]. South China Agriculture, 2009(1): 61-63.
- [5] 陈鲤, 朱正伟, 汪薇, 等. 改进 QuEChERS-气相色谱-三重四级杆质谱法测定水果中吗啉脂肪酸盐的残留[J]. 现代食品科技, 2022(4): 241-247.
CHEN L, ZHU ZW, WANG W, *et al.* Determination of morpholine fatty acid salt residues in fruits by improved QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2022(4): 241-247.
- [6] 姜楠, 王蒙, 韦迪哲, 等. 果蜡保鲜技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015(2): 596-601.
JIANG N, WANG M, WEI DZ, *et al.* Progress on wax coating researches for fruits [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2015(2): 596-601.
- [7] CHEN H, SUN Z, YANG H. Effect of carnauba wax-based coating containing glycerol monolaurate on the quality maintenance and shelf-life of Indian jujube (*Zizyphus mauritiana* Lamk.) fruit during storage [J]. Scientia Horticulturae, 2019, 244: 157-164.
- [8] CALLAHAN MT, MICALLEF SA. Waxing and cultivar affect *Salmonella enterica* persistence on cucumber (*Cucumis sativus* L) fruit [J]. International Journal of Food Microbiology, 2019, 310: 108359.
- [9] 韩佳琳, 陈小宇, 李晓磊, 等. 涂膜保鲜在果蔬贮藏中的应用[J]. 现代食品, 2021(9): 9-10, 13.
HAN JL, CHEN XY, LI XL, *et al.* Application of coating film in the storage of fruits and vegetables [J]. Modern Food, 2021(9): 9-10, 13.
- [10] 陈达炜, 殷铁群, 苗虹, 等. 分散微固相萃取-超高效液相色谱-高分辨质谱法测定果汁饮料中的吗啉残留[J]. 分析化学, 2015(4): 570-575.
CHEN DW, YIN YQ, MIAO H, *et al.* Dispersive micro solid phase extraction combined with ultra high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry for determination of mmorpholine

- residue in fruit juices beverages [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015(4): 570–575.
- [11] 国家食品安全风险评估中心. 食品添加剂吗啉脂肪酸盐果蜡风险评估报告(摘要)[EB/OL]. (2021-05-26) [2024-08-09]. <https://www.cfsa.net.cn/fxpg/fxpbg/sptjj/2023/6139.shtml>
China National Center for Food Safety Risk Assessment. Risk assessment report on food additive morpholine fatty acid salts and fruit wax (abstract) [EB/OL]. (2021-05-26) [2024-08-09]. [https://www.cfsa.net.cn/fxpg/](https://www.cfsa.net.cn/fxpg/fxpbg/sptjj/2023/6139.shtml)
- [12] XIAN Y, WU Y, DONG H, *et al.* ICE-bath assisted sodium hydroxide purification coupled with GC-MS/MS analysis for simultaneous quantification of ethyl carbamate and 12 N-nitrosoamines in yellow rice wine and beer [J]. Food Chemistry, 2019, 300(1): 125200.1–125200.9.
- [13] 丁芷芩. 基于在线紫外光解技术检测食品中亚硝胺类致癌物的 HPLC 联用新方法研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2023.
DING ZQ. Studies on the novel methods for the determination of nitrosamines ccarcinogens in food by HPLC based on online UV photolysis [D]. Nanchang: Nanchang University, 2023.
- [14] JUNG-EUN S, JONG-EUN P, LEE Y, *et al.* Effect of cooking method on the concentrations of volatile N-nitrosamines in various food products [Z]. 2022.
- [15] LUONG J, SHELLIE RA, CORTES H, *et al.* Ultra-trace level analysis of morpholine, cyclohexylamine, and diethylaminoethanol in steam condensate by gas chromatography with multi-mode inlet, and flame ionization detection [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1229(0021-9673): 223–229.
- [16] HENGEL MJ, JORDAN R, MAGUIRE W. Development and validation of a standardized method for the determination of morpholine residues in fruit commodities by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2014, 62(17): 3697.
- [17] CAO MS, ZHANG PP, FENG YR, *et al.* Development of a method for rapid determination of morpholine in juices and drugs by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2018, 2018: 1–8.
- [18] HAN C, HU BZ, HUANG CQ, *et al.* Determination of morpholine residue in fruit and fruit juices by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. LWT, 2022, 161(0023-6438): 113369.
- [19] AN K, KIM I, LEE C, *et al.* Quantification of morpholine in peel and pulp of apples and oranges by gas chromatography mass spectrometry [J]. Foods, 2020, 9(6): 746.
- [20] CHEN DW, YIN YQ, MIAO H, *et al.* Dispersive micro solid phase extraction combined with ultra high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry for determination of morpholine residue in fruit juices beverages [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(4): 570–575.
- [21] 王云华. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测废水中吗啉和吡啶的含量[J]. 精细化工中间体, 2024(5): 80–83.
WANG YH. Determination of morpholine and pyridine by UPLC MS/MS [J]. Fine Chemical Intermediates, 2024(5): 80–83.
- [22] 张博, 张贺, 刘思洁. 分散微固相萃取-同位素内标法-超高效液相色谱-串联质谱法测定水果中的吗啉[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(4): 918–924.
ZHANG B, ZHANG H, LIU SJ. Determination of morpholine in fruits by dispersive micro solid phase extraction-isotope internal standard-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(4): 918–924.
- [23] 国立卫生研究所. 日本食品添加剂公定书(JSFA)[EB/OL]. (2014). [2024-12-20]. https://www.nihs.go.jp/dfa/dfa_jp/jsfa.html
National Institute of Health Science. Japans Specifications and Standards for Food Additives (JSFA) [EB/OL]. (2014) [2024-12-20]. https://www.nihs.go.jp/dfa/dfa_en/jsfa_e.html
- [24] 向平, 沈敏, 卓先义. 液相色谱-质谱分析中的基质效应[J]. 分析测试学报, 2009(6): 753–756.
XIANG P, SHEN M, ZHUO XY. Matrix effects in liquid chromatographic-mass spectrometric analysis [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2009(6): 753–756.
- [25] 冯媛媛, 田治, 尹利辉, 等. 液质联用分析技术中的基质效应[J]. 中国新药杂志, 2024(10): 1009–1020.
FENG YY, TIAN Y, YIN LH, *et al.* Matrix effects in liquid chromatography-mass spectrometry analysis techniques [J]. Chinese Journal of New Drugs, 2024(10): 1009–1020.
- [26] 王宇丰, 殷三福. 一种醋酸曲安奈德的测定方法: 中国, CN118731226A[P]. 2024-10-01.
WANG YF, YIN SF. A method for the determination of triamcinolone acetoacetate: China, CN118731226A [P]. 2024-10-01.
- [27] 丁云集, 崔言杰, 张深根. 铁捕集铂族金属富集物的锌碎化-酸解原理及工艺研究[J]. 稀有金属, 2022(1): 57–66.
DING YJ, CUI YJ, ZHANG SG. Mechanism and process of zinc fragmentation-acid leaching of platinum group metals concentrates from iron capture method [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022(1): 57–66.
- [28] 陈玉婕, 邓淑铃, 周永林, 等. 液相色谱-串联质谱法检测人体尿液中 12 种农药代谢物[J]. 环境与职业医学, 2024(8): 919–924, 953.
CHEN YJ, DENG SL, ZHOU YL, *et al.* Determination of 12 pesticide metabolites in human urine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2024(8): 919–924, 953.
- [29] 康富花. 做好技术标准有效性控制的探讨[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2016(23): 3–4.
KANG FH. Discuss the effectiveness of technical standards [J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2016(23): 3–4.
- [30] 彭梅. 液相色谱-串联质谱测定调味品中硝基呋喃代谢物的研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2019.
PENG M. Detection of nitrofurans metabolites in condiments using HPLC-MS/MS [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2019.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)