

酱卤肉制品中食品添加剂的固相提取与精确分析

Solid-phase extraction and accurate analysis on food additives in marinated meat products

王晓君¹李凤玲²WANG Xiao-jun¹ LI Feng-ling²

(1. 烟台理工学院食品与生物工程系, 山东 烟台 264005;

2. 山东理工大学农业工程与食品科学学院, 山东 淄博 255000)

(1. Department of Food and Biological Engineering, Yantai University of Technology,
Yantai, Shandong 264005, China; 2. School of Agricultural Engineering and Food Science,
Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255000, China)

摘要:目的:建立酱卤肉制品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的精确定量方法。方法:样品经乙酸乙酯萃取, SPE-MCX 固相萃取处理, 采用高效液相色谱 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 检测。色谱柱为 Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 流动相为 75% 0.02 mol/L 乙酸铵水溶液和 25% 乙腈混合溶液, 柱温为 25 ℃, 流速 0.8 mL/min, 进样量 10 μL; 检测波长 230 nm。结果:3 种添加剂质量浓度在 0.5 ~ 10.0 mg/L 范围内, 其峰面积与质量浓度呈良好的线性关系, $R^2 > 0.990$, 且 3 种添加剂检测限均低于 3.52×10^{-2} mg/kg, 回收率为 95.44% ~ 101.24%, 相对标准偏差均小于 2.92%。结论:该方法简单、灵敏、快速、准确, 适用于酱卤肉制品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠 3 种添加剂的日常检测。

关键词:酱卤肉制品; 固相萃取; 高效液相色谱; 苯甲酸; 山梨酸; 糖精钠

Abstract: **Objective:** To establish an accurate method for the determination of benzoic acid, sorbic acid and saccharin sodium in soy sauce brine meat products. **Methods:** The samples were extracted by ethyl acetate, SPE-MCX solid phase extraction, and detected by HPLC simultaneously. **Results:** The determination was performed on Agilent Zorbax Eclipse XDB-C₁₈ column (250 mm×4.6 mm, 5 μm) with mobile phase consisting of 75% 0.02 mol/L ammonium acetate solution and 25% acetonitrile. The column temperature was set at 25 ℃, and the flow rate was

0.8 mL/min. The sample size was 10 μL. The detection wavelength was 230 nm. In the range of 0.5 ~ 10.0 mg/L, the peak area of the three additives showed a good linear relationship with the mass concentration ($R^2 > 0.990$). The detection limits of the three additives were all lower than 3.52×10^{-2} mg/kg, the recoveries were 95.44% ~ 101.24%, and the relative standard deviations were all less than 2.92%. **Conclusion:** The method is simple, sensitive, rapid and accurate. It is suitable for the routine detection of benzoic acid, sorbic acid and saccharin sodium in soy sauce brine meat products.

Keywords: sauce halogen meat products; solid phase extraction; high performance liquid chromatography; benzoic acid; sorbic acid; saccharin sodium

食品添加剂在改善肉制品的色、香、味、形方面起着关键作用, 对产品质量提升和降低生产成本也有一定的帮助, 可以说食品添加剂有效地推动了肉类食品的高速发展^[1-2]。根据国家食品安全标准规则, 卤制肉制品中常用的添加剂按照用途划分有防腐剂、护色剂、抗氧化剂、着色剂、乳化剂等^[3]。GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》对苯甲酸、山梨酸和糖精钠在肉制品加工过程中的添加量有严格的限定。但不法商贩为了延长产品的保存期限、保持肉制品的外观与气味, 超量使用或违规使用添加剂的现象时有发生, 严重危害消费者的利益及身心健康^[4-6]。目前, GB 5009.28—2016《食品安全国家标准 食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定》规定的测定方法有液相色谱法和气相色谱法两种。其中液相分析方法中对于高油脂试样的处理, 经正己烷脱脂后采用亚铁氰化钾沉淀剂沉淀蛋白, 分离过程过于简单, 样品中存在油脂残留以及杂

基金项目: 山东省高校自然科学基金项目 (编号: 19KSDA460041)

作者简介: 王晓君 (1979—), 女, 烟台理工学院讲师, 硕士。

E-mail: wsj1290@126.com

收稿日期: 2021-04-27

质的可能,无特异性吸附前处理,若直接使用 C_{18} 柱,峰型特征无法保证。该方法各添加剂的保留时间较长,液相单针分析时间达到了 18 min,分析效率不高,溶剂损耗大,且使用的沉淀剂亚铁氰化钾溶液易产生剧毒氧化物,后处理困难。由于肉制品含有大量的脂肪,传统的静置离心净化方法很难将肉制品中的脂肪直接去掉,残留的脂肪直接进样容易污染色谱柱^[7-8]。厉建军等^[9]曾用高效液相色谱分离肉制品中的添加剂,肉制品捣碎后需经超声处理、亚铁氰化钾溶液沉淀、离心才能检测,该方法的检测限仅为 0.001 8 g/kg,加标回收率为 85%~101%,难以满足日益增长的检测精密度需求。而且高效液相色谱法在对营养丰富的肉制品中的苯甲酸、山梨酸等防腐剂和糖精钠甜味剂进行检验时,常常会因保留时间的漂移和检测精密度问题影响到检测结果的判定^[10]。尽管众多的研究开展了对添加剂的检测增加了不确定度分析,将主要原因归集为样品提取过程和仪器的精密度问题,拟通过加强操作人员的熟练度、规范试验操作,减少人为因素对提取过程的影响和使用精密度更高的仪器从而提高检测结果的准确性^[11]。但人为的干预以及仪器的精密度无法解决复杂样品的杂质干扰和分析条件的选择性问题。研究拟选取特异性吸附的 SPE-MCX 固相萃取剂对成分复杂的酱卤制肉样品进行处理,结合 HPLC 法对添加剂进行定量分析并进行方法学验证,以期对酱卤制肉品中食品添加剂的检测提供参考。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

安捷伦高效液相色谱:LC-1260 II 型,美国安捷伦公司;

液相色谱柱:Agilent ZORBAX Eclipse XDB- C_{18} 型,美国安捷伦公司;

可变速高速旋转粉碎机:PULVERISETTE 14 型,北京飞驰科学仪器有限公司;

超声波清洗机:BKE-1004HT 型,杭州博可超声波设备有限公司;

电子分析天平:BL610 型,瑞士梅特勒公司;

高速冷冻离心机:TJ-140 型,美国 THERMO 公司;

高真空旋转蒸发仪:R-300 型,瑞士 BUCHI 公司;

苯甲酸、山梨酸、糖精钠标准品:纯度>98%,国家标准物中心;

正己烷、乙腈:色谱纯,德国默克公司;

甲醇、甲酸:分析纯,麦克林试剂公司;

SPE-MCX、SPE-WCX、SPE.SIL 固相萃取剂:山东博纳生物集团;

五香脱骨卤猪蹄:购于重庆、本溪、青岛三地某食品

公司。

1.2 溶液配制

1.2.1 样品前处理 切取 5.0 g 卤肉样品,加入 5.0 g 蒸馏水,置于粉碎机中,捣碎 5 min 形成肉泥,将破碎后的卤肉液体加 5.0 mL 乙酸乙酯,置于超声波清洗器中超声 10 min,再 8 000 r/min 离心 10 min,取 5.0 mL 上清液,置于 50.0 mL 容量瓶中用甲醇定容,并用冰醋酸调 pH 至 3.5~4.0,摇匀。依次流加 5.0 mL 乙醇和 5.0 mL 超纯水在固相萃取柱中进行充分活化。然后移取 5.0 mL 上清液过柱,先用 5.0 mL 纯化水洗杂,再用 70% 甲醇溶液 5.0 mL 洗脱,速度均为 1 BV/h,洗脱液收集于容量瓶中。经过 0.45 μ m 有机滤膜过滤后,收集待检^[12]。

1.2.2 标准溶液配制 分别称取各标准品适量,用纯化水超声 10 min,充分溶解;置于 100 mL 棕色容量瓶中,配成浓度为 100 mg/L 标准品母液,备用。使用时,3 种物质的母液分别取 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 mL, 各加入 1 mL 冰醋酸酸化并用高纯水定容至 100 mL, 制得相应浓度的标准溶液,用锡箔纸包裹,于 4 $^{\circ}$ C 避光保存。

1.3 液相条件

Agilent ZORBAX Eclipse XDB- C_{18} (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m); 柱温 25 $^{\circ}$ C; 流速 0.8 mL/min; 进样量 10 μ L; 检测波长 230 nm; 流动相 A 为 0.02 mol/L 乙酸铵水溶液, B 为乙腈, $V_A : V_B = 75 : 25$; 光谱全波长扫描范围 210~400 nm。

1.4 试验设计

1.4.1 固相萃取优化 分别选取固相萃取剂包括强阳离子交换的 SPE-MCX、弱阳离子交换的 SPE-WCX 和中强度离子交换的 SPE.SIL 对样品进行选择吸附,选取最佳的固相萃取剂。然后配置浓度为 5 g/L 各待测成分标准溶液,分别用冰醋酸调整 pH 至 2.0, 3.5, 7.0, 进料速度为 1 BV/h, 通过分析各物质出料浓度与进料浓度的比值,考察 pH 的变化对苯甲酸、山梨酸、糖精钠在 SPE-MCX 固相萃取柱吸附效率的影响。在确定最佳的进料 pH 后,分别取 5 mL 含 50 mg/L 的苯甲酸、山梨酸和糖精钠上样,进料速度为 1 BV/h, 然后分别用 5 mL 纯水、含 30%, 60%, 90% 甲醇溶液各 5 mL 来洗脱, 分别收集并测定洗脱液中苯甲酸、山梨酸和糖精钠含量, 然后计算各组分的回收率。

1.4.2 专属性与保留时间优化 分别配制 0.1 g/L 苯甲酸、山梨酸和糖精钠溶液, 使用 DAD 检测器在 210~400 nm 紫外全波长扫描, 确定最佳的检测波长。在该吸收波长下, 分别试验了 3 种食品添加剂在不同比例乙酸铵—乙腈溶液时的分离效果, 流动相 $V_{\text{乙酸铵}} : V_{\text{乙腈}}$ 分别为 90 : 10, 80 : 20, 72 : 25, 50 : 50 下的各物质保留时间。

1.4.3 方法学确认

(1) 线性范围与检测限: 通过配置不同质量浓度的

0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 mg/L 标准溶液进样得到的标准曲线来评估方法的线性范围及其相关性。以信噪比 $S/N=3$ 计算检出限。

(2) 回收率与精密度: 为了满足不同浓度下 3 种添加剂的检测的需求, 分别在 0.05, 0.50, 1.00 mg/kg 3 个水平下进行加标回收试验。

2 结果与讨论

2.1 固相萃取吸附剂选择

如图 1 所示, 总体来看, 3 种添加剂在固相吸附剂上的吸附能力为山梨酸 > 苯甲酸 > 糖精钠。同时, 不同的吸附剂其阳离子强度越大, 其吸附效果相对更高, 表现为 SPE-MCX > SPE.WCX > SPE.SIL。原因为 SPE.SIL 为二氧化硅基质的固相萃取剂主要用于非极性溶剂中脂肪酸类物质的吸附。而 SPE-MCX 和 SPE.WCX 主体基质为 *N*-乙基吡咯烷酮—二乙烯基苯共聚物基质对极性分析物有高度的选择性。SPE-MCX 连接有磺酸基团相对 SPE.WCX 连接的醋酸基团有更强的耐有机溶剂的稳定性。吸附的 3 种食品添加剂均为极性物质, 因此, 选取 SPE-MCX 固相萃取剂为后续的研究对象。

2.2 固相萃取条件的选择

2.2.1 pH 优化 SPE-MCX 柱的吸附原理为目标化合物遇到酸化后呈阳离子特征, 通过电荷以及分子间力结合, 保留在小柱上, 通过改变离子强度, pH 值和破坏分子间

力后洗脱下来。由图 2 可知, pH 中性条件下, 各组分在 SPE-MCX 固相上几乎不吸附, 而随着 pH 值的降低, 吸附量随之增大。当 pH 为 3.5 时, 控制出料浓度 < 5% 的进料浓度, 各物质最佳的吸附量为 8 BV。当进一步降低进料 pH 时, 各物质在 SPE-MCX 固相上的吸附率出现不同程度的降低, 考虑到 SPE-MCX 柱在 $pH < 2$ 时会发生降解的风险, 所以选取进料 pH 为 3.5 左右作为后续的研究。

2.2.2 洗脱液浓度优化 洗脱溶剂的选择直接影响产品的纯度和回收率, 为了达到产品的高纯度, 通常在洗脱之前增加洗杂步骤以保证产品的纯度, 但是提取高纯度的产品不可避免地带来产品的损失, 适合的洗脱溶剂浓度, 成为洗脱收率的关键。由图 3 可知, 以纯水洗脱时只有极少量的苯甲酸、山梨酸和糖精钠被洗脱下来, 含一定量的甲醇的混合体系有利于产品的洗脱。当用体积分数 60% 的甲醇溶液洗脱时, 使用 3 BV 的洗脱液, 苯甲酸、山梨酸的回收率均接近于 100%, 当洗脱液达到 4 BV 时, 3 种添加剂均可以被完全洗脱, 故先采用体积分数为 60% 的甲醇溶液洗脱, 再用纯水清洗。

2.3 检测条件优化

2.3.1 波长的选择 从图 4~图 6 可以看出, 苯甲酸的全波长扫描发现在对应的吸收波长为 224 nm 和 283 nm 有最大吸收峰。糖精钠也有两个较大的吸收峰, 对应的吸

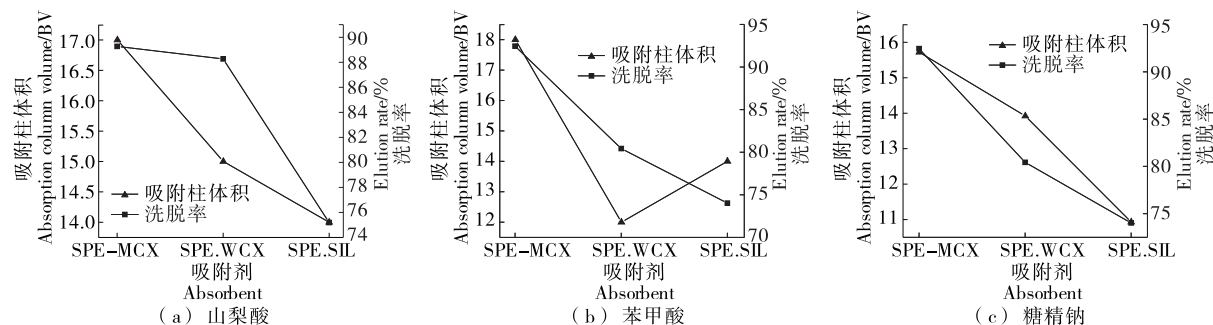


图 1 不同添加剂在不同吸附剂的吸附量

Figure 1 Adsorption capacity of different additives in different adsorbents

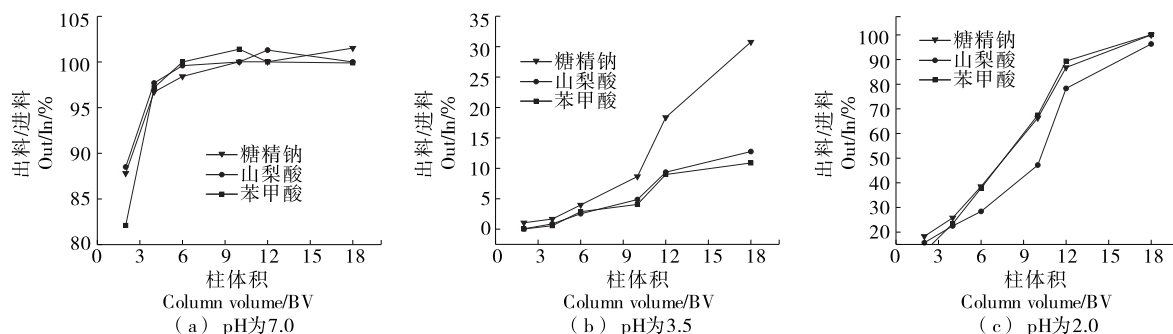


图 2 吸附液 pH 对吸附效果的影响

Figure 2 Effects of pH of adsorbent on adsorption effect

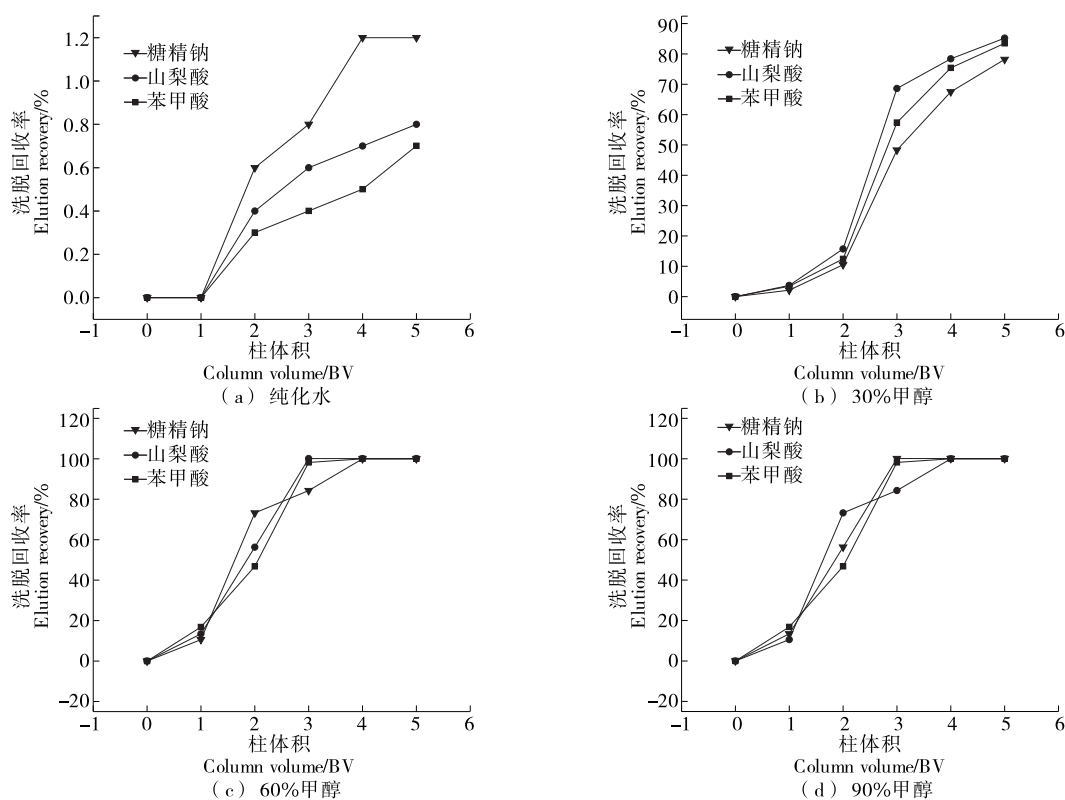


图3 洗脱液浓度对回收率的影响

Figure 3 Effects of eluent concentration on recovery rate

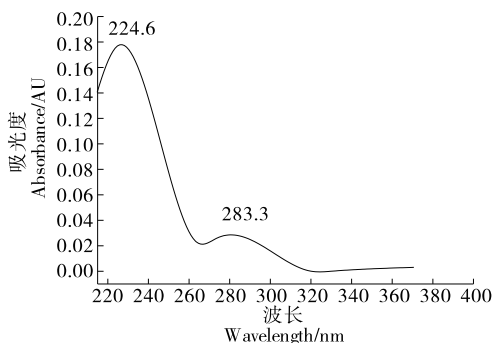


图4 苯甲酸全波长扫描图

Figure 4 Full wavelength scan of benzoic acid

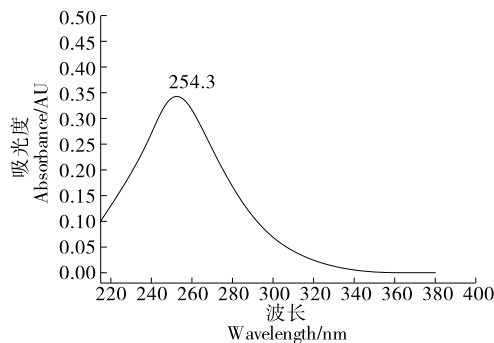


图6 山梨酸全波长扫描图

Figure 6 Full wavelength scan of sorbic acid

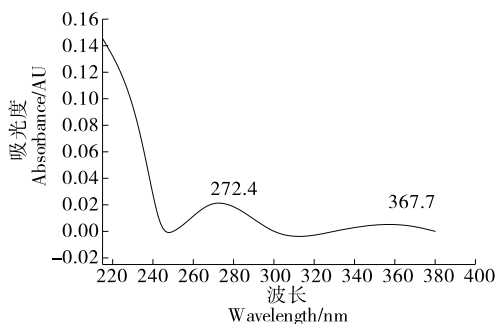


图5 糖精钠全波长扫描图

Figure 5 Full wavelength scanning image of saccharin sodium

收波长为 272 nm 和 367 nm。山梨酸仅有一处最大吸收波长为 254 nm。为兼顾 3 种食品添加剂的测定,选择 230 nm 作为检测波长。

2.3.2 流动相优化 试验发现,当 $V_{\text{乙酸铵}} : V_{\text{乙腈}}$ 为 75 : 25 时,各物质的分离效果最佳,各组分间分离度良好,峰型对称度良好(见图 7),且各物质的保留时间最短。该检测条件下,苯甲酸的保留时间为 2.409 min,山梨酸的保留时间为 3.641 min,糖精钠的保留时间为 6.507 min(见表 1)。

2.4 方法学确认

2.4.1 线性范围与检测限 从表 2 可以看出,3 种食品添加剂的质量浓度在 0.5~10.0 mg/L 时,所得到的线性回

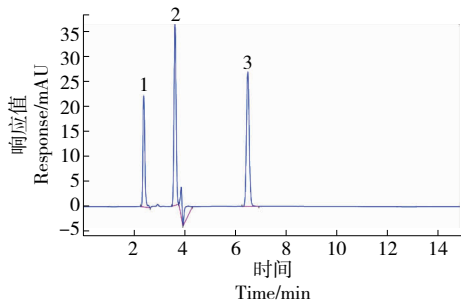


图 7 3 种食品添加剂 HPLC 色谱图

Figure 7 HPLC chromatograms of three food additives

表 1 3 种食品添加剂色谱数据表

Table 1 Chromatographic data of three food additives

峰号	保留时间/min	添加剂	理论塔板数	分离度	不对度
1	2.409	苯甲酸	6 059	14.67	0.75
2	3.641	山梨酸	14 855	11.52	0.53
3	6.507	糖精钠	9 820	16.43	1.73

表 2 3 种食品添加剂线性回归方程和检测限

Table 2 Linear regression equation and detection limit of three food additives

添加剂	线性范围/(mg · L ⁻¹)	线性回归方程	决定系数	检测限/(mg · kg ⁻¹)
糖精钠	0.5~10.0	$Y=3.642\times10^{-3}X+4.562\times10^{-3}$	0.993	5.34×10^{-1}
山梨酸	0.5~10.0	$Y=2.364\times10^{-2}X+5.33\times10^{-2}$	0.992	3.52×10^{-2}
苯甲酸	0.5~10.0	$Y=5.644\times10^{-3}X+1.534\times10^{-2}$	0.996	6.56×10^{-1}

表 3 3 种添加剂在卤制肉制品中的添加回收率和相对标准偏差

Table 3 Recovery rates and relative standard deviations of the three additives in marinated meat products ($n=3$)

添加水平/ (mg · kg ⁻¹)	苯甲酸回收率/%		山梨酸回收率/%		糖精钠回收率/%	
	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD
0.05	95.44	2.43	97.53	2.27	96.34	2.46
0.50	97.73	2.42	97.32	2.13	99.53	1.48
1.00	100.45	2.27	100.82	2.92	101.24	1.57

表 4 实际样品检测结果

Table 4 Actual sample test results ($n=10$)

添加剂	检测值/(g · kg ⁻¹)	生产厂家
苯甲酸	0.042,0.048,0.032	重庆市某食品公司
	0.065,0.054,0.062	本溪市某食品公司
	0.034,0.043,0.056	青岛某食品公司
山梨酸	0.016,0.018,0.020	重庆市某食品公司
	0.022,0.018,0.021	本溪市某食品公司
	0.022,0.022,0.020	青岛某食品公司
糖精钠	0.001,0.001,未检出	重庆市某食品公司
	未检出,未检出,未检出	本溪市某食品公司
	0.001,未检出,未检出	青岛花某食品公司

归方程具有良好的相关性,决定系数 $R^2>0.990$ 。在该检测范围内,对 3 种食品添加剂的检测限均达到了微克级别,均能够满足食品检测标准需要。3 种食品添加剂的检测限均远低于产品控制的添加量限度 75 mg/kg。其中,山梨酸检测限低于糖精钠和苯甲酸,为 3.52×10^{-2} mg/kg,低于 GB 5009.28—2016 执行的检出限 0.005 g/kg,说明能得到更为精密的检测结果。

2.4.2 回收率与精密度 由表 3 可知,3 种食品添加剂检测的平均回收率在 95.44%~101.24%,相对标准偏差(RSD)在 1.48%~2.92%,满足在 $RSD<5\%$ 的标准要求范围内。当质量浓度为 0.05~0.50 mg/kg 时,回收率为 95.44%~99.53%,相对标准偏差 $\leq2.46\%$;当质量浓度为 0.50~1.00 mg/kg 时,回收率为 97.32%~101.24%,相对标准偏差 $\leq2.92\%$ 。因此,该检测方法准确可靠,适用于同时分析卤制肉制品 3 种食品添加剂残留。

2.4.3 实际样品定量分析 分别取 3 个不同厂家,不同批次的卤制肉样品共 9 份,按 1.2.1 样品前处理后,分别检测,检测结果见表 4。

从购买样品的检测数据来看,酱卤肉中苯甲酸和山梨酸食品添加剂残留值均低于 GB 5009.28—2016 标准限值(0.075 g/kg),同时在个别包装中检出了糖精钠的残留,尽管残留值很低,仅有 0.001 g/kg,但说明个别酱卤制肉生产厂家没有严格按照国家禁用要求进行管理。糖精钠曾被作为甜味剂,但因其安全性,中国于 2015 年禁止其在食品中使用^[13]。糖精钠的检出,意味着某些食品厂家可能会利用仪器检测灵敏度的问题,在食品中添加一些国家违禁物来提升食品的风味。因此,建议相关部门建立严格的控制和检测标准,以保证食品安全。

3 结论

试验依据常规食品添加剂苯甲酸等物质结构特点选

择特异性吸附的固相萃取剂 SPE-MCX,有效防止了样品中脂肪的检测干扰,产品萃取回收率接近 100%。采用 HPLC 来同时测定苯甲酸、山梨酸和糖精钠的残留,3 种添加剂在质量浓度 0.5~10.0 mg/L 的范围内,其峰面积与质量浓度呈良好的线性关系,加标回收率为 95.44%~101.24%,可以满足酱卤肉制品中多种添加剂快速分离检测要求。以该方法测定了不同批次的市售酱卤肉产品,发现现有的市售酱卤肉制品存在质量风险。后续将拓展样品的覆盖面,并对方法的使用稳定性和色谱柱的使用寿命等加以验证。

参考文献

- [1] 王浩明,郑海波,李景军,等. 酱卤肉制品关键加工技术研究进展[J]. 肉类研究, 2020, 34(8): 102-107.
WANG Hao-ming, ZHENG Hai-bo, LI Jing-jun, et al. Research progress on key processing technology of soy sauce braised meat products[J]. Meat Research, 2020, 34(8): 102-107.
- [2] 关丽军,林继洪,林志涵,等. 中国—巴西肉制品食品添加剂限量标准对比[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(3): 1 175-1 183.
GUAN Li-jun, LIN Ji-hong, LIN Zhi-han, et al. Comparison of the standard of food additives for meat products in China and Brazil[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(3): 1 175-1 183.
- [3] 龚景龙. 关于食品检验对肉制品安全的重要性研究[J]. 中国食品, 2018(22): 105-108.
GONG Jing-long. Research on the importance of food inspection to meat product safety[J]. Food of China, 2018(22): 105-108.
- [4] 陈磊. 高效液相色谱法测定绿豆糕中 5 种常见的食品添加剂[J]. 食品安全导刊, 2021(7): 64-67.
CHEN Lei. Determination of 5 kinds of common food additives in mung bean cake by high performance liquid chromatography[J]. Food Safety Review, 2021(7): 64-67.
- [5] 王静. 食品检验对肉制品安全重要性分析[J]. 魅力中国, 2017(52): 286.
WANG Jing. Analysis on the importance of food inspection to meat product safety[J]. Charming China, 2017(52): 286.
- [6] 袁河,肖晓义,刘佳,等. 高效液相色谱法测定食用槟榔中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2020, 36(8): 77-81.
YUAN He, XIAO Xiao-yi, LIU Jia, et al. Evaluation of uncertainty for determination of benzoic acid, sorbic acid and saccharin sodium in edible areca nut by high performance liquid chromatography[J]. Food & Machinery, 2020, 36(8): 77-81.
- [7] 陈燕,吕沈亮,李永吉,等. 超高效液相色谱—串联质谱法同时检测食品中 30 种食品添加剂[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(2): 134-140.
CHEN Yan, LU Shen-liang, LI Yong-ji, et al. Simultaneous determination of 30 food additives by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Science, 2021, 31(2): 134-140.
- [8] 张慧,睦晓哲. 肉类食品中食品添加剂检测技术的调查研究[J]. 粮食科技与经济, 2020, 45(3): 70-74.
ZHANG Hui, SUI Xiao-zhe. Investigation and study on detection technology of food additive in meat food[J]. Food Science & Technology & Economy, 2020, 45(3): 70-74.
- [9] 房建军,王迎迎,侯世松,等. 液相色谱法同时检测肉制品中 4 种食品添加剂[J]. 农产品加工(上半月), 2019(12): 50-51, 55.
LI Jian-jun, WANG Ying-ying, HOU Shi-song, et al. Simultaneous determination of four food additives in meat products by liquid chromatography[J]. Agricultural Products Processing (First Half Month), 2019(12): 50-51, 55.
- [10] 庾琳静. 高效液相色谱在食品添加剂检测中的应用[J]. 食品安全导刊, 2020(15): 183.
CHEN Lin-jing. Application of high performance liquid chromatography in detection of food additives[J]. Food Safety Guide, 2020(15): 183.
- [11] 彭佩,田艳,邓放明,等. 基于 HPLC-Q-TOF-MS 技术鉴定不同品种花椰菜叶中硫代葡萄糖苷[J]. 食品与机械, 2019, 35(4): 42-47, 119.
PENG Pei, TIAN Yan, DENG Fang-ming, et al. Identification of glucosinolates in leaves of different varieties of cauliflower by HPLC-Q-TOF-MS[J]. Food & Machinery, 2019, 35(4): 42-47, 119.
- [12] 康宁,郭丽丽,刘晓琳,等. HPLC-MS/MS 测定生乳中 L-羟脯氨酸的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2019, 35(7): 94-97.
KANG Ning, GUO Li-li, LIU Xiao-lin, et al. Evaluation of uncertainty for determination of L-hydroxyproline in raw milk by HPLC-MS/MS[J]. Food & Machinery, 2019, 35(7): 94-97.
- [13] 张瑶,吴龙国,马桂娟,等. 气相色谱—串联质谱结合固相萃取技术同时测定番茄和黄瓜中 10 种杀菌剂[J]. 食品与机械, 2020, 36(7): 67-71.
ZHANG Yao, WU Long-guo, MA Gui-juan, et al. Simultaneous determination of 10 fungicides in tomato and cucumber by gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with solid phase extraction[J]. Food & Machinery, 2020, 36(7): 67-71.