

液态乳中 8 种阴离子残留量的同时检测

Determination of eight anions in liquid milk

吴滋灵 姚晓庆 沈应涛 黄嘉乐 何敏恒

WU Ziling YAO Xiaoqing SHEN Yingtao HUANG Jiale HE Minheng

(广州检验检测认证集团有限公司国家加工食品质量检验中心〔广东〕, 广东 广州 511447)

(Guangzhou Inspection Testing and Certification Group Co. Ltd., National Quality Testing Center for Processed Food [Guangdong], Guangzhou, Guangdong 511447, China)

摘要:目的:对液态乳中多种阴离子进行快速检测。方法:通过乙腈沉淀液态乳中的大分子蛋白质并提取多种阴离子,经 C₁₈ 柱净化,利用 Dionex IonPac AS19-HC 离子色谱柱分离,氢氧化钾梯度洗脱,电导检测,采用离子色谱仪对液态乳中溴酸根、硫氰酸根、亚硝酸根、硝酸根、氯酸根、高氯酸根、磷酸根、碘离子 8 种常见阴离子进行检测。结果:8 种阴离子在线性浓度范围内的相关系数为 0.999 0~0.999 8,检出限为 0.065~0.417 mg/kg,回收率为 81.4%~102.0%,相对标准偏差为 1.1%~6.7% ($n=6$)。结论:该方法操作简单、准确度和灵敏度高,可用于液态乳中多种阴离子残留量的同时检测。

关键词:液态乳;离子色谱;电导检测;阴离子

Abstract: Objective: A rapid method was established for the simultaneous determination of variety anions in liquid milk. Methods: The macromolecular protein in liquid milk was precipitated by acetonitrile, and a variety of anions were extracted. After purification by C₁₈ column, the material was separated by Dionex IonPac AS19-HC ion column with gradient elution of potassium hydroxide and conductivity detection. Finally, a method for the determination of bromate, thiocyanate, nitrite, nitrate, chlorate, perchlorate, phosphate and iodine ion in liquid milk was established using ion chromatograph. Results: The results showed that the correlation coefficients (R^2) of eight kinds of anion range from 0.999 0 to 0.999 8 in the linear range, and the limits of detection were between 0.065 mg/kg and 0.417 mg/kg. The recoveries were in the range 81.8%~102.0% with the relative standard deviations in the range 1.1%~6.7% ($n=6$). Conclusion: The method has the advantages of simple operation, high accuracy and sensitivity, and can be used for simultaneous

determination of various anion residues in liquid milk.

Keywords: liquid milk; ion chromatography; conductivity detection; anionic

液态乳中富含多种无机和有机成分,其中脂肪、蛋白质和糖类物质等主要营养成分是卫生和国家质量监督管理部门检测的主要指标^[1-2],但同时,液态乳中还存在多种微量营养素以及一些有害物质,如溴酸根、硫氰酸根、亚硝酸根、硝酸根、氯酸根、高氯酸根、磷酸根、碘离子等,这些离子含量的高低会对人体产生一定的影响^[3-5]。

磷酸盐作为乳化剂和稳定剂常被用于牛奶、奶粉和奶酪等乳制品中,是机体中极为重要的离子之一,能够调节维生素 D 的代谢以及维持内环境的稳定,但磷酸盐含量过高会引起心血管疾病和钙流失^[6-7]。硝酸根是植物的天然成分之一,参与生物体内的合成代谢,广泛存在于自然环境之中,但硝酸根在氧化的环境下易被氧化为有毒的亚硝酸根,亚硝酸根可与食物和胃中的仲胺类物质发生反应生成亚硝胺,具有极强的致癌作用,同时孕妇大量摄入亚硝酸盐会引起婴儿先天畸形^[8-12]。溴酸根是水体消毒后的重要副产物,由水中的溴离子臭氧氧化产生,其含量达到一定程度对人体有潜在的致癌作用,被国际癌症研究机构定为 2B 级的潜在致癌物质^[13-14]。氯酸盐是消毒剂在杀菌过程中产生的副产物,牛奶中氯酸盐的来源主要是在加工过程中使用含有氯酸盐的水以及对加工设备消毒产生的^[15]。高氯酸盐是一种公认的化学污染物,主要作为军火、火箭、爆竹等的固体氧化剂。由于高氯酸盐和氯酸盐可通过空气和水系进行迁移,对土壤、地表水和植被等带来污染,并通过食物链富集于农产品和食品,对人体健康造成影响^[16-18]。研究^[14,19]表明,高氯酸盐和氯酸盐会阻碍甲状腺对碘的吸收,而碘是合成甲状腺激素的原材料,当碘含量不能满足机体所需时,会引发地方性克汀病、甲状腺肿等疾病。因此,对牛奶中氯

基金项目:广州检验检测认证集团有限公司科技项目(编号:2019KJ02GZ)

作者简介:吴滋灵(1992—),女,广州检验检测认证集团有限公司工程师,硕士。E-mail:948486245@qq.com

收稿日期:2023-02-19 **改回日期:**2023-06-04

酸盐、高氯酸盐^[20]和碘含量的检测具有重大意义。硫氰酸钠是一种用于印染、医药的有毒化工原料。硫氰酸盐可以激活牛乳中的过氧化物酶体系,从而达到保鲜抑菌的作用,但在 2008 年卫生部公布的《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂品种名单(第一批)》中,明确规定了乳及乳制品中的硫氰酸钠属于违法添加物质,明确禁止在乳及乳制品中添加硫氰酸钠^[21]。

目前,乳制品中硝酸盐和亚硝酸盐的主要测定方法为 GB 5009.33—2016 分光光度法(第二法),该方法步骤繁琐、检测效率低且回收率较低。牛奶中氯酸盐和高氯酸盐的检测方法主要为高效液相色谱—质谱法^[22-24],这是因为牛奶中添加的维生素、脂肪酸、低聚糖等物质使得牛奶的基质比较复杂,此外,离子色谱—串联质谱和离子色谱法的检测也有报道,但离子色谱法对高氯酸和氯酸盐的检测主要集中在地表水和饮用水等方面^[25]。目前,有关牛奶中磷酸根离子和溴酸根离子的检测研究较少,对溴酸根离子的研究主要集中在固体废物和水体方面,检测方法主要为离子色谱法^[26]。牛奶中碘的检验方法主要有气相色谱法^[27]、分光光度法^[28]和电感耦合等离子体—质谱法^[29-30]等;硫氰酸根的检测方法主要有离子色谱法^[31]和气相色谱法^[32-33]。研究拟采用抑制电导离子色谱法,建立牛奶中多种阴离子的同时、快速检测方法,以期对牛奶中多种阴离子的同时检测提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

溴酸根离子标液:1 000 $\mu\text{g/mL}$,中国计量科学研究院;

硫氰酸根离子标液、氯酸根离子标液、高氯酸根离子标液、碘离子标液:1 000 $\mu\text{g/mL}$,美国 O2si Smart Solutions 公司;

亚硝酸根离子标液、硝酸根离子标液、磷酸根离子标液:1 000 $\mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心;

乙醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲醇、乙腈、丙酮:色谱纯,德国 Merck 公司。

1.2 仪器与设备

双系统离子色谱仪:Dionex ICS-1100 型,包括 AS-AP 自动进样器、EG 淋洗液发生器、DC 控制单元、DP 四元梯度泵和 Chromeleon 7.0 色谱工作站,美国 Thermo Fisher 公司;

涡旋混合器:MS3 basic 型,德国 IKA 公司;

去离子水发生器:Milli-Q 型,美国 Millipore 公司;

低速离心机:KDC-400 型,科大创新股份有限公司;

Dionex OnGuard II 过滤柱: C_{18} 柱,美国 Thermo Fisher 公司;

固相萃取装置:美国 Waters 公司;

有机相针式滤器:13 mm $\times$ 0.22 μm ,上海安谱科学仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 标准溶液配置 分别准确移取 0.50 mL 溴酸根、硫氰酸根、亚硝酸根、硝酸根、氯酸根、高氯酸根、磷酸根、碘离子标准溶液于 10 mL 容量瓶中,用去离子水定容,得到 50 mg/L 的 8 种阴离子混合标准中间溶液。分别移取 10,20,100,200,500,1 000,2 500 μL 混合标准中间溶液至 7 个 10 mL 容量瓶中,用去离子水定容,得到 0.05,0.10,0.50,1.00,2.50,5.00,12.50 mg/L 的标准工作液曲线。

1.3.2 沉淀剂类型、用量以及净化方式的选择 以牛奶为基质样,以甲醇、乙腈、丙酮、乙醇为沉淀剂,分别加入 8,7,6,5,4 mL 沉淀剂,探讨不同沉淀剂类型和用量对提取效果的影响,并考察 RP 柱、 C_{18} 柱、HLB 柱、GCB 柱和 NH_2 柱对目标物质净化效果的影响。

1.3.3 样品前处理方法 称取牛奶样品 3.00 g 至 10 mL 玻璃比色管中,加入 7 mL 乙腈,涡旋混匀,并用水定容,涡旋 5 min,超声提取 10 min,2 000 r/min 离心 2 min。取 1 mL 上清液,用去离子水稀释至 10 mL,涡旋混匀,通过已活化的 C_{18} 柱净化,收集滤液用于离子色谱分析。

1.3.4 仪器条件 Dionex IonPac AS-19 阴离子分析柱(250 mm $\times$ 4 mm)及 IonPac AG-19 保护柱(50 mm $\times$ 4 mm);Dionex AERS-300 4 mm 阴离子抑制器,抑制电流 112 mA,外加水模式;流速 1 mL/min,进样量 100 μL ,柱温 30 $^{\circ}\text{C}$,电导检测,并按表 1 进行梯度洗脱。

表 1 液态乳中阴离子分离的 KOH 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient of KOH eluent in liquid milk

时间/ min	KOH 浓度/ (mmol $\cdot\text{L}^{-1}$)	时间/ min	KOH 浓度/ (mmol $\cdot\text{L}^{-1}$)
0	18	31	45
13	18	32	18
14	45	35	18

2 结果与分析

2.1 色谱柱的选择

天然食品中常见的阴离子如氯离子、硫酸根离子等的浓度较高,因此一般选择高柱容量的离子色谱柱 AS11-HC、AS16-HC 和 AS19-HC。为了将被测离子与体系中的其他离子有效分离,试验选用高容量、适用于分析大量无机阴离子的 AS19 色谱柱,其标准溶液色谱图如图 1 所示。

2.2 沉淀剂的选择

试验发现,甲醇完全不能沉淀牛奶中的大分子物质,呈现均一的浑浊状态;乙腈、丙酮和乙醇可明显看出分

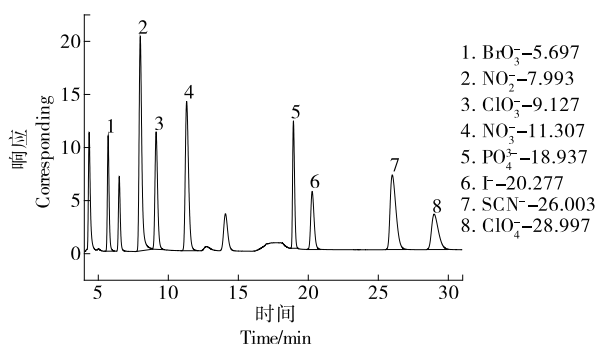


图 1 8 种阴离子标准品谱图

Figure 1 Chromatograms of eight anion standards

层,但乙醇的上清液较浑浊,表明其沉淀效果较差;乙腈作为沉淀剂其上清液清澈,分离效果最好。

由图 2 可知,采用乙醇的沉淀效果最差,可能是因为沉淀不完全,未沉淀的固体颗粒堵塞了净化柱,造成样品净化困难。使用乙腈和丙酮作为沉淀剂对目标物均具有一定程度的回收,但使用乙腈的回收率较高。有机溶剂沉淀蛋白质主要是通过降低水溶液的介电常数,减小溶剂的极性,削弱了溶剂分子与蛋白质分子间的相互作用力,增加蛋白质分子间的相互作用,使带电溶质分子更易互相吸引而凝集,从而导致蛋白质沉淀。因此,溶剂的极性越大,介电常数越大,沉淀效果越差。此外,有机溶剂与水互溶,在溶解于水的同时从蛋白质分子周围的水化层中夺走水分子,破坏了蛋白质分子的水膜,因而发生沉淀。乙腈的极性较低,介电常数较小,沉淀蛋白质效果最好。因此,选择乙腈作为沉淀剂。

2.3 沉淀剂用量的选择

试验发现,当沉淀剂用量为 6~8 mL 时,沉淀完全,上清液澄清透明,效果较好,继续减少沉淀剂用量至 5~4 mL 时,体系呈均一态,无法沉淀大分子物质,沉淀效果不理想。

由图 3 可知,当沉淀剂体积为 6 mL 时,回收率较差,

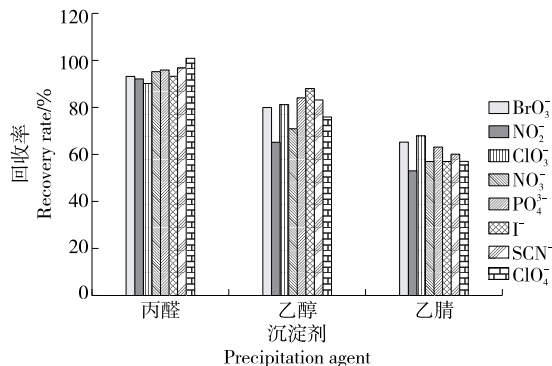


图 2 沉淀剂类型对 8 种阴离子回收率的影响

Figure 2 Effects of different precipitants on the recoveries of eight anions

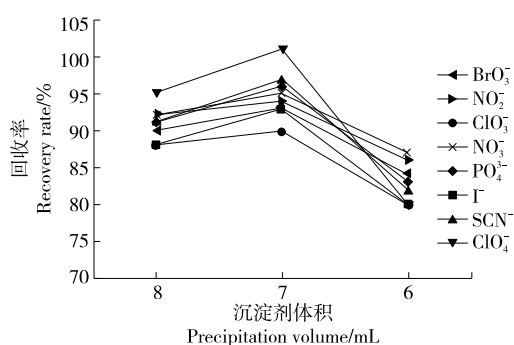


图 3 沉淀剂体积对 8 种阴离子回收率的影响

Figure 3 Effects of different volumes of precipitants on the recoveries of eight anions

可能是因为沉淀剂含量较少,样品较为黏稠,导致沉淀效果较差,回收率低。当沉淀剂体积为 8,7 mL 时回收率较好,基本都能达到 85%~100%,沉淀效果较好。此外,由于离子色谱对有机溶剂的耐受能力有限,高有机相容易损坏仪器,而且沉淀剂含量越高,成本越高,因此选择沉淀剂体积为 7 mL。

2.4 净化方式的选择

由图 4 可知, NH_2 萃取柱回收率最低,因为 NH_2 是弱阴离子交换柱,虽然可以除去牛奶中的脂肪酸等物质,但同时也对阴离子具有吸附作用,因此回收率较低。HLB 柱具有亲水—亲脂平衡反相吸附的特点,可通过特殊极性捕获基团增加对极性物质的保留,从而去除牛奶中大量的极性物质,但极性阴离子也会被吸附,导致其回收率较低。GCB 固相萃取柱适用于有机物和色素的萃取净化,其对阴离子的净化效果一般。Dionex OnGuardII RP 柱和 C_{18} 柱都是通过疏水作用萃取大部分有机物,能够除去牛奶中的糖类、脂类等亲脂型杂质,对亲水型的阴离子几乎无保留,除杂效果明显,同时,其较高的含碳量也提高了回收率,回收效果理想。因此,Dionex OnGuardII RP 柱和 C_{18} 柱都能满足试验检测要求,但由于 Dionex

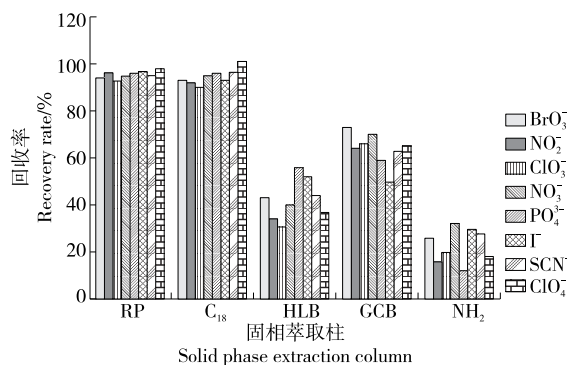


图 4 固相萃取柱类型对 8 种阴离子回收率的影响

Figure 4 Effects of different solid phase extraction columns on the recoveries of eight anions

OnGuardII RP 柱价格昂贵,从试验成本的角度出发,最终选择经过活化的 C₁₈固相萃取柱净化,其牛奶样品谱图如图 5 所示。

2.5 线性关系及检出限

在优化条件下,对质量浓度为 0.05,0.10,0.50,1.00,2.50,5.00,12.50 mg/L 的 8 种阴离子混合标准溶液进行分析,以 8 种阴离子混合标准溶液的质量浓度对峰面积建立对应的标准工作曲线,其对应的线性方程、相关系数见表 2。由表 2 可知,相关系数为 0.999 0~0.999 8,表明线性关系良好。

2.6 方法回收率精密度

为了验证方法的准确性,对空白样品(巴氏杀菌乳)进行 5,10,20 mg/kg 3 水平的加标回收试验($n=6$);采用中间值连续测定 5 d,考察方法日间精密度。由表 3 可知,8 种阴离子日内精密度试验的平均回收率为 81.4%~102%,日内相对标准偏差(RSD)为 1.1%~6.7%;日间精密度试验回收率为 91.4%~98.4%,相对标准偏差(RSD)为 2.5%~6.9%,方法显示了良好的准确性和重现性,达到分析要求。

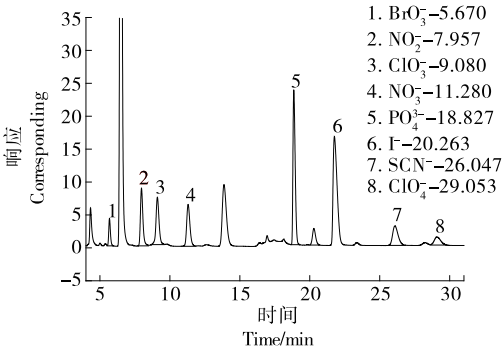


图 5 牛奶中 8 种阴离子谱图

Figure 5 Chromatograms of eight anions in milk

2.7 实际样品的测定

市售液态乳中 8 种阴离子的实际检出情况见表 4。

3 结论

研究建立了一种简单、高效快速、同时测定液态乳中 8 种阴离子残留量的离子色谱检验方法。样品通过乙腈提取目标物质并沉淀蛋白质,经固相萃取柱净化,除去脂肪等杂质,经 Dionex IonPac AS19-HC 离子色谱柱(含有

表 2 8 种阴离子线性方程、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients (R^2), LOQs and LOQs of eight anions

离子	线性范围/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	线性方程	相关系数 (R^2)	方法检出限/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	方法定量限/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
BrO_3^-	0.05~12.5	$Y=0.326X-0.039$	0.999 6	0.207 0	0.690
NO_2^-	0.05~12.5	$Y=0.879X-0.001$	0.999 8	0.080 5	0.268
ClO_3^-	0.05~12.5	$Y=0.510X-0.062$	0.999 0	0.077 2	0.257
NO_3^-	0.05~12.5	$Y=0.751X+0.218$	0.999 6	0.081 8	0.273
PO_4^{3-}	0.05~12.5	$Y=0.415X-0.024$	0.999 7	0.065 0	0.217
I^-	0.05~12.5	$Y=0.326X-0.046$	0.999 1	0.365 0	1.220
SCN^-	0.05~12.5	$Y=0.726X-0.096$	0.999 5	0.333 0	1.110
ClO_4^-	0.05~12.5	$Y=0.400X-0.059$	0.999 3	0.417 0	1.390

表 3 巴氏杀菌乳中 8 种阴离子的加标回收率及精密度

Table 3 Recoveries and repeatabilities for eight anions in pasteurized milk

离子	日内精密度($n=6$)						日间精密度(10 mg/kg)	
	5 mg/kg		10 mg/kg		20 mg/kg		(n=5)	
	回收率/%	RSD	回收率/%	RSD	回收率/%	RSD	回收率/%	RSD
BrO_3^-	86.2	2.4	94.3	1.2	95.7	1.7	97.0	3.2
NO_2^-	88.7	1.3	96.7	2.0	97.6	1.1	92.3	2.5
ClO_3^-	81.4	4.6	93.3	3.5	94.3	4.0	94.7	2.9
NO_3^-	86.5	2.1	94.1	1.8	96.1	1.5	98.4	5.5
PO_4^{3-}	88.9	4.5	98.4	3.3	99.2	3.6	95.9	2.7
I^-	83.2	5.2	93.8	5.0	95.6	4.3	96.0	6.9
SCN^-	90.6	2.3	99.0	3.4	102.0	2.1	97.5	2.8
ClO_4^-	82.2	6.1	95.5	4.7	94.4	6.7	91.4	3.1

表 4 液态乳中 8 种阴离子的实际检出情况
Table 4 The actual detection of eight anions in different liquid emulsions

离子	巴氏杀菌乳	超高温灭菌乳	发酵乳
BrO ₃ ⁻	—	—	—
NO ₂ ⁻	0.322	0.251	0.274
ClO ₃ ⁻	3.750	4.100	3.370
NO ₃ ⁻	—	—	—
PO ₄ ³⁻	12.700	17.700	15.800
I ⁻	—	—	5.510
SCN ⁻	4.270	3.900	3.730
ClO ₄ ⁻	9.980	12.800	6.250

AG19-HC 保护柱)分离,电导检测器检测。试验方法的精密度和回收率均能满足检测要求,检出限低。实际样品的检测分析表明试验方法的净化效果较好,定量准确。与现有的检测方法相比,试验方法前处理操作简单,一次试验可同时检测 8 种离子,出峰时间快,30 min 内可全部出峰,缩短了检测时间,同时检测成本较低,适合大规模乳制品中多种阴离子的快速确认和准确的定量分析,为液态乳中多种阴离子的同时检测提供了一种快速可靠的方法。后续将进一步完善覆盖液态乳中多种阴离子测定的快速检测方法。

参考文献

[1] 李媛, 刘芳. 我国乳制品行业发展现状及趋势分析[J]. 中国畜牧杂志, 2019, 55(4): 144-147.
LI Y, LIU F. Development status and trend analysis of dairy industry in China [J]. Chinese Journal of Animal Science, 2019, 55 (4): 144-147.

[2] 刘广琛. 我国乳品质量安全存在的主要问题及对策分析[J]. 中国食品, 2021(19): 90-91.
LIU G C. Analysis on the main problems and countermeasures of dairy quality safety in China[J]. China Food, 2021(19): 90-91.

[3] 左丽娜, 高腾, 张丽敏, 等. 我国乳品质量安全保障体系的建立与完善研究[J]. 食品安全导刊, 2021(6): 23, 26.
ZUO L N, GAO T, ZHANG L M, et al. Research on establishment and improvement of dairy product quality and safety assurance system in China[J]. China Food Safety Magazine, 2021(6): 23, 26.

[4] 董彬. 我国原奶及乳制品质量安全管理体系简述[J]. 食品安全导刊, 2019(33): 10.
DONG B. Quality and safety management of raw milk and dairy products in China[J]. China Food Safety Magazine, 2019(33): 10.

[5] 张立平. 乳制品质量安全监管的国际经验与启示[J]. 食品与机械, 2021, 37(4): 87-90.
ZHANG L P. International experiences and inspirations of dairy

product safety and quality supervision[J]. Food & Machinery, 2021, 37(4): 87-90.

[6] 蓝小飞, 谢琳. 乳粉中磷含量检测的不确定度比较[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(1): 231-235.
LAN X F, XIE L. Comparison of uncertainty in determination of phosphorus content in milk powder[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(1): 231-235.

[7] 张梦晗, 陈宏, 封丽, 等. 食品中磷酸盐检测技术研究进展[J]. 食品工业科技, 2015, 36(19): 395-399.
ZHANG M H, CHEN H, FENG L, et al. Advances in the detection of phosphate in food[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(19): 395-399.

[8] 陈景周, 李樑, 黄少漫, 等. 高压离子色谱法快速测定饮用水中溴酸盐和亚硝酸盐[J]. 食品与机械, 2020, 36(7): 63-66.
CHEN J Z, LI D, HUANG S M, et al. Quickly determination of bromate and nitrite in drinking water by high pressure ion chromatography[J]. Food & Machinery, 2020, 36(7): 63-66.

[9] 王小芳, 樊继彩, 任韧. 高效液相色谱—荧光检测法测定婴幼儿奶粉中的亚硝酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(7): 808-810, 816.
WANG X F, FANG J C, REN R. Determination of nitrite in infant milk powder by high-performance liquid chromatography-fluorescence detection [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2021, 31(7): 808-810, 816.

[10] 李华丽, 蔡楚勇. 离子色谱法测定奶粉中亚硝酸盐含量的优化[J]. 广东化工, 2021, 48(13): 195-196.
LI L H, CAI C Y. Optimization of determination of nitrite content in milk powder by ion chromatography[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(13): 195-196.

[11] CHAMANDUST S, MEHRASEBI M R, KAMALI K, et al. Simultaneous determination of nitrite and nitrate in milk samples by ion chromatography method and estimation of dietary intake[J]. International Journal of Food Properties, 2016, 19(9): 1 983-1 993.

[12] 钟莺莺, 陈平, 俞雪钧, 等. 改进的离子色谱法测定乳制品中亚硝酸盐和硝酸盐[J]. 色谱, 2012, 30(6): 635-640.
ZHONG Y Y, CHEN P, YU X J, et al. Determination of nitrite and nitrate in dairy products by improved ion chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(6): 635-640.

[13] 刘桂贤, 曾家源. 离子色谱法测定饮用水中的溴酸盐[J]. 广东化工, 2018, 45(2): 176, 184.
LIU G X, ZENG J Y. Determination of bromate in drinking water by ion chromatography[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45 (2): 176, 184.

[14] 李朦, 于泓, 郑秀荣. 离子色谱—紫外检测法同时分析碘酸根, 碘离子, 溴酸根和溴离子[J]. 色谱, 2014, 32(3): 299-303.
LI M, YU H, ZHENG X R. Simultaneous analysis of iodate, iodide, bromate and bromine ions by ion chromatography-UV detection[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(3): 299-303.

- [15] 刘欣. 使用离子色谱法测定次氯酸钠中氯酸盐、亚氯酸盐[J]. 化工设计通讯, 2018, 44(2): 195.
- LIU X. Determination of chlorite and chlorate in sodium hypochlorite by ion chromatography[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2018, 44(2): 195.
- [16] 周晓晴, 吕小丽, 万建春, 等. 高效液相色谱—串联质谱法测定奶粉中氯酸盐和高氯酸盐[J]. 色谱, 2019, 37(10): 1 064-1 070.
- ZHOU X Q, LU X L, WANG J C, et al. Determination of chlorate and perchlorate in milk powder by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(10): 1 064-1 070.
- [17] 董恒涛, 张亚锋, 艾芸, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法测定婴幼儿配方奶粉中的高氯酸盐和氯酸盐残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(16): 6 522-6 527.
- DONG H T, ZHANG Y F, AI Y, et al. Determination of perchlorate and chlorate residues in infant formula by ULTRA performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(16): 6 522-6 527.
- [18] 朱伟, 宁啸骏, 秦宇. 离子色谱串联质谱法测定婴幼儿配方奶粉中氯酸盐和高氯酸盐[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(11): 3 474-3 480.
- ZHU W, NING X J, QING Y. Determination of chlorate and perchlorate in infant formula by ion chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(11): 3 474-3 480.
- [19] 李彦国, 赵莹, 张娟, 等. 碘缺乏和碘过量的流行状况及其对人体的危害分析[J]. 世界最新医学信息文摘, 2016, 16(65): 162.
- LI Y G, ZHAO Y, ZHANG J, et al. Prevalence of iodine deficiency and iodine excess and its harm to human body[J]. World Latest Medicine Information, 2016, 16(65): 162.
- [20] 朱伟, 宁啸骏, 秦宇. 离子色谱串联质谱法测定婴幼儿配方奶粉中氯酸盐和高氯酸盐[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(11): 3 474-3 480.
- ZHU W, NING X J, QIN Y. Determination of chlorate and perchlorate in infant formula milk powder by ion chromatography tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(11): 3 474-3 480.
- [21] 刘珈伶, 郭雯雯, 韦环, 等. 离子色谱—电导法同时测定奶粉中碘离子和硫氰酸根离子[J]. 中国食品添加剂, 2018(6): 173-179.
- LIU J L, GUO W W, WEI H, et al. Simultaneous determination of iodide and thiocyanate ions in milk powder by ion chromatography-conductivity method[J]. China Food Additives, 2018(6): 173-179.
- [22] 韦昱, 方从容, 赵云峰, 等. 分散微固相萃取/超高效液相色谱—高分辨质谱法测定茶叶中高氯酸盐[J]. 分析测试学报, 2021, 40(4): 583-588.
- WEI Y, FANG C C, ZHAO Y F, et al. Determination of perchlorate in tea by dispersive microsolid phase extraction/ultra-high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(4): 583-588.
- [23] 詹胜群, 张浩, 周钧, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法测定婴幼儿配方乳粉中氯酸盐和高氯酸盐[J]. 食品科技, 2022(1): 312-318.
- ZHAN Q S, ZHANG H, ZHOU J, et al. Determination of chlorate and perchlorate in infant formula milk powder by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Science and Technology, 2022(1): 312-318.
- [24] 梁志森, 岑建斌, 区硕俊. 同位素稀释超高效液相色谱—串联质谱法同时测定液态乳中的高氯酸盐和氯酸盐[J]. 当代化工, 2019, 48(7): 1 619-1 622.
- LIANG Z S, CEN J B, OU S J. Simultaneous determination of perchlorate and chlorate in liquid milk by isotope dilution ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Contemporary Chemical Industry, 2019, 48(7): 1 619-1 622.
- [25] 刘丽菁, 杨艳, 张文婷, 等. 离子色谱法测定饮用水中高氯酸盐残留量[J]. 中国预防医学杂志, 2019, 20(12): 1 150-1 153.
- LIU L J, YANG Y, ZHANG W T, et al. Determination of perchlorate residue in drinking water by ion chromatography[J]. Chinese Journal of Preventive Medicine, 2019, 20(12): 1 150-1 153.
- [26] PAUN I, IANCU V I, CHIRIAC F L, et al. New ion-chromatography method for detection of chlorite, chlorate, and bromate in drinking water[J]. Romanian Journal of Ecology & Environmental Chemistry, 2020, 2(2): 49-55.
- [27] 钱冲, 勾新磊, 史迎杰, 等. 气相色谱法测定婴幼儿配方奶粉和母乳中的碘[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(15): 4 061-4 065.
- QIAN C, GOU X L, SHI Y J, et al. Determination of iodine in infant formula and breast milk by gas chromatography[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(15): 4 061-4 065.
- [28] 相萍萍, 徐书杭, 刘超. 食物中碘的测定方法[J]. 中国食物与营养, 2017, 23(10): 34-37, 41.
- XIANG P P, XU S H, LIU C. Method for the determination of iodine in food[J]. Food and Nutrition in China, 2017, 23(10): 34-37, 41.
- [29] 樊祥, 陈迪, 张润何, 等. 微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定乳制品中总碘[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(1): 119-121.
- FAN X, CHEN D, ZHANG R H, et al. Determination of total iodine in dairy products by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Phys Test Anal (Part B: Chem Anal), 2015, 51(1): 119-121.

(下转第 68 页)

- ZHU M, YIN H, JIN X Q. Determination of 50 flavor substances in Baijiu by gas chromatography hydrogen flame ionization detector [J]. *China Brewing*, 2021, 40(5): 168-172.
- [4] 中国国家标准委员会. 白酒风味物质阈值测定指南: GB/T 33406—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 8.
- China National Committee for Standardization. Guidelines for determination of threshold value of flavor substances in Baijiu: GB/T 33406—2016[S]. Beijing: China Standards Press, 2016: 8.
- [5] 范文来, 徐岩. 酒类风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2014: 94-97.
- FAN W L, XU Y. *Liquor flavor chemistry*[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2014: 94-97.
- [6] 司波, 袁雯雯, 顾会会. 高效液相色谱分析白酒及加工中活泼羰基化合物[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(10): 240-245.
- SI B, YUAN W W, GU H H. Analysis of active carbonyl compounds in Baijiu and its processing by HPLC [J]. *Food and Fermentation Industry*, 2021, 47(10): 240-245.
- [7] 司波, 袁雯雯, 贾梦玮. 气相色谱—电子捕获检测器法分析不同产地、不同香型白酒中活性羰基化合物[J]. *分析与检测*, 2021, 47(22): 241-248.
- SI B, YUAN W W, JIA M W. Analysis of active carbonyl compounds in Baijiu of different origins and flavors by gas chromatography electron capture detector [J]. *Analysis and Detection*, 2021, 47(22): 241-248.
- [8] 鲍忠定, 孙培龙, 许荣年. 动态顶空进样 GC/MS 法测定不同酒龄绍兴酒的挥发性醛类化合物[J]. *酿酒科技*, 2007(1): 97-98.
- BAO Z D, SUN P L, XU R N. Determination of volatile aldehydes in Shaoxing wine of different ages by dynamic headspace GC/MS [J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2007(1): 97-98.
- [9] 徐志飞, 吴宇伧, 蒋瑜宏. 气相色谱质谱联用法测定白酒中 4 类风味物质[J]. *食品与机械*, 2022, 38(11): 76-81, 124.
- XU Z F, WU Y K, JIANG Y H. Determination of four flavor substances in Baijiu by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(11): 76-81, 124.
- [10] 周晓芳. 顶空气相色谱法同时测定水中乙醛、丙烯醛、正丁醛和异丁醛[J]. *分析仪器*, 2022(2): 50-53.
- ZHOU X F. Simultaneous determination of acetaldehyde, acrolein, n-butyraldehyde and isobutyraldehyde in water by headspace gas chromatography[J]. *Analytical Instrument*, 2022(2): 50-53.
- [11] 项丹, 袁彦华, 李质华. 毛细管气相色谱法快速测定酒中醛类化合物[J]. *吉林医学院学报*, 1998, 18(2): 53.
- XIANG D, ZHONG Y H, LI Z H. Rapid determination of aldehydes in wine by capillary gas chromatography[J]. *Journal of Jilin Medical College*, 1998, 18(2): 53.
- [12] 张肇元, 于晓青, 李利荣. 高效液相色谱法测定水中 15 种羰基化合物的方法研究[J]. *质量与检测*, 2020(24): 32-34.
- ZHANG Z Y, YU X Q, LI L R. Study on the determination of 15 carbonyl compounds in water by HPLC[J]. *Quality and Detection*, 2020(24): 32-34.
- [13] 刘剑平, 孙慧, 马继勇. 气相色谱法测定白酒中微量醛[J]. *中国卫生检验杂志*, 2005, 15(3): 324-325.
- LIU J P, SUN H, MA J Y. Determination of trace aldehydes in Baijiu by gas chromatography [J]. *Chinese Journal of Hygienic Inspection*, 2005, 15(3): 324-325.
- [14] 王睿. 多孔钙铝石块体材料的制备、掺杂及性能[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- WANG R. Preparation, doping and properties of porous calcium aluminite block materials [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [15] 朱梦旭, 范文来, 徐岩. 我国白酒蒸馏过程及原酒、成品酒中乙醛的研究[J]. *食品与发酵工业*, 2016, 42(4): 6-11.
- ZHU M X, FAN W L, XU Y. Study on the distillation process of Baijiu and acetaldehyde in raw liquor and finished liquor in China [J]. *Food and Fermentation Industry*, 2016, 42(4): 6-11.

(上接第 61 页)

- [30] 丁玉龙, 葛宇, 徐红斌, 等. 微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定乳制品中总碘[J]. *分析测试技术与仪器*, 2016, 22(3): 184-188.
- DING Y L, GE Y, XU H B, et al. Determination of total iodine in dairy products by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Anal Test Technol Instrum*, 2016, 22(3): 184-188.
- [31] 潘灿盛, 张志舟, 夏冰, 等. 抑制电导离子色谱法测定奶酪中硫氰酸根的不确定度评定[J]. *食品与机械*, 2023, 39(3): 49-54, 121.
- PAN C S, ZHANG Z Z, XIA B, et al. Evaluation of uncertainty for the determination of thiocyanate in cheese by inhibited conductivity ion chromatography[J]. *Food & Machinery*, 2023, 39(3): 49-54, 121.
- [32] 宣栋操, 朱震海, 蔡嵘. 顶空气相色谱法测定牛奶中的硫氰酸盐[J]. *中国卫生检验杂志*, 2012, 22(8): 1 754-1 756.
- XUAN D C, ZHU Z H, CAI R. Determination of thiocyanate in milk by headspace gas chromatography [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2012, 22(8): 1 754-1 756.
- [33] 胡桂林, 薛志清, 张河霞, 等. 气相色谱法测定牛奶和奶粉中的硫氰酸盐[J]. *中国乳品工业*, 2010, 38(10): 54-56.
- HU G L, XUE Z Q, ZHANG H X, et al. Determination of thiocyanate in milk and milk powder by gas chromatography[J]. *China Dairy Industry*, 2010, 38(10): 54-56.