

高效液相色谱—三重四极杆质谱法测定 酒类产品中 59 种非法添加药物

康绍英^{1,2} 李 灿^{1,2} 赵红清^{1,2} 王亮亮^{1,2} 胡 雄^{1,2}

(1. 湖南省产商品质量检验研究院, 湖南 长沙 410017;

2. 食品安全监测与预警湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410017)

摘要: [目的] 建立快速检测酒类产品中 59 种非法添加药物的方法。[方法] 样品经甲醇—水 ($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=5:5$) 超声提取后采用高效液相色谱—三重四极杆质谱法进行测定, 外标法定量。[结果] 59 种待测药物在相应质量浓度范围内呈良好线性关系, 相关系数 >0.992 ; 定量限分别为 0.1、0.2 mg/kg; 3 个添加水平下, 59 种待测药物的平均回收率为 86.7%~119.9%, 方法精密度和重复性的相对标准偏差 $<13.7\%$ ($n=6$)。[结论] 该方法简单快速、重复性好、准确度高, 适用于酒类产品中壮阳抗疲劳类、解热镇痛类、镇静安眠类和利尿类非法添加药物的检测。

关键词: 高效液相色谱—三重四极杆质谱法; 酒类产品; 非法添加药物; 快速检测

Determination of 59 illegal drugs in alcoholic products by high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

KANG Shaoying^{1,2} LI Can^{1,2} ZHAO Hongqing^{1,2} WANG Liangliang^{1,2} HU Xiong^{1,2}

(1. Hunan Provincial Institute of Product and Goods Quality Inspection, Changsha, Hunan 410017, China;

2. Hunan Provincial Key Laboratory of Food Safety Monitoring and Early Warning, Changsha, Hunan 410017, China)

Abstract: [Objective] To establish a method for rapid detection of 59 kinds of drugs illegally added in alcoholic products by high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. [Methods] After ultrasonic extraction of methanol-water (volume ratio 5:5), the samples are determined by high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry and quantified by external standard method. [Results] The 59 tested drugs show a good linear relationship in the corresponding mass concentration range, with a correlation coefficient greater than 0.992. The limits of quantitation are 0.1 and 0.2 mg/kg respectively. Under three addition levels, the average recoveries of 59 drugs range from 86.7% to 119.9%, and the relative standard deviation of precision and repeatability for the method is below 13.7% ($n=6$). [Conclusion] The method, boasting simplicity, good repeatability, high efficiency, and accuracy, is suitable for the detection of illegal additives including aphrodisiac, anti-fatigue, antipyretic, analgesic, sedative, and diuretic drugs in alcoholic products.

Keywords: high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; alcoholic product; illegally added drug; rapid detection

中国制酒历史悠久, 品种繁多。然而, 一些不良商家在酒类产品中非法添加壮阳抗疲劳类、解热镇痛类、镇静安眠类和利尿类药物以获取更多的经济利益。尤其在具有保健功能的配制酒中非法添加药物的现象尤为突出^[1]。这几类药物大部分都是国家严格监管的药物, 长期或超剂量使用会对人体造成严重不良后果, 中国已明确禁止

在任何食品中添加化学药物。针对保健食品非法添加, 国家发布了《关于严厉打击保健食品化妆品非法添加行为的通知》, 并颁布了一系列食品补充检验方法^[2-6], 通过一系列监管举措打击非法添加问题, 但非法添加问题仍屡禁不止。

目前, 常见的壮阳抗疲劳类、解热镇痛类、镇静安眠

基金项目: 湖南省市场监督管理局科技计划项目 (编号: 2022KJJH03); 湖南省自然科学基金项目 (编号: 2022JJ90025, 2023JJ60533)

通信作者: 赵红清 (1986—), 男, 湖南省产商品质量检验研究院工程师, 硕士。E-mail: 275755347@qq.com

收稿日期: 2023-12-22 **改回日期:** 2024-11-05

类、利尿类药物的检测方法主要有高效液相色谱法(HPLC)^[7-10]、高效液相色谱—串联飞行时间质谱法(LC-Q-TOF/MS)^[11]、高效液相色谱—串联质谱法(HPLC-MS/MS)^[12-15]和超高效液相色谱—串联质谱法(UPLC-MS/MS)^[16-18]等。HPLC在高通量检测时灵敏度低,选择性和特异性差,易受杂质干扰;LC-IT-TOF/MS具有操作过程简单、灵敏度高等优点,但仪器设备昂贵;HPLC-MS/MS和UPLC-MS/MS具有灵敏度高、选择性好、定性能力强等优点,近年来被广泛应用于非法添加物的检测中。目前,关于酒类产品中非法添加壮阳抗疲劳类、解热镇痛类、镇静安眠类、利尿类药物的检测基本局限于其中的一两类药物,4类药物同时定性定量检测尚未见报道。研究拟选择59种常见的壮阳抗疲劳类、解热镇痛类、镇静安眠类、利尿类药物为研究对象,以白酒、配制酒、葡萄酒、啤酒为基质,建立同时检测酒类产品中非法添加4类药物的高效液相色谱—三重四极杆质谱分析方法,以期为酒类产品质量监控和打击酒类产品非法添加行为提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

11种壮阳抗疲劳类药物混标(西地那非、硫代艾地那非、伐地那非、那莫西地那非、红地那非、那红地那非、伪伐地那非、他达那非、羟基莫西地那非、莫西地那非、氨基他达那非)、硫代西地那非、艾地那非、丙氧苯基艾地那非、7种利尿剂药物混标(乙酰唑胺、呋塞米、布美他尼、依他尼酸、氢氯噻嗪、氨苯喋啶、螺内酯)、吡达帕胺、氯噻酮、阿米洛利、托拉塞米、苄氟噻嗪、氯噻嗪、6种解热镇痛药混标(安替比林、氨基比林、非那西丁、对乙酰氨基酚、布洛芬、萘普生)、双氯芬酸、吡罗昔康、美洛昔康、罗通定、芬布芬、酮洛芬、吲哚美辛、10种精神类药物混标(地西洋、硝西洋、氯安定、利眠宁、奥沙西洋、咪达唑仑、劳拉西洋、艾司唑仑、阿普唑仑、三唑仑)、4种精神类药物混标(巴比妥、苯巴比妥、异戊巴比妥、司可巴比妥)、多塞平、佐匹克隆、扎来普隆:质量浓度均为100 μg/mL,天津阿尔塔科技有限公司;

环戊噻嗪(99.6%)、保泰松(99.7%):固体纯品,天津阿尔塔科技有限公司;

甲醇、乙腈:质谱级,德国Merk公司;

甲酸:色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

乙酸铵:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)、石墨化炭黑(GCB):上海安谱科学仪器有限公司;

十八烷基键合硅胶(C₁₈):天津博纳艾杰尔科技有限公司。

白酒、配制酒、葡萄酒、啤酒样品:流通领域或生产企

业抽取的食品安全监督抽检样品。

1.1.2 仪器与设备

三重四极杆—串联质谱仪:QTRAP 4500型,美国AB Sciex公司;

电子天平:BS224S型,北京赛多利斯科学仪器有限公司;

漩涡混匀仪:Vortex-5S型,上海沪析实业有限公司;

超声波清洗机:KQ-500B型,昆山美美超声仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液配制

(1) 环戊噻嗪、保泰松标准储备液:精密称取8 mg环戊噻嗪、保泰松标准品于10 mL容量瓶中,用甲醇溶解定容,分别制成质量浓度为800 μg/mL的环戊噻嗪、保泰松标准储备液,−20℃避光贮存,有效期1年。

(2) 壮阳抗疲劳类混合标准储备液:分别精密吸取1.00 mL 11种壮阳抗疲劳类药物混标、硫代西地那非、艾地那非、丙氧苯基艾地那非标准溶液于同一容量瓶中,用甲醇稀释定容,制成质量浓度为10 μg/mL的混合标准储备液,−20℃避光贮存,有效期6个月。

(3) 利尿类混合标准储备液:分别精密吸取1.00 mL 7种利尿剂药物混标、吡达帕胺、氯噻酮、阿米洛利、托拉塞米、苄氟噻嗪、氯噻嗪标准溶液,环戊噻嗪标准储备液125 μL,用甲醇稀释定容,制成质量浓度为10 μg/mL的混合标准储备液,−20℃避光贮存,有效期6个月。

(4) 解热镇痛类混合标准储备液:分别精密吸取1.00 mL 6种解热镇痛药混标、双氯芬酸、吡罗昔康、美洛昔康、罗通定、芬布芬、酮洛芬、吲哚美辛标准溶液,保泰松标准储备液125 μL,用甲醇稀释定容,制成质量浓度为10 μg/mL的混合标准储备液,−20℃避光贮存,有效期6个月。

(5) 镇静安眠类混合标准储备液:分别精密吸取1.00 mL 10种精神类药物混标、4种精神类药物混标、多塞平、佐匹克隆、扎来普隆标准溶液,用甲醇稀释定容,制成质量浓度为10 μg/mL的标准储备液,−20℃避光贮存,有效期6个月。

(6) 59种药物混合标准中间液:分别准确吸取1.00 mL 壮阳抗疲劳类、利尿类、解热镇痛类、镇静安眠类混合标准储备液,用甲醇稀释定容,制成质量浓度为1.0 μg/mL的59种药物混合标准中间液,−20℃避光贮存,有效期1个月。

(7) 标准工作溶液:分别准确吸取适量59种药物混合标准中间液,用空白基质溶液稀释成质量浓度为2, 4, 10, 20, 40, 60, 80, 100 ng/mL的标准工作溶液,现用现配。

1.2.2 试样的制备 称取混匀酒样1 g于50 mL容量瓶中,加入40 mL甲醇—水($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=5:5$),涡旋2 min,超

声 10 min,冷却,用甲醇—水定容,摇匀,过 0.22 μm 有机针筒微孔滤膜,供液相色谱—质谱分析。

1.2.3 仪器条件

(1) 色谱条件:色谱柱为 Acclaim RSLC 120 C₁₈ (2.1 mm×100 mm,2.2 μm);流速 0.3 mL/min;柱温 35 ℃,进样量 5 μL。正离子模式:流动相 A 相为甲醇,B 相为 5 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.1% 甲酸);梯度洗脱程序:0~0.5 min,2% A,0.5~1.5 min,2%~95% A,1.5~7.0 min,95% A,7.0~11.0 min,2% A。负离子模式:流动相 A 相为甲醇,B 相为 5 mmol/L 乙酸铵溶液,梯度洗脱程序:0~0.5 min,2% A,0.5~1.5 min,2%~95% A,1.5~7.0 min,95% A,7.0~11.0 min,2% A。

(2) 质谱条件:电喷雾离子化源(ESI);MRM 多反应监测;正离子模式;离子喷雾电压 5 500 V;离子源温度 400 ℃;雾化器压力 0.276 MPa;辅助气流速 40 L/min;干燥气温度 325 ℃。负离子模式:离子喷雾电压—4 500 V;离子源温度 400 ℃;雾化器压力 0.276 MPa;辅助气流速 40 L/min;干燥气温度 325 ℃;入口电压—10.0 V;出口电压—13.0 V。59 种药物色谱—质谱参数见表 1。

1.2.4 基质效应评价 参考文献[19]的方法对 59 种药物的基质效应(ME)进行评价。按式(1)计算基质效应。

$$ME = \frac{S_m}{S_s},$$

(1)

式中:

ME——基质效应;

S_m——基质工作曲线的斜率;

S_s——溶剂工作曲线的斜率。

1.2.5 方法学验证 在空白白酒、配制酒、葡萄酒和啤酒中添加低浓度混合标准溶液,以 10 倍信噪比(S/N=10)计算方法定量限。在空白基质样品中加入适量标准溶液制成 0.2,0.4,1.0 mg/kg 3 个质量浓度水平加标样品进行加标回收试验和精密度试验,每个水平测定 6 次,计算平均回收率和相对标准偏差,研究方法学参数。

1.2.6 数据处理 采用三重四极杆—串联质谱仪配置工作站 Analyst Software 和 MultiQuant 系统进行数据采集和分析,利用 Excel 软件进行数据统计分析。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化

取 1 μg/mL 的 59 种药物混合标准中间液,分别在正、负离子模式下进行全扫描,确定 59 种化合物的母离子,再对相应的准分子离子进行二级质谱扫描,选取丰度较高的 2 个子离子分别作为定量和定性离子,以 MRM 模式优化去簇电压、碰撞能等质谱参数,质谱参数优化结果如表 1 所示。

表 1 59 种药物质谱参考条件
Table 1 Reference conditions of mass spectrometry for 59 drugs

名称	CAS 号	采集模式	保留时间/min	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	去簇电压/eV	碰撞电压/eV
西地那非	171599-83-0	+	5.14	475.02	57.97/282.91	114.60/114.60	103.89/46.97
毫莫西地那非	642928-07-2	+	5.12	489.17	71.82/282.94	121.70/121.70	73.13/52.29
羟基毫莫西地那非	139755-85-4	+	5.14	505.15	487.02/282.90	135.10/135.10	33.96/51.59
那莫西地那非	371959-09-0	+	6.03	460.09	298.86/282.87	150.00/150.00	49.47/48.86
硫代艾地那非	856190-47-1	+	5.44	505.09	298.89/326.94	150.20/150.20	49.50/39.91
那红地那非	949091-38-7	+	5.06	453.19	296.92/112.91	129.00/129.00	51.36/35.18
伐地那非	224789-14-5	+	5.13	489.19	151.04/71.94	130.60/130.60	47.12/71.28
伪伐地那非	224788-34-5	+	5.97	460.08	150.88/311.81	162.60/162.60	44.73/49.23
他达那非	171596-29-5	+	5.52	390.10	267.90/134.84	95.20/95.20	17.01/32.42
氨基他达那非	385769-84-6	+	5.44	390.98	268.93/168.97	105.00/105.00	17.75/43.70
红地那非	831217-01-7	+	5.06	467.16	110.99/296.69	132.80/132.80	36.76/51.99
硫代西地那非	479073-79-5	+	5.60	491.20	299.00/341.00	110.00/110.00	50.70/42.60
艾地那非	496835-35-9	+	5.11	489.20	99.10/113.10	100.00/100.00	65.00/37.00
丙氧苯基艾地那非	1391053-82-9	+	5.18	503.20	283.00/113.20	100.00/100.00	50.00/37.00
布美他尼	28395-03-1	+	5.55	365.50	240.10/284.00	87.00/87.00	22.50/18.00
氨苯喋啶	396-01-0	+	4.77	254.00	237.00/168.00	56.00/46.00	33.00/47.00
螺内酯	52-01-7	+	5.69	341.10	107.10/187.20	104.60/129.00	32.00/32.00
吲达帕胺	26807-65-8	+	5.25	366.10	132.10/117.10	84.00/16.00	21.00/62.00
阿米洛利	2016-88-8	+	4.59	230.00	171.00/116.00	61.00/17.60	24.00/40.00

续表1

名称	CAS号	采集模式	保留时间/min	母离子 m/z	子离子 m/z	去簇电压/eV	碰撞电压/eV
托拉塞米	56211-40-6	+	5.24	349.00	264.00/183.00	19.40/25.00	21.00/44.00
罗通定	2934-97-6	+	4.83	356.00	192.00/176.00	100.00/60.00	33.00/59.00
安替比林	60-80-0	+	4.96	189.00	131.00/147.00	67.00/80.00	23.00/23.00
氨基比林	58-15-1	+	4.73	232.00	113.00/111.00	66.00/66.00	16.00/20.00
非那西丁	62-44-2	+	5.20	180.00	110.00/138.00	47.00/46.00	27.00/21.00
对乙酰氨基酚	103-90-2	+	4.61	152.20	110.00/92.90	65.00/65.00	20.00/30.00
萘普生	22204-53-1	+	5.72	231.00	185.00/170.00	75.00/75.00	19.00/33.00
保泰松	50-33-9	+	5.89	309.00	160.00/188.00	27.00/23.00	27.50/27.00
酮洛芬	22071-15-4	+	5.62	255.10	209.00/105.00	95.00/95.60	18.50/30.00
芬布芬	36330-85-5	+	5.74	255.10	181.10/237.10	50.00/50.00	34.00/15.00
美洛昔康	71125-38-7	+	4.87	352.00	336.00/308.00	25.80/47.80	38.00/35.00
吡罗昔康	36322-90-4	+	5.50	332.00	121.00/164.00	80.00/80.00	28.00/25.00
地西泮	439-14-5	+	5.81	285.10	154.00/193.00	107.70/115.80	35.00/39.20
硝西泮	146-22-5	+	5.58	282.00	218.00/252.00	118.00/118.00	45.90/40.00
氯安定	1622-61-3	+	5.41	316.00	270.00/214.00	13.00/5.80	32.80/51.00
利眠宁	58-25-3	+	5.58	300.00	282.00/227.00	56.00/34.40	28.00/34.40
奥沙西泮	604-75-1	+	5.55	287.00	241.00/269.00	61.50/80.00	30.00/18.70
咪达唑仑	59467-70-8	+	5.36	326.00	291.00/249.00	10.00/11.00	37.00/53.40
劳拉西泮	846-49-1	+	5.50	321.00	275.00/303.00	82.00/90.00	30.00/20.00
艾司唑仑	29975-16-4	+	5.49	295.00	267.00/205.00	10.00/10.00	29.00/45.70
阿普唑仑	28981-97-7	+	5.56	309.00	281.00/205.00	34.00/33.70	37.80/53.10
三唑仑	28911-01-5	+	5.50	343.00	308.00/315.00	102.00/106.00	36.00/38.00
多塞平	1229-29-4	+	5.03	280.00	107.00/235.00	22.40/22.00	30.00/23.70
佐匹克隆	43200-80-2	+	4.77	389.00	245.00/217.00	25.40/29.40	25.00/45.00
扎来普隆	151319-34-5	+	5.25	306.00	264.00/236.00	43.00/42.00	26.00/31.00
乙酰唑胺	59-66-5	—	4.58	221.00	82.90/58.00	—40.00/—40.00	—22.00/—18.00
呋塞米	54-31-9	—	4.93	329.00	284.90/205.00	—63.00/—63.00	—20.00/—30.00
依他尼酸	58-54-8	—	5.37	301.00	243.00/207.00	—11.00/—18.00	—32.00/—33.00
氢氯噻嗪	58-93-5	—	4.58	296.00	268.80/204.90	—120.00/—120.00	—25.00/—29.00
氯噻酮	77-36-1	—	4.95	337.00	146.00/190.00	—85.00/—83.00	—25.00/—24.00
苄氟噻嗪	73-48-3	—	5.19	420.00	289.00/328.00	—126.00/—122.00	—29.00/—33.00
环戊噻嗪	742-20-1	—	5.32	378.00	205.00/268.60	—142.00/—176.00	—33.40/—34.00
氯噻嗪	58-94-6	—	4.50	293.90	214.00/178.70	—94.00/—94.00	—41.00/—57.00
布洛芬	15687-27-1	—	5.75	205.10	158.60/161.00	—40.00/—40.00	—9.00/—10.00
吲哚美辛	53-86-1	—	5.63	356.00	311.90/296.90	—20.00/—20.00	—13.00/—27.00
双氯芬酸	15307-86-5	—	5.54	295.90	251.90/213.90	—45.00/—45.00	—16.00/—30.00
巴比妥	57-44-3	—	4.94	183.00	139.40/42.00	—68.00/—68.00	—15.00/—32.00
苯巴比妥	50-06-6	—	5.15	231.00	42.00/188.00	—44.70/—50.00	—39.00/—14.00
异戊巴比妥	57-43-2	—	5.44	225.00	182.00/42.00	—11.00/—34.20	—37.00/—39.00
司可巴比妥	76-73-3	—	5.53	237.00	42.00/194.00	—35.00/—39.00	—44.00/—18.00

2.2 色谱条件优化

2.2.1 色谱柱选择 考察 Thermo Hypersil GOLD C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 3 μm)、Acclaim RSLC 120 C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 2.2 μm)、Hypersil GOLD C₈ (2.1 mm×150 mm, 3 μm) 和 Waters ACQUITY UPLC® BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) 4 种色谱柱对目标药物分离度

的影响。结果表明:乙酰唑胺、氯噻嗪在 3.0 μm C₁₈ 色谱柱上表现为宽峰;氯噻嗪在 3.0 μm C₈ 和 1.7 μm C₁₈ 色谱柱上峰形有所改善,但色谱峰仍前沿不对称;59 种药物在 2.2 μm 色谱柱上分离效果最好。因此,采用 Thermo Acclaim RSLC 120 C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 2.2 μm) 柱,其正负离子模式下 MRM 总离子流图如图 1 所示。

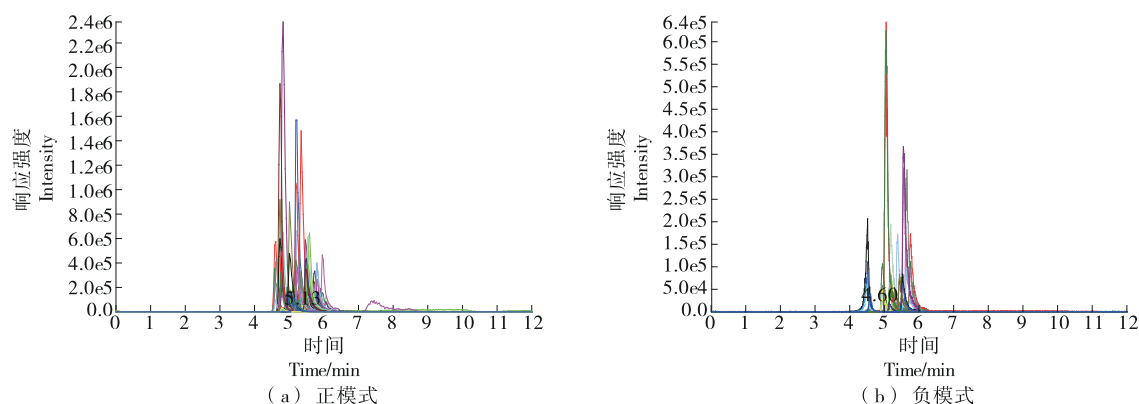


图 1 标准物质总离子流图

Figure 1 Total ion chromatogram of reference materials

2.2.2 流动相优化 正离子模式下固定无机流动相为 5 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.1% 甲酸),负离子模式下固定无机流动相为 5 mmol/L 乙酸铵溶液,考察有机流动相甲醇、乙腈对响应度和分离效果的影响。结果表明,以甲醇为有机流动相时,除美洛昔康外,几乎所有药物的响应度均明显强于乙腈,尤其是螺内酯、芬布芬和萘普生的响应值分别增强了 10, 20 倍,说明这些药物在甲醇环境下更有利于电离,且目标药物分离效果也明显优于乙腈,尤其是乙酰唑胺用乙腈洗脱时色谱峰严重展宽,氯噻嗪色谱峰前沿。

2.3 提取溶剂优化

试验过程中发现,乙酰唑胺、氯噻嗪、氢氯噻嗪 3 种药物受溶剂效应影响色谱峰出现前沿现象。因此,考察甲醇、甲醇—水($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=9:1$)、甲醇—水($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=5:5$)和甲醇—水($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=1:9$) 4 种提取溶剂对目标物分离度和响应度的影响。由图 2 可知,以甲醇、甲醇—水($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=9:1$)为提取溶剂时,乙酰唑胺、氯噻嗪峰形明显前沿,氢氯噻嗪稍有前沿;以 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}$ 为 5:5, 1:9 的甲醇—水为溶剂时,所有分析物均获得满意的分离度。综上,绝大部分药物的响应值受溶剂影响较小,与用甲醇—水($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=5:5$)作溶剂时的响应值相比,在甲醇—水($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=1:9$)溶剂中的响应值均为 85%~119%,但硫代艾地那非、硫代西地那非、苄氟噻嗪、环戊噻嗪在甲醇—水($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=1:9$)中的响应明显下降。因此,选定甲醇—水($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=5:5$)作为提取溶剂。

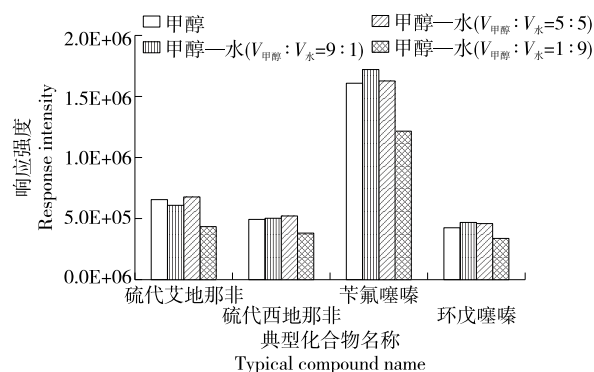


图 2 溶剂对典型化合物响应值的影响

Figure 2 Effect of solvent on response values of typical compounds

2.4 基质效应评价

ME 值为 0.9~1.1, 基质效应可忽略不计;ME 值 > 1.1, 基质增强效应;ME 值 < 0.9, 基质抑制效应^[19]。通过基质标准曲线与溶剂标准曲线斜率相比得到白酒、配制酒、葡萄酒和啤酒的 ME 值分别为 0.83~1.22, 0.66~1.21, 0.56~1.24, 0.60~1.23。白酒中目标物基质效应不明显,而配制酒、葡萄酒和啤酒中目标物存在明显的基质抑制效应,可能是因为白酒基质简单,不影响目标物的裂解,而配制酒、葡萄酒、啤酒中因含有单宁、色素、维生素、氨基酸、糖及蛋白质等成分,影响目标物的裂解分析。因此,可采用基质匹配标准曲线进行定量分析补偿基质效应带来的影响。

2.5 基质标准曲线的线性关系与定量限

以59种待测药物定量离子峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。在空白样品中添加低浓度标准溶液,以10倍信噪比计算方法定量限。结果表明,美洛昔康、乙酰唑胺、氢氯噻嗪、氯噻酮、环戊噻嗪、巴比妥、苯巴比妥、异戊巴比妥、司可巴比妥在4~100 ng/mL质量浓度范围内线性关系良好,线性相关系数均>0.994,定量限为0.2 mg/kg;其他药物在2~100 ng/mL质量浓度范围内线性关系良好,线性相关系数均>0.992,定量限为0.1 mg/kg。

2.6 回收率和精密度

由表2可知,当59种药物添加水平为0.2 mg/kg时,平均回收率为89.3%~119.9%,相对标准偏差(RSD)为0.8%~13.7%;当59种药物添加水平为0.4 mg/kg时,平均回收率为91.3%~119.6%,相对标准偏差(RSD)为0.4%~13.7%;当59种药物添加水平为1.0 mg/kg时,平均回收率为86.7%~118.9%,相对标准偏差(RSD)为0.3%~11.5%;表明方法回收率高,精密度好,符合GB/T 27404—2008中检测方法技术要求。因此,试验建立的检验方法能满足酒类产品质量监管定量分析要求。

表2 59种药物在不同加标水平下的回收率和精密度
Table 2 Recovery and precision of 59 drugs at different spike levels

药物名称	添加浓度/ (mg·kg ⁻¹)	白酒		配制酒		葡萄酒		啤酒	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
西地那非	0.2	110.6	8.3	119.5	4.7	106.9	2.7	118.1	3.5
	0.4	114.2	1.0	104.1	6.5	96.5	4.0	108.8	4.3
	1.0	98.1	7.9	105.8	2.3	94.9	4.3	97.7	3.5
毫莫西地那非	0.2	103.9	4.0	112.6	7.9	98.3	3.2	93.8	4.9
	0.4	102.9	8.5	96.2	9.8	98.8	8.5	106.9	11.0
	1.0	108.3	3.4	111.6	8.3	105.4	8.0	96.5	5.2
羟基毫莫西地那非	0.2	91.6	2.9	113.7	9.8	109.0	7.5	103.3	4.4
	0.4	114.2	9.7	103.3	4.1	96.9	2.8	102.8	6.4
	1.0	101.0	8.4	103.0	1.1	113.5	4.3	101.2	9.0
那莫西地那非	0.2	101.7	2.1	95.1	11.1	94.8	8.9	97.8	11.0
	0.4	95.9	2.3	93.1	5.4	98.0	4.9	101.8	12.1
	1.0	102.4	8.1	95.0	1.7	93.1	5.9	104.7	4.3
硫代艾地那非	0.2	94.0	3.4	106.1	3.7	100.3	6.4	106.2	4.5
	0.4	105.6	2.0	102.6	5.2	99.4	5.7	99.4	9.7
	1.0	97.6	1.8	100.6	2.0	94.6	0.3	109.4	11.5
那红地那非	0.2	101.3	5.1	117.3	2.6	119.2	4.9	110.1	12.1
	0.4	101.8	5.5	98.7	5.5	110.8	3.5	113.9	8.0
	1.0	106.5	8.3	102.9	3.6	101.7	7.4	111.3	8.1
伐地那非	0.2	103.1	5.5	96.2	3.0	117.1	4.4	116.3	5.2
	0.4	102.3	12.8	96.5	3.1	98.8	9.4	119.6	3.4
	1.0	99.1	9.1	98.8	7.6	100.4	7.2	105.6	4.9
伪伐地那非	0.2	104.9	1.9	102.3	2.0	99.3	13.3	96.8	3.3
	0.4	101.5	5.3	102.8	10.8	107.6	9.9	108.4	1.8
	1.0	102.8	2.2	103.3	5.2	99.2	6.5	98.7	1.1
他达那非	0.2	98.2	5.4	99.4	8.7	94.3	7.2	100.8	10.7
	0.4	95.4	7.8	100.8	6.9	99.3	9.4	93.6	2.7
	1.0	98.1	6.7	98.3	3.0	105.7	2.0	88.3	1.8
氨基他达那非	0.2	115.6	4.8	115.8	5.0	113.8	5.8	103.7	2.8
	0.4	107.3	4.2	117.3	9.4	118.9	2.0	105.3	9.7
	1.0	118.9	3.7	108.5	5.7	114.8	5.3	116.3	9.3

续表 2

药物名称	添加浓度/ (mg·kg ⁻¹)	白酒		配制酒		葡萄酒		啤酒	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
红地那非	0.2	111.1	5.3	109.2	4.4	105.9	12.4	114.3	10.8
	0.4	96.0	3.9	95.5	6.7	114.5	2.9	113.1	11.3
	1.0	98.3	5.6	107.6	3.3	97.9	6.4	103.6	3.2
硫代西地那非	0.2	101.2	9.0	103.8	10.9	96.7	10.7	102.8	5.3
	0.4	102.9	5.4	102.6	4.6	98.1	3.2	116.2	0.8
	1.0	98.1	2.2	100.4	2.1	100.6	1.0	94.0	2.4
艾地那非	0.2	111.3	2.0	116.8	8.9	102.1	11.6	108.6	13.2
	0.4	114.4	9.4	95.7	0.5	110.2	1.7	103.4	8.5
	1.0	105.8	6.3	101.8	5.5	102.6	6.1	105.7	3.5
丙氧苯基艾地那非	0.2	104.2	1.2	111.8	6.5	93.1	8.1	113.9	8.1
	0.4	102.0	7.1	108.4	8.2	107.0	11.1	99.0	4.1
	1.0	112.2	7.5	112.3	7.0	109.0	5.9	102.0	7.2
布美他尼	0.2	111.8	3.1	109.6	9.6	112.2	11.3	115.8	8.5
	0.4	99.3	10.4	98.0	5.7	98.7	12.1	101.3	2.6
	1.0	110.4	3.5	96.4	4.3	100.3	8.3	105.3	6.3
氨苯喋啶	0.2	110.8	3.3	104.8	12.6	109.7	10.5	102.2	10.3
	0.4	98.9	10.7	101.0	10.1	114.4	6.9	108.0	13.0
	1.0	107.8	7.1	102.0	5.0	108.6	10.7	103.2	8.4
螺内酯	0.2	93.3	7.4	96.0	6.0	110.7	10.9	106.3	7.9
	0.4	93.5	4.5	109.0	13.7	103.5	2.5	107.5	4.0
	1.0	100.5	7.3	100.0	2.2	94.7	9.2	111.1	10.5
吲达帕胺	0.2	114.3	8.6	105.1	12.3	102.3	7.3	109.3	12.3
	0.4	100.3	9.7	96.1	10.6	97.5	4.5	97.9	3.3
	1.0	102.9	10.9	112.3	5.4	103.3	5.8	98.9	7.6
阿米洛利	0.2	119.9	1.9	98.6	7.9	97.3	6.0	112.7	5.8
	0.4	104.0	8.8	112.9	9.2	103.0	2.6	93.8	7.1
	1.0	105.4	6.1	101.7	8.0	91.4	0.9	86.7	4.7
托拉塞米	0.2	113.9	5.2	106.8	4.3	100.6	11.7	106.8	8.7
	0.4	98.9	5.9	97.3	2.1	104.1	1.4	110.9	6.4
	1.0	99.7	0.5	105.4	3.5	92.2	1.3	117.7	6.5
罗通定	0.2	118.2	6.7	117.7	8.9	110.5	8.3	102.2	11.2
	0.4	105.6	6.4	111.1	4.1	104.4	13.3	96.2	9.7
	1.0	111.0	6.9	111.2	3.9	103.3	8.9	95.9	8.1
安替比林	0.2	107.5	11.5	100.5	11.1	106.8	1.9	113.7	5.5
	0.4	110.5	7.2	98.0	10.7	110.7	7.1	105.4	9.0
	1.0	105.4	6.6	98.0	6.8	98.0	9.4	109.1	3.4
氨基比林	0.2	98.8	11.6	117.7	10.4	102.4	9.1	106.0	9.0
	0.4	117.8	5.1	118.3	7.0	110.0	10.4	106.3	4.2
	1.0	101.1	0.9	103.4	9.4	106.1	5.5	108.9	3.2
非那西丁	0.2	110.5	11.0	104.8	3.2	116.3	8.0	106.3	12.1
	0.4	97.0	4.1	118.5	9.4	105.3	4.7	107.9	4.3
	1.0	101.3	1.2	109.1	5.1	107.3	5.9	100.4	4.2

续表2

药物名称	添加浓度/ (mg·kg ⁻¹)	白酒		配制酒		葡萄酒		啤酒	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
对乙酰氨基酚	0.2	114.3	9.2	109.9	7.1	90.0	5.9	101.6	2.6
	0.4	105.8	8.4	93.7	6.5	104.7	4.7	99.6	9.9
	1.0	105.5	3.3	98.4	3.2	98.5	5.6	101.2	7.2
萘普生	0.2	105.8	7.2	107.2	3.3	108.6	3.2	106.3	3.3
	0.4	115.0	2.8	103.4	6.9	99.6	4.8	102.3	5.3
	1.0	104.7	5.1	99.0	2.7	101.4	9.4	102.0	4.7
保泰松	0.2	118.0	2.1	104.9	0.8	92.0	1.1	115.6	6.8
	0.4	109.8	1.1	101.7	0.4	103.5	1.5	106.0	6.2
	1.0	116.6	2.5	105.4	1.5	98.2	3.5	99.3	4.3
酮洛芬	0.2	114.3	5.1	108.7	11.3	102.5	11.0	107.9	4.1
	0.4	104.6	2.1	107.8	3.3	99.5	10.7	111.1	8.1
	1.0	100.7	3.3	105.1	4.6	96.2	1.6	99.3	10.3
芬布芬	0.2	109.1	4.0	119.7	4.9	112.5	11.9	114.5	10.0
	0.4	95.0	4.8	108.9	2.4	110.7	7.4	103.3	4.1
	1.0	106.7	5.2	106.8	4.7	94.5	6.1	104.3	5.5
美洛昔康	0.2	98.3	6.2	115.3	12.9	96.9	12.6	114.6	8.0
	0.4	101.5	12.3	103.8	8.8	95.0	6.6	106.1	13.0
	1.0	98.4	1.8	101.1	1.5	103.7	8.3	107.9	6.1
吡罗昔康	0.2	101.6	5.9	113.9	2.3	104.2	11.8	108.1	11.8
	0.4	116.0	7.9	105.8	8.1	103.6	6.3	119.4	5.1
	1.0	103.7	2.2	101.8	1.5	106.8	1.4	98.6	8.6
地西洋	0.2	113.8	8.1	104.8	13.1	103.3	5.2	108.3	5.2
	0.4	104.5	3.5	109.0	6.3	108.3	4.9	119.4	5.1
	1.0	94.9	3.5	97.7	2.4	111.6	7.6	101.1	6.8
硝西泮	0.2	115.5	7.5	117.8	5.4	115.7	4.3	116.9	4.8
	0.4	102.8	2.3	105.3	2.3	110.3	7.0	113.8	6.4
	1.0	100.0	3.6	114.4	9.4	99.5	2.6	100.4	8.4
氯安定	0.2	104.7	10.5	104.8	7.0	116.1	11.6	99.2	10.6
	0.4	97.5	7.1	96.2	11.0	94.8	4.5	103.9	8.4
	1.0	95.8	0.7	99.3	2.2	106.0	4.3	94.1	9.2
利眠宁	0.2	119.0	4.3	106.3	6.1	116.1	5.8	119.7	7.2
	0.4	113.6	2.5	115.3	2.9	117.0	1.6	117.2	1.5
	1.0	108.7	9.3	103.8	1.7	108.6	4.6	110.6	2.0
奥沙西洋	0.2	117.6	1.6	109.7	9.8	109.6	5.2	113.0	8.0
	0.4	107.4	12.3	102.0	5.7	113.7	7.4	109.9	8.8
	1.0	106.4	4.6	98.8	1.7	96.9	1.6	106.7	8.8
咪达唑仑	0.2	101.7	7.0	95.7	13.2	114.1	5.7	117.1	11.3
	0.4	109.1	7.3	104.6	3.7	103.6	7.6	119.2	5.8
	1.0	109.2	6.1	101.8	4.1	96.7	3.6	101.8	4.7
劳拉西洋	0.2	110.8	13.4	109.9	11.2	115.6	9.6	89.3	8.9
	0.4	91.3	2.9	106.2	1.9	102.7	5.3	93.2	4.4
	1.0	106.2	7.1	98.8	1.0	102.2	3.0	95.1	3.8

续表 2

药物名称	添加浓度/ (mg·kg ⁻¹)	白酒		配制酒		葡萄酒		啤酒	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
艾司唑仑	0.2	118.9	8.8	111.2	8.6	119.1	6.4	115.3	9.6
	0.4	118.5	1.1	105.3	6.7	119.3	4.3	112.4	5.0
	1.0	111.4	8.6	102.6	10.2	111.7	2.1	107.4	7.8
阿普唑仑	0.2	107.0	13.7	118.2	4.6	118.4	4.6	104.2	8.7
	0.4	100.0	4.5	112.6	4.2	119.1	10.0	96.2	7.9
	1.0	100.0	3.7	106.7	5.5	109.7	8.4	100.1	10.1
三唑仑	0.2	100.3	9.1	107.6	5.4	110.4	6.6	111.2	3.2
	0.4	111.2	12.2	104.7	9.4	110.9	3.8	109.8	5.7
	1.0	111.2	2.7	100.8	4.9	105.4	10.3	97.8	7.8
多塞平	0.2	109.7	6.2	106.2	7.1	108.8	8.9	111.8	10.8
	0.4	101.8	8.6	114.9	4.3	110.8	5.3	108.4	6.7
	1.0	96.5	4.4	93.9	2.3	99.3	5.7	105.6	6.5
佐匹克隆	0.2	92.5	13.4	118.3	6.6	114.6	4.7	118.3	7.4
	0.4	109.6	4.9	109.1	7.9	101.6	6.1	117.2	7.6
	1.0	102.0	1.7	98.5	3.1	100.0	4.8	94.2	2.9
扎来普隆	0.2	118.1	9.8	98.8	10.1	108.9	3.5	110.4	2.4
	0.4	114.9	5.6	106.1	2.9	106.5	7.3	112.3	6.8
	1.0	98.1	7.9	102.8	5.7	100.1	7.0	100.0	3.2
乙酰唑胺	0.2	106.4	6.2	108.5	4.2	114.4	4.8	116.8	5.8
	0.4	102.5	2.9	104.5	4.6	98.0	4.3	103.4	1.1
	1.0	105.0	1.4	102.0	3.8	111.1	6.3	106.8	7.7
呋噻米	0.2	106.6	3.0	96.3	5.7	100.8	2.5	99.8	4.3
	0.4	104.5	3.7	97.1	3.3	97.6	3.2	99.4	0.9
	1.0	110.6	1.4	98.7	2.2	95.7	4.7	97.7	0.8
依他尼酸	0.2	117.9	2.4	106.8	2.8	103.1	1.3	112.3	4.2
	0.4	108.9	1.9	107.3	4.0	107.6	1.0	115.6	2.6
	1.0	116.5	0.8	106.3	7.6	103.6	2.1	110.3	1.9
氢氯噻嗪	0.2	114.6	4.7	102.1	4.6	106.6	7.3	100.3	6.0
	0.4	105.5	6.0	108.1	2.5	93.6	5.8	101.7	5.7
	1.0	112.4	3.1	98.0	2.8	110.5	6.7	103.1	7.2
氯噻酮	0.2	104.8	1.1	106.3	5.7	104.7	7.2	113.8	7.2
	0.4	106.3	7.1	99.0	6.8	106.9	5.5	108.1	7.5
	1.0	102.6	3.8	96.0	5.0	102.1	4.0	102.1	6.4
苄氟噻嗪	0.2	117.6	2.7	111.5	3.1	112.3	3.8	119.4	10.5
	0.4	111.2	5.2	102.8	1.4	109.3	6.0	119.3	2.1
	1.0	117.4	2.0	93.5	5.7	101.8	0.6	92.2	3.1
环戊噻嗪	0.2	107.6	12.7	94.2	1.1	106.9	0.9	109.5	2.5
	0.4	113.5	3.4	92.8	4.9	109.2	5.0	112.8	4.4
	1.0	106.2	6.5	91.0	2.1	102.5	3.4	110.0	4.6
氯噻嗪	0.2	114.7	6.2	113.0	8.5	119.6	3.9	114.3	11.6
	0.4	118.6	2.8	102.2	10.5	105.3	11.0	112.4	7.8
	1.0	101.1	0.9	105.7	4.8	118.3	2.1	115.0	7.3

续表2

药物名称	添加浓度/ (mg·kg ⁻¹)	白酒		配制酒		葡萄酒		啤酒	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
布洛芬	0.2	112.4	3.2	99.9	4.1	98.1	2.0	99.9	3.1
	0.4	109.3	1.1	102.3	2.7	99.5	2.1	100.9	3.0
	1.0	111.1	0.7	99.7	1.8	98.0	1.5	99.7	3.1
吲哚美辛	0.2	112.3	2.1	113.2	4.6	106.5	3.6	111.3	2.5
	0.4	115.3	3.5	116.5	2.3	109.5	3.9	109.3	2.3
	1.0	118.8	2.3	107.5	3.0	99.6	1.5	104.8	6.4
双氯芬酸	0.2	108.8	4.5	104.1	3.0	101.0	2.9	106.1	2.4
	0.4	108.6	1.7	106.4	2.1	109.1	1.9	109.5	1.8
	1.0	111.2	1.3	99.4	3.8	98.4	2.3	102.4	1.5
巴比妥	0.2	108.9	8.1	107.1	5.3	110.0	5.4	98.7	8.0
	0.4	110.6	2.2	96.8	4.5	92.4	2.0	104.4	5.9
	1.0	103.3	4.4	102.9	4.2	101.8	1.1	101.0	1.2
苯巴比妥	0.2	101.9	2.7	97.5	4.1	97.5	3.4	103.8	6.1
	0.4	101.5	1.4	97.5	6.1	99.5	6.0	100.4	1.9
	1.0	108.5	5.1	98.4	5.0	97.3	2.7	98.6	1.4
异戊巴比妥	0.2	107.2	3.4	98.9	3.6	96.7	4.2	101.7	6.2
	0.4	107.5	3.7	102.1	2.2	98.7	1.5	103.9	4.1
	1.0	109.5	3.7	98.6	4.9	100.4	3.0	103.3	2.9
司可巴比妥	0.2	106.6	5.0	102.8	3.1	99.5	3.6	99.6	2.8
	0.4	107.5	2.2	100.3	4.2	103.0	0.8	100.6	0.7
	1.0	106.1	1.3	100.0	1.9	100.7	1.8	100.3	1.5

2.7 实际样品分析

应用试验方法对食品安全监督抽检的40批次酒样进行分析检测,其中白酒、配制酒、葡萄酒、啤酒各10批次。结果发现,所有样品中均未检出59种目标成分。

3 结论

建立了一种快速检测酒类产品中非法添加的59种壮阳抗疲劳类、解热镇痛类、镇静安眠类、利尿类药物的高效液相色谱—三重四极杆质谱分析方法。结果表明,该方法可在11 min内完成59种非法添加药物的高通量筛查及定量检测,具有快速准确、重现性好、灵敏度高、适用性强等优点,可满足日常分析需求。但试验未找到合适的净化手段消除基质效应影响,采用乙二胺-*N*-丙基硅烷、十八烷基键合硅胶、石墨化炭黑等吸附剂净化样品均未获得满意的回收率结果,随着前处理技术的不断更新,有望在今后能够加以完善改进。

参考文献

[1] 胡青,崔益玲,张甦,等.液质联用法测定解热镇痛类中药及保健品中非法添加化学药品的研究[J].中成药,2009,31(10):1 547-1 550.
HU Q, CUI Y L, ZHANG S, et al. Detection of chemical drugs

added illegally into analgesic-antipyretic traditional Chinese medicines and health food by LC/MS[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2009, 31(10): 1 547-1 550.

[2] 中国食品药品检定研究院.食品中那非类物质的测定[EB/OL]. (2016-12-22) [2024-06-12]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/9/103589.html>.

National Institutes for Food and Drug Control. Determination of nonsubstances in food[EB/OL]. (2016-12-22) [2024-06-12]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/9/103589.html>.

[3] 上海市食品药品检验所.食品中西布曲明等化合物的测定[EB/OL]. (2017-02-28) [2024-07-09]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/9/103587.html>.

Shanghai Institute for Food and Drug Control. Determination of cibutramine and other compounds in food[EB/OL]. (2017-02-28) [2024-07-09]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/9/103587.html>.

[4] 上海市食品药品检验所.食品中去甲基他达拉非和硫代西地那非的测定 高效液相色谱—串联质谱法[EB/OL]. (2017-05-02) [2024-05-12]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/9/103584.html>.

Shanghai Institute for Food and Drug Control. Determination of demethyltadalafil and thiosildenafil in food-high performance liquid chromatogry-tandem mass spectrometry[EB/OL]. (2017-

- 05-02) [2024-05-12]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/9/103584.html>.
- [5] 中国食品药品检定研究院. 保健食品中 75 种非法添加化学药物的检测 [EB/OL]. (2017-11-17) [2024-05-22]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/9/103578.html>.
National Institutes for Food and Drug Control. Detection of 75 kinds of illegal added chemical drugs in health food [EB/OL]. (2017-11-17) [2024-05-22]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/9/103578.html>.
- [6] 中国食品药品检定研究院, 上海市食品药品检验所. 食品中那非类物质的测定 [EB/OL]. (2018-07-02) [2024-06-25]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/9/103565.html>.
National Institutes for Food and Drug Control, Shanghai Institute for Food and Drug Control. Determination of nonsubstances in food [EB/OL]. (2018-07-02) [2024-06-25]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/9/103565.html>.
- [7] 倪晨, 陈汀波, 梁远园, 等. 某药酒中非法添加 PDE5 抑制剂的 HPLC 检测 [J]. 中国中医药现代远程教育, 2011, 9(11): 162-163.
NI C, CHEN T B, LIANG Y Y, et al. HPLC determination of PDE5 inhibitors which are added illegally in wine of traditional Chinese medicine [J]. Chinese Medicine Modern Distance Education of China, 2011, 9(11): 162-163.
- [8] 陈同强, 曾湘媚, 李灿, 等. 高效液相色谱法检测白酒中非法添加头痛粉 [J]. 中国酿造, 2019, 38(12): 179-182.
CHEN T Q, ZENG X M, LI C, et al. Determination of headache powder illegally added into Baijiu by high performance liquid chromatography [J]. China Brewing, 2019, 38(12): 179-182.
- [9] 秦晓, 朱绍棠, 王超, 等. 利尿剂的胶束色谱分析 [J]. 分析测试学报, 2002, 21(5): 85-87.
QIN Y, ZHU S T, WANG C, et al. Determination of 11 diuretics by micellar HPLC [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2002, 21(5): 85-87.
- [10] 王铁杰, 韩东岐, 鲁艺, 等. HPLC 法同时测定安神类保健食品中 17 种添加的化学成分 [J]. 药物分析杂志, 2015, 35(7): 1 223-1 230.
WANG T J, HAN D Q, LU Y, et al. HPLC determination of 17 additive chemical components in traditional Chinese medicines and health food [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2015, 35(7): 1 223-1 230.
- [11] 康宁, 高媛惠, 高利珍. 高效液相色谱—串联飞行时间质谱法检测安神类保健食品中非法添加物 [J]. 食品与机械, 2018, 34(10): 49-54.
KANG N, GAO Y H, GAO L Z. Study on detection of illegal additives in sedative health food by LC-Q-TOF/MS [J]. Food & Machinery, 2018, 34(10): 49-54.
- [12] 孙长华, 刘晓玲, 张欣. 液相色谱串联质谱分析酒类产品中他达那非等 11 种非法添加药物方法研究 [J]. 酿酒, 2017, 44(4): 108-111.
SUN C H, LIU X L, ZHANG X. Determination of eleven kinds of illegal additive drug including tadalafil by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Liquor Marking, 2017, 44(4): 108-111.
- [13] 陈玉浩, 梁荣刚, 蓝康华, 等. 功能性酒中非法添加西地那非等 11 种壮阳类药物的调查研究 [J]. 广东化工, 2018, 45(10): 77-79.
CHEN Y H, LIANG M G, LAN K H, et al. The study and investigation of eleven kinds of sildenafil drug illegally added in functional wines [J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(10): 77-79.
- [14] 王超, 刘小芳, 徐慧, 等. RRLC-MS/MS 法测定酒类产品中 11 种非法添加利尿组分 [J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(23): 240-245.
WANG C, LIU X F, XU H, et al. Determination of 11 diuretics adulterated illegally in alcoholic products by RRLC MS/MS [J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(23): 240-245.
- [15] 刘国姣, 王彬, 曾妮, 等. HPLC-MS/MS 法测定安神类代用茶中 19 种镇静安神类非法添加物质 [J]. 食品研究与开发, 2019, 40(18): 187-193.
LIU G J, WANG B, ZENG N, et al. Simultaneous determination of 19 kinds of the illegally added drugs in herbal tea by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Research and Development, 2019, 40(18): 187-193.
- [16] 谭亚男, 辜慧, 徐峰, 等. 高效液相色谱—串联质谱法测定白酒、配制酒中 58 种解热镇痛类非法添加化学药物 [J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(18): 6 614-6 622.
TAN Y N, GU H, XU F, et al. Determination of 58 antipyretic and analgesic drugs illegally added in liquor and prepared liquor by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(18): 6 614-6 622.
- [17] 葛艳, 许庆鹏, 李聪, 等. 改良 QuEChERS 技术快速筛查降尿酸类药食同源食品中的 57 种非法添加药物 [J]. 食品与机械, 2022, 38(12): 37-43, 55.
QI Y, XU Q P, LI C, et al. Rapid screening of 57 illegally added drugs for uric acid lowering medicinal and edible food by modified QuEChERS technology [J]. Food & Machinery, 2022, 38(12): 37-43, 55.
- [18] 郑佳, 郗存显, 曹淑瑞, 等. QuEChERS-超高效液相色谱—串联质谱法同时测定保健食品中 21 种非法添加化学药物 [J]. 色谱, 2017, 35(12): 1 257-1 265.
ZHENG J, XI C X, CAO S R, et al. Determination of 21 illegally added chemical drugs in health foods using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with QuEChERS [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(12): 1 257-1 265.
- [19] 刘宇星, 易守福, 徐文洪, 等. 气相色谱—三重四极杆质谱法测定食用植物油中 57 种有机污染物 [J]. 食品与机械, 2023, 39(6): 65-74.
LIU Y X, YI S F, XU W Y, et al. Determination of 57 organic pollutants in edible vegetable oil by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Food & Machinery, 2023, 39(6): 65-74.