



第三方实验室应用文集

华谱科仪（北京）科技有限公司

目 录

一、食品添加剂

1.1 防腐剂和甜味剂.....	1
1.1.1 防腐剂：面粉中丙酸钠的检测（IC）.....	1
1.1.2 防腐剂：出口食品中硫酸钠的检测（IC）.....	2
1.1.3 防腐剂：牛奶中亚硝酸钠和硝酸钠的检测（IC）.....	3
1.1.4 防腐剂：牛奶中硫氰酸钠和碘化钠的检测（IC）.....	5
1.1.5 防腐剂和甜味剂：食品中防腐剂和甜味剂的检测（IC）.....	7
1.1.6 防腐剂和甜味剂：食品中防腐剂和甜味剂的检测（HPLC+UV）.....	9
1.2 色素.....	12
1.2.1 色素：食品中 9 种色素的检测（HPLC+UV）.....	12
1.3 其他添加剂项目.....	15
1.3.1 保水剂：水产品中多聚磷酸盐的检测（IC）.....	15
1.3.2 增筋剂：面粉及面制品中溴酸钠的检测（IC）.....	16
1.3.3 增香剂：婴幼儿食品中 4 种增香剂的检测（HPLC+UV）.....	18

二、成分分析

2.1 氨基酸分析.....	21
2.1.1 氨基酸：19 种氨基酸的分离检测（HPLC+UV）.....	21
2.1.2 氨基酸：牡蛎中牛磺酸的检测（HPLC+UV）.....	25
2.2 维生素分析.....	26
2.2.1 维生素 ADE：二维液相色谱法测定维生素 ADE（2D）.....	26
2.2.2 维生素 ADE：在线 SPE 串联二维液相色谱法测定维生素 ADE（Online SPE-2D）... 30	30
2.2.3 维生素 E：菜籽油中 4 种维生素 E 的检测（HPLC+UV）.....	33
2.2.4 维生素 B ₁₂ ：婴儿配方奶粉中的 VB ₁₂ 的检测（HPLC+UV）.....	35
2.2.5 维生素 H：奶粉样品中生物素的检测（柱后衍生+FL）.....	38
2.2.6 维生素 C：食品中 L-抗坏血酸与 D-抗坏血酸的检测（HPLC+UV）.....	41
2.2.7 维生素 M：食品中的叶酸的检测（柱后衍生+FL）.....	45
2.3 其他成分.....	49
2.3.1 糖类：食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖的检测（HPLC+RI）.....	49
2.3.2 糖类：乳品中低聚半乳糖含量检测（HPLC+FL）.....	51
2.3.3 秋水仙碱：黄花菜中秋水仙碱的检测（HPLC+UV）.....	53
2.3.4 核苷酸：食品中核苷酸的检测（HPLC+UV）.....	56

三、食品安全

3.1 农药残留.....	59
3.1.1 氨基甲酸酯类农残：乳制品中 14 种氨基甲酸酯类农药残留检测（LC-MS/MS）.....	59

3.1.2 氨基甲酸酯类农残：果蔬中 10 种氨基甲酸酯类农药残留检测（柱后衍生+FL）	62
3.1.3 多农残检测：植物源性食品中 42 种农药及其代谢物残留检测（LC-MS/MS）	65
3.1.4 有机氮类农残：蜂蜜中杀虫眯及其代谢产物残留检测（LC-MS/MS）	72
3.2 兽药残留	74
3.2.1 氯霉素类：动物源性食品中氯霉素、甲矾霉素和氟苯尼考残留检测（LC-MS/MS） .	74
3.2.2 硝基咪唑类：动物源性食品中硝基咪唑类药物代谢物的残留检测（LC-MS/MS）	76
3.2.3 β 受体激动剂：蜂蜜中克伦特罗的残留检测（LC-MS/MS）	78
3.2.4 喹诺酮类：牛奶和奶粉中 7 种喹诺酮类化合物的残留检测（LC-MS/MS）	80
3.3 其他食品安全项目	83
3.3.1 黄曲霉毒素：植物油中黄曲霉毒素 B 族和 G 族的检测（HPLC+FL）	83
3.3.2 三聚氰胺：食品中三聚氰胺的检测（HPLC+UV）	85

产品目录

product catalog

华谱科仪(北京)科技有限公司,简称华谱科仪,是一家提供色谱领域“产品+技术服务”整体解决方案的高新技术企业。华谱科仪发展至今已经成功推出自有品牌的高效液相色谱仪、超高效液相色谱仪、多功能液相色谱仪、三重四极杆液质联用仪及其消耗品类产品。

高效液相色谱仪系列



S3000 HPLC

- 1、“泵头合流”的泵系统设计,保障整个系统的稳定可靠;
- 2、FTN进样方式配置冲浪式清洗,使整个系统残留更低;
- 3、帕尔贴温控柱温箱,标配流动相预热功能,保障数据结果的重复稳定
- 4、多种检测器可选



离子/液相多功能色谱仪

在常规高效液相色谱仪基础上增加离子色谱功能部件,可以拓展为多功能液相色谱仪,使高效液相色谱仪具备分析离子型化合物的功能



S6000 HPLC

通过改善硬件设计,使整体系统性能进一步提升;基于性能的优势,通过增加功能阀可以实现多种色谱分离分析功能,应用范围更广泛



多维液相色谱仪

在常规高效液相色谱仪基础上通过增加功能阀可以拓展为多维液相色谱仪,比如二维、三维等,实现在线分离分析和自动前处理的功能,比如维生素ADE的多维分离分析等

超高效液相色谱仪系列



S6000Plus

华谱科仪超高效液相色谱仪,在提高耐压能力的同时,设计并优化整个系统配置,使之成为小粒径色谱柱性能优势发挥的可靠仪器平台,目前提供耐压60Mpa的S6000Plus 超高效液相色谱仪

三重四极杆质谱仪



HPMS-TQ三重四极杆质谱仪

与全球质谱技术研发的开拓者SCIEX战略合作的质谱产品,旨在提供更稳定的实验室数据平台,无论是新方法开发还是常规样品检测,都可提供理想的质谱检测结果



Chromloong是华谱科仪完全自主研发并拥有完全自主知识产权的一款国产色谱信息管理系统。Chromloong既吻合用户对数据合规性的需求,又强调了对软件功能和操作便捷性上的设计。

助力数据合规

双数据库管理
网络版分布式部署
完善的数据备份还原机制
细致的权限分配设计
严谨的审计追踪设计
内置合规性验证文件

操作便捷

数据库管理、数据调取快捷
轻量级客户端、运行速度快
网络化部署,数据处理更方便
界面直观、操作简便

功能全面

健全的积分事件
数据批处理功能
数据对比方便
报告模板灵活可编辑
具备设备管理能力

可实现定制化

方法库
知识库
智能诊断
一键式检测
云端部署

色谱柱及前处理耗材

Alphasil系列色谱柱



以超纯球形硅胶为基质,在选择性、稳定性、通用性等色谱性能方面均表现卓越。目前可提供C18、亲水C18、氨基、酰胺、苯基等多种类型

Starcore系列核壳色谱柱



以核-壳结构硅胶为基质,颗粒尺寸不变的情况下实现更高的柱效,可为难分离样品提供更好的分离度

SelectPrep系列前处理耗材



立足实际需求、结合实验测试结果,推出一系列样品前处理耗材,用于低含量目标化合物如农残、兽残等的净化、浓缩、富集等

技术服务

- 应用服务中心
- 兼具标准SOP方案开发和定制化方法开发、驻场支持能力,有效解决应用难点和痛点;
- 售后服务中心
- 获得“五星级售后服务认证”,可提供仪器维修维保、3Q认证、CSV认证等服务;
- 培训服务中心
- 开设液相色谱及质谱理论及定制化内容培训班

一、食品添加剂

1.1 防腐剂和甜味剂

1.1.1 防腐剂：面粉中丙酸钠的检测（IC）

适合食品添加剂检测：丙酸钠

色谱条件

仪 器：S6000 多功能色谱仪

色 谱 柱：IonPac AS11-HC, 4 × 250 mm

保 护 柱：IonPac AG11-HC, 4 × 50 mm

流 速：1.0 mL/min

进 样 量：25 μL

淋 洗 液：氢氧化钾溶液

抑 制 器：自循环电导抑制，抑制电流 12.5 mA

检测方式：抑制型电导检测器

样品检测结果

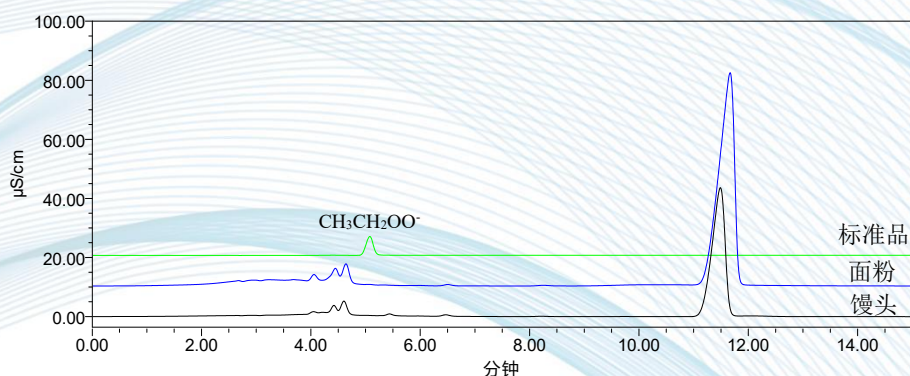


图1 丙酸根标准溶液与实际样品（面粉、馒头）的分离检测对比色谱图

结论

利用离子色谱法对面粉及馒头进行测试得知，这两种实际样品中均不含有丙酸根。

1.1.2 防腐剂：出口食品中硫酸钠的检测（IC）

适合食品添加剂检测：硫酸钠

色谱条件

仪 器：S6000 多功能色谱仪

色 谱 柱：IonPac AS11-HC, 4 × 250 mm

保 护 柱：IonPac AG11-HC, 4 × 50 mm

流 速：1.0 mL/min

进 样 量：25 μL

淋 洗 液：氢氧化钾

抑 制 器：自循环电导抑制，抑制电流 100 mA

检测方式：抑制型电导检测器

样品检测结果

图 1 为标准品、三种出口食品对比色谱图，从图中可以看出三种出口乳制品食品中均含有 SO_4^{2-} 。

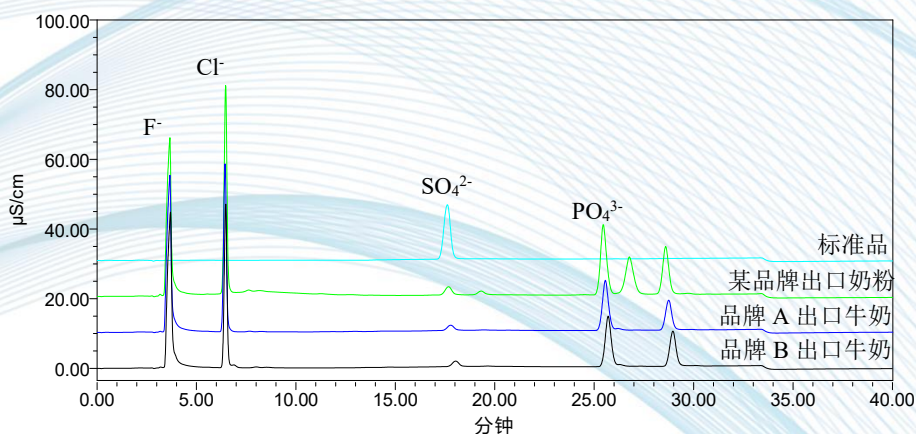


图 1 标准溶液及三种出口食品对比色谱图

结论

上述实验结果表面，利用离子色谱法检测出口食品中硫酸盐的方法可行，测试结果显示，三种出口乳制品食品中均含有 SO_4^{2-} 。

1.1.3 防腐剂：牛奶中亚硝酸钠和硝酸钠的检测（IC）

适合食品添加剂检测：亚硝酸钠和硝酸钠

色谱条件

仪 器：S6000 多功能色谱仪

色 谱 柱：IonPac AS18, 4 × 250 mm

保 护 柱：IonPac AG18, 4 × 50 mm

流 速：1.0 mL/min

进 样 量：25 μL

淋 洗 液：氢氧化钾

抑 制 器：自循环电导抑制，抑制电流 100 mA

检测方式：抑制型电导检测器

典型图谱

图 1 为混标溶液的分离谱图，利用上述方法可以实现亚硝酸根与硝酸根的分离，证明该方法可行。

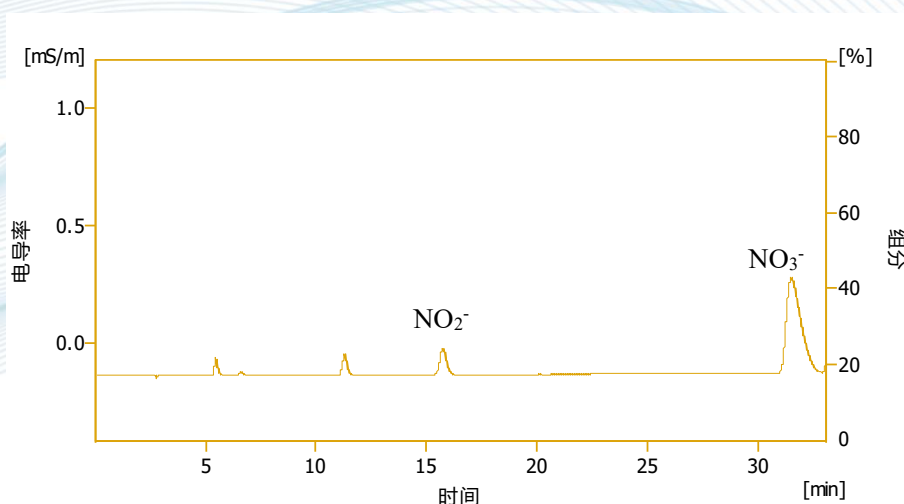


图 1 标准溶液分离谱图

样品检测结果

图 2 为实际样品的分离色谱图，与标准品谱图对比可知，牛奶样品中仅含有硝酸根。

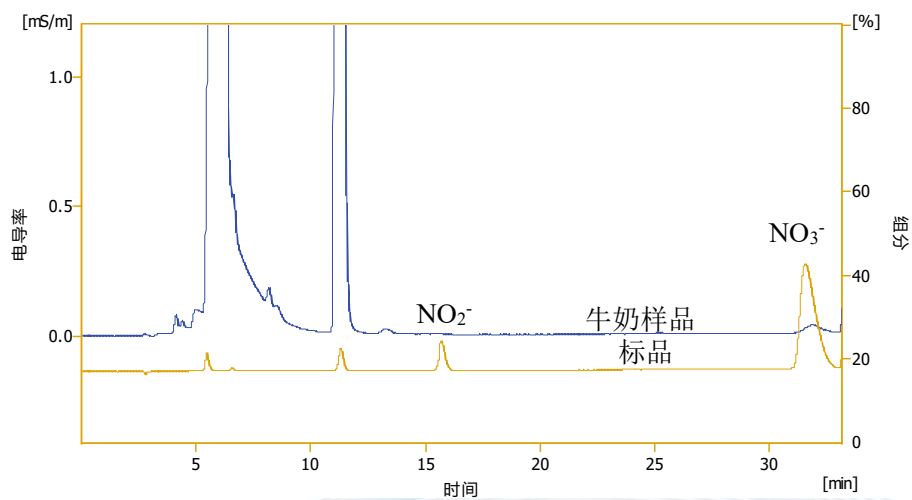


图2 标准品与实际样品对比谱图

结论

采用电导检测离子色谱法可同时对乳制品中的亚硝酸盐及硝酸盐进行检测。该方法快速、简单，为乳制品的质量监控与检测提供了一种高效方法。

1.1.4 防腐剂：牛奶中硫氰酸钠和碘化钠的检测（IC）

适合食品添加剂检测：硫氰酸钠和碘化钠

色谱条件

仪 器：S6000 多功能色谱仪

色 谱 柱：IonPac AS20, 4 × 250 mm

保 护 柱：IonPac AG20, 4 × 50 mm

流 速：1.0 mL/min

进 样 量：25 μ L

淋 洗 液：氢氧化钾溶液

抑 制 器：自循环电导抑制，抑制电流 100 mA

检测方式：抑制型电导检测器

典型图谱

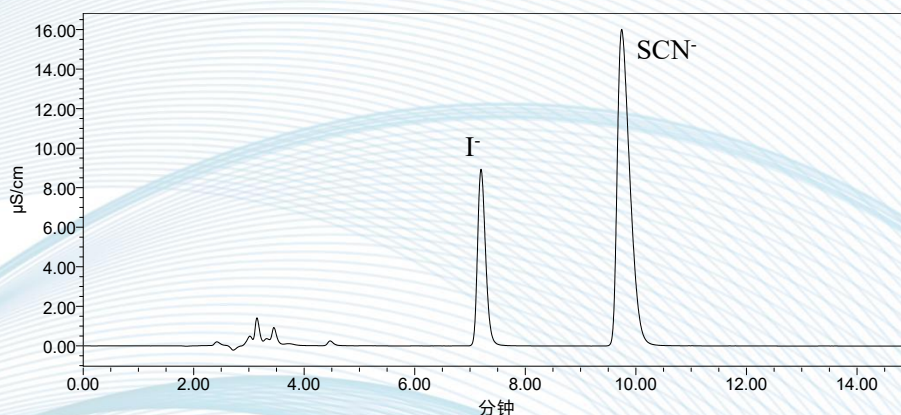


图 1 标准溶液分离检测谱图

样品检测结果

图 2 为乳制品样品及乳制品加标对比谱图，其中乙酸根为处理样品时引入，从图中可以看出三种乳制品中均不含有 I^- 、 SCN^- 。

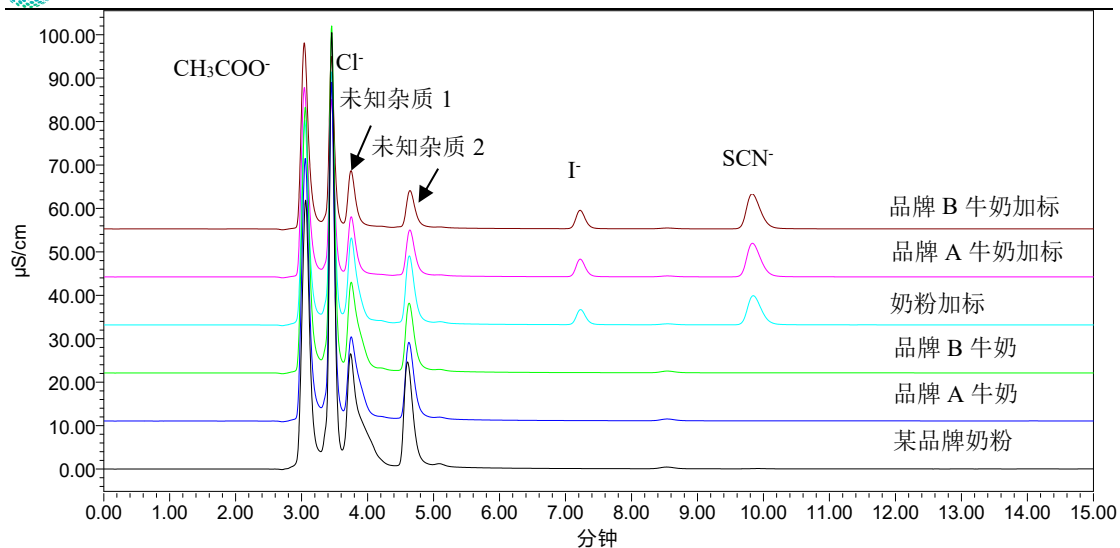


图 2 三种乳制品样品及加标对比谱图

结论

采用电导检测离子色谱法可对乳制品中的阴离子进行检测。测试结果表明，选取的三种乳制品中均不含碘离子和硫氰酸根离子。

1.1.5 防腐剂 and 甜味剂：食品中防腐剂和甜味剂的检测(IC)

适合食品添加剂检测：山梨酸钾、甜蜜素、苯甲酸钠、安赛蜜及糖精钠

色谱条件

仪 器：S6000 多功能色谱仪

色 谱 柱：IonPac AS18, 4 × 250 mm

保 护 柱：IonPac AG18, 4 × 50 mm

流 速：1.0 mL/min

进 样 量：25 μ L

淋 洗 液：氢氧化钾

抑制电流：137.5 mA

典型图谱

图 1 结果显示，利用上述方法可很好的实现食品中常见防腐剂和甜味剂标准溶液的分离，证明该方法可行。

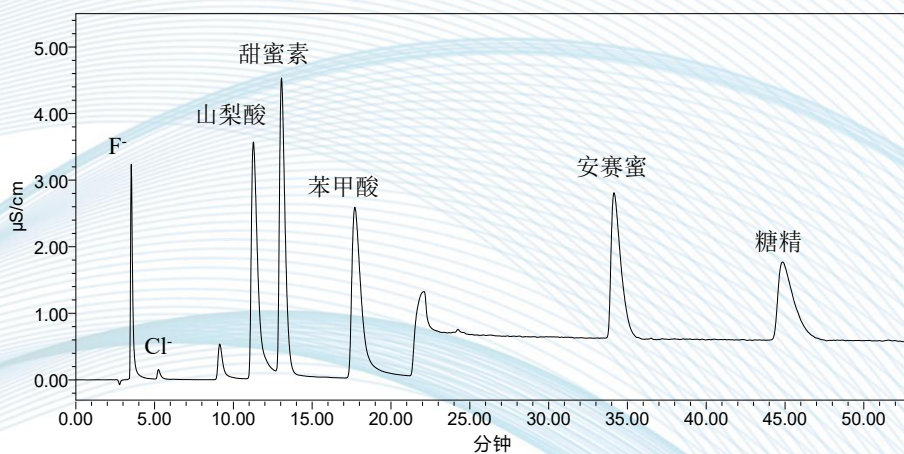


图 1 甜味剂与防腐剂标准溶液的分离检测谱图

样品检测结果

利用优化后的方法对某品牌饮品及咸菜进行测试，从下图测试结果可知，该方法除了检测实际样品中所含有的甜味剂及防腐剂之外，也可检测样品中的柠檬酸。

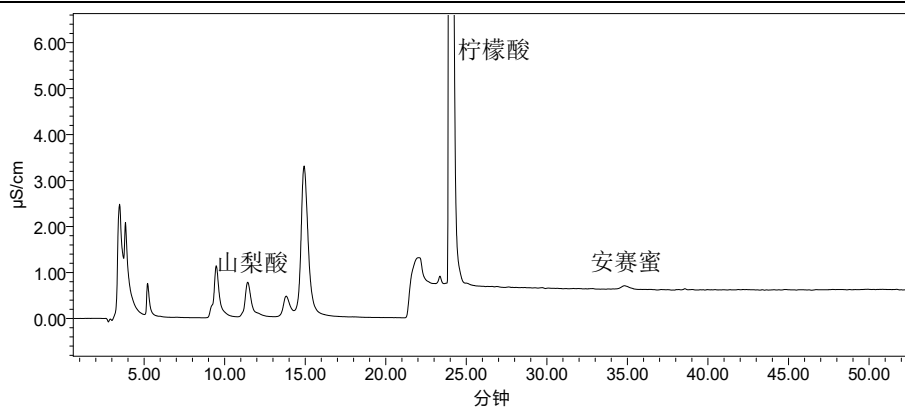


图2 某品牌饮品的分离检测谱图

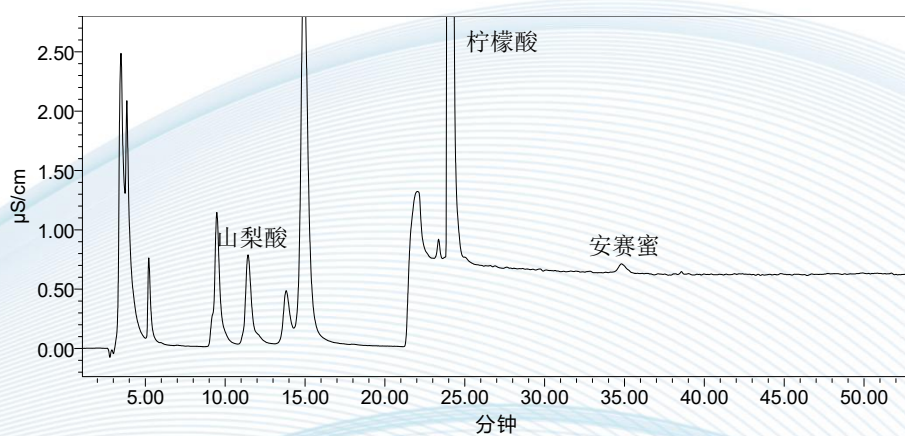


图3 某品牌饮品的分离检测放大谱图

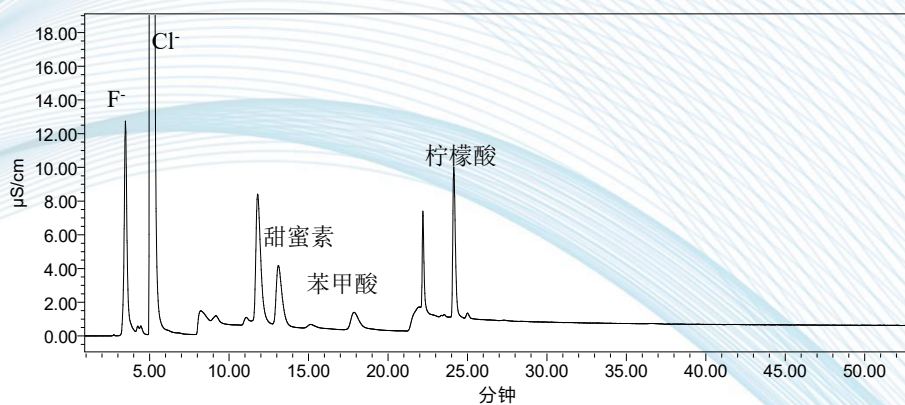


图4 某品牌咸菜的分离检测谱图

结论

采用离子色谱法可同时实现食品中常见防腐剂 and 甜味剂（山梨酸钾、甜蜜素、苯甲酸钠、安赛蜜及糖精钠）的分离检测。

1.1.6 防腐剂 and 甜味剂：食品中防腐剂和甜味剂的检测 (HPLC+UV)

适合食品添加剂检测：安赛蜜、苯甲酸、山梨酸、糖精钠、脱氢乙酸

色谱条件

仪 器：S6000 高效液相色谱仪

色 谱 柱：Alphasil VC-C18, 4.6 × 150 mm, 5 μm, 100 Å

流 动 相：A：甲醇；B：20 mM 乙酸铵

流 速：1.0 mL/min

进 样 量：10 μL

柱 温：40 °C

检测波长：230 nm

重复性结果

以5种添加剂混标为例考察液相方法重复性，结果如图1、表1所示：6针添加剂混标重复性良好。

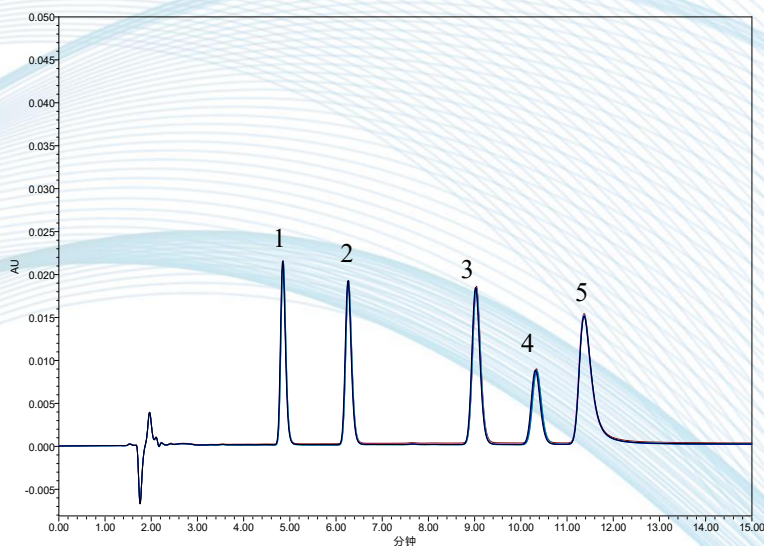


图1 5种添加剂混标重复性色谱图

(1：安赛蜜、2：苯甲酸、3：山梨酸、4：糖精钠、5：脱氢乙酸)

表 1 5 种添加剂重复性测试保留时间及峰面积分析表

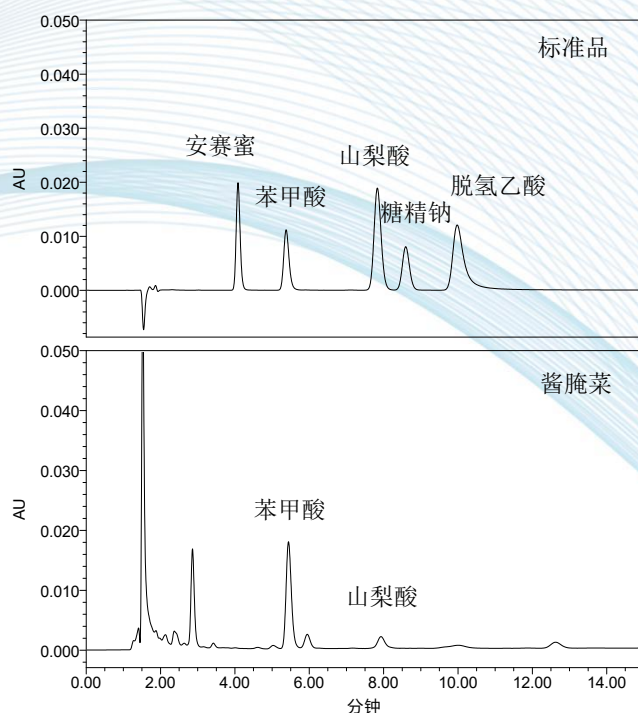
名称	-	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
安赛蜜	保留时间	4.86	4.84	4.85	4.86	4.86	4.86	0.1
	峰面积	162622	162804	163039	163078	162670	162637	0.1
苯甲酸	保留时间	6.27	6.26	6.26	6.27	6.27	6.27	0.1
	峰面积	176222	176910	177051	177183	176444	176447	0.2
山梨酸	保留时间	9.04	9.02	9.03	9.03	9.04	9.04	0.1
	峰面积	226576	226664	226478	226453	226119	225975	0.1
糖精钠	保留时间	10.34	10.31	10.33	10.34	10.35	10.34	0.1
	峰面积	118327	118535	118474	118580	118362	118415	0.1
脱氢乙酸	保留时间	11.37	11.37	11.37	11.37	11.37	11.36	0.1
	峰面积	277894	279109	279357	279380	277687	278457	0.1

线性、检出限、定量限结果

选取浓度为1、2、5、10、50 $\mu\text{g/mL}$ 的5种物质标准品，对其进行线性检测，结果线性良好，相关系数 $R^2 > 0.999$ ，且检出限、定量限均满足国标要求。

样品检测结果

分别配制不同样品溶液对其进行检测。从图 3 可以明显观察到一般试样酱腌菜中苯甲酸和山梨酸色谱峰以及高油脂样品面包中山梨酸和脱氢乙酸的色谱峰，且两种样品基质不会影响 5 种物质检测。



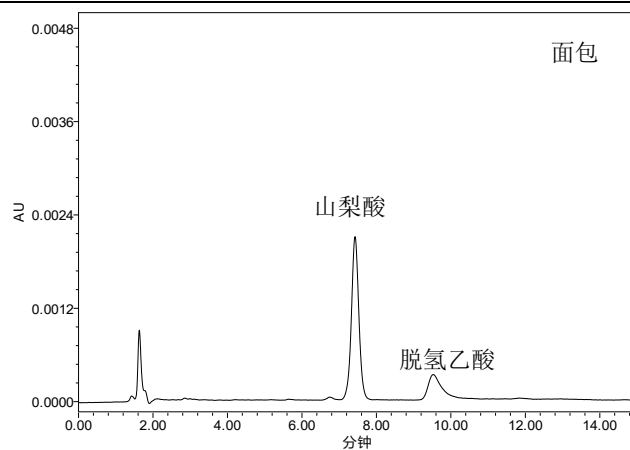


图3 标准品与样品色谱图

结论

本方案可实现一般样品或高油脂样品中 5 种添加剂的检测，重复性和定量限满足国标要求，分析结果可靠。

1.2 色素

1.2.1 色素：食品中 9 种色素的检测（HPLC+UV）

适合食品添加剂检测：柠檬黄、新红、苋菜红、胭脂红、日落黄、诱惑红、酸性红、亮蓝、赤藓红

色谱条件

仪 器：S6000 高效液相色谱仪

色 谱 柱：Alphasil VC-C18, 4.6 × 150 mm, 5 μm, 100 Å

流 动 相：A：乙腈；B：20 mM 乙酸铵

流 速：1.0 mL/min

进 样 量：10 μL

柱 温：35 °C

检测波长：254 nm

重复性结果

以 9 种色素混标为例考察 9 种色素液相方法重复性，结果表明方法重复性良好。

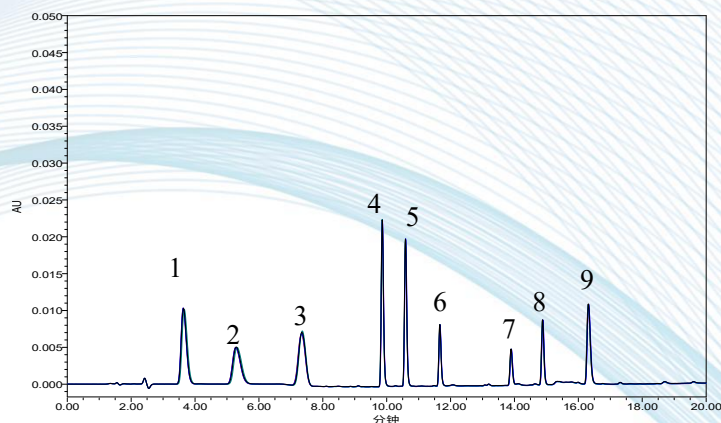


图 1 9 种色素混标重复性色谱图

(1：柠檬黄；2：新红；3：苋菜红；4：胭脂红；5：日落黄；6：诱惑红；7：酸性红；8：亮蓝；9：赤藓红)

表 1 9 种色素重复性测试保留时间及峰面积分析表

名称	-	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
柠檬黄	保留时间	3.64	3.63	3.67	3.64	3.64	3.63	0.4
	峰面积	119090	119069	119465	119201	119271	119455	0.1
新红	保留时间	5.29	5.23	5.3223	5.2913	5.29	5.27	0.3
	峰面积	84234	84556	83853	84329	84357	83705	0.4
苋菜红	保留时间	7.35	7.34	7.36	7.35	7.34	7.33	0.1
	峰面积	108243	108112	108672	108489	108364	108461	0.2
胭脂红	保留时间	9.86	9.87	9.86	9.86	9.87	9.86	0.01
	峰面积	114109	114081	114336	114343	114453	114235	0.1
日落黄	保留时间	10.59	10.60	10.59	10.59	10.60	10.59	0.01
	峰面积	98981	98804	98794	98575	98838	98937	0.1
诱惑红	保留时间	11.66	11.67	11.67	11.67	11.67	11.66	0.01
	峰面积	41182	41135	41225	41140	41255	41209	0.1
酸性红	保留时间	13.89	13.90	13.90	13.90	13.90	13.89	0.01
	峰面积	25424	25416	25263	25261	25186	25443	0.5
亮蓝	保留时间	14.88	14.89	14.88	14.88	14.89	14.88	0.01
	峰面积	45801	45885	45769	45776	45918	45901	0.1
赤藓红	保留时间	16.32	16.32	16.31	16.32	16.32	16.31	0.01
	峰面积	78514	78437	78509	78514	78527	78829	0.2

线性、检出限、定量限结果

选取浓度为 5、10、20、50 倍检出限浓度的 9 种物质混标, 对其进行线性检测, 由图 2 观察到线性良好, 相关系数 $R^2 > 0.999$, 且检出限、定量限均满足国标要求。

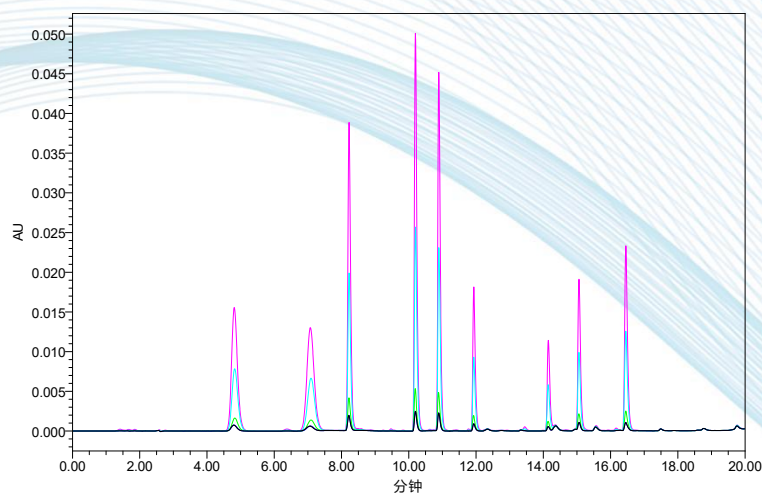


图 2 不同浓度下 9 种色素混标色谱图

样品检测结果

对某品牌的碳酸饮料和火腿肠进行处理并检测。从下图可以明显观察到碳酸饮料中含有柠檬黄、胭脂红和日落黄，火腿肠中含有诱惑红，且两种样品无基质干扰。

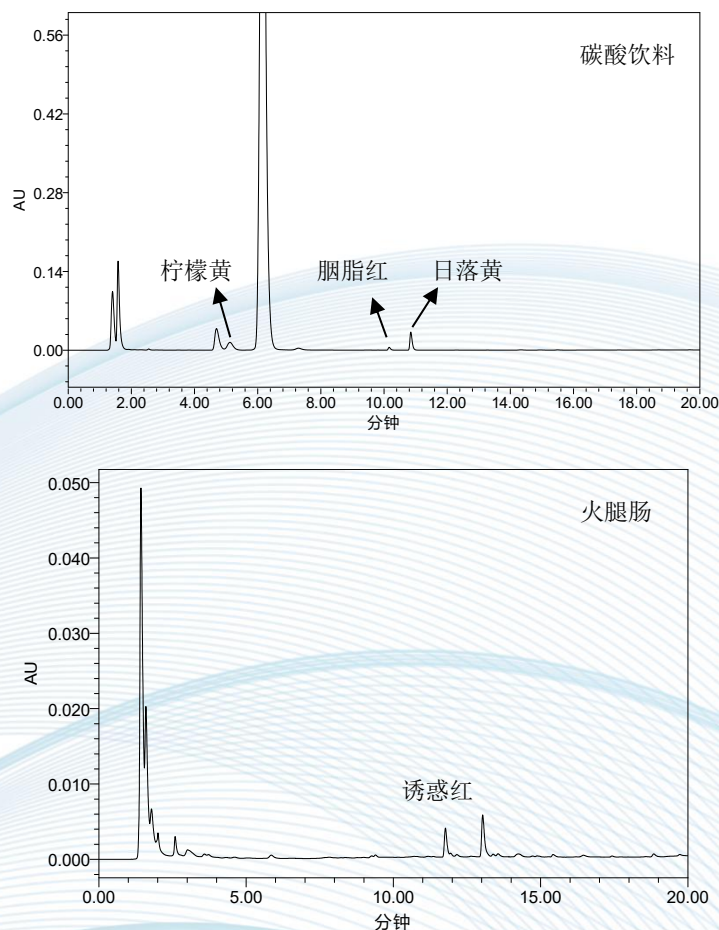


图3 实际样品中色素检测色谱图结果

结论

本方案可满足食品中9种色素：柠檬黄、新红、苋菜红、胭脂红、日落黄、诱惑红、酸性红、亮蓝、赤藓红的检测，该方法对一般样品、高油脂样品中的添加剂液体样品碳酸饮料、固体样品肠中9种色素具有良好的分离效果。

1.3 其他添加剂项目

1.3.1 保水剂：水产品中多聚磷酸盐的检测（IC）

适合食品添加剂检测：磷酸钠、焦磷酸钠、三聚磷酸钠和三偏磷酸钠

色谱条件

仪 器：S6000 多功能色谱仪

色 谱 柱：IonPac AS20, 4 × 250 mm

保 护 柱：IonPac AG20, 4 × 50 mm

流 速：1.0 mL/min

进 样 量：25 μ L

淋 洗 液：氢氧化钾

检测方式：抑制型电导检测器

样品检测结果

图 1 为标准品与稀释 200 倍虾样品的对比谱图，由结果可知，实际样品中的目标峰与杂质分离良好，目标峰无干扰。

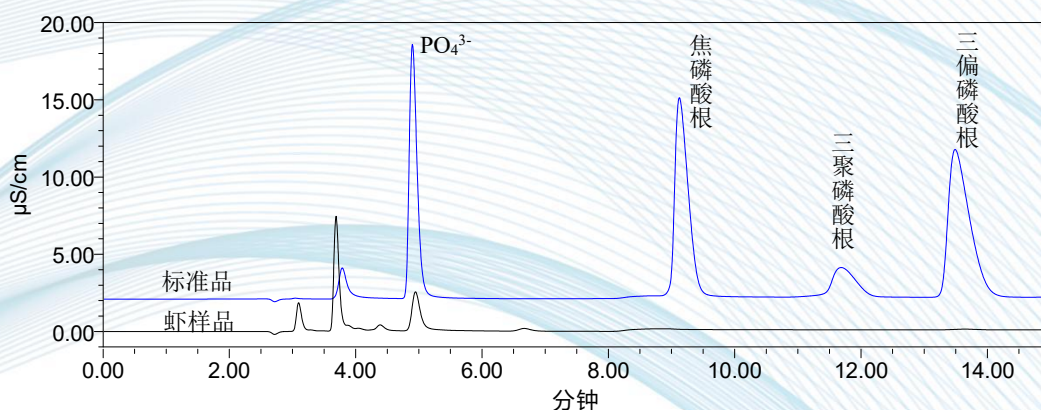


图 1 标准品与稀释 200 倍虾样品的对比谱图

结论

采用电导检测的离子色谱法可对水产品中的多聚磷酸盐进行测试。测试结果显示，选取的实际样品虾中仅含有 PO_4^{3-} ，不含有多聚磷酸盐。

1.3.2 增筋剂：面粉及面制品中溴酸钠的检测（IC）

适合食品添加剂检测：溴酸钠

色谱条件

仪 器：S6000 多功能色谱仪

色 谱 柱：IonPac AS19, 4 × 250 mm

保 护 柱：IonPac AG19, 4 × 50 mm

流 速：0.8 mL/min

进 样 量：5 μL

淋 洗 液：氢氧化钾

检测方式：抑制型电导检测器

典型图谱

采用 S6000 多功能色谱仪对溴酸盐标准溶液进行测定，结果如下图。

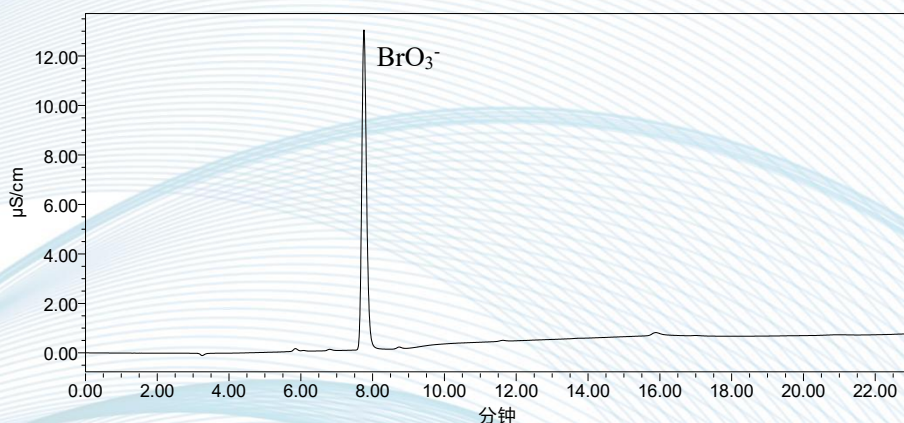


图 1 溴酸盐标准溶液的分离检测谱图

样品检测结果

实际样品与标准溶液谱图对比显示，某品牌面粉及馒头中均不含有溴酸盐。

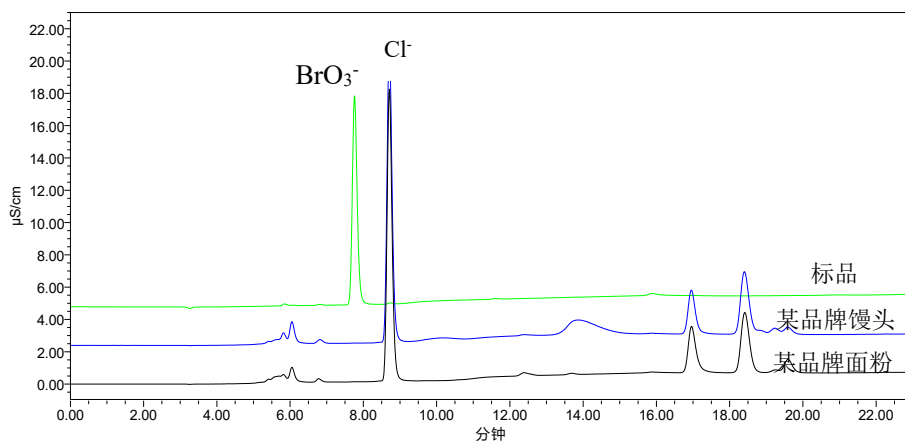


图 2 溴酸盐标品与实际样品（馒头、面粉）的分离检测对比谱图

结论

利用离子色谱法能够实现对溴酸盐的良好检测。测试结果显示，本实验选取的某品牌面粉及馒头中均不含有溴酸盐。

1.3.3 增香剂：婴幼儿食品中 4 种增香剂的检测（HPLC+UV）

适合食品添加剂检测：香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素

色谱条件

仪 器：S6000 高效液相色谱仪

色 谱 柱：Alphasil VC-C18AQ, 4.6 × 250 mm, 5 μm, 100 Å

流 动 相：A：0.5%甲酸溶液；B：乙腈

柱 温：20 °C

流 速：1.0 mL/min

进 样 量：10 μL

检测波长：279 nm

重复性结果

以奶粉为基质，向 1.0 g 奶粉样品中加入 20 mg/L 标准溶液 0.5 mL，经过前处理，配制成 5.0 mg/L 加标样品溶液，测定 6 针重复性，保留时间和峰面积 RSD 结果见表 1，结果符合标准要求。

表 1 奶粉加标 5.0 mg/L 溶液重复性结果

名 称	-	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
香兰素	保留时间	4.275	4.271	4.276	4.271	4.270	4.271	0.06
	峰面积	147772	150229	154752	154079	154762	154526	1.94
乙基香兰素	保留时间	5.361	5.355	5.361	5.358	5.359	5.358	0.04
	峰面积	165024	164946	165973	165172	165329	163067	0.59
甲基香兰素	保留时间	5.757	5.751	5.757	5.755	5.755	5.754	0.04
	峰面积	172508	173646	173881	173831	174014	172905	0.35
香豆素	保留时间	6.562	6.557	6.561	6.560	6.561	6.557	0.03
	峰面积	192030	193651	193778	193701	193580	193924	0.36

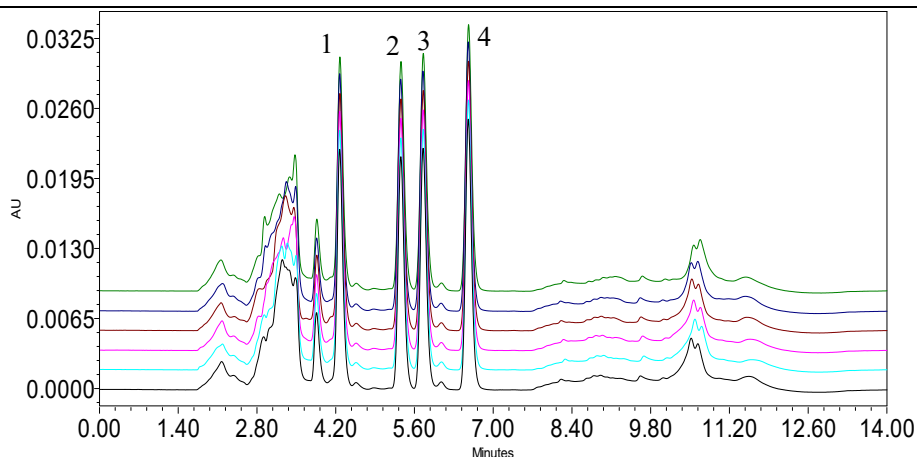


图1 奶粉加标 5.0 mg/L 溶液重复性色谱图

(1: 香兰素、2: 乙基香兰素、3: 甲基香兰素、4: 香豆素)

线性、检测限、定量限结果

检测 0.2 mg/L、1.0 mg/L、5.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L 和 100.0 mg/L 标准混合系列工作液，绘制成标准曲线，结果表明在 0.2~100.0 mg/L 的浓度范围内 $R^2 > 0.999$ 。测定本方法定量限与检出限，结果表示该方法的灵敏度高于国标方法灵敏度满足标准要求。

样品检测结果

检测奶粉基质和标准溶液（1.0 mg/L）的色谱图如图 2 所示，标准品中香兰素、乙基香兰素、甲基香兰素、香豆素的保留时间分别为 4.219 min、5.320 min、5.720 min、6.533 min，峰形良好，基质无干扰。基质中目标化合物均未检出，可进行后续验证实验。

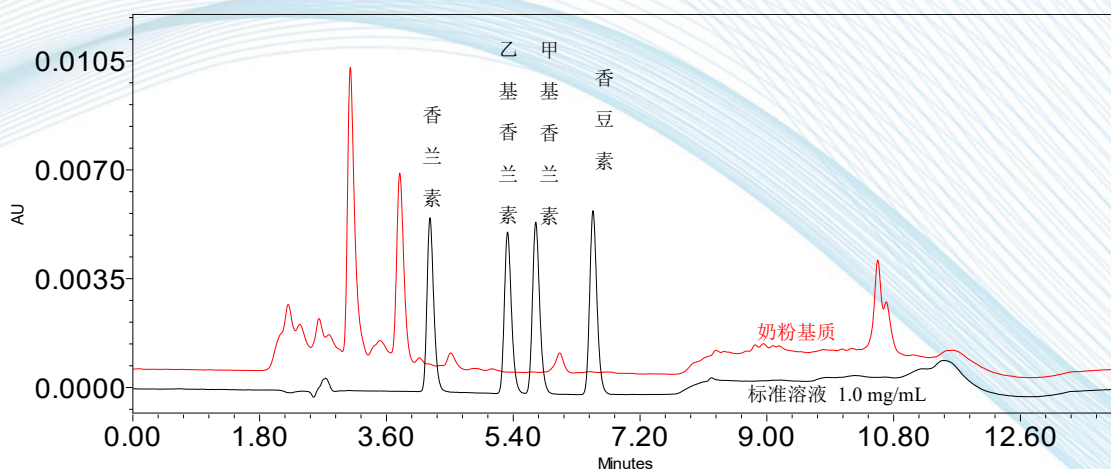


图2 奶粉基质和标准溶液（1.0 mg/L）测试结果色谱图

结论

采用华谱 S6000 液相色谱仪和 Alphasil VC-C18AQ (4.6 × 250 mm, 5 μm) 色谱柱测定婴幼儿配方食品中的香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素，该方法的专属性、灵敏度、线性、重复性均满足要求，灵敏度优于国标方法。

二、成分分析

2.1 氨基酸分析

2.1.1 氨基酸：19种氨基酸的分离检测（HPLC+UV）

适合 19 种氨基酸检测：天冬氨酸、谷氨酸、丝氨酸、精氨酸、甘氨酸、苏氨酸、脯氨酸、丙氨酸、缬氨酸、甲硫氨酸、胱氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、色氨酸、组氨酸、苯丙氨酸、半胱氨酸、赖氨酸、酪氨酸

色谱条件

仪 器：S6000 高效液相色谱仪

色 谱 柱：Alphasil S-AAA, 4.6 × 250 mm, 5 μm, 100 Å

流 动 相：磷酸盐溶液-乙腈

柱 温：45 °C

检测波长：360 nm;

流 速：1.0 mL/min;

进 样 量：10 μL

典型图谱

图 1 为在 S6000 液相色谱系统下测得的 19 种氨基酸分离结果色谱图，从图中可以看出，19 种氨基酸在该型号的仪器上得到很好地分离。

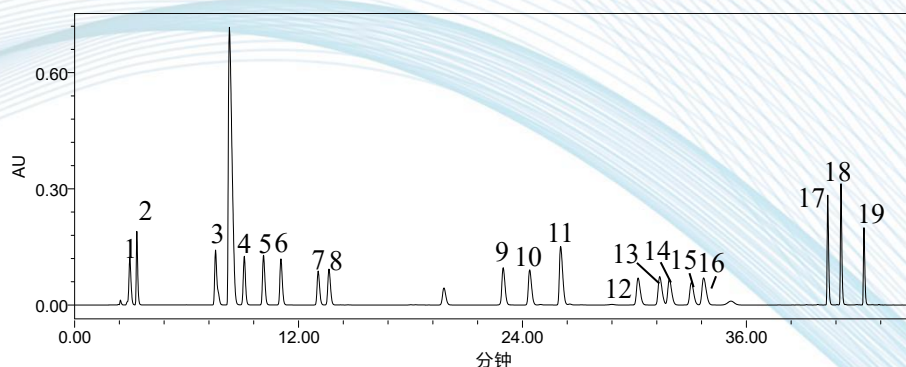


图 1 氨基酸标品分析结果色谱图

(1.天冬氨酸；2.谷氨酸；3.丝氨酸；4.精氨酸；5.甘氨酸；6.苏氨酸；7.脯氨酸；8.丙氨酸；9.缬氨酸；10.甲硫氨酸；11.胱氨酸；12.异亮氨酸；13.亮氨酸；14.色氨酸；15.组氨酸；16.苯丙氨酸；17.半胱氨酸；18.赖氨酸；19.酪氨酸)

重复性结果

以标品为样品考察该方法的重复性,连续进样6针,所得色谱结果如图2所示。各氨基酸保留时间及峰面积RSD结果如表1所示,结果表明该方法在连续进样时保留时间和响应重复性良好。

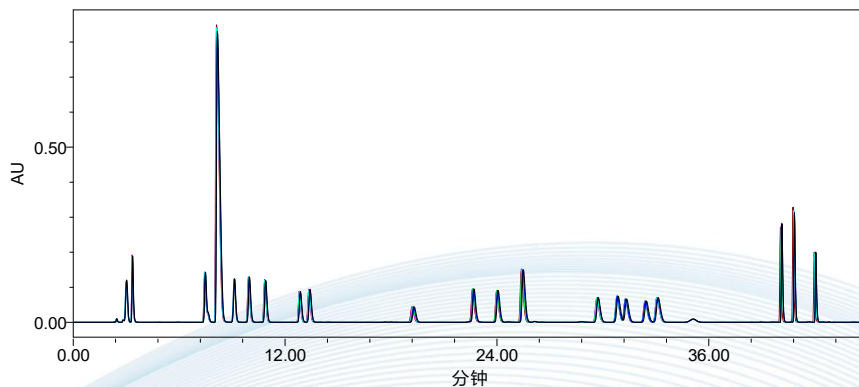


图2 氨基酸标品重复性结果色谱图 (n=6)

表1 保留时间及峰面积的重现性

名称	保留时间 RSD (%)	峰面积 RSD (%)
天冬氨酸	0.417	0.148
谷氨酸	0.356	0.097
丝氨酸	0.526	0.077
精氨酸	0.111	0.123
甘氨酸	0.223	0.039
苏氨酸	0.223	0.104
脯氨酸	0.218	0.104
丙氨酸	0.228	0.087
缬氨酸	0.147	0.092
甲硫氨酸	0.130	0.095
胱氨酸	0.152	0.150
异亮氨酸	0.115	0.159
亮氨酸	0.087	0.091
色氨酸	0.095	0.140
组氨酸	0.092	0.274
苯丙氨酸	0.091	0.093
半胱氨酸	0.078	0.157
赖氨酸	0.078	0.290
酪氨酸	0.084	0.204

线性结果

19 种氨基酸衍生物在 0.02 mmol/L~0.1 mmol/L 的浓度范围内线性良好，大部分氨基酸 $R^2 > 0.999$ 。

样品检测结果

水溶性肥料样品

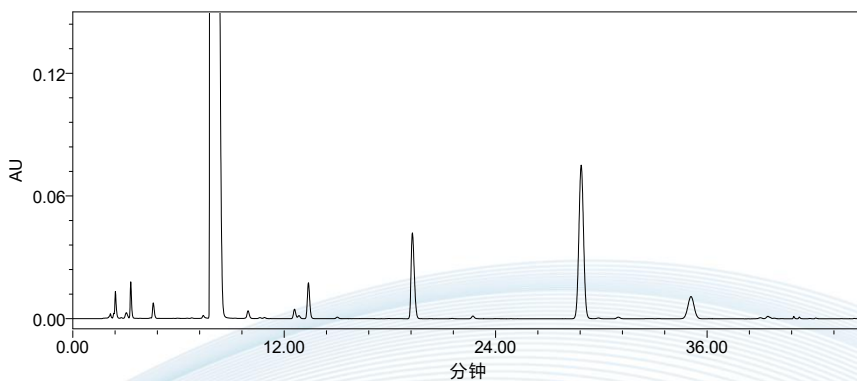


图 3 水溶性肥料样品氨基酸分析结果色谱图

饲料水解样品

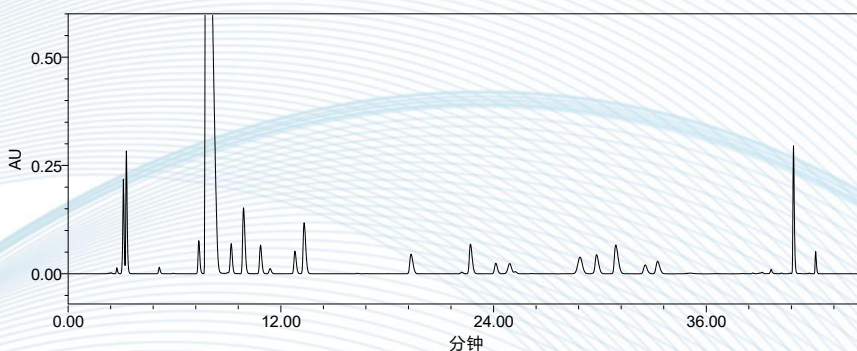


图 4 鱼粉样品氨基酸分析结果色谱图

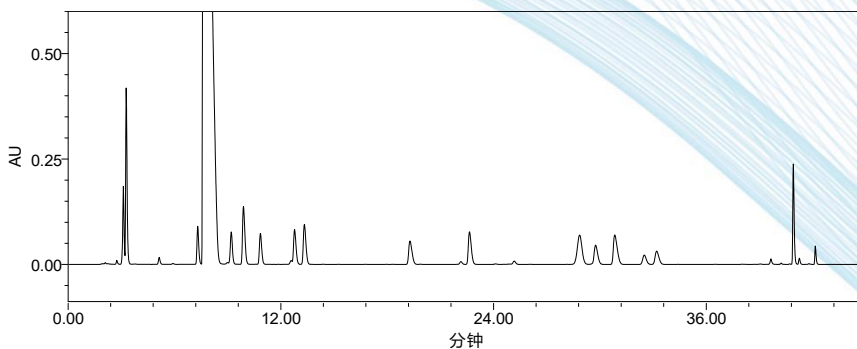


图 5 菜粕样品氨基酸分析结果色谱图

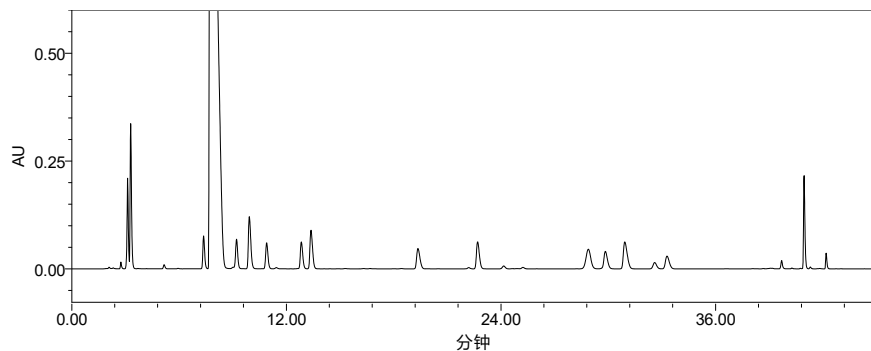


图 6 鱼料样品氨基酸分析结果色谱图

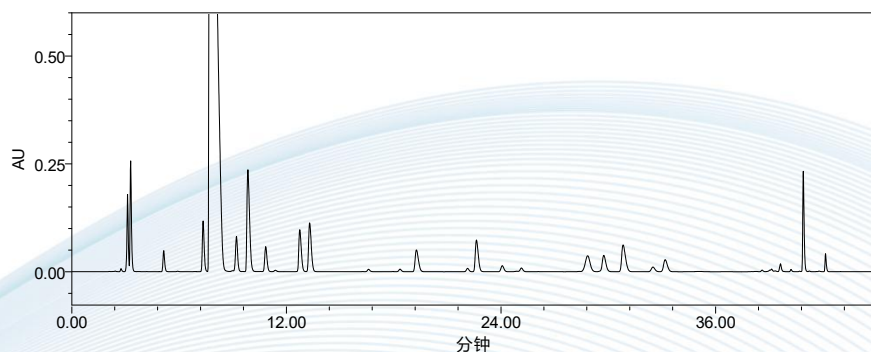


图 7 鸡肉粉样品氨基酸分析结果色谱图

酱油样品

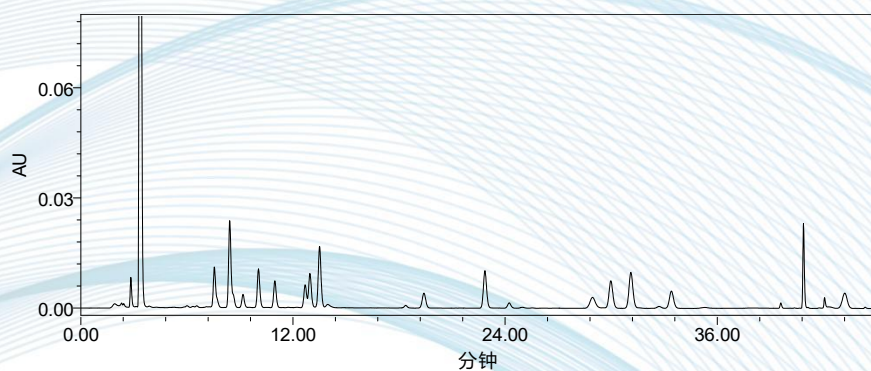


图 8 酱油样品氨基酸分析结果色谱图

结论

本方案采用高效液相色谱实现氨基酸含量测定的分析方法。该方法对食品、饲料中的氨基酸具有良好的分离效果，经验证该方法分析结果可靠，重复性及中间精密度良好。

2.1.2 氨基酸：牡蛎中牛磺酸的检测（HPLC+UV）

适合氨基酸检测：牛磺酸

色谱条件

仪 器：S6000 高效液相色谱仪

色 谱 柱：Alphasil VC-C18, 4.6×150 mm, $5 \mu\text{m}$, $100 \text{ \AA}$

流 动 相：50 mM 乙酸钠（pH=6.5）-乙腈

柱 温：30 °C

检测波长：360 nm；

流 速：1.0 mL/min；

进 样 量：10 μL

样品检测结果

图 1 为牡蛎样品及牛磺酸标品色谱图。由图可知，使用华谱科仪 S6000 高效液相色谱仪，搭配 Alphasil VC-C18（ 4.6×150 mm, $5 \mu\text{m}$ ）色谱柱，样品出峰情况良好，无杂峰干扰，可以实现牡蛎中牛磺酸的良好检测。

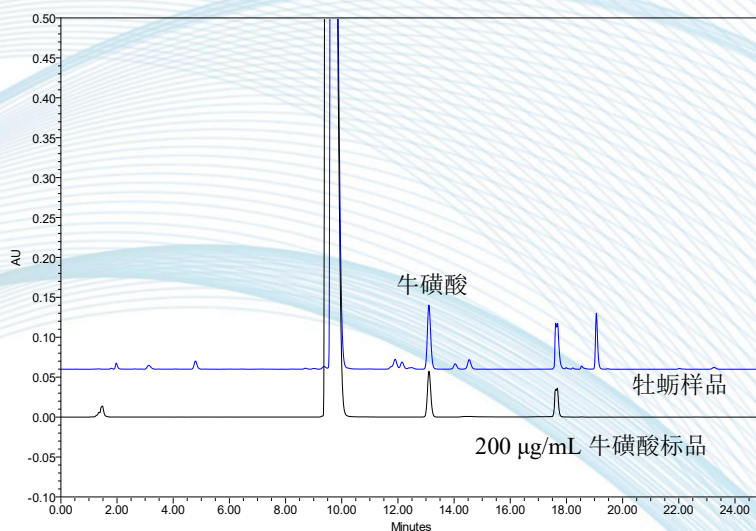


图 1 牡蛎样品和牛磺酸对照品结果色谱图

结论

从上述结果可知，使用华谱科仪 S6000 高效液相色谱仪，搭配 Alphasil VC-C18（ 4.6×150 mm, $5 \mu\text{m}$ ）色谱柱，可以实现牡蛎中牛磺酸的分析检测。

2.2 维生素分析

2.2.1 维生素 ADE：二维液相色谱法测定维生素 ADE（2D）

适合维生素检测：VA、VD₂、VD₃、α-VE、β-VE、γ-VE、δ-VE

色谱条件

仪 器：S6000 二维液相色谱

-	第一维	第二维
仪器配置	Acchrom S6000 组织器 S6110 四元泵 S6210 进样器 S6310 柱温箱（内置 2 位-6 通阀） S6430 二极管阵列检测器	Acchrom S6000 组织器 S6110 四元泵 S6420 紫外可见检测器
色 谱 柱	Alphasil S-PFP, 4.6 × 150 mm, 3.5 μm	Alphasil VC-C18, 4.6 × 150 mm, 3.5 μm
捕 获 柱	EC-C18, 4.6 × 5 mm, 3.5 μm	
流 动 相	A: 甲醇; B 水	A: 乙腈; B 甲醇
洗脱梯度	二元梯度洗脱	二元等度洗脱
流 速	1.0 mL/min	1.0 mL/min
进 样 量	10 μL	
柱 温	30 °C	
检测波长	294 nm 325 nm	265 nm

典型图谱

用上述方法测定 VA、两种 VD 和四种 VE 标准品，结果如图 1 所示。维生素 A 和四种维生素 E 在第一维均能实现基线分离，VD₂、VD₃ 在第二维实现基线分离。

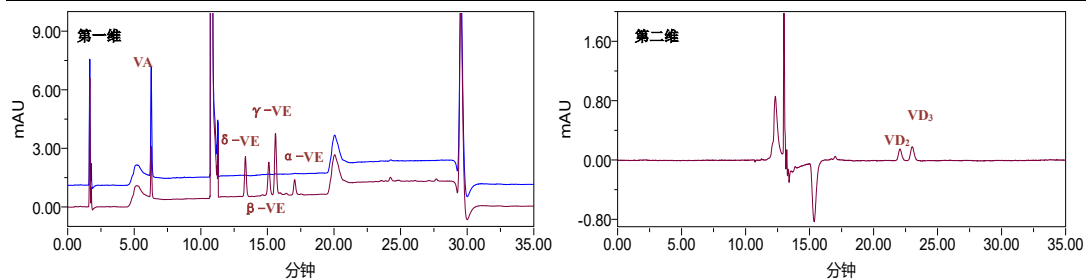


图1 VA、两种 VD 和四种 VE 标准品测定结果色谱图

重复性结果

以实际样品连续进 5 针考察方法重复性, 具体见图 2, 该方法在连续进样时重复性良好。

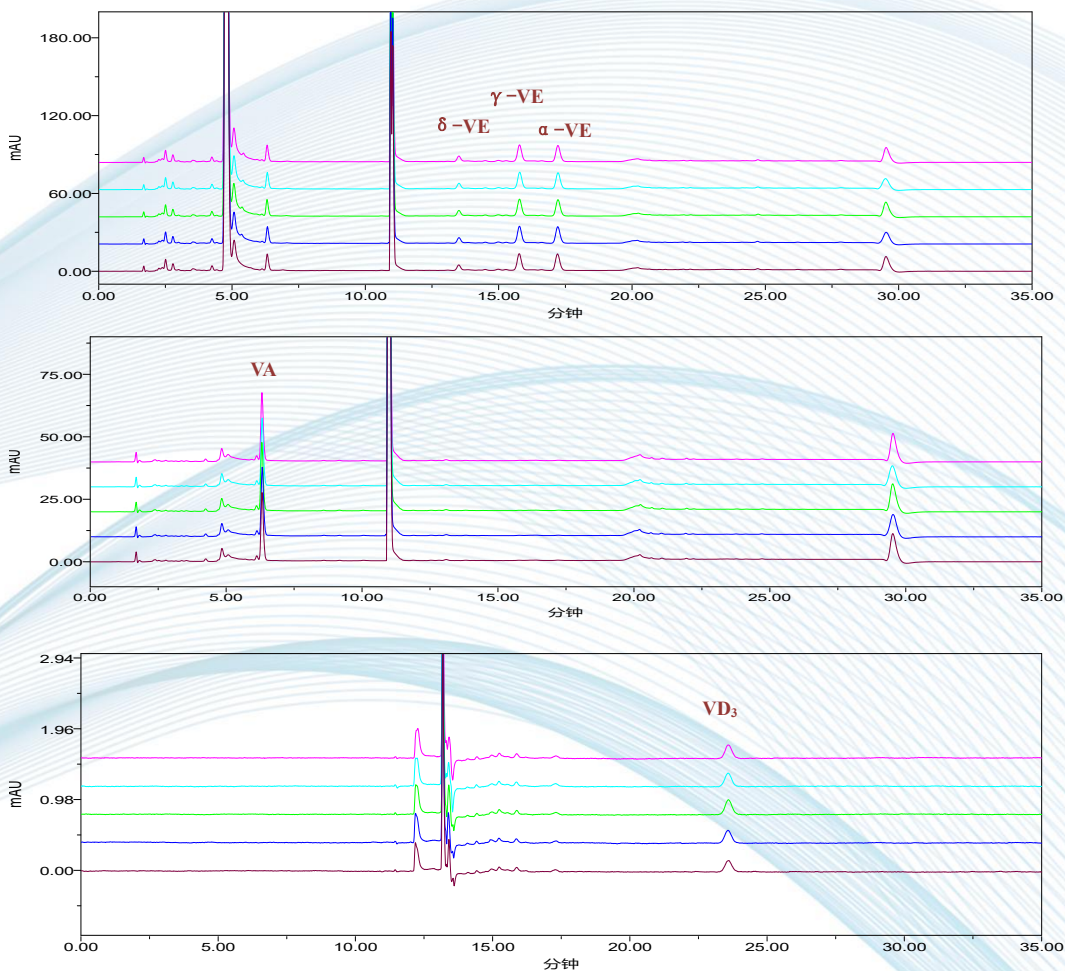


图2 特医食品中维生素 ADE 重复性色谱图

线性、检测限、定量限结果

实验针对 VA、两种 VD 及四种 VE 进行了线性、检测限及定量限的考察。取 7 种维生素标准溶液配制成不同浓度的混合标准溶液，以待测物峰面积为纵坐标，待测物浓度为横坐标绘制标准曲线，VA 在 0.2~10 $\mu\text{g/mL}$ 内线性相关系数为 0.9994，VE 在 2~100 $\mu\text{g/mL}$ 内线性相关系数为 0.9997，VD 在 0.05~2.5 $\mu\text{g/mL}$ 内线性相关系数为 0.9996。测定 7 种维生素的检测限和定量限，均低于国家标准中液相法测定食品中维生素 ADE 的检测限和定量限。

样品检测结果

采用上述样品前处理方法对实际样品中的维生素进行测定，包括特医食品、婴幼儿配方奶粉、老年配方奶粉，测定结果如下图所示。实际样品中的各维生素均实现了基线分离，并且测定结果表明不受基质杂质干扰。

特医食品：

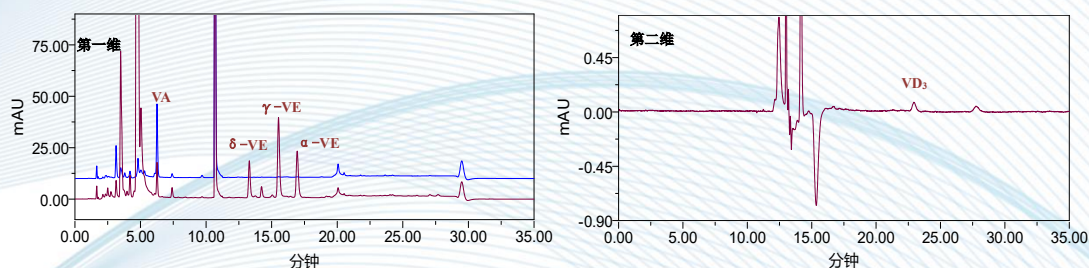


图 3 特医食品中 VA、两种 VD 和四种 VE 测定结果色谱图

婴儿配方奶粉:

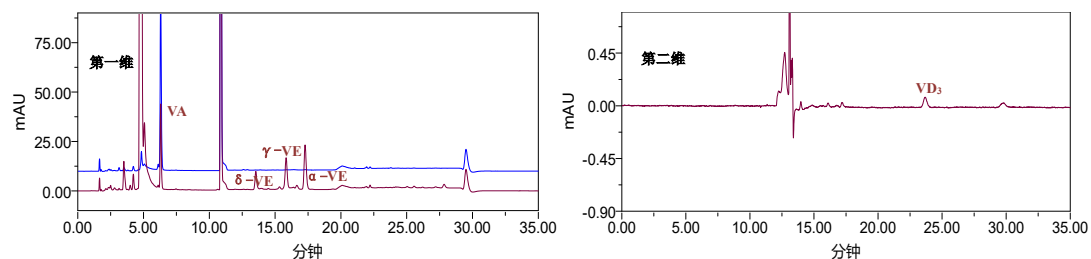


图4 婴幼儿配方奶粉中 VA、两种 VD 和四种 VE 测定结果色谱图

老年配方奶粉:

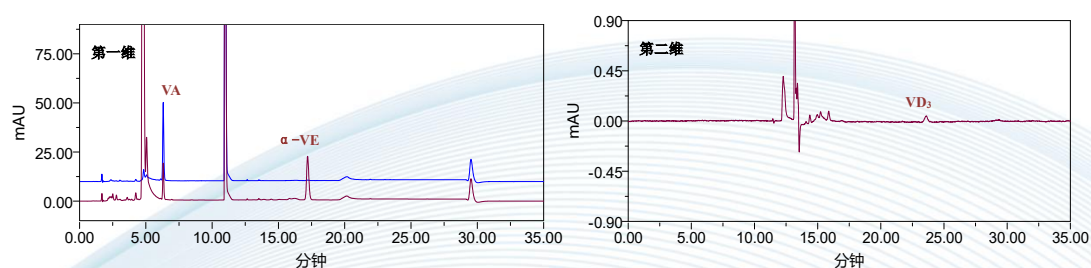


图5 老年配方奶粉中 VA、两种 VD 和四种 VE 测定结果色谱图

结论

本文在现有国标处理方法的基础上优化维生素 ADE 的分析方法,一次进样就实现了 VA、两种 VD 及四种 VE 的分析测定,方法验证表明该方法灵敏度高,专属性强,除去了样品中的杂质对维生素 ADE 的分析干扰,简化了乳品中微量 VD 的分析检测,同时实现乳品四种 VE 异构体的良好分离。该方法是分析乳制品中脂溶性维生素的快速有效手段。

2.2.2 维生素 ADE：在线 SPE 串联二维液相色谱法测定维生素 ADE (Online SPE-2D)

适合维生素检测：VA、VD₂、VD₃、α-VE、β-VE、γ-VE、δ-VE

色谱条件

仪 器：在线 SPE 串联二维液相色谱

-	在线 SPE	第一维	第二维
仪器配置	Acchrom S6000 组织器 S6110 四元泵 S6210 进样器 S6310 柱温箱（内置 2 位-6 通阀）	Acchrom S6000 组织器 S6110 四元泵 S6420 紫外可见检测器	S6110 四元泵 S6420 紫外可见检测器
色谱柱	在线 SPE, 4.6 × 12.5 mm, 15~20 μm	Alphasil S-PFP, 4.6 × 150 mm, 3.5 μm	ZORBAX Eclipse Plus PAH, 2.1 × 100 mm, 3.5 μm
捕获柱	EC-C18, 4.6 × 5 mm, 4 μm		
流动相	A: 乙腈; B: 水; C: 甲醇	A: 水; B: 甲醇	A: 乙腈; B 甲醇
洗脱梯度	三元梯度洗脱	二元梯度洗脱	二元等度洗脱
流速	1.0 mL/min	0-6.5 min:0.5 mL/min 6.6-32 min:1.0 mL/min	0.4 mL/min
进样量	100 μL		
柱温	30 °C		
检测波长	-	294 nm 325 nm 双波长	265 nm

重复性结果

重复 6 针维生素混标进样考察体系稳定性，保留时间 RSD 范围为 0.13%~0.32%、峰面积 RSD 范围为 0.42%~1.23%，方法重复性良好。

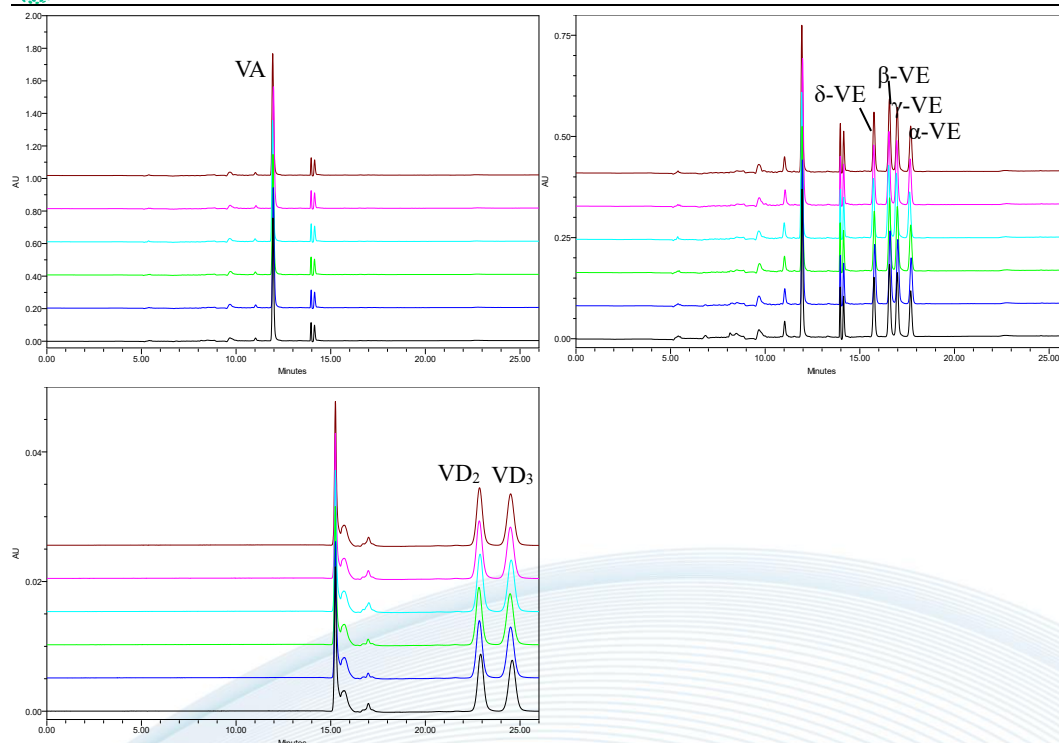


图 1 重复 6 针维生素混标结果图

表 1 重复 6 针维生素混标结果表

组分	-	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
VA	保留时间	11.948	11.889	12.006	11.967	11.953	11.934	0.32
	峰面积	6558293	6644497	6512647	6568046	6601704	6597250	0.68
δ-VE	保留时间	15.891	15.831	15.857	15.813	15.842	15.86	0.17
	峰面积	1650339	1596663	1631041	1623842	1639696	1649118	1.23
β-VE	保留时间	16.639	16.656	16.691	16.676	16.723	16.671	0.17
	峰面积	2179693	2164192	2190787	2212543	2202609	2197990	0.79
γ-VE	保留时间	17.094	17.116	17.06	17.075	17.148	17.097	0.18
	峰面积	2059465	2023666	2018043	2042326	2040518	2032665	0.73
α-VE	保留时间	17.821	17.838	17.778	17.79	17.877	17.809	0.20
	峰面积	1500316	1494279	1480948	1516902	1509811	1531044	1.17
VD ₂	保留时间	22.92	22.889	22.852	22.862	22.834	22.85	0.14
	峰面积	194412	193111	194482	195513	195147	194445	0.42
VD ₃	保留时间	24.503	24.478	24.585	24.492	24.504	24.533	0.16
	峰面积	200741	201109	202345	202666	202626	202900	0.45

线性、检测限、定量限结果

实验针对 VA、两种 VD 及四种 VE 进行了线性、检测限及定量限的考察。

取 7 种维生素标准溶液配制成不同浓度的混合标准溶液，以待测物峰面积为纵坐

标, 待测物浓度为横坐标绘制标准曲线, VA 在 0.02~10 $\mu\text{g/mL}$ 内线性相关系数为 0.9999, VE 在 0.2~100 $\mu\text{g/mL}$ 内线性相关系数为 0.9985, VD 在 0.0024~1.2 $\mu\text{g/mL}$ 内线性相关系数为 0.9998。以色谱峰峰高信噪比 $S/N \geq 3$ 为方法检测限 (LOD), $S/N \geq 10$ 为方法定量限 (LOQ), 取样量为 5 g 时, 测定 7 种维生素的检测限和定量限均符合国标要求。

实际样品的测定

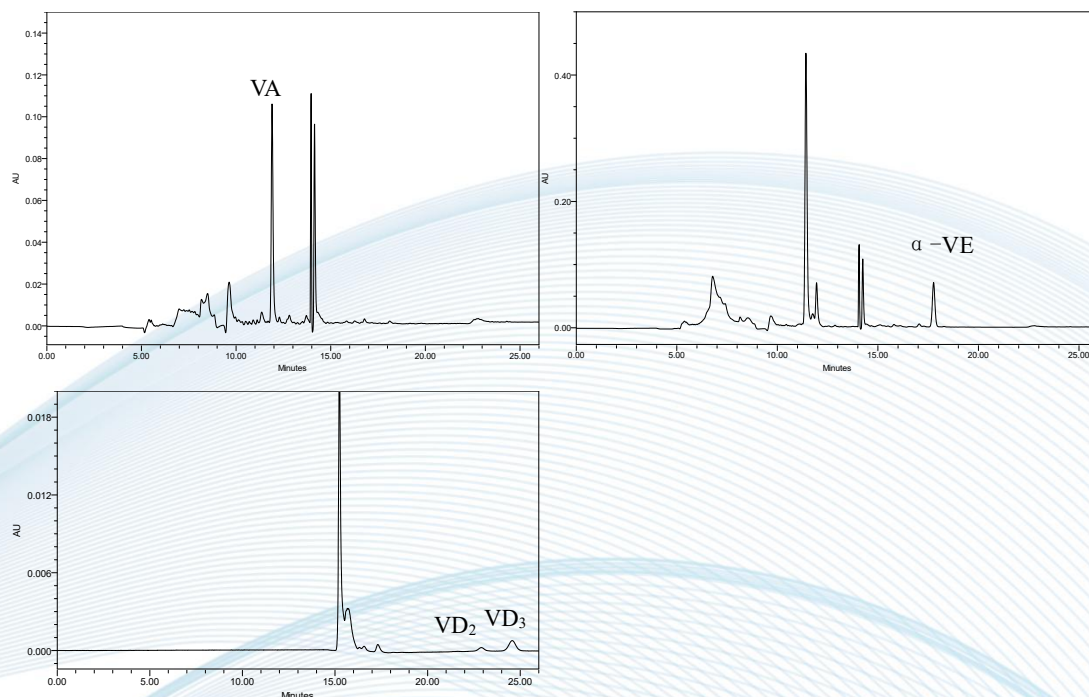


图 2 某奶粉样品中维生素 ADE 实验结果图

结论

本文在现有二维液相检测方法的基础上进行优化, 实现维生素ADE的快速检测。当前国标法前处理冗长且复杂, 本方案利用阀切换的方式, 皂化液可直接进样净化, 能够实现快速同时检测VA、两种VD和四种VE。该方法不仅节省前处理时间, 提高工作效率, 避免了大量有毒有害试剂的使用, 更具有简便、快速, 自动化程度高, 重现性好等特性, 因此可作为食品中维生素ADE的测定方法推广应用。

2.2.3 维生素 E：菜籽油中 4 种维生素 E 的检测（HPLC+UV）

适合 4 种维生素 E 检测： δ -VE、 β -VE、 γ -VE、 α -VE

色谱条件

仪 器：S6000 高效液相色谱仪

色 谱 柱：Alphasil S-PFP, 4.6×150 mm, $3.5 \mu\text{m}$, $100 \text{ \AA}$

流 动 相：甲醇：水

柱 温： 20°C

检测波长： 294 nm

流 速： 1.0 mL/min

进 样 量： $10 \mu\text{L}$

典型图谱

按照上述色谱条件测定维生素 E 标准品，由图 1 可知：四种维生素 E 不受杂质干扰，峰形良好。

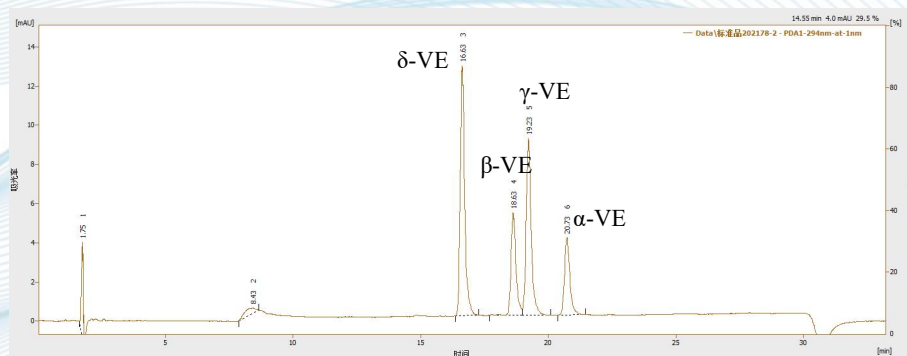


图 1 维生素 E 标准品结果色谱图

样品检测结果

对菜籽油样品进行检测，样品与标准品的对比如图 2 所示，样品中维生素 E 无基质干扰。

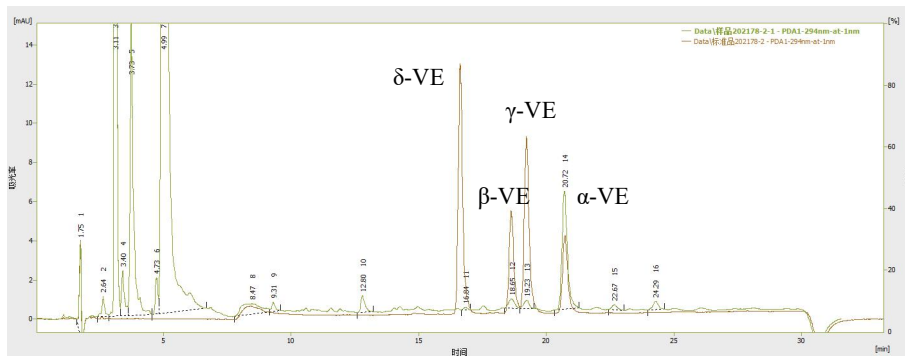


图2 菜籽油样品和标准品结果堆叠色谱图

结论

从上述结果可知，菜籽油中有四种维生素E检出，以 α -VE为主，其他构型微量检出，使用华谱S6000高效液相色谱仪和Alphasil S-PFP (4.6×150 mm, $3.5 \mu\text{m}$) 色谱柱可实现四种维生素E的良好分离。

2.2.4 维生素 B₁₂：婴儿配方奶粉中的 VB₁₂ 的检测（HPLC+UV）

适合维生素检测：维生素 B₁₂

色谱条件

仪 器：S6000 高效液相色谱仪

色 谱 柱：Alphasil VC-C18, 3.0 × 150 mm, 2.5 μm, 100 Å

流 动 相：0.1%三氟乙酸水溶液-甲醇

柱 温：40 °C

流 速：0.3 mL/min

进 样 量：50 μL

检测波长：361 nm

重复性结果

对 VB₁₂ 进行 6 次重复性实验，由表 1 可知，保留时间及峰面积相对标准偏差分别为 0.34%、1.18%。说明本方法的准确度满足定量要求，方法精密度良好。

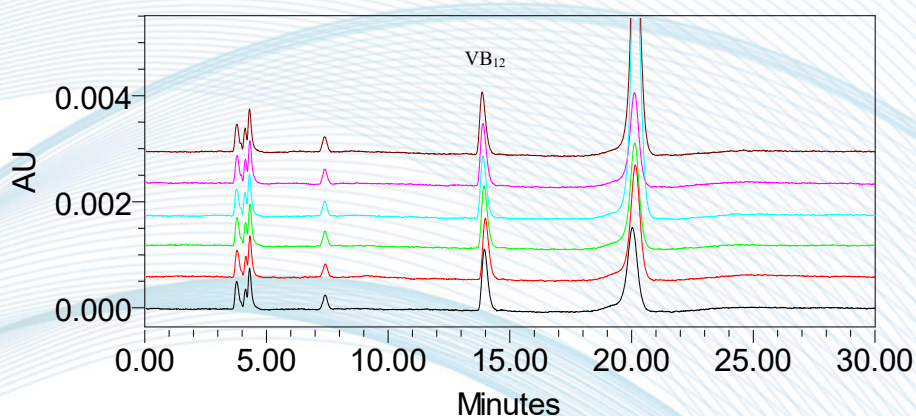


图 1 对照溶液中 VB₁₂ 重复性色谱图

表 1 对照溶液中 VB₁₂ 重复性检测结果

组分	进样次数	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
VB ₁₂	保留时间	13.99	13.95	13.94	13.90	13.89	13.85	0.34
	峰面积	20158	20160	20175	19970	20622	19975	1.18

线性、检测限、定量限结果

取浓度分别为 10 ng/mL、50 ng/mL、200 ng/mL、300 ng/mL、500 ng/mL 的 VB₁₂ 标准品测定线性, 结果显示 10 ng/mL~500ng/ mL 范围内线性良好, R² 均大于 0.999。由图 2 可知, 10 ng/mL VB₁₂ 基线较平稳, 可准确定量检测。灵敏度满足国标基本要求。

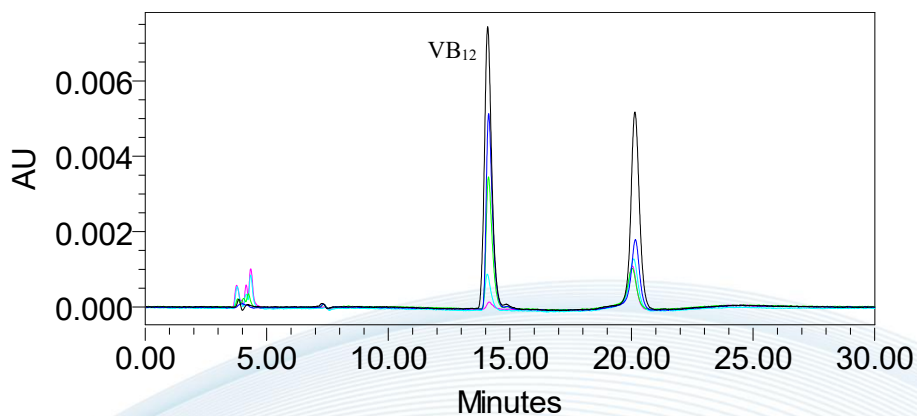


图 2 VB₁₂ 线性测定色谱图

样品检测结果

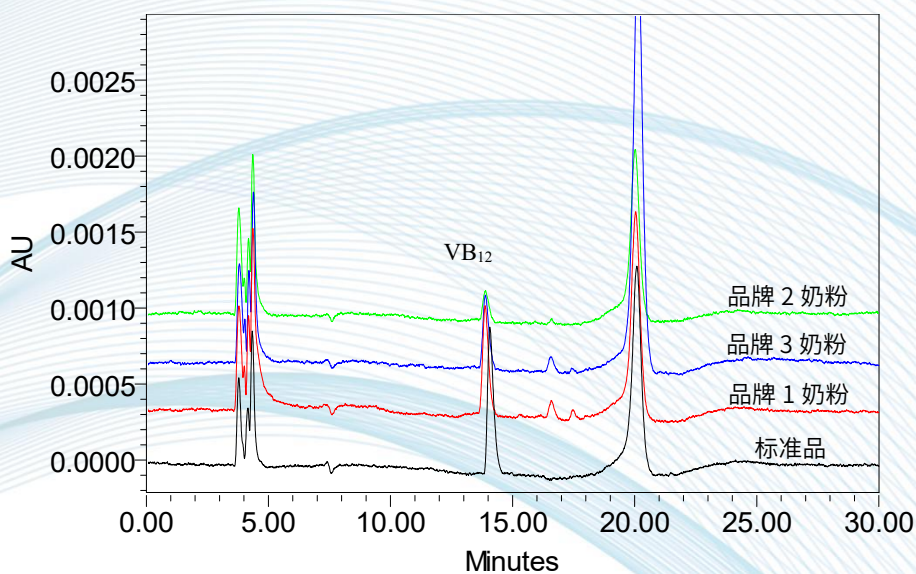


图 3 婴幼儿奶粉中 VB₁₂ 的色谱图

结论

本方案利用 S6000 高效液相色谱仪, 搭配 Alphasil VC-C18(3.0×150 mm, $2.5 \mu\text{m}$) 分析婴幼儿配方奶粉中 VB_{12} 。结果证明该实验方法快捷准确, 具有很高的灵敏度、精密度、准确性。有良好的重复性, 能够满足婴儿配方乳粉中添加维生素 B_{12} 的检测要求, 适用于生产检测需要。

2.2.5 维生素 H：奶粉样品中生物素的检测（柱后衍生+FL）

适合维生素检测：生物素（维生素 H）

色谱条件

仪 器：S6000 高效液相色谱仪

色 谱 柱：Alphasil VC-C18, 4.6 × 150 mm, 5 μm, 100 Å

流 动 相：甲醇-20 mmol/L 磷酸盐缓冲溶液

柱 温：20 °C

检测波长：激发波长：495 nm；发射波长：518 nm

流 速：0.6 mL/min

进 样 量：100 μL

典型图谱

采用上述方法，对生物素标准品溶液进行检测，结果如图 1 所示，生物素保留时间为 5.6 min 左右，且峰形良好。空白溶液在出峰位置无干扰，表明当前方法下生物素能被衍生。

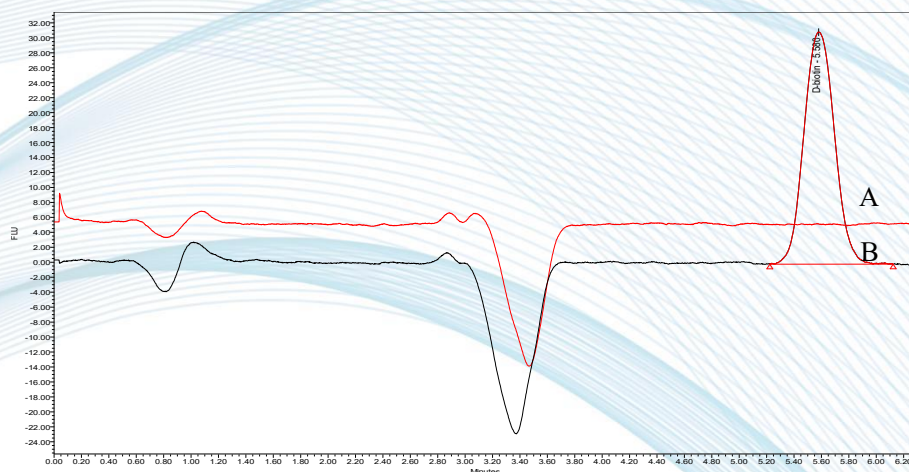


图 1 生物素标准品色谱图

(A：空白溶液；B：50 ng/mL 生物素标准品溶液)

线性、检测限、定量限结果

配置 3.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、40.0 ng/mL 生物素标准溶液进行检测，以待测物峰面积为纵坐标，待测物浓度为横坐标绘制标准曲线，

生物素在 3.0~40.0 ng/mL 的浓度范围内呈良好的线性关系。以色谱峰峰高信噪比 $S/N \geq 3$ 为方法检测限, $S/N \geq 10$ 为方法定量限, 检测结果该方法的检测限和定量限优于国标。

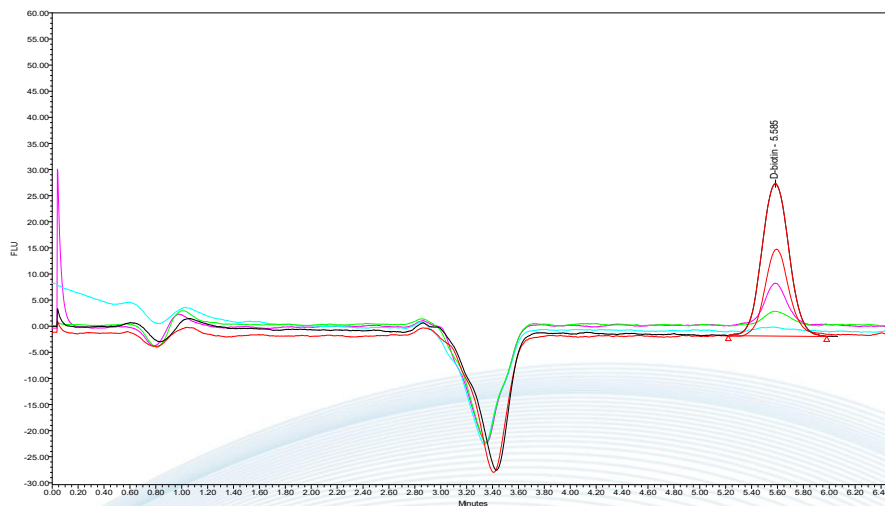


图2 不同浓度生物素标准品叠加色谱图

样品检测结果

选用市场上 A、B 两种品牌奶粉样品采用上述方法处理, 得到结果如图 3 所示。由结果可以看出, 样品中生物素峰形良好, 且色谱峰附近无杂质干扰。

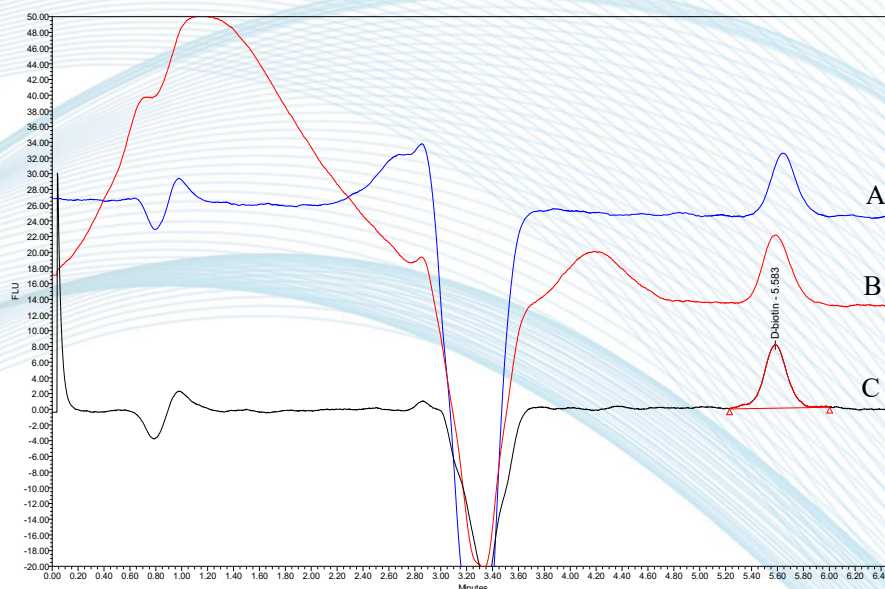


图3 奶粉样品检测生物素结果色谱图

(A: A 品牌奶粉; B: B 品牌奶粉; C: 10 ng/mL 生物素标准品)

结论

基于 S6000 高效液相色谱仪配荧光检测器开发的方法，能够在 6.5 min 内完成生物素的检测，效率高，准确性好，且方法灵敏度优于标准要求。

2.2.6 维生素 C：食品中 L-抗坏血酸与 D-抗坏血酸的检测 (HPLC+UV)

适合维生素检测：L-抗坏血酸 (L-VC)、D-抗坏血酸 (D-VC)

色谱条件

仪 器：S6000 高效液相色谱仪

色 谱 柱：Alphasil XD-C18AQ, 4.6 × 250 mm, 5 μm, 100 Å

流 动 相：0.1% 三氟乙酸水溶液

柱 温：25 °C

流 速：0.7 mL/min

进 样 量：20 μL

检测波长：245 nm

典型图谱

图 1 为 5 μg/mL 的 L-抗坏血酸及 D-抗坏血酸标准品测定色谱图，由图可知 L-抗坏血酸及 D-抗坏血酸标准品目标峰保留时间分别为 7.302 min 及 7.884 min，峰形良好，分离度为 2.10。

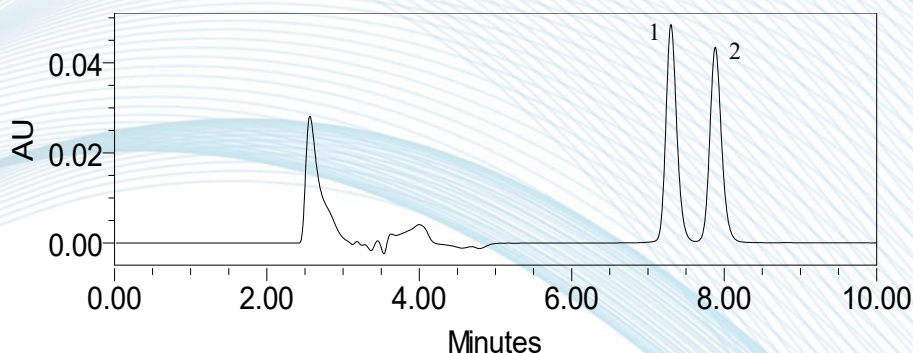


图 1 L-抗坏血酸及 D-抗坏血酸标准品溶液色谱图

(1: L-抗坏血酸; 2: D-抗坏血酸)

重复性结果

对婴幼儿奶粉样品 L-抗坏血酸及 D-抗坏血酸分别进行 6 次重复性实验，L-抗坏血酸的保留时间及峰面积 RSD 分别为 0.26%、0.409%，D-抗坏血酸的保留

时间及峰面积 RSD 分别为 0.26%、0.288%，说明本方法的准确度满足定量要求，方法精密度良好。

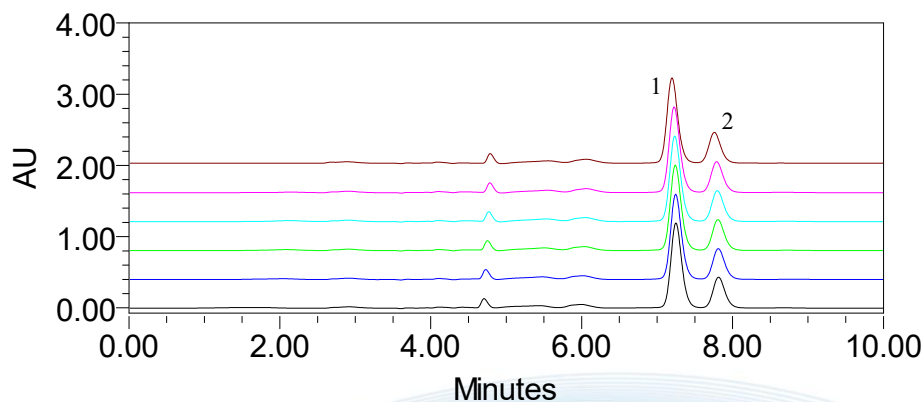


图2 婴幼儿奶粉样品（加混标 50 µg/mL）重复性色谱图

（1：L-抗坏血酸；2：D-抗坏血酸）

表1 婴幼儿奶粉（加混标 100 µg/mL）重复性检测结果

组分	-	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
L-抗坏血酸	保留时间	7.249E+06	7.197E+06	7.226E+06	7.234E+06	7.241E+06	7.246E+06	0.26
	峰面积	12.47	12.37	12.51	12.47	12.48	12.50	0.41
D-抗坏血酸	保留时间	6.963E+05	6.973E+05	6.968E+05	6.970E+05	6.960E+05	6.967E+05	0.26
	峰面积	49.33	49.17	49.34	49.11	49.00	49.33	0.29

线性、检测限、定量限结果

取浓度分别为 0 µg/mL、0.5 mg/mL、5 µg/mL、10 µg/mL、25µg/mL、50 µg/mL 的 L-抗坏血酸及 D-抗坏血酸标准品测定线性，结果显示 0 µg/mL~50 µg/mL 范围内线性良好， R^2 均大于 0.9999。对抗坏血酸和 D-抗坏血酸进行检测限、定量限的测定，相比较国标方法，此方法基线更平稳，灵敏度更高。

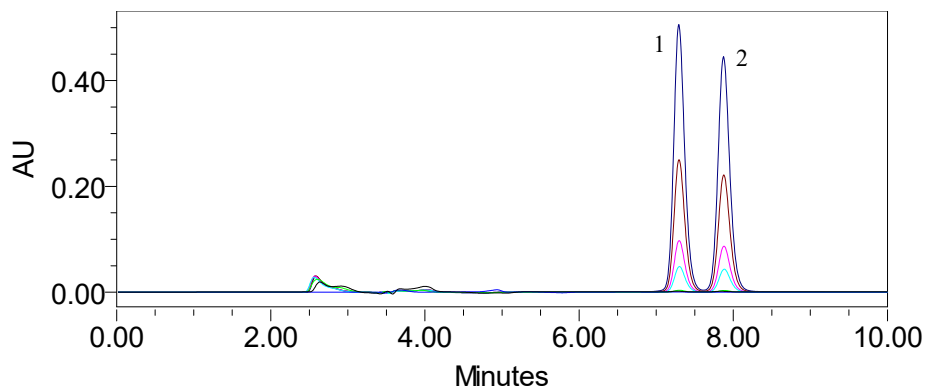


图3 L-抗坏血酸及D-抗坏血酸线性测定色谱图

(1: L-抗坏血酸; 2: D-抗坏血酸)

样品检测结果

按国标方法进行前处理，取 2 g/2 mL 样品，经过处理后最后定容至 20 mL，图 4、5 为果汁、婴幼儿奶粉样品中抗坏血酸检测色谱图，D-抗坏血酸均未检出。

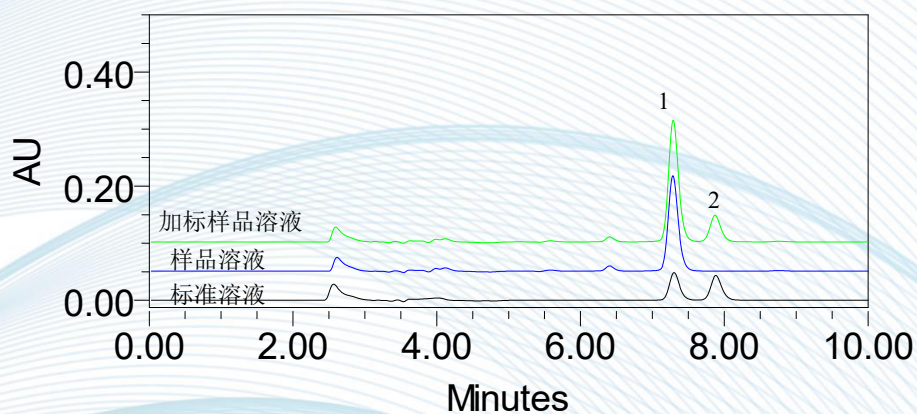


图4 果汁样品中 L-抗坏血酸及 D-抗坏血酸标准溶液与样品色谱图

(1: L-抗坏血酸; 2: D-抗坏血酸)

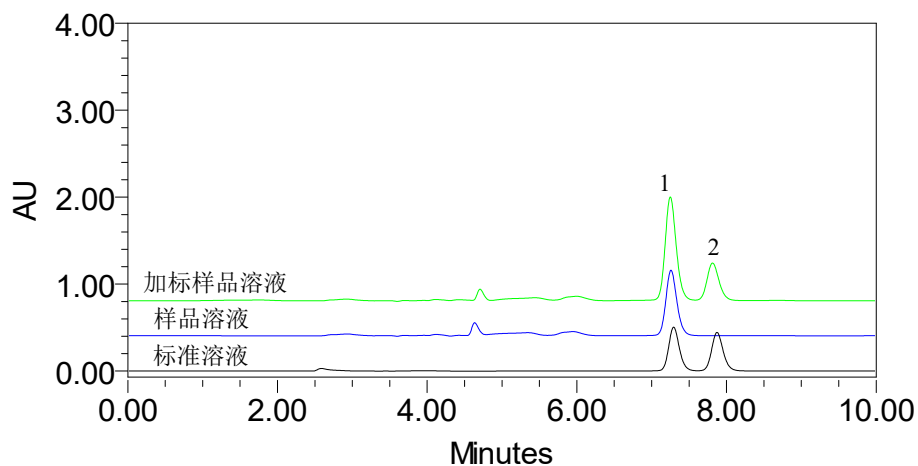


图5 婴幼儿奶粉样品中 L-抗坏血酸及 D-抗坏血酸标准溶液与样品色谱图

(1: L-抗坏血酸; 2: D-抗坏血酸)

结论

采用 0.1% 三氟乙酸为流动相测定 L-抗坏血酸和 D-抗坏血酸，结果重复性较好，RSD 在 0.41% 以内。相较于国标方法而言，本方法分离度更高，基线平稳，检出限较低，方法简单且重复性更好。

2.2.7 维生素 M：食品中的叶酸的检测（柱后衍生+FL）

适合维生素检测：叶酸（维生素 M）

色谱条件

仪 器：S6000 Plus 超高效液相色谱仪

色 谱 柱：Alphasil VC-C18, 3.0 × 150 mm, 2.5 μm, 100 Å

流 动 相：磷酸二氢钾溶液-甲醇

柱 温：40 °C

流 速：0.5 mL/min

进 样 量：50 μL

检测波长：激发波长：365 nm；发射波长：440 nm

重复性结果

以苹果为基质加入一定量标准品，经过前处理以及 SPE 净化后，配制成 20.0 ng/mL 加标样品，测定 6 针重复性，结果如表 1 所示，保留时间 RSD 为 0.06%，峰面积 RSD 为 0.82%，结果符合标准要求，色谱图如图 1 所示。

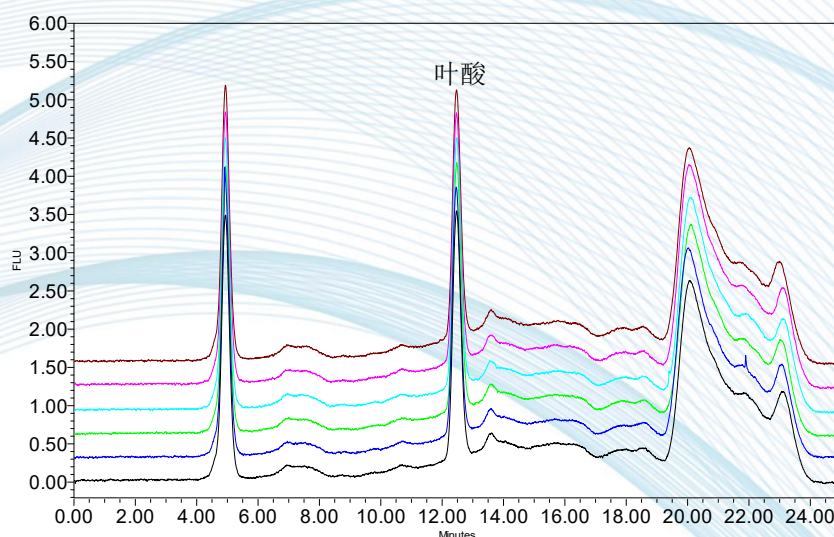


图 1 叶酸 6 针重复性色谱图

表 1 叶酸色谱峰面积和保留时间重复性

叶酸	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
峰面积	61087	61876	61422	61696	62195	60846	0.75
保留时间	12.472	12.479	12.468	12.471	12.473	12.459	0.06

线性、检测限、定量限结果

检测 1.0 ng/mL、2.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、20 ng/mL、50.0 ng/mL、200.0 ng/mL 和 500.0 ng/mL 叶酸标准溶液，绘制成标准曲线，结果在 1.0~500.0 ng/mL 的浓度范围呈良好的线性关系，线性相关系数 $R^2 > 0.999$ 。

根据国标要求，对果蔬类样品、蛋白/淀粉较高样品、营养强化剂样品的检出限和定量限进行测定。结果均能满足检测要求。

样品检测结果

按照实验步骤分别处理了苹果、白菜、黄豆、奶粉品牌 1 和奶粉品牌 2 样品，得到色谱图如下图，由实验结果可以看出，叶酸色谱峰附近无杂质干扰，净化效果良好。

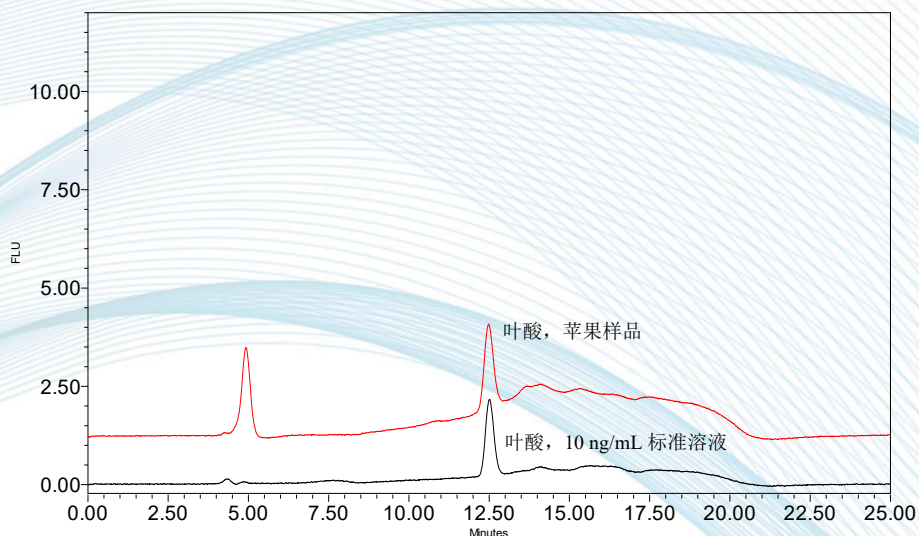


图 2 苹果样品中叶酸色谱图

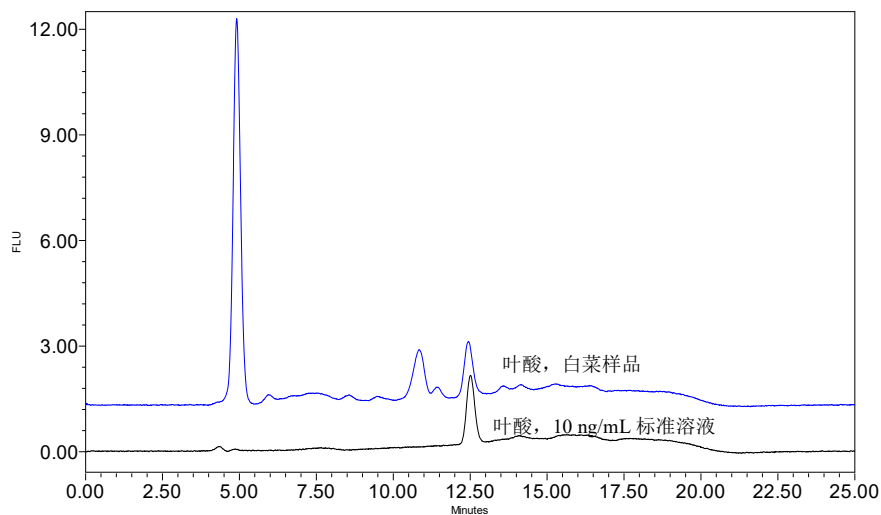


图3 白菜样品中叶酸色谱图

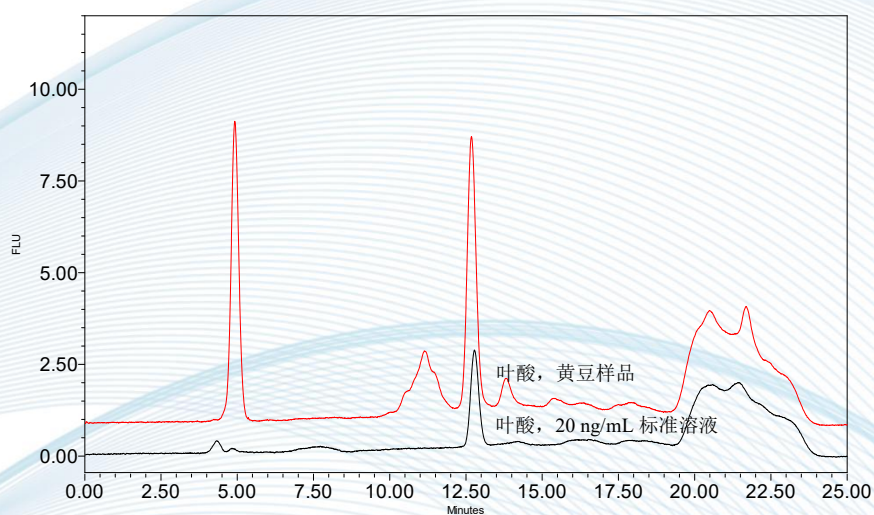


图4 黄豆样品中叶酸色谱图

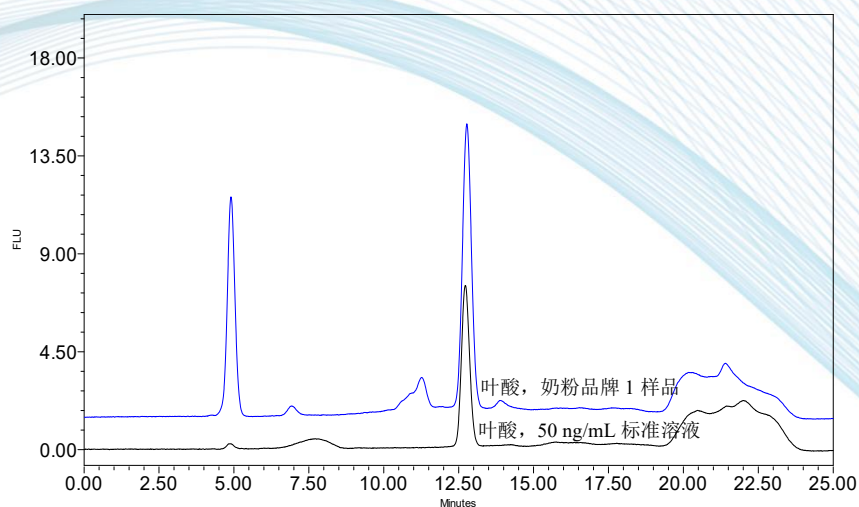


图5 奶粉品牌1 样品中叶酸色谱图

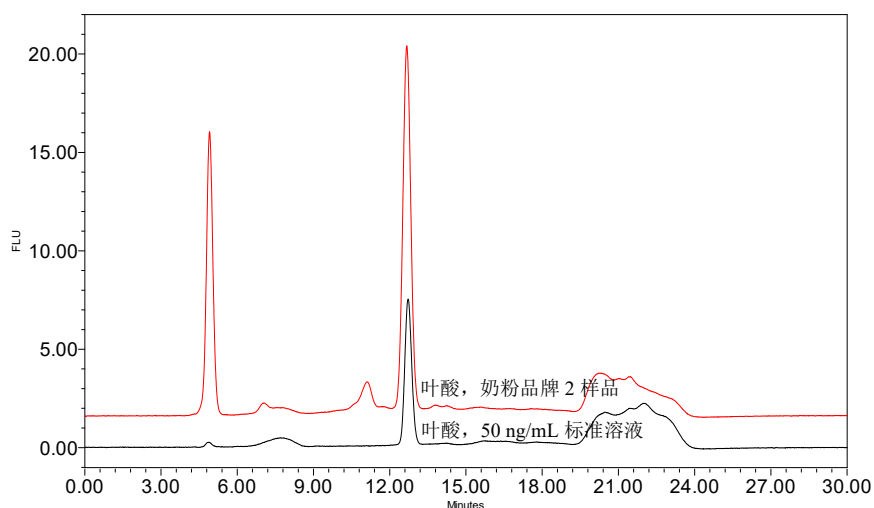


图 6 奶粉品牌 2 样品中叶酸色谱图

结论

本方案采用 S6000 Plus 超高效液相色谱仪, 搭配 Alphasil VC-C18 (3.0×150 mm, $2.5 \mu\text{m}$) 色谱柱, 利用光化学衍生器对叶酸进行衍生化, 在荧光检测器下对叶酸进行分析定量。经检测该方法基线平稳, 样品前处理净化效果好无干扰。具有较高的准确度和精密度, 且重复性较好, 能够进行推广应用。

2.3 其他成分

2.3.1 糖类：食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖的检测（HPLC+RI）

适合 5 种糖类检测：果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖

色谱条件

仪 器：S6000 高效液相色谱仪

色 谱 柱：Alphasil VC-NH₂, 4.6 × 250 mm, 5 μm

流 动 相：乙腈-水

流 速：1.0 mL/min

柱 温：40 °C

示差检测器温度：40 °C

进 样 量：20 μL

典型图谱

图 1 为使用 Alphasil VC-NH₂ 色谱柱分离果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖单糖及糖混合液色谱图。从图中可定位糖出峰顺序为果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖。

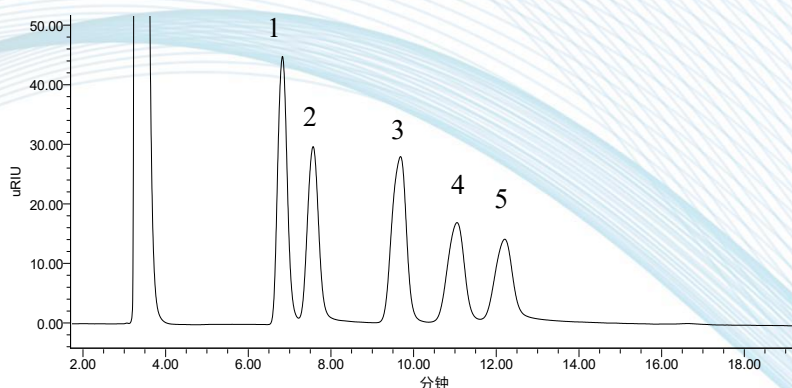


图 1 Alphasil VC-NH₂ 色谱柱分析糖混合液 4.0 mg/mL 色谱图

(1: 果糖; 2: 葡萄糖; 3: 蔗糖; 4: 麦芽糖; 5: 乳糖)

线性、定量限、检测限结果

配制不同浓度糖混合液 2.0 mg/mL、4.0 mg/mL、6.0 mg/mL、10.0 mg/mL 和 20.0 mg/mL，以待测物峰面积为纵坐标，浓度为横坐标绘制标准曲线，线性方程 R^2 均可达到 0.999。对果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖进行方法灵敏度检测，结果均可满足标准要求。

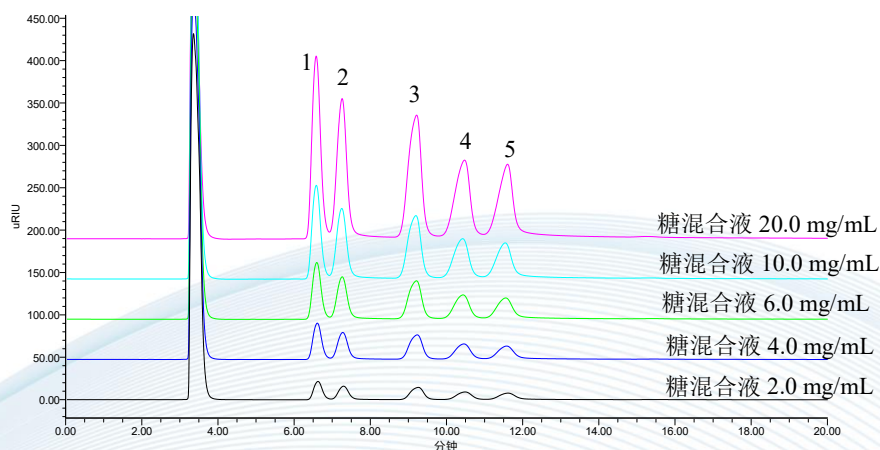


图2 Alphasil VC-NH₂ 色谱柱分析糖混合液色谱图

(1: 果糖; 2: 葡萄糖; 3: 蔗糖; 4: 麦芽糖; 5: 乳糖)

结论

采用 S6000 高效液相色谱仪，搭配示差折光检测器和 Alphasil VC-NH₂ 色谱柱对果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖进行分离，各化合物分离度均大于 1.5，线性、灵敏度结果满足标准要求。

2.3.2 糖类：乳品中低聚半乳糖含量检测（HPLC+FL）

适合糖类检测：低聚半乳糖

色谱条件

仪 器：S6000 高效液相色谱仪

色 谱 柱：Alphasil S-Xion, 4.6 × 250 mm, 5 μm, 100 Å

流 动 相：乙腈-0.1%三氟乙酸水

流 速：1 mL/min

进 样 量：10 μL

柱 温：25 °C

检测波长：激发波长：320 nm；发射波长：440 nm

特征峰结果

样品经 2-AB 衍生后离心取上清液稀释 20 倍进样分析，用上述方法测定低聚半乳糖及奶粉衍生物，结果如图 1 所示：空白奶粉中无*峰，而 GOS 糖浆或糖浆原料均含有*峰，且与前后峰分离度良好，因此选取*峰为特征峰进行单点外标定量。

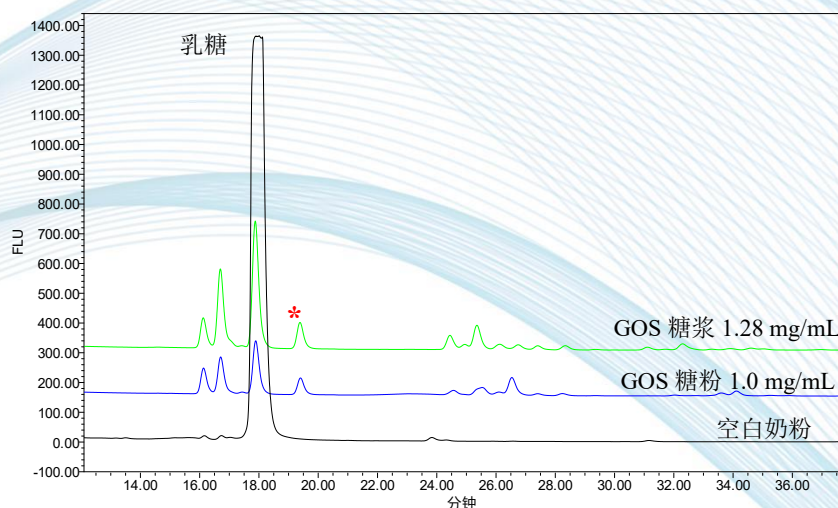


图 1 空白奶粉与 GOS 原料分离色谱图 (*表示特征峰)

样品检测结果

用上述方法测定低聚半乳糖及实际奶粉衍生物结果如图 2 所示。

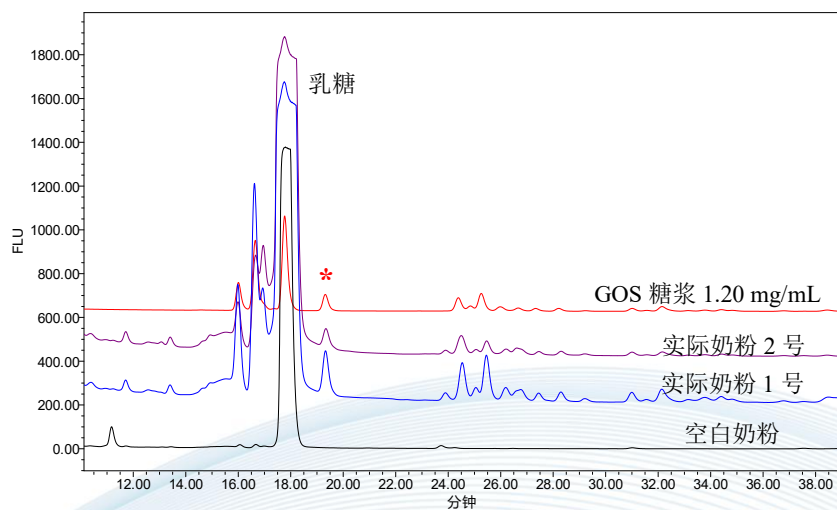


图 2 实际奶粉分离色谱图(*表示特征峰)

结论

本文在现有检测还原性糖类物质方法的基础上,优化了低聚半乳糖的高效液相分析方法,与当前离子色谱法分析低聚半乳糖的方法相比,本方案中衍生方法简单快捷,检测结果稳定重复,可搭配华谱特色亲水色谱柱与荧光检测器实现乳品中低聚半乳糖的定量检测需求。

2.3.3 秋水仙碱：黄花菜中秋水仙碱的检测（HPLC+UV）

适合检测指标：秋水仙碱

色谱条件

仪 器：S6000 高效液相色谱仪

色 谱 柱：Alphasil XD-C18AQ, 4.6 × 150 mm, 5 μm, 100 Å

流 动 相：0.1%甲酸水-0.1%甲酸乙腈

柱 温：30 °C

检测波长：350 nm;

流 速：1.0 mL/min;

进 样 量：10 μL

典型图谱

采用 S6000 高效液相色谱仪检测秋水仙碱标准品，结果如图 1。

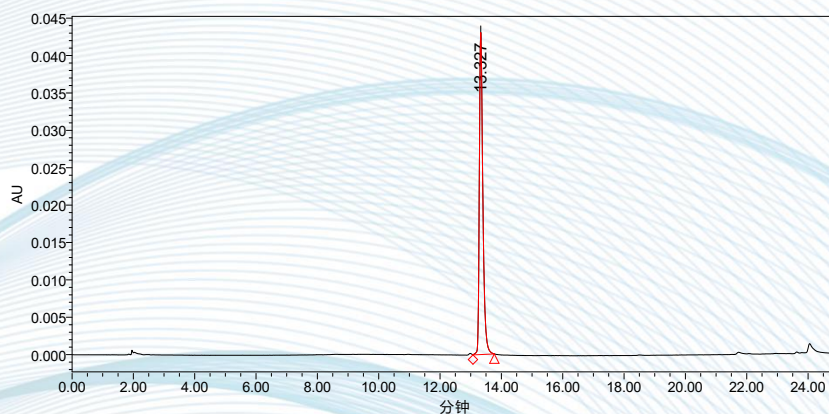


图 1 秋水仙碱色谱图（15 μg/mL）

重复性结果

取含秋水仙碱为 25 μg/kg 的黄花菜样品，进行重复性和灵敏度测试，由图可知，该方法灵敏度较高，可满足黄花菜中秋水仙碱的检测。

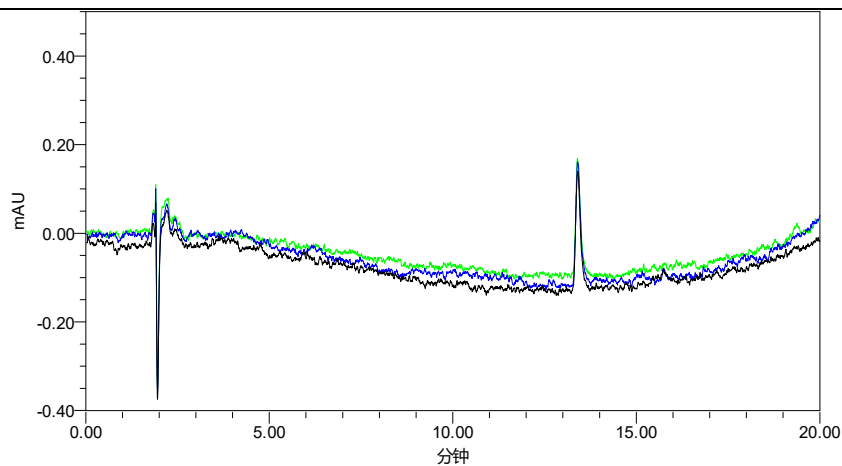


图2 25 $\mu\text{g/kg}$ 秋水仙碱黄花菜样品溶液

线性结果

取浓度为 0.3 $\mu\text{g/mL}$ 、0.6 $\mu\text{g/mL}$ 、1.5 $\mu\text{g/mL}$ 、3 $\mu\text{g/mL}$ 、6 $\mu\text{g/mL}$ 、15 $\mu\text{g/mL}$ 的秋水仙碱标准品, 进行线性考察, 线性相关系数 $R^2 > 0.999$ 。

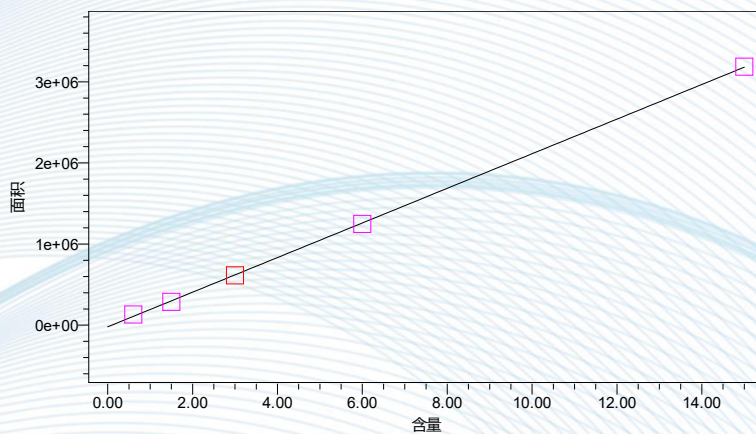


图3 标准曲线拟合曲线图

样品检测结果

由图4可知, 黄花菜中秋水仙碱色谱峰周围无杂质峰干扰, 峰形良好。

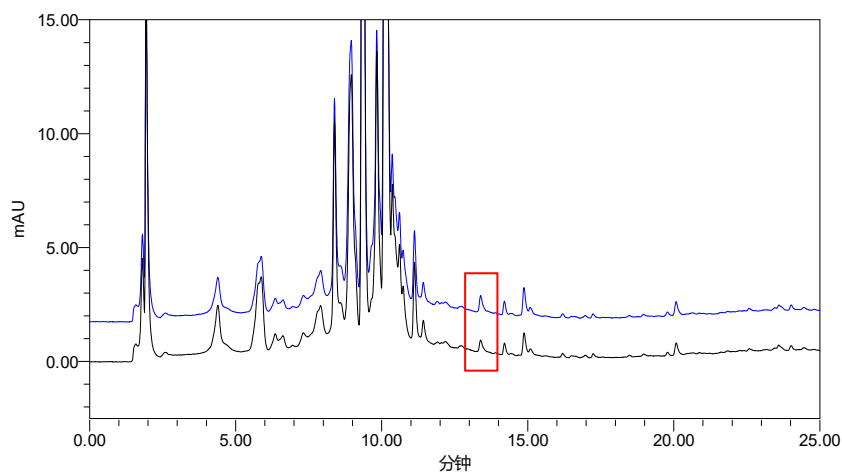


图 4 黄花菜样品中秋水仙碱的色谱图

结论

从上述结果可知，使用 Alphasil XD-C18AQ (4.6×150 mm, $5 \mu\text{m}$) 色谱柱，可以实现黄花菜中秋水仙碱的良好分离，且目标物质附近无杂峰干扰，灵敏度高，能够检测出黄花菜中微量秋水仙碱的含量。

2.3.4 核苷酸：食品中核苷酸的检测（HPLC+UV）

适合 5 种核苷酸检测：CMP、AMP、UMP、GMP、IMP

色谱条件

仪 器：S6000 高效液相色谱仪

色 谱 柱：Alphasil XD-C18CH, 4.6 × 150 mm, 5 μm, 100 Å

流 动 相：磷酸盐缓冲液-甲醇

柱 温：20 °C

检测波长：254 nm

流 速：1.0 mL/min

进 样 量：10 μL

典型图谱

用上述方法测定 CMP、AMP、UMP、GMP、IMP 标准品，结果如图 1 所示，五种核苷酸在 Alphasil XD-C18CH 色谱柱上能得较好的分离，且仅用 11 min 就能完成一针的分析。

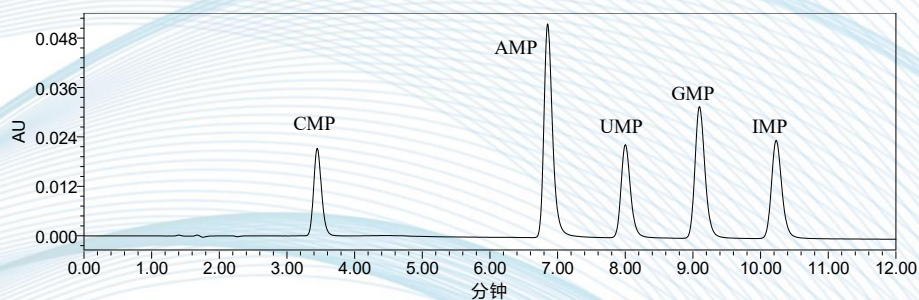


图 1 五种核苷酸标准品测定结果色谱图

重复性

以标准对照品色谱图考察方法重复性，连续进 6 针，具体见图 2，各核苷酸保留时间峰面积 RSD 结果见下表 1，结果表明该方法在连续进样时重复性良好。

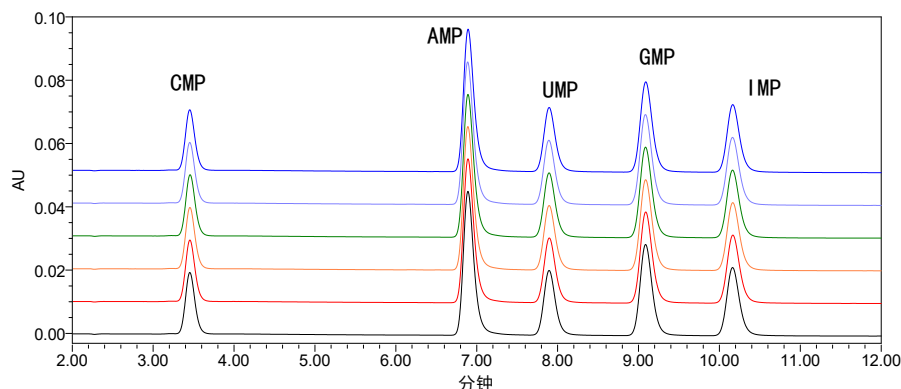


图2 CMP、AMP、UMP、GMP、IMP 对照混标重复性色谱图

表1 CMP、AMP、UMP、GMP、IMP 重复性结果表

组分	-	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
CMP	保留时间	3.454	3.454	3.453	3.457	3.452	3.452	0.01
	峰面积	159010	158553	159061	158032	157804	157586	0.42
AMP	保留时间	6.892	6.891	6.892	6.892	6.888	6.893	0.02
	峰面积	425324	424147	425404	422720	422185	421411	0.41
UMP	保留时间	7.897	7.895	7.895	7.894	7.892	7.895	0.03
	峰面积	205221	204261	205050	203795	203342	203106	0.43
GMP	保留时间	9.089	9.089	9.087	9.087	9.086	9.089	0.02
	峰面积	304809	304094	304079	303002	302570	301060	0.41
IMP	保留时间	10.166	10.165	10.163	10.163	10.162	10.165	0.01
	峰面积	237509	236603	237279	235874	235506	235025	0.42

线性、检测限、定量限

对 CMP、AMP、UMP、GMP、IMP 进行了线性、检测限及定量限的考察。取五种标准溶液配制成不同浓度的混合标准溶液,以待测物峰面积为纵坐标,待测物浓度为横坐标绘制标准曲线,CMP 在 1~20 $\mu\text{g/mL}$ 内线性相关系数为 0.9994, AMP 在 1~20 $\mu\text{g/mL}$ 内线性相关系数为 0.9998, UMP 在 1~20 $\mu\text{g/mL}$ 内线性相关系数为 0.9997, GMP 在 0.5~10 $\mu\text{g/mL}$ 内线性相关系数为 0.9995, IMP 在 0.5~10 $\mu\text{g/mL}$ 内线性相关系数为 0.9993。测定 5 种核苷酸的检出限和定量限,结果均低于国家标准中液相法测定乳品中核苷酸的检出限和定量限,满足了低浓度定量检测需求。

样品检测结果

采用上述样品前处理方法对实际样品中的核苷酸进行测定,选用某品牌配方

奶粉，测定结果如图 3 所示。实际样品中的各核苷酸分离度良好，并且测定结果表明不受基质杂质干扰。

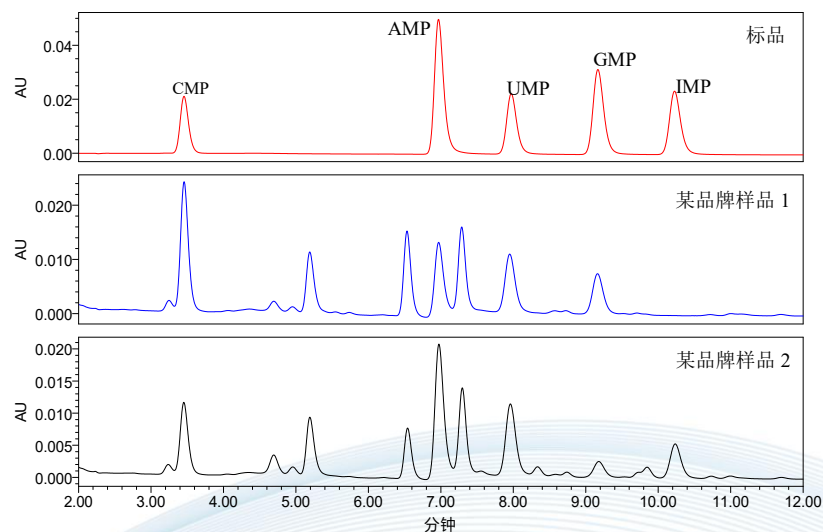


图 3 某品牌配方奶粉中五种核苷酸测定结果色谱图

结论

本文在现有国标处理方法的基础上优化了检测乳品中核苷酸的分析方法，解决了复杂基质中 CMP 出峰附近杂峰干扰严重和核苷酸色谱峰漂移问题。该方法灵敏度高，通用性强，无复杂基质干扰，可以对乳品中核苷酸实现良好的检测。

三、食品安全

3.1 农药残留

3.1.1 氨基甲酸酯类农残：乳制品中 14 种氨基甲酸酯类农药残留检测 (LC-MS/MS)

适合 14 种氨基甲酸酯类农药检测：杀线威、灭多威、抗蚜威、涕灭威、速灭威、噁虫威、克百威、甲萘威、呋线威、异丙威、乙霉威、仲丁威、残杀威和甲硫威

色谱条件

仪 器：HPMS-TQ 高效液相色谱串联质谱仪

液相条件		质谱条件	
色谱柱	Alphasil VC-C18, 2.1 × 150 mm, 2.5 μm	离子源	ESI+
流动相	A: 0.1%甲酸水; B: 甲醇	扫描模式	MRM
柱温	30 °C	离子化电压 (IS)	5500 V
流速	0.25 mL/min	气帘气压力 (CUR)	30 psi
进样量	10 μL	喷雾气 (GS1)	50 psi
洗脱梯度	二元梯度洗脱	辅助加热气 (GS2)	50 psi
		离子源温度 (TEM)	500 °C
		碰撞气 (CAD)	9 psi

MRM 参数:

序号	化合物	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压 (DP)	碰撞能 (CE)
1	Diethofencarb (乙霉威)	5.55	268.0	226.0	60	15
			268.0	180.0	60	25
2	Fenobucarb (仲丁威)	5.59	208.2	152.2	63	13
			208.2	95.0	63	22
3	Metolcarb (速灭威)	4.72	166.0	109.0	55	19
			166.0	94.0	55	42
4	Bendiocarb (恶虫威)	4.83	224.1	167.2	63	13
			224.1	109.1	63	25
5	Propoxur (残杀威)	4.81	210.0	168.2	55	11
			210.0	111.1	55	20
6	Pirimicarb (抗蚜威)	4.24	239.0	72.0	60	37
			239.0	182.0	60	21
7	Oxamyl (杀线威)	2.69	237.0	72.0	20	32
			237.0	90.0	20	11

8	Carbaryl (甲萘威)	4.98	202.0	145.0	56	18
			202.0	127.0	56	44
9	Methomyl (灭多威)	3.17	163.0	88.0	45	15
			163.0	106.0	45	15
10	Isoprocarb (异丙威)	5.24	194.1	95.1	60	20
			194.1	137.2	60	13
11	Methiocarb (甲硫威)	5.73	226.1	169.2	61	15
			226.1	121.2	61	25
12	Furathiocarb (呋线威)	7.1	383.2	195.0	80	25
			383.2	252.2	80	18
13	Aldicarb (涕灭威)	4.59	208.0	116.0	25	11
			208.0	89.0	25	25
14	Carbofuran (克百威)	4.84	222.0	165.1	70	18
			222.0	123.0	70	31

重复性结果

在酸奶基质中添加 0.01 mg/kg 氨基甲酸酯标准品, 进行 6 次重复性实验, 峰面积相对标准偏差范围为 2.84%~8.26%, 说明本方法重复性良好, 测定结果可靠。

表 1 14 种氨基甲酸酯类化合物重复性检测结果

组分	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
乙霉威	317682.40	300859.64	290766.95	256183.40	268395.05	267766.15	8.26
仲丁威	145415.50	138916.50	149216.05	138410.80	137505.25	129056.10	4.99
速灭威	224679.15	229594.05	227362.10	213137.90	224003.85	207941.70	3.89
恶虫威	249345.75	266117.55	276038.70	247660.55	254887.20	257288.35	4.17
残杀威	110671.25	119147.30	112601.85	112687.40	110940.40	111067.05	2.84
抗蚜威	272668.10	282951.50	296470.70	270791.59	292049.61	308329.10	5.06
杀线威	62064.40	58721.10	53254.60	57564.90	56618.50	56387.55	5.07
甲萘威	216692.20	244649.55	241081.35	207966.70	219989.90	207167.85	7.29
灭多威	36919.40	39358.05	37718.20	36120.35	38727.25	33638.90	5.54
异丙威	361696.00	356238.65	367758.65	341524.50	343799.15	338241.35	3.43
甲硫威	390420.75	382420.15	371283.90	348598.10	352300.60	349183.45	4.99
呋线威	177840.10	171722.98	189205.45	172970.35	164269.85	156660.75	6.50
涕灭威	13989.20	13371.45	13370.40	11815.35	11898.90	13797.10	7.27
克百威	1684931.95	1693683.46	1757315.93	1598404.62	1666229.85	1589718.60	3.78

线性、定量限、检测限结果

用酸奶空白样品基质配制成浓度范围为: 5 ng/mL~200 ng/mL 的基质加标溶液。结果如图 1 所示, 以峰面积对浓度做标准曲线, 相关系数 $R^2 > 0.999$, 个别化

合物相关系数 $R^2 > 0.99$ 。进行酸奶中 14 种氨基甲酸酯农药灵敏度测试, 结果各化合物定量限均满足国标要求。

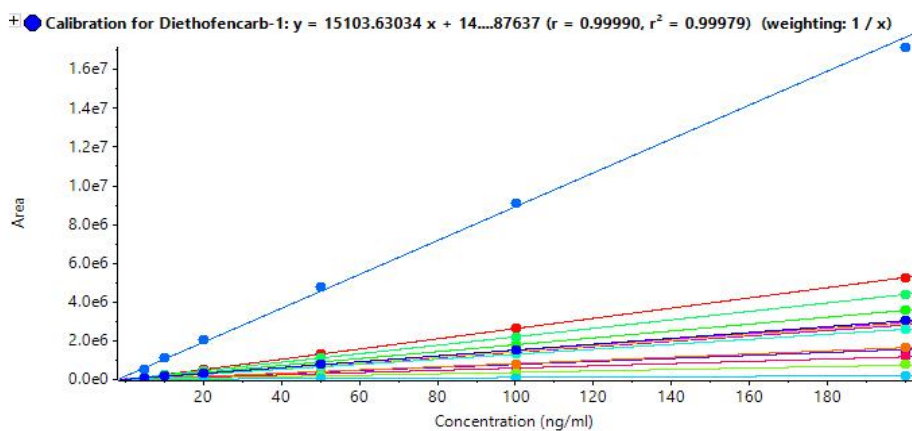


图 1 14 种氨基甲酸酯类化合物标准曲线图

结论

本文采用 HPMS-TQ 液质联用仪, 以酸奶为基质建立了完整的 14 种氨基甲酸酯类农药残留量的测定方案。该方法具有灵敏度满足要求, 结果准确, 重复性好等特点。

3.1.2 氨基甲酸酯类农残：果蔬中 10 种氨基甲酸酯类农药残留检测（柱后衍生+FL）

适合 10 种氨基甲酸酯类农药检测：涕灭威砒、灭多威、3-羟基克百威、涕灭威、速灭威、克百威（呋喃丹）、甲萘威、异丙威、仲丁威

色谱条件

仪 器：S6000 高效液相色谱仪

色 谱 柱：Tnature C18, 4.6 × 250 mm, 5 μm, 100 Å

流 速：1 mL/min

柱 温：42 °C

进 样 量：20 μL

检测波长：激发波长：330 nm；发射波长：465 nm

重复性结果

采用浓度为 0.05 μg/mL 的 10 种氨基甲酸酯类农药混标，进行重复性实验，保留时间 RSD 在 0.013~0.111%之间，峰面积 RSD 在 0.7~6.7%之间，说明本方法重复性良好，测定结果可靠。

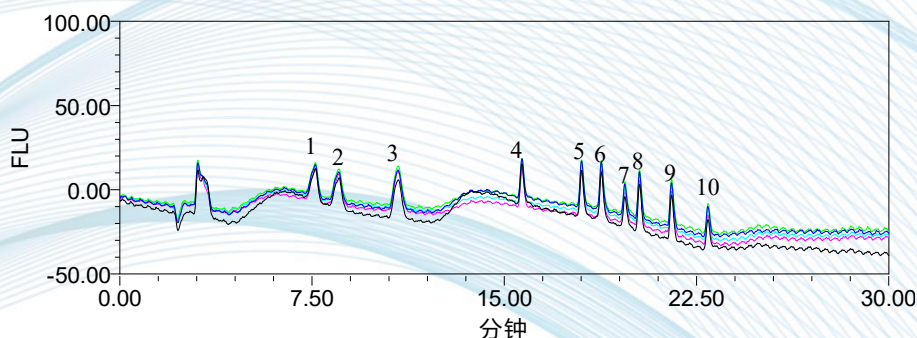


图 1 0.05 μg/mL 混标重复性色谱图

(1: 涕灭威亚砒、2: 涕灭威砒、3: 灭多威、4: 3-羟基克百威、5: 涕灭威、6: 速灭威、
7: 克百威、8: 甲萘威、9: 异丙威、10: 仲丁威)

表 1 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 混标重复性数据结果

化合物	保留时间 RSD (%)	峰面积 RSD (%)
涕灭威亚砷	0.034	5.0
涕灭威砷	0.111	6.7
灭多威	0.081	1.0
3-羟基克百威	0.013	0.7
涕灭威	0.014	2.0
速灭威	0.016	3.3
克百威	0.019	2.4
甲萘威	0.016	0.8
异丙威	0.013	0.7
仲丁威	0.021	2.5

线性、定量限、检测限结果

10 种氨基甲酸酯类农药在 0.05~1 $\mu\text{g/mL}$ (即 0.025~0.5 mg/kg) 范围内线性良好, 定量限和检测限均满足标准要求。

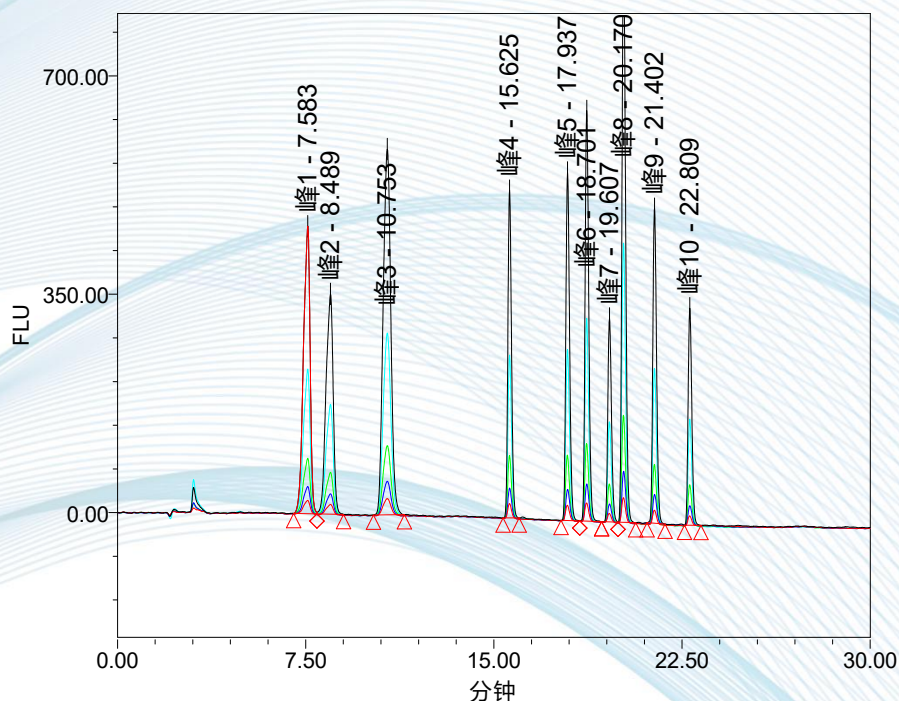


图 2 10 种氨基甲酸酯农药及其代谢物线性色谱图

(1: 涕灭威亚砷、2: 涕灭威砷、3: 灭多威、4: 3-羟基克百威、5: 涕灭威、6: 速灭威、
7: 克百威、8: 甲萘威、9: 异丙威、10: 仲丁威)

样品检测结果

对黄瓜实际样品进行 10 种氨基甲酸酯及其代谢物的检测, 样品黄瓜中检出

少量克百威，由于浓度低于定量限，符合标准要求。结果如下所示。

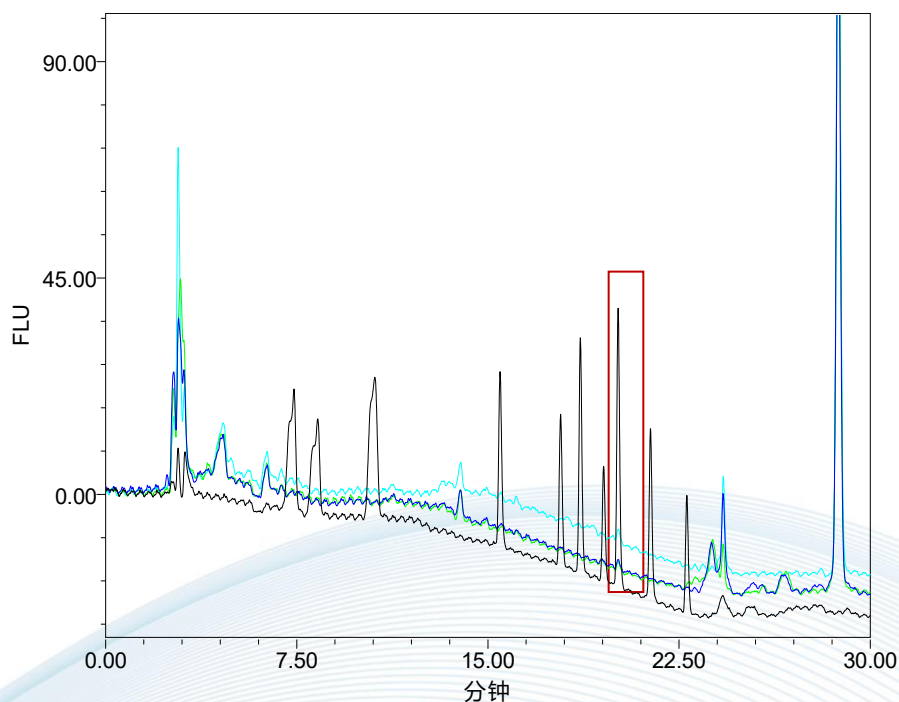


图3 黄瓜样品测定结果与混标对比色谱图 (n=3)

结论

本方案可实现 10 种氨基甲酸酯及其代谢物的分离，分离度均 >1.5 ，满足标准要求。本方案重复性良好，灵敏度优于标准要求。

3.1.3 多农残检测：植物源性食品中 42 种农药及其代谢物 残留检测 (LC-MS/MS)

适合 42 种农药及其代谢物检测：乙酰甲胺磷、啉虫脒、涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、阿维菌素、啉菌酯、甲萘威、多菌灵、克百威、3-羟基克百威、氯虫苯甲酰胺、灭幼脲、氟啶脲、敌敌畏、除虫脲、乐果、烯酰吗啉、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、氯吡脲、吡虫啉、甲霜灵、甲胺磷、灭多威、氧乐果、多效唑、甲拌磷、甲拌磷砒、甲拌磷亚砒、辛硫磷、咪鲜胺、丙溴磷、霜霉威、吡唑醚菌酯、啉螨灵、啉霉胺、虫酰肼、噻虫嗪、氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈硫化物、氟虫腈砒

色谱条件

仪 器：HPMS-TQ 高效液相色谱串联质谱仪

液相条件		质谱条件	
色谱柱	ZORBAX Eclipse Plus C18, 2.1 × 100 mm, 1.8 μm	离子源	ESI+/ESI-
流动相	A: 水, 含 2 mM 甲酸铵和 0.01%甲酸 B: 甲醇, 含 2 mM 甲酸铵和 0.01%甲酸	扫描模式	MRM
柱温	40 °C	离子化电压 (IS)	5500 V -4500V
流速	0.3 mL/min	气帘气压力 (CUR)	35 psi
进样量	2 μL	喷雾气 (GS1)	50 psi
洗脱梯度	二元梯度洗脱	辅助加热气 (GS2)	50 psi
		离子源温度 (TEM)	350 °C
		碰撞气 (CAD)	9 psi

MRM 参数:

序号	模式	化合物	保留时间	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压 (DP)	碰撞能 (CE)
1	ESI+	乙酰甲胺磷 (acephate)	3.42	184	143	50	12
				184	125	50	25
2		啉虫脒 (acetamiprid)	4.36	223	126	65	28
				223	99	65	60
3		涕灭威 (aldicarb)	5.08	208	116	20	11
				208	89	20	25
4		涕灭威砒 (aldicarb Sulfone)	3.75	240.1	148	30	17
				240.1	166	30	16
5		涕灭威亚砒 (aldicarb sulfoxide)	3.64	207	132	55	9
				207	89	55	20
6		阿维菌素	23.54	890.5	567.3	105	22

	(avermectin B1a)		890.5	305	105	36
7	啞菌酯	9.92	404.1	372	80	20
	(azoxystrobin)		404.1	344.1	80	34
8	甲萘威	6.25	202.1	145	56	15
	(carbaryl)		202.1	127	56	40
9	多菌灵	4.36	192	160	80	25
	(carbendazim)		192	132	80	41
10	克百威	5.88	222.1	165	70	16
	(carbofuran)		222.1	123.1	70	29
11	3-羟基克百威	4.36	238	181	70	16
	(3-hydroxy carbofuran)		238	163	70	18
12	氯虫苯甲酰胺	8.98	483.9	452.9	45	25
	(chlorantraniliprole)		483.9	285.9	45	19
13	灭幼脲	15.40	309	156	50	18
	(chlorbenzuron)		309	139	50	40
14	氟啶脲	22.77	540	383	70	30
	(chlorfluzuron)		542	385	70	30
15	敌敌畏	5.68	221	109	70	23
	(dichlorvos)		221	127	70	27
16	除虫脲	14.10	311	158	45	20
	(diflubenzuron)		311	141.2	45	49
17	乐果	4.42	230	199	56	13
	(dimethoate)		230	125	56	29
18	烯酰吗啉	10.22	388.1	301	105	29
	(dimethomorph)		388.1	165	105	43
19	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	21.53	886.5	82	50	110
	(emamectin B1a)		886.5	158.1	50	41
20	氯吡脲	7.86	248.1	129	50	23
	(forchlorfenuron)		248.1	93	50	47
21	吡虫啉	4.16	256.1	175	45	27
	(imidacloprid)		256.1	209	45	22
22	甲霜灵	7.84	280.2	220	75	18
	(metalaxyl)		280.2	192.3	75	24
23	甲胺磷	3.06	142	94	57	19
	(methamidophos)		142	125	57	18
24	灭多威	3.91	163	88	38	12
	(methomyl)		163	106	38	14
25	氧乐果	3.55	214	182.9	60	16
	(omethoate)		214	109	60	36
26	多效唑	11.00	294	70	90	40
	(paclobutrazol)		294	125	90	45

27	甲拌磷 (phorate)	17.20	261	75	51	21
			261	47	51	53
28	甲拌磷砒 (phorate sulfone)	7.29	293	96.9	65	50
			293	114.7	65	35
29	甲拌磷亚砒 (phorate sulfoxide)	7.00	277	199	25	13
			277	153	25	19
30	辛硫磷 (phoxim)	17.50	299	129	55	18
			299	153	55	10
31	咪鲜胺 (prochloraz)	16.89	376.2	308	20	15
			376.2	266	20	22
32	丙溴磷 (profenofos)	20.31	373	302.9	80	25
			373	345.2	80	18
33	霜霉威 (propamocarb)	3.53	189	102	70	24
			189	74	70	34
34	吡唑醚菌酯 (pyraclostrobin)	17.70	388.1	194	50	18
			388.1	163	50	36
35	啉虫灵 (pyridaben)	23.06	365	309	77	17
			365	147	77	34
36	噁霉胺 (pyrimethanil)	9.38	200	183	30	33
			200	168	30	40
37	虫酰肼 (tebufenozide)	15.20	353.1	133.1	35	24
			353.1	297.1	35	11
38	噻虫嗪 (thiamethoxam)	3.93	292	211	30	16
			292	181	30	30
39	氟虫腈 (fipronil)	15.10	435	330	-25	-24
			435	250	-25	-38
40	氟甲腈 (fipronil desulfinyl)	14.10	387	351	-30	-19
			387	282	-30	-47
41	氟虫腈硫化物 (fipronil sulfide)	16.00	419	262	-20	-35
			419	383	-20	-22
42	氟虫腈砒 (fipronil sulfone)	17.10	451	415	-28	-26
			451	282	-28	-38

典型谱图

确定 42 种农残化合物定量及定性离子对以及最佳去簇电压和碰撞能，优化质谱条件。结果如图 1 所示，一针进样即可同时完成正负切换两种模式采集。

XIC from 23200.121_0406.wiff (sample 2) - GB23200.121_2...hate-1 (184.0 / 143.0), Gaussian smoothed (1.0 points)

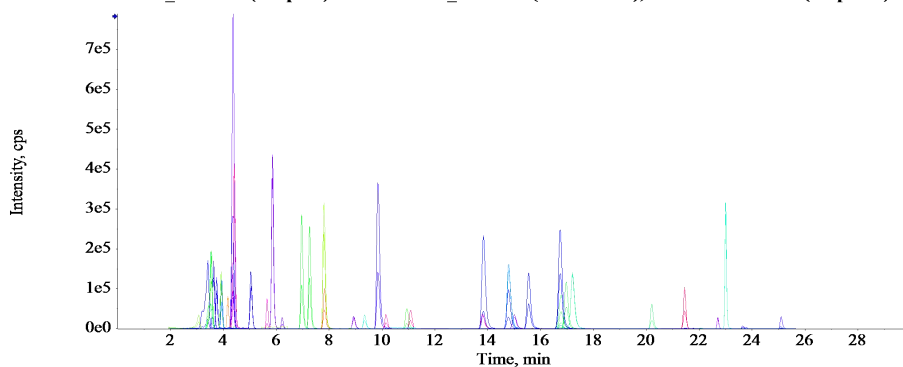


图1 42种农残化合物 XIC 色谱图 (10 ng/mL)

重复性结果

在韭菜基质中添加 42 种农残混合标准溶液, 进行 6 次重复性实验, 峰面积相对标准偏差在 0.42%~9.08%之间, 说明本方法的准确度满足定量要求, 方法精密密度良好。

表1 42种农残化合物重复性检测结果

序号	化合物	峰面积						RSD (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	
1	乙酰甲胺磷 (acephate)	7.54E+04	8.11E+04	7.96E+04	8.44E+04	7.81E+04	8.02E+04	3.77
2	啉虫脒 (acetamiprid)	9.02E+04	8.92E+04	8.91E+04	9.30E+04	8.44E+04	9.14E+04	3.28
3	涕灭威 (aldicarb)	5.30E+04	5.26E+04	5.19E+04	5.02E+04	4.98E+04	5.31E+04	2.81
4	涕灭威砒 (aldicarb Sulfone)	3.01E+04	3.18E+04	3.09E+04	3.23E+04	3.28E+04	3.17E+04	3.05
5	涕灭威亚砒 (aldicarb sulfoxide)	3.69E+04	3.54E+04	3.58E+04	3.69E+04	3.62E+04	3.58E+04	1.78
6	阿维菌素 (avermectin B1a)	2.16E+03	2.03E+03	1.94E+03	2.02E+03	2.22E+03	2.06E+03	4.90
7	嘧菌酯 (azoxystrobin)	1.36E+05	1.33E+05	1.38E+05	1.34E+05	1.36E+05	1.36E+05	1.30
8	甲萘威 (carbaryl)	3.49E+04	3.42E+04	3.41E+04	3.47E+04	3.39E+04	3.38E+04	1.24
9	多菌灵 (carbendazim)	2.10E+05	2.22E+05	2.21E+05	2.22E+05	2.34E+05	2.30E+05	3.74
10	克百威 (carbofuran)	1.02E+05	1.02E+05	1.00E+05	1.00E+05	9.99E+04	9.94E+04	1.00
11	3-羟基克百威	2.78E+04	2.94E+04	2.80E+04	2.72E+04	2.70E+04	2.82E+04	3.10

	(3-hydroxy carbofuran)							
12	氯虫苯甲酰胺 (chlorantraniliprole)	1.11E+04	1.13E+04	1.16E+04	1.17E+04	1.18E+04	1.16E+04	2.16
13	灭幼脲 (chlorbenzuron)	2.29E+04	2.20E+04	2.10E+04	2.40E+04	2.09E+04	2.13E+04	5.66
14	氟啶脲 (chlorfluazuron)	5.27E+03	5.45E+03	5.29E+03	5.11E+03	5.16E+03	5.55E+03	3.14
15	敌敌畏 (dichlorvos)	1.64E+04	1.56E+04	1.65E+04	1.52E+04	1.54E+04	1.63E+04	3.72
16	除虫脲 (diflubenzuron)	1.75E+04	1.68E+04	1.71E+04	1.72E+04	1.74E+04	1.69E+04	1.67
17	乐果 (dimethoate)	1.15E+05	1.16E+05	1.10E+05	1.16E+05	1.15E+05	1.16E+05	1.91
18	烯酰吗啉 (dimethomorph)	1.15E+04	1.16E+04	1.23E+04	1.23E+04	1.22E+04	1.27E+04	3.81
19	甲氨基阿维菌素苯甲 酸盐 (emamectin B1a)	2.51E+04	2.55E+04	2.60E+04	2.55E+04	2.58E+04	2.53E+04	1.31
20	氯吡啶 (forchlorfenuron)	3.26E+04	3.24E+04	3.16E+04	3.06E+04	3.23E+04	3.31E+04	2.75
21	吡虫啉 (imidacloprid)	1.53E+04	1.61E+04	1.82E+04	1.75E+04	1.68E+04	1.82E+04	6.95
22	甲霜灵 (metalaxyl)	1.11E+05	1.11E+05	1.10E+05	1.12E+05	1.11E+05	1.11E+05	0.42
23	甲胺磷 (methamidophos)	1.14E+04	9.52E+03	9.68E+03	1.18E+04	1.05E+04	1.15E+04	9.08
24	灭多威 (methomyl)	2.62E+04	2.67E+04	3.09E+04	2.85E+04	2.85E+04	2.89E+04	5.95
25	氧乐果 (omethoate)	6.01E+04	6.19E+04	6.00E+04	6.00E+04	6.14E+04	6.05E+04	1.31
26	多效唑 (paclobutrazol)	1.99E+04	2.02E+04	1.98E+04	2.12E+04	2.10E+04	2.07E+04	2.80
27	甲拌磷 (phorate)	1.68E+04	1.69E+04	1.81E+04	1.46E+04	1.65E+04	1.82E+04	7.79
28	甲拌磷砒 (phorate sulfone)	7.65E+04	7.78E+04	7.50E+04	7.71E+04	7.73E+04	7.62E+04	1.26
29	甲拌磷亚砒 (phorate sulfoxide)	7.95E+04	7.70E+04	7.90E+04	7.65E+04	7.60E+04	7.65E+04	1.88
30	辛硫磷 (phoxim)	5.75E+04	5.29E+04	5.92E+04	5.76E+04	5.53E+04	5.63E+04	3.85
31	咪鲜胺 (prochloraz)	4.01E+04	4.10E+04	4.32E+04	4.37E+04	4.23E+04	4.06E+04	3.50

32	丙溴磷 (profenofos)	2.42E+04	2.42E+04	2.40E+04	2.42E+04	2.40E+04	2.40E+04	0.48
33	霜霉威 (propamocarb)	5.89E+04	6.17E+04	5.92E+04	6.18E+04	6.26E+04	5.03E+04	7.70
34	吡唑醚菌酯 (pyraclostrobin)	6.90E+04	7.13E+04	6.71E+04	7.15E+04	7.26E+04	7.29E+04	3.20
35	哒螨灵 (pyridaben)	6.46E+04	6.26E+04	6.31E+04	6.31E+04	6.19E+04	6.41E+04	1.55
36	嘧霉胺 (pyrimethanil)	1.14E+04	1.16E+04	1.15E+04	1.12E+04	1.17E+04	1.14E+04	1.70
37	虫酰肼 (tebufenozide)	9.75E+04	9.71E+04	9.71E+04	9.90E+04	9.76E+04	9.95E+04	1.04
38	噻虫嗪 (thiamethoxam)	2.77E+04	2.90E+04	3.14E+04	2.85E+04	2.86E+04	2.83E+04	4.47
39	氟虫腈 (fipronil)	4.72E+04	4.54E+04	4.54E+04	4.68E+04	4.80E+04	4.59E+04	2.28
40	氟甲腈 (fipronil desulfinyl)	1.13E+05	1.13E+05	1.18E+05	1.13E+05	1.15E+05	1.09E+05	2.50
41	氟虫腈硫化物 (fipronil sulfide)	2.99E+04	3.15E+04	2.99E+04	3.12E+04	3.02E+04	3.06E+04	2.19
42	氟虫腈砒 (fipronil sulfone)	1.36E+05	1.39E+05	1.37E+05	1.38E+05	1.38E+05	1.37E+05	0.73

线性结果

根据标准曲线制备过程,配制成 2.0 ng/mL~50.0 ng/mL 的系列浓度标准曲线工作液。结果如图 2 所示,在线性范围内线性良好,相关系数 $R^2 > 0.99$ 。

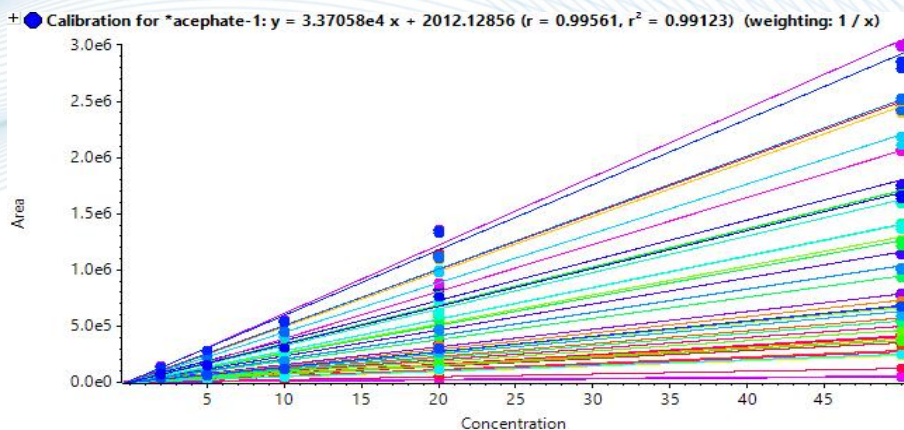


图 2 42 种农残化合物标准曲线图

结论

本文采用 HPMS-TQ 液质联用仪，根据《GB 23200.121-2021 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定高效液相色谱-串联质谱法》，以韭菜为基质，建立了完整的测定 42 种农残的应用方案。该方法具有灵敏度满足要求，结果准确，重复性好等特点。

3.1.4 有机氮类农残：蜂蜜中杀虫眯及其代谢产物残留检测 (LC-MS/MS)

适合农药及其代谢物检测：杀虫眯、4-氯邻甲苯胺

色谱条件

仪 器：HPMS-TQ 高效液相色谱串联质谱仪

液相条件		质谱条件	
色谱柱	Alphasil VC-C18, 2.1 × 100 mm, 2.5 μm	离子源	ESI+
流动相	A: 0.1%甲酸水; B: 乙腈	扫描模式	MRM
柱温	40 °C	离子化电压 (IS)	5500 V
流速	0.3 mL/min	气帘气压力 (CUR)	35 psi
进样量	10 μL	喷雾气 (GS1)	50 psi
洗脱梯度	二元梯度洗脱	辅助加热气 (GS2)	50 psi
		离子源温度 (TEM)	550 °C
		碰撞气 (CAD)	9 psi

MRM 参数:

序号	化合物	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压 (DP)	碰撞能 (CE)
1	杀虫眯 (Cholrdimeform)	1.28	197.1	117.1	90	36
			197.1	125.0	90	42
2	4-氯邻甲苯胺 (4-chloro-o-toluidine)	4.13	142.1	106.1	80	37
			142.1	125.0	80	28

重复性结果

在蜂蜜基质中添加 5 μg/kg 杀虫眯及其代谢物标准溶液，进行 6 次重复性实验，杀虫眯及其代谢物的峰面积 RSD 分别为 1.35%、3.35%，保留时间 RSD 分别为 0.31%、0.08%，说明本方法的准确度满足定量要求，方法精密度良好。

表 1 杀虫眯及其代谢物重复性检测结果

名称	-	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
杀虫眯	峰面积	3.00E+04	2.98E+04	2.96E+04	3.05E+04	3.05E+04	3.05E+04	1.35
	保留时间	1.287	1.281	1.289	1.278	1.284	1.285	0.31
4-氯邻甲苯胺	峰面积	4.27E+04	4.25E+04	4.43E+04	4.59E+04	4.59E+04	4.48E+04	3.35
	保留时间	4.135	4.139	4.134	4.13	4.131	4.131	0.08

线性、定量限、检测限结果

用空白基质制成浓度范围为: 1 ng/mL~50 ng/mL 的系列标准曲线。结果如图 1 所示, 以峰面积对浓度做标准曲线, 在线性范围内线性良好, 相关系数 $R^2 > 0.99$ 。进行蜂蜜中杀虫眯及其代谢物灵敏度测试, 结果表明蜂蜜中杀虫眯及其代谢物满足标准要求。

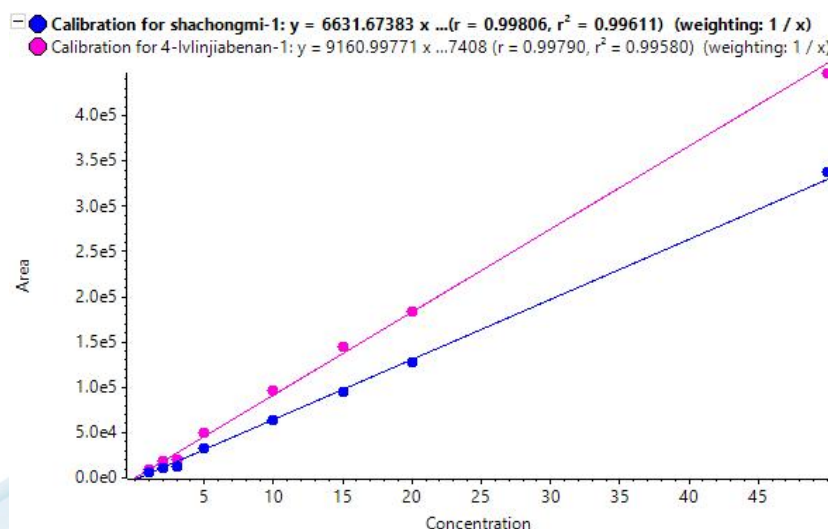


图 1 杀虫眯及其代谢物标准曲线图

结论

本文采用 HPMS-TQ 液质联用仪, 以蜂蜜为基质, 建立了完整的杀虫眯及其代谢物测定方案。该方法具有灵敏度满足要求, 结果准确, 重复性好等特点, 完全满足药典规定的检测需求, 可用于蜂蜜中杀虫眯及其代谢物的检测工作。

3.2 兽药残留

3.2.1 氯霉素类：动物源性食品中氯霉素、甲矾霉素和氟苯尼考残留检测（LC-MS/MS）

适合 3 种兽药残留检测：氯霉素、甲矾霉素和氟苯尼考

色谱条件

仪 器：HPMS-TQ 高效液相色谱串联质谱仪

液相条件		质谱条件	
色谱柱	Alphasil VC-C18, 2.1 × 100 mm, 2.5 μm	离子源	ESI-
流动相	A: 水; B: 甲醇	扫描模式	MRM
柱温	40 °C	离子化电压 (IS)	-4500 V
流速	0.3 mL/min	气帘气压力 (CUR)	30 psi
进样量	20 μL	喷雾气 (GS1)	60 psi
洗脱梯度	二元梯度洗脱	辅助加热气 (GS2)	60 psi
		离子源温度 (TEM)	700 °C
		碰撞气 (CAD)	9 psi

MRM 参数:

序号	化合物	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压 (DP)	碰撞能 (CE)
1	甲矾霉素	1.97	354.0	290.0	-55	-18
			354.0	185.0	-55	-27
2	氟苯尼考	2.80	356.0	336.0	-55	-14
			356.0	185.0	-55	-27
3	氯霉素	4.18	321.1	152.0	-55	-24
			321.1	256.9	-55	-15
4	氘代氯霉素	4.23	326.0	157.0	-55	-26

重复性结果

在鸡肉基质中添加 1 倍定量限（氯霉素 0.3 μg/kg、甲矾霉素和氟苯尼考 3 μg/kg）的标准品溶液，进行 9 次重复性实验，峰面积相对标准偏差在 1.36%~2.97% 之间，说明本方法精密度良好。

表 1 3 种目标化合物重复性检测结果

组分	峰面积									RSD (%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	
甲砒霉素	2.27E+04	2.13E+04	2.18E+04	2.18E+04	2.25E+04	2.21E+04	2.10E+04	2.16E+04	2.28E+04	2.84
氟苯尼考	1.11E+05	1.12E+05	1.13E+05	1.11E+05	1.09E+05	1.12E+05	1.12E+05	1.14E+05	1.10E+05	1.36
氯霉素	1.42E+04	1.44E+04	1.38E+04	1.37E+04	1.44E+04	1.46E+04	1.38E+04	1.41E+04	1.34E+04	2.97

线性、定量限、检测限结果

采用空白鸡肉样品提取液加入不同体积的标准工作液，配制成甲砒霉素和氟苯尼考浓度为 0.5 ng/mL、1.0 ng/mL、2.0 ng/mL、3.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL 和氯霉素浓度为 0.05 ng/mL、0.1 ng/mL、0.2 ng/mL、0.3 ng/mL、0.5 ng/mL、1.0 ng/mL 的基质混合标准曲线工作液。添加一定体积的氘代氯霉素溶液，使得内标浓度为 0.1 ng/mL，结果如下图 1 所示，利用内标法做标准曲线，在线性范围内线性良好，相关系数 $R^2 > 0.99$ 。

在鸡肉样品提取溶液中加入氯霉素 0.3 $\mu\text{g/kg}$ 、甲砒霉素和氟苯尼考 3 $\mu\text{g/kg}$ 的标准品溶液，添加一定体积的氘代氯霉素溶液，使得内标浓度为 0.1 ng/mL。结果氯霉素、甲砒霉素、氟苯尼考及氘代氯霉素响应值完全能满足要求。

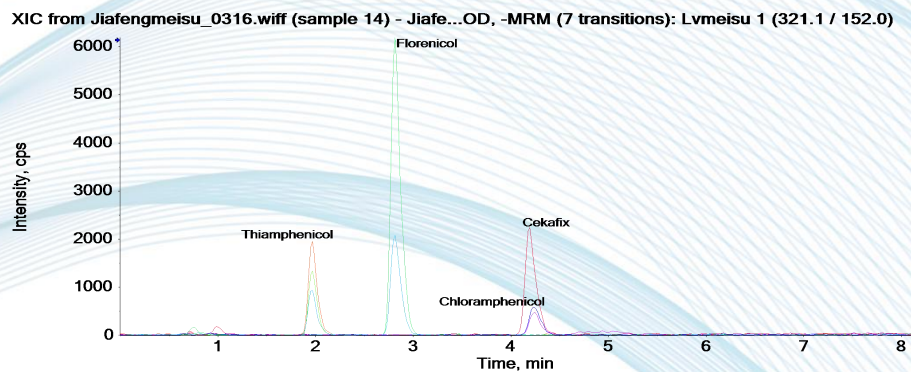


图 1 3 种目标化合物及内标 XIC 色谱图

结论

本文采用 HPMS-TQ 液质联用仪，以鸡肉为基质，建立了完整的测定方案。该方法灵敏度满足要求，结果准确，重复性较好。

3.2.2 硝基呋喃类：动物源性食品中硝基呋喃类药物代谢物的残留检测（LC-MS/MS）

适合 4 种硝基呋喃类兽药代谢物残留检测：呋喃唑酮代谢物、呋喃它酮代谢物、呋喃妥因代谢物、呋喃西林代谢物

色谱条件

仪 器：HPMS-TQ 高效液相色谱串联质谱仪

液相条件		质谱条件	
色谱柱	Alphasil VC-C18, 2.1 × 150 mm, 2.5 μm, 100 Å	离子源	ESI+
流动相	A: 0.1%甲酸水; B: 乙腈	扫描模式	MRM
柱温	30 °C	离子化电压 (IS)	5500 V
流速	0.2 mL/min	气帘气压力 (CUR)	35 psi
进样量	10 μL	喷雾气 (GS1)	55 psi
洗脱梯度	二元梯度洗脱	辅助加热气 (GS2)	55 psi
		离子源温度 (TEM)	600 °C
		碰撞气 (CAD)	9 psi

MRM 参数:

序号	化合物	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压 (DP)	碰撞能 (CE)
1	呋喃它酮代谢物 (AMOZ)	4.81	335.2	291.1	80	17
			335.2	262.2	80	23
2	呋喃西林代谢物 (SEM)	5.83	209.2	166.2	80	16
			209.2	192.1	80	14
3	呋喃妥因代谢物 (AHD)	6.05	249.2	134.1	80	17
			249.2	104.1	80	27
4	呋喃唑酮代谢物 (AOZ)	6.50	236.1	133.9	80	17
			236.1	103.9	80	31

重复性结果

在鸡肉基质中分别添加 0.5 μg/kg、2.5 μg/kg 的 4 种硝基呋喃代谢物混合标准溶液，进行 6 次重复性实验，峰面积相对标准偏差在 1.45%~6.44%之间，说明本方法精密度良好。

表 1 0.5 µg/kg 的 4 种硝基呋喃代谢物重复性检测结果

名称	次数						RSD (%)
	1	2	3	4	5	6	
AMOZ	1.15E+05	1.14E+05	1.16E+05	1.13E+05	1.14E+05	1.19E+05	1.72
SEM	7.71E+03	7.07E+03	6.59E+03	7.10E+03	6.47E+03	6.79E+03	6.44
AHD	2.49E+04	2.50E+04	2.42E+04	2.48E+04	2.43E+04	2.40E+04	1.63
AOZ	1.45E+05	1.41E+05	1.40E+05	1.39E+05	1.40E+05	1.41E+05	1.45

表 2 2.5 µg/kg 的 4 种硝基呋喃代谢物重复性检测结果

名称	次数						RSD (%)
	1	2	3	4	5	6	
AMOZ	1.77E+05	1.78E+05	1.83E+05	1.75E+05	1.76E+05	1.75E+05	1.67
SEM	1.26E+04	1.19E+04	1.14E+04	1.19E+04	1.23E+04	1.20E+04	3.35
AHD	3.46E+04	3.60E+04	3.38E+04	3.37E+04	3.43E+04	3.31E+04	2.86
AOZ	3.20E+05	3.22E+05	3.16E+05	3.17E+05	3.15E+05	3.13E+05	1.06

线性、定量限、检测限结果

根据标准曲线制备过程，配制成 1.0 ng/mL~20.0 ng/mL 的系列浓度标准曲线工作液。在线性浓度范围内结果良好，相关系数 $R^2>0.99$ 。进行中鸡肉中 4 种硝基呋喃代谢物灵敏度测试，结果表明以鸡肉为基质，4 种硝基呋喃代谢物的定量限满足国标要求。

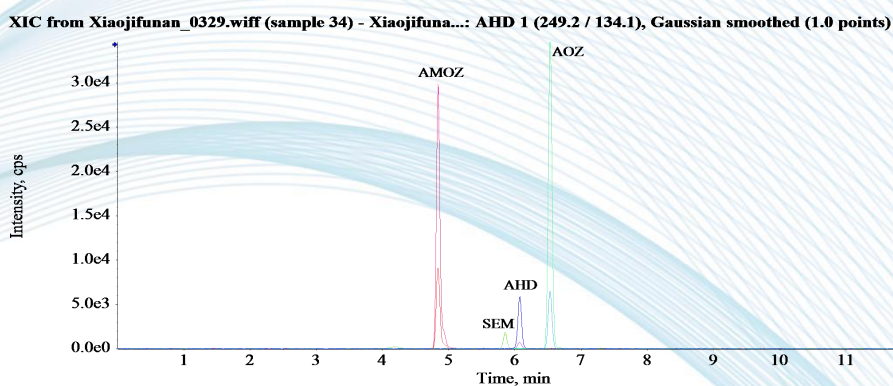


图 1 鸡肉基质中 4 种硝基呋喃代谢物灵敏度测试色谱图

结论

本文采用 HPMS-TQ 液质联用仪，以鸡肉为基质，建立了完整的测定 4 种硝基呋喃代谢物的方法。该方法灵敏度满足要求，结果准确，重复性好。

3.2.3 β 受体激动剂：蜂蜜中克伦特罗的残留检测 (LC-MS/MS)

适合兽药残留检测：克伦特罗

色谱条件

仪 器：HPMS-TQ 高效液相色谱串联质谱仪

液相条件		质谱条件	
色谱柱	Alphasil VC-C18, 2.1 × 100 mm, 2.5 μ m	离子源	ESI+
流动相	A: 0.1%甲酸水; B: 乙腈	扫描模式	MRM
柱温	40 °C	离子化电压 (IS)	5500 V
流速	0.3 mL/min	气帘气压力 (CUR)	35 psi
进样量	2 μ L	喷雾气 (GS1)	50 psi
洗脱梯度	二元梯度洗脱	辅助加热气 (GS2)	50 psi
		离子源温度 (TEM)	550 °C
		碰撞气 (CAD)	9 psi

MRM 参数:

序号	化合物	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压 (DP)	碰撞能 (CE)
1	克伦特罗	4.75	277.0	203.0	20	20
			277.0	259.0	20	14

重复性结果

在蜂蜜基质中添加 1LOQ 氨基甲酸酯标准品，进行 8 次重复性实验，峰面积相对标准偏差为 0.85%，说明本方法重复性良好，测定结果可靠。

表 1 克伦特罗重复性检测结果

组分	次数	1	2	3	4	5	6	7	8	RSD (%)
克伦特罗	峰面积	351951.5	355602.9	352618.5	355054.7	361099.8	352592.5	353225.5	352611.4	0.85

线性、定量限、检测限结果

用蜂蜜空白样品基质配制成浓度范围为：0.5 ng/mL~10 ng/mL 的标准曲线。结果如图 1 所示，以峰面积对浓度做标准曲线，在线性范围内线性良好，相关系数 $R^2 > 0.99$ 。

Calibration for Kelunteluo-1: $y = 1.37725e5 x + 23700.40150$ ($r = 0.99656$, $r^2 = 0.99313$) (weighting: $1/x$)

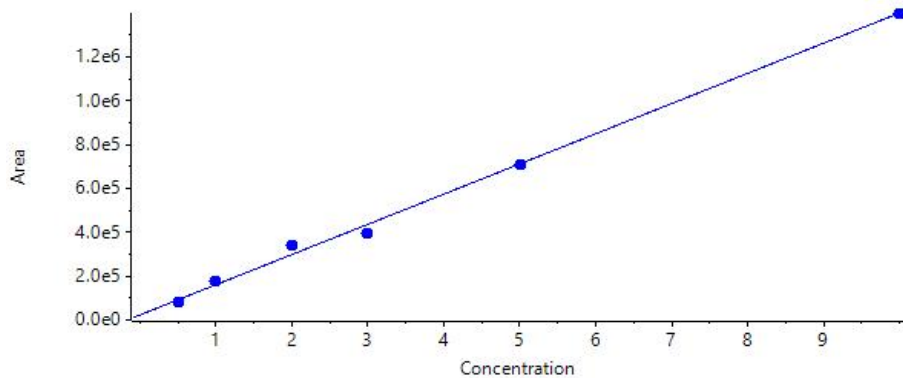


图1 克伦特罗标准曲线图

样品检测结果

对蜂蜜样品进行提取和净化，得到的空白基质通过 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜进行过滤，加入标准要求的检出限浓度的克伦特罗标准品，结果见下图，克伦特罗响应值满足要求。

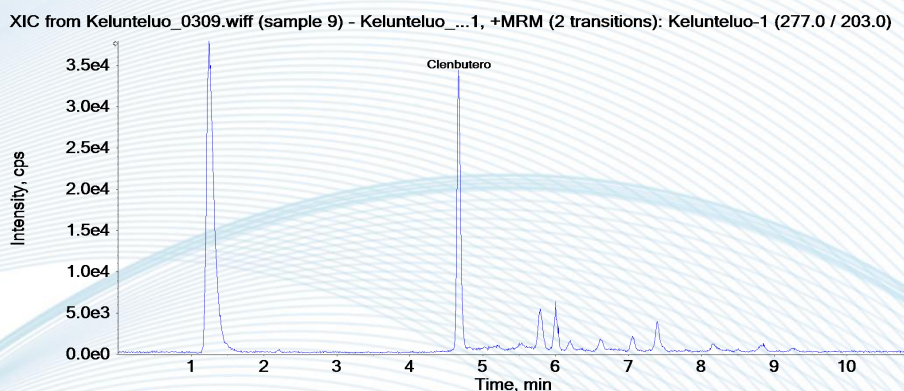


图2 克伦特罗检测限浓度测定色谱图

结论

本文采用 HPMS-TQ 液质联用仪，建立了完整的蜂蜜中克伦特罗残测定方案。该方法灵敏度远高于标准要求，回收率均在要求范围内，测定结果准确，重复性良好，可用于蜂蜜中的克伦特罗的定量测定。

3.2.4 喹诺酮类：牛奶和奶粉中 7 种喹诺酮类化合物的残留检测（LC-MS/MS）

适合 7 种兽药检测：恩诺沙星、达氟沙星、环丙沙星、沙拉沙星、奥比沙星、二氟沙星和麻保沙星

色谱条件

仪 器：HPMS-TQ 高效液相色谱串联质谱仪

液相条件		质谱条件	
色谱柱	Alphasil VC-C18, 2.1 × 150 mm, 2.5 μm	离子源	ESI+
流动相	A: 0.1%甲酸水; B: 甲醇	扫描模式	MRM
柱温	30 °C	离子化电压 (IS)	5000 V
流速	0.2 mL/min	气帘气压力 (CUR)	35 psi
进样量	5 μL	喷雾气 (GS1)	50 psi
洗脱梯度	二元梯度洗脱	辅助加热气 (GS2)	60 psi
		离子源温度 (TEM)	500 °C
		碰撞气 (CAD)	9 psi

MRM 参数:

序号	化合物	保留时间	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压 (DP)	碰撞能 (CE)
1	恩诺沙星 (Enrofloxacin)	5.74	360.3	316.2	100	28.2
			360.3	245.2	100	38.4
2	达氟沙星 (Danofloxacin)	5.78	358.2	340.0	100	33.0
			358.2	314.2	100	27.0
3	环丙沙星 (Ciprofloxacin)	5.73	332.1	288.1	100	26.0
			332.1	244.8	100	34.0
4	沙拉沙星 (Sarafloxacin)	6.17	386.1	342.0	100	27.0
			386.1	299.0	100	42.0
5	奥比沙星 (Orbifloxacin)	5.95	396.0	352.0	100	27.4
			396.0	295.0	100	33.5
6	二氟沙星 (Difloxacin)	5.98	400.0	356.0	100	29.0
			400.0	299.1	100	41.0
7	麻保沙星 (Marbofloxacin)	5.06	363.1	320.0	80	30.0
			363.1	344.9	80	24.0

重复性结果

在牛奶基质中添加 10 μg/kg 的 7 种喹诺酮类化合物混合标准溶液，进行 6 次重复性实验，峰面积相对标准偏差在 2.53%~4.06%之间，说明本方法的准确度

满足定量要求, 方法精密度良好。

表 1 7 种喹诺酮类化合物重复性检测结果

名称	次数	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
恩诺沙星		5.40E+05	5.49E+05	5.48E+05	5.63E+05	5.87E+05	5.96E+05	4.06
达氟沙星		8.68E+05	8.87E+05	9.07E+05	9.41E+05	9.44E+05	9.65E+05	4.06
环丙沙星	峰	2.03E+05	2.03E+05	2.02E+05	2.13E+05	2.13E+05	2.19E+05	3.36
沙拉沙星	面	2.74E+05	2.85E+05	2.80E+05	2.93E+05	3.03E+05	3.04E+05	4.28
奥比沙星	积	4.41E+05	4.45E+05	4.42E+05	4.52E+05	4.65E+05	4.66E+05	2.53
二氟沙星		2.99E+05	3.08E+05	3.06E+05	3.11E+05	3.27E+05	3.26E+05	3.58
麻保沙星		6.26E+04	6.31E+04	6.69E+04	6.76E+04	6.82E+04	6.60E+04	3.56

线性、定量限、检测限结果

吸取不同体积的标准工作液, 用空白牛奶样品提取液配制成 2.0 ng/mL~40.0 ng/mL 的系列浓度标准曲线工作液。结果如图 1 所示, 在线性范围内线性良好, 相关系数 $R^2 > 0.99$ 。进行牛奶中 7 种喹诺酮类化合物灵敏度测试, 结果表明以牛奶为基质, 7 种喹诺酮类化合物的检出限均满足标准要求。具体结果见图 2。

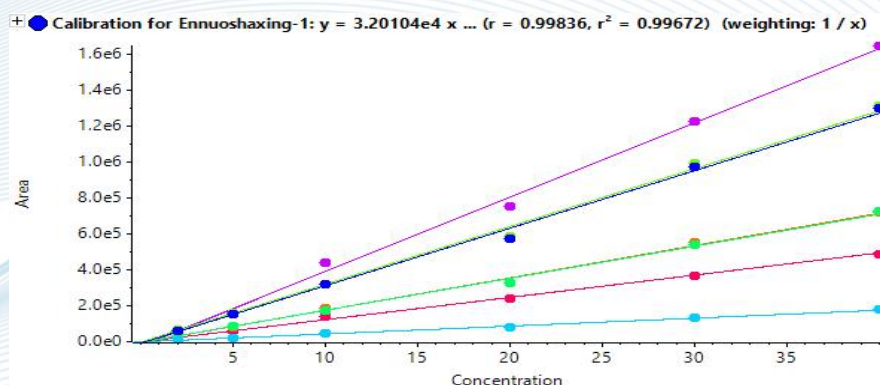


图 1 7 种喹诺酮类化合物标准曲线图

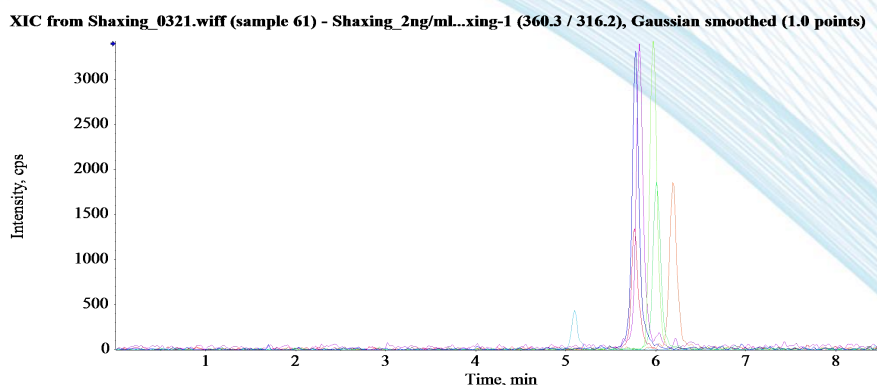


图 2 7 种喹诺酮类化合物 XIC 色谱图

结论

本文采用 HPMS-TQ 液质联用仪，以牛奶为基质，建立了完整的测定 7 种喹诺酮类化合物的应用方案。该方法具有灵敏度高，结果准确，重复性好等特点。

3.3 其他食品安全项目

3.3.1 黄曲霉毒素：植物油中黄曲霉毒素 B 族和 G 族的检测 (HPLC+FL)

适合黄曲霉毒素检测：黄曲霉毒素 B 族和 G 族

色谱条件

仪 器：S6000 高效液相色谱仪

色 谱 柱：Alphasil VC-C18, 4.6 × 250 mm, 5 μm, 100 Å

流 速：0.8 mL/min

进 样 量：50 μL

柱 温：40 °C

检测波长：激发波长：360 nm；发射波长：440 nm

线性、检测限、定量限结果

针对黄曲霉毒素进行线性、检测限及定量限的考察。取各组分浓度相同的黄曲霉毒素混标溶液制成不同浓度的混合标准溶液，以待测物峰面积为纵坐标，待测物浓度为横坐标绘制标准曲线，各组分在 0.05~40 ng/mL 内线性相关系数均大于 0.9999。测定黄曲霉毒素的检测限和定量限，检测结果均符合国标要求。

样品检测结果

图 1 为植物油样品通过免疫亲和柱前处理后在上述条件下的分离结果，本实验考察植物油基质干扰问题。由图中结果显示，植物油样品基质不干扰黄曲霉毒素出峰，实际样品中黄曲霉毒素未检出。

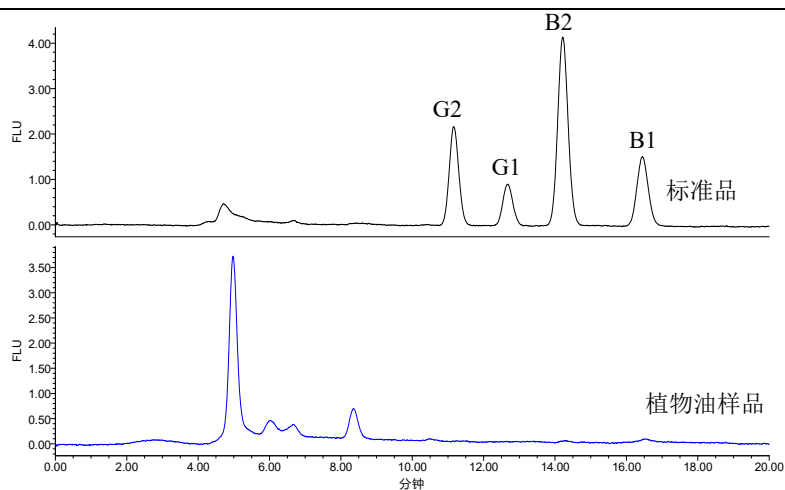


图1 黄曲霉毒素标准品与植物油样品色谱图

结论

植物油中黄曲霉毒素的检测在粮油行业中是行业热点,本方案采用光化学衍生器对黄曲霉毒素先衍生再进行检测。由结果可知,该方法检测限度、线性均符合国标要求,可满足植物油中黄曲霉毒素的检测要求。

3.3.2 三聚氰胺：食品中三聚氰胺的检测（HPLC+UV）

适合有害物质检测：三聚氰胺

色谱条件

仪 器：S6000 高效液相色谱仪

色 谱 柱：Tnature C18, 4.6 × 250 mm, 5 μm, 100 Å

流 速：1 mL/min

进 样 量：20 μL

柱 温：40 °C

检测波长：240 nm

重复性结果

以标准对照品色谱图考察方法重复性，连续进 6 针，具体见图 1，保留时间和峰面积 RSD 结果见下表，结果表明该方法在连续进样时重复性良好。

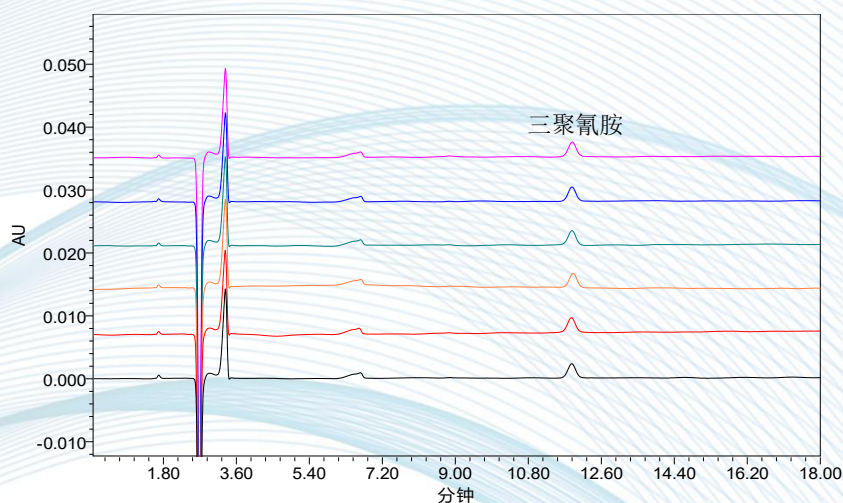


图 1 标品重复性验证色谱图

表 1 三聚氰胺重复性测定结果

参数	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
保留时间 (min)	11.864	11.906	11.876	11.878	11.883	11.871	0.1
峰面积	30448	30904	30666	30380	30386	30463	0.1

线性、检测限、定量限结果

对方法进行了线性、检测限及定量限的考察。取标准储备液配制成不同浓度的标准溶液，以待测物峰面积为纵坐标，待测物浓度为横坐标绘制标准曲线，三

聚氰胺在 0~2 $\mu\text{g/mL}$ 内线性相关系数为 0.9999。以 $S/N \geq 3$ 为检测限, $S/N \geq 10$ 为定量限, 测定三聚氰胺的检测限和定量限, 结果均低于国家标准中液相法测定乳品中三聚氰胺的检测限和定量限, 满足了低浓度定量检测需求。

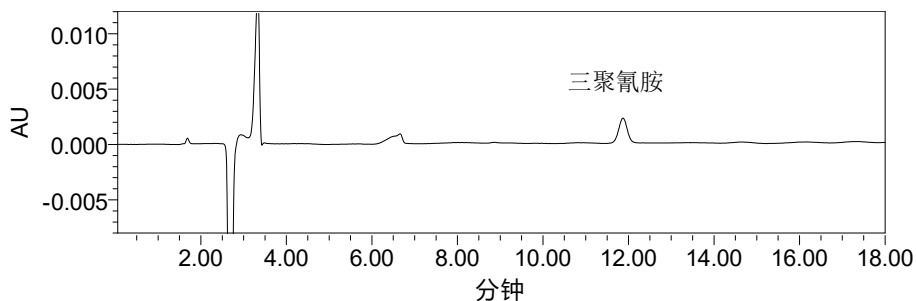
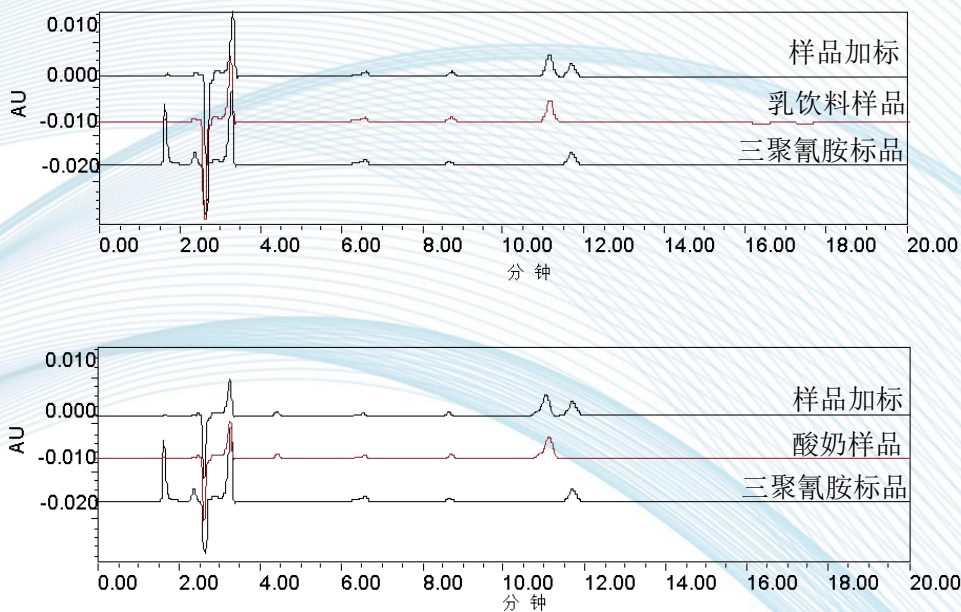


图2 三聚氰胺标准品测定结果色谱图

样品检测结果

采用上述样品前处理方法对实际样品中的三聚氰胺进行测定, 选用某品牌乳饮料、酸奶、液态乳基质, 测定结果如图3所示。实际样品中的三聚氰胺出峰处均实现了基线分离, 测定结果表明不受基质杂质干扰。



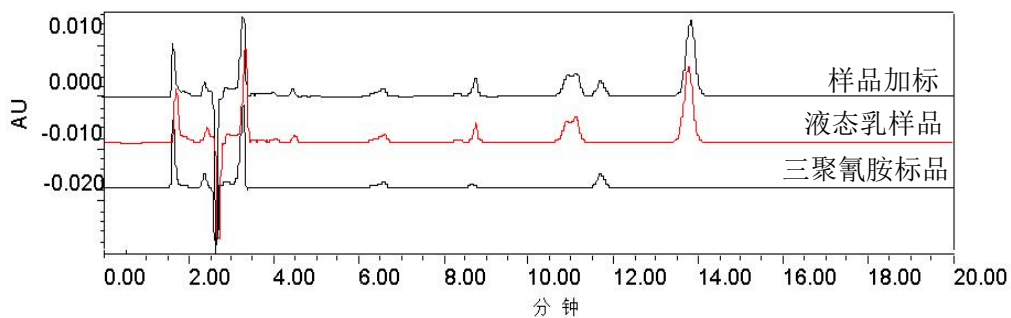


图3 某品牌配方奶粉中五种核苷酸测定结果色谱图

结论

本项目遵循国标方法，在 15 min 内可准确完成乳品中三聚氰胺的检测，结果无杂峰干扰，分离度良好。该方法是分析乳制品基质中三聚氰胺的有效手段。