



doi: 10.19969/j.fxcsxb.23011301

# 高效液相色谱-串联质谱法同时检测蒸馏酒及其配制酒中90种那非类物质

陈燕, 严丽娟\*, 徐敦明, 黎翠玉, 孙婷

(厦门海关技术中心, 福建 厦门 361026)

**摘要:** 建立了QuEChERS/高效液相色谱-串联质谱法(QuEChERS/HPLC-MS/MS)同时测定蒸馏酒及其配制酒中90种那非类非法添加药物的分析方法。样品经甲醇提取后, 采用基质分散固相萃取法(QuEChERS)进行净化; 上清液过0.22 μm有机相微孔滤膜, 以HPLC-MS/MS进行分析, 采用电喷雾(ESI)离子源电离, 正离子多反应监测模式(MRM)检测, 保留时间和离子丰度比进行定性分析, 外标法定量分析。以白酒、白兰地、人参酒作为基质, 对方法的准确度和精密度进行验证。结果表明, 在优化的色谱-质谱条件下, 90种那非类物质20 min内可获得满意的分离和检测结果, 在0.05~50 μg/L范围内线性关系良好, 相关系数( $r^2$ )均大于0.999, 方法的检出限(LOD)为0.5~10.0 μg/kg, 定量下限(LOQ)为1.25~25.0 μg/kg。各待测物在不同加标水平下的回收率为78.3%~109%, 相对标准偏差(RSD)为1.2%~9.9%。采用该方法测定47批蒸馏酒及其配制酒中90种那非类物质, 结果显示, 2批次样品中检出西地那非。该方法前处理简便, 净化效果好, 回收率稳定, 可用于蒸馏酒及其配制酒中90种那非类非法添加药物的同时快速检测。

**关键词:** 高效液相色谱-串联质谱法; QuEChERS; 蒸馏酒及其配制酒; 那非类物质; 非法添加  
**中图分类号:** O657.63; R917 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2023)05-0519-12

## Simultaneous Determination of 90 Nafils in Distilled Liquor and Its Products by QuEChERS/High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

CHEN Yan, YAN Li-juan\*, XU Dun-ming, LI Cui-yu, SUN Ting  
(Xiamen Customs Technology Center, Xiamen 361026, China)

**Abstract:** A QuEChERS/high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) was established for the determination of 90 nafils illegally added into distilled liquor and its products. The distilled liquor and its products samples were extracted with methanol solution, followed by purification of matrix dispersion solid phase extraction. The supernatant was firstly passed through a 0.22 μm organic phase microporous filter membrane, then analyzed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry with electrospray ionization (ESI) ion source in positive ion mode under multi-reaction monitoring (MRM) mode. The retention time and ion ratio were used for qualitative analysis and the external standard method was adopted for quantification. The accuracy and precision of the method were verified by taking white spirit, Brandy and ginseng wine as sample matrices. The results showed that 90 kinds of illicit drugs could be satisfactorily separated within 20 min under the above chromatographic and mass spectrometric conditions, and the linearities were good in the range of 0.05~50 μg/L, with correlation coefficients ( $r^2$ ) greater than 0.999. The limits of detection (LODs) of the method were in the range of 0.5~10.0 μg/kg, and the limits of quantitation (LOQs) were 1.25~25.0 μg/kg. The recoveries for the analytes at different spiked levels ranged from 78.3% to 109%, with relative standards deviations (RSDs) of 1.2%~9.9%. The method was applied to the determination of 90 nafils in 47 batches of distilled liquor and its products. The results showed that sildenafil is contained in 2 batches of samples. With the advantages of sim-

收稿日期: 2023-01-13; 修回日期: 2023-02-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1605400)

\* 通讯作者: 严丽娟, 博士, 正高级工程师, 研究方向: 食品安全检测技术, E-mail: yanlj97@163.com

plicity in pretreatment, good purification effect on complex liquor matrix, and stable recovery, this method could be used for the rapid and simultaneous detection of 90 nafils illegally added substances in distilled liquor and its products.

**Key words:** high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry (HPLC – MS/MS); QuEChERS; distilled liquor and its products; nafils; illegal addition

在经济利益的驱动下,近年来许多不法分子为突显酒的特殊功能,通过添加各种化学药品或化学物质,以达到其宣传效果,进而攫取更多的经济效益<sup>[1]</sup>。“那非类药物”一般是指治疗男性勃起功能障碍的药物,其本质上是一种5型磷酸二酯酶抑制剂,即PDE-5抑制剂,常用于临床治疗男性功能障碍。目前国内常用的那非类药物主要包括西地那非、他达那非和伐地那非等,需要在医师指导下使用<sup>[2-3]</sup>。然而不法商家为宣传其产品具有滋补健体、缓解疲劳、行气活血、增强免疫力等特殊功效,在产品中随意添加该类成分。消费者在不知情的情况下购买服用,会损害身体健康,长期服用还会产生休克、晕厥等不良反应,心血管疾病患者甚至会产生心脏骤停的严重后果<sup>[4-5]</sup>。我国法律法规中明确规定酒中不得添加该类化学药物成分,国家食品药品监督管理总局2015年曾通告,51家保健酒、配制酒生产企业在产品中违法添加PED-5类的化学成分,并标识其产品具有壮阳、性保健等功能<sup>[6]</sup>。因此,加强对酒中非法添加化学药物的监控对保障我国食品药品安全具有重要意义。

目前酒中那非类物质的检测方法主要有薄层色谱法、高效液相色谱法、高效液相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-高分辨质谱法等<sup>[7-13]</sup>。其中,薄层色谱法前处理复杂,检测效率低;液相色谱法选择性较低,灵敏度不够且基体干扰较大;而高分辨质谱法虽分辨率较高,但定量能力弱。随着分析检验技术的发展,具有高选择性、高灵敏度且前处理要求相对简单的高效液相色谱法-串联质谱法被广泛应用,并成为当前那非类物质主流的检测方法<sup>[14-18]</sup>。同时检测多种那非类物质虽已有相关检验方法发布<sup>[18]</sup>,但在实际检测时发现其对于一些复杂基质的配制酒类样品存在基体干扰较大的不足,如果不进行有效的净化,会影响准确定量。QuEChERS法因快速、简便、适用性广、灵敏度高等特点而得到广泛应用<sup>[19-21]</sup>。本研究选择QuEChERS法结合LC-MS/MS法检测蒸馏酒及其配制酒可能被添加的90种那非类药物。方法前处理简单、选择性强、灵敏度高、准确性好,适合日常检测中大批量样品的快速准确定量,可为酒行业的质量监管提供技术支持,从而更明确地指引行政执法、消费预警以及行业行为规范。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

6470三重四极杆质谱仪(美国Agilent公司);1290高效液相色谱仪(美国Agilent公司);TGL-10B高速离心机(上海安亭科学仪器厂);MS3 Control旋涡振荡器(德国IKA公司);KQ-700DE超声机(昆山市超声仪器有限公司);一次性注射器,0.22 μm有机相微孔滤膜。

90种那非类物质(见表2,纯度均≥98%,First Standard);甲醇、乙腈、甲酸(色谱纯,德国Merck公司);N-丙基乙二胺(PSA,100 g)、十八烷基硅烷键合硅胶(C<sub>18</sub>,100 g)(北京迪科马科技有限公司);水为超纯水,实验所用其他试剂均为分析纯。

### 1.2 标准溶液配制

准确移取90种那非类物质混合标准储备液(10 μg/mL)1.00 mL至10 mL容量瓶中,甲醇定容至刻度,配制成1.0 μg/mL的混合标准工作液。临用时用甲醇-水(1:1)逐级稀释成线性范围0.05~50 μg/L的混合标准工作溶液。

### 1.3 样品前处理

**1.3.1 提取** 准确移取待测蒸馏酒及其配制酒试样1.0 mL,置于10 mL离心管中,加入适量甲醇,超声15 min,冷却至室温,用甲醇定容至刻度备用。

**1.3.2 净化** 分取1.0 mL上述提取液于5 mL离心管中,加入30 mg PSA、30 mg C<sub>18</sub>,涡旋振荡1 min,于15 000 r/min下离心5 min,取上清液过有机相滤膜,根据实际浓度使用流动相适当稀释至线性范围内,待测备用。

## 1.4 色谱-质谱条件

色谱柱: Agilent Poroshell 120 EC - C<sub>18</sub> 柱 (100 mm × 4.6 mm, 2.7 μm); 柱温: 35 °C; 流速: 0.5 mL/min; 流动相 A: 0.1% 甲酸溶液; 流动相 B: 乙腈; 进样量: 5 μL; 梯度洗脱程序为: 0 ~ 0.5 min, 90% A; 0.5 ~ 1 min, 90% ~ 73% A; 1 ~ 6.5 min, 73% A; 6.5 ~ 10 min, 73% ~ 60% A; 10 ~ 13 min, 60% A; 13 ~ 15 min, 60% ~ 40% A; 15 ~ 17 min, 40% ~ 20% A; 17 ~ 17.1 min, 20% ~ 2% A; 17.1 ~ 19 min, 2% A; 19 ~ 19.1 min, 2% ~ 90% A; 19.1 ~ 20 min, 90% A。

电喷雾离子源(ESI); 正离子模式扫描; 多反应监测(MRM); 毛细管电压: 3.5 kV; 干燥气温度: 325 °C; 干燥气流量: 7 L/min; 雾化气压力: 276 kPa; 鞘气温度: 350 °C; 鞘气流量: 11 L/min; 监测离子对及碰撞能量(CE)参数见表1。

表1 90种那非类物质的保留时间( $t_R$ )、监测离子对及碰撞能量  
Table 1 Retention times ( $t_R$ ), monitoring ion pairs and collision energies of 90 nafilis

No.	Compound	$t_R$ /min	Precursor ion( $m/z$ )	Daughter ion( $m/z$ )	CE(V)
1	2-Hydroxyethylnortadalafil(2-羟乙基去甲他达拉非)	11.86	420.2	169.0, 298.1 <sup>*</sup>	46, 10
2	2-Hydroxypropylnortadalafil(2-羟基丙基去甲他达拉非)	12.87	434.2	312.1 <sup>*</sup> , 135.0	14, 26
3	Acetaminotadalafil(乙酰胺基他达拉非)	11.68	433.2	204.0 <sup>*</sup> , 135.0	74, 22
4	Acetil acid(那非乙酰胺)	13.43	357.2	329.1 <sup>*</sup> , 285.1	26, 34
5	Acetildenafil(红地那非)	6.36	467.3	127.1, 111.1 <sup>*</sup>	34, 34
6	Acetylvardenafil(乙酰伐地那非)	3.72	467.3	151.0, 111.1 <sup>*</sup>	54, 34
7	Aildenafil(艾地那非)	10.51	489.2	113.1 <sup>*</sup> , 99.1	34, 38
8	Aminosildenafil(氨基西地那非)	14.19	406.2	364.1 <sup>*</sup> , 299.1	26, 38
9	Aminotadalafil(氨基他达拉非)	11.74	391.0	269.0 <sup>*</sup> , 204.0	10, 35
10	Avanafil(阿伐那非)	9.20	484.2	375.1 <sup>*</sup> , 155.0	30, 46
11	Benzylsildenafil(苄西地那非)	12.99	551.2	377.1 <sup>*</sup> , 134.1	30, 42
12	Carbodenafil(卡巴地那非)	5.11	453.3	339.1 <sup>*</sup> , 311.1	26, 38
13	Chlorodenafil(氯地那非)	17.43	389.1	361.1 <sup>*</sup> , 285.0	30, 38
14	Chloropretadalafil(他达拉非甲基氯化物)	17.47	427.1	274.0, 135.0 <sup>*</sup>	34, 18
15	Cinnamylidenafil(桂地那非)	13.21	555.3	117.0 <sup>*</sup> , 115.1	30, 80
16	Cyclopentynafil(环戊那非)	7.35	529.3	461.2 <sup>*</sup> , 98.1	30, 42
17	Dapoxetine(达泊西汀)	13.00	306.2	157.0 <sup>*</sup> , 127.0	26, 62
18	Demethylpiperaziny sildenafil sulfonic acid (去甲基哌嗪基西地那非磺酸)	16.43	393.1	365.1 <sup>*</sup> , 256.0	30, 42
19	Depiperazinethiosildenafil(脱哌嗪基硫代西地那非)	12.26	409.1	381.1 <sup>*</sup> , 352.1	35, 40
20	Descarbonylsildenafil(去碳西地那非)	6.99	463.2	311.1, 283.1 <sup>*</sup>	34, 42
21	Desethylcarbodenafil(去乙基卡巴地那非)	4.48	425.2	339.1 <sup>*</sup> , 311.1	22, 34
22	Desmethylcarbodenafil(去甲基卡巴地那非)	4.70	439.2	339.1 <sup>*</sup> , 311.1	22, 34
23	Desmethylthiosildenafil(去甲基硫代西地那非)	14.74	477.2	327.1, 299.1 <sup>*</sup>	30, 42
24	Dichlorodenafil(双氯地那非)	19.19	407.1	379.0 <sup>*</sup> , 350.0	38, 38
25	Didescarbonylsildenafil(双去碳西地那非)	6.34	449.0	311.0, 283.1 <sup>*</sup>	30, 42
26	Dimethylacetildenafil(二甲基红地那非)	6.88	467.3	166.0, 127.1 <sup>*</sup>	58, 34
27	Dioxohongdenafil(双酮红地那非)	12.20	495.2	311.1, 127.1 <sup>*</sup>	46, 42
28	Dithiodesethyl carbodenafil(二硫代去乙基卡巴地那非)	15.15	457.2	371.1 <sup>*</sup> , 343.0	26, 38
29	Dithiodesmethyl carbodenafil(二硫代去甲基卡巴地那非)	15.54	471.0	371.1 <sup>*</sup> , 343.1	22, 38
30	Gendenafil(庚地那非)	16.68	355.2	327.1 <sup>*</sup> , 285.0	26, 34
31	Homosildenafil(豪莫西地那非)	10.02	489.2	311.0, 113.0 <sup>*</sup>	37, 35
32	Hydroxyacetildenafil(羟基红地那非)	5.40	483.3	143.1, 127.1 <sup>*</sup>	38, 34
33	Hydroxychlorodenafil(羟基氯地那非)	16.43	391.2	313.1 <sup>*</sup> , 285.1	38, 34
34	Hydroxyhomosildenafil(羟基豪莫西地那非)	9.30	505.2	129.1, 99.1 <sup>*</sup>	42, 42
35	Hydroxythioacetildenafil(羟基硫代红地那非)	12.74	499.2	143.1 <sup>*</sup> , 127.1	34, 34
36	Hydroxythiohomosildenafil(羟基硫代豪莫西地那非)	14.54	521.2	129.1, 99.1 <sup>*</sup>	34, 38
37	Hydroxythiovaridenafil(羟基硫代伐地那非)	11.31	521.2	167.0 <sup>*</sup> , 99.1	70, 38
38	Hydroxyvaridenafil(羟基伐地那非)	4.90	505.2	312.1, 151.0 <sup>*</sup>	46, 54
39	Imidazosagatriazinone(脱硫伐地那非)	18.03	313.2	285.1 <sup>*</sup> , 256.0	26, 34
40	Isobutylsildenafil(异丁基西地那非)	12.31	489.2	297.1, 100.1 <sup>*</sup>	46, 34
41	Lodenafil carbonate(罗地那非碳酸酯)	11.07	518.3	283.0 <sup>*</sup> , 112.2	53, 38
42	Mirodenafil(米罗那非)	13.13	532.3	296.1 <sup>*</sup> , 99.1	46, 46
43	Mutaprodenafil(亚硝地那非)	13.43	630.2	312.1, 141.9 <sup>*</sup>	46, 30
44	N-Boc-N-desethyl acetildenafil (N-叔丁氧羰基-N-去乙基红地那非)	12.50	539.3	439.2 <sup>*</sup> , 99.1	18, 46
45	N-Butyltadalafil(N-丁基他达拉非)	17.26	432.2	310.1 <sup>*</sup> , 135.0	14, 30
46	N-Desethylacetildenafil(N-去乙基红地那非)	5.09	439.2	166.0, 99.1 <sup>*</sup>	58, 34

(续表 1)

No.	Compound	$t_R$ /min	Precursor ion( $m/z$ )	Daughter ion( $m/z$ )	CE(V)
47	N-Desethylildenafil(N-去乙酰伐地那非)	8.58	461.2	312.1, 151.0 <sup>*</sup>	38, 58
48	N-Desethyl-N-methylsildenafil(N-去乙酰-N-甲基伐地那非)	5.10	475.0	312.0, 151.0 <sup>*</sup>	46, 50
49	N-Desmethylsildenafil(N-去甲基西地那非)	9.43	461.2	311.1, 283.0 <sup>*</sup>	34, 42
50	N-Ethyltadalafil(N-乙酰他达拉非)	15.54	404.2	282.1 <sup>*</sup> , 135.0	10, 26
51	Nitrodenafil(硝地那非)	17.67	358.2	330.1, 284.1 <sup>*</sup>	26, 34
52	N-Octylnortadalafil(N-辛基去甲他达拉非)	18.63	488.3	366.2 <sup>*</sup> , 169.0	14, 50
53	Noracetildenafil(那红地那非)	5.82	453.2	166.0, 97.1 <sup>*</sup>	58, 34
54	Norneosildenafil(那莫西地那非)	18.12	460.0	299.1, 282.9 <sup>*</sup>	42, 42
55	Norneovardenafil(那莫伐地那非)	8.25	357.2	329.1, 151.0 <sup>*</sup>	26, 34
56	Nortadalafil(去甲基他达拉非)	12.00	376.1	254.0, 204.0 <sup>*</sup>	10, 70
57	N-Phenylpropenyltadalafil(N-苯丙烯基他达拉非)	17.64	505.2	383.0 <sup>*</sup> , 261.9	20, 35
58	O-Desethylsildenafil(O-去乙酰西地那非)	10.29	447.2	299.1, 283.0 <sup>*</sup>	34, 30
59	Oxohongdenafil(酮红地那非)	9.92	481.3	410.2 <sup>*</sup> , 297.1	34, 50
60	Piperazonifil(哌啶那非)	5.77	483.2	436.2 <sup>*</sup> , 166.0	34, 58
61	Piperiacetildenafil(苯噻啶红地那非)	8.47	438.2	297.1, 98.1 <sup>*</sup>	42, 34
62	Propoxyphenyl aildenafil(丙氧苯基艾地那非)	11.73	503.2	283.0 <sup>*</sup> , 113.2	38, 34
63	Propoxyphenyl hydroxyhomosildenafil (丙氧苯基羟基豪莫西地那非)	10.90	519.2	283.0, 99.1 <sup>*</sup>	46, 42
64	Propoxyphenylisobutyl aildenafil(丙氧苯基异丁基艾地那非)	12.82	517.3	297.3 <sup>*</sup> , 113.1	42, 34
65	Propoxyphenylsildenafil(丙氧苯基西地那非)	11.08	489.2	283.1, 166.2 <sup>*</sup>	45, 65
66	Propoxyphenyl thioaildenafil(丙氧苯基硫代艾地那非)	16.42	519.2	299.0 <sup>*</sup> , 113.1	38, 34
67	Propoxyphenyl thiohomosildenafil(丙氧苯基硫代豪莫西地那非)	16.20	519.2	299.0 <sup>*</sup> , 113.1	42, 34
68	Propoxyphenyl thiohydroxyhomosildenafil (丙氧苯基硫代羟基豪莫西地那非)	15.91	535.2	299.1, 99.1 <sup>*</sup>	42, 42
69	Propoxyphenyl thiosildenafil(丙氧苯基硫代西地那非)	16.10	505.2	313.1, 299.0 <sup>*</sup>	42, 42
70	Pseudovardenafil(伪伐地那非)	16.61	460.0	312.1, 151.0 <sup>*</sup>	42, 50
71	Pyrazole N-desmethylsildenafil(吡唑 N-去甲基西地那非)	4.70	461.2	269.0, 100.1 <sup>*</sup>	42, 30
72	Sildenafil(西地那非)	9.58	475.0	283.1, 100.1 <sup>*</sup>	46, 30
73	Sildenafil dimer impurity(西地那非二聚体杂质)	16.65	835.2	312.0, 283.1 <sup>*</sup>	70, 66
74	Sildenafil impurity 12(西地那非杂质 12)	16.09	499.2	343.0 <sup>*</sup> , 371.1	42, 26
75	Sildenafil impurity 14(西地那非杂质 14)	15.92	485.2	343.0, 371.1 <sup>*</sup>	38, 26
76	Sildenafil N-oxide(西地那非 N-氧化物)	15.10	491.2	312.0, 99.1 <sup>*</sup>	40, 38
77	Tadalafil(他达拉非)	13.53	390.0	135.0, 268.0 <sup>*</sup>	10, 13
78	Tadalafil dichloro impurity(他达拉非二氯代杂质)	17.91	461.1	204.0 <sup>*</sup> , 135.0	78, 22
79	Thioaildenafil(硫代艾地那非)	15.55	505.2	113.1 <sup>*</sup> , 99.1	34, 42
80	Thiohomosildenafil(硫代豪莫西地那非)	15.77	505.2	299.0, 113.1 <sup>*</sup>	46, 34
81	Thioquinapiperfil(硫喹哌非)	4.86	449.2	204.0 <sup>*</sup> , 186.0	22, 42
82	Thiosildenafil(硫代西地那非)	15.12	491.2	299.0, 100.1 <sup>*</sup>	42, 30
83	Udenafil(乌地那非)	11.07	517.3	283.0 <sup>*</sup> , 112.1	50, 38
84	Vardenafil(伐地那非)	5.42	489.2	299.0, 151.0 <sup>*</sup>	49, 53
85	Vardenafil acetyl analogue(伐地那非乙酰基类似物)	4.25	438.2	151.0, 98.1 <sup>*</sup>	54, 34
86	Vardenafil dimer(伐地那非二聚体)	16.65	835.5	312.1, 151.1 <sup>*</sup>	70, 125
87	Vardenafil N-oxide(伐地那非 N-氧化物)	4.95	505.2	312.1, 151.0 <sup>*</sup>	46, 74
88	Vardenafil oxopiperazine(伐地那非哌嗪酮)	8.56	475.0	312.1, 151.0 <sup>*</sup>	42, 58
89	Xanthoanthrafil(苯酰胺那非)	14.07	390.2	151.0 <sup>*</sup> , 107.0	10, 74
90	Yohimbine(育亨宾)	4.39	355.2	212.0, 144.0 <sup>*</sup>	26, 34

\*: quantitative ion

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的优化

分别采用甲醇、乙腈、0.1%甲酸-乙腈、0.2%甲酸-乙腈、0.1%甲酸-甲醇、0.2%甲酸-甲醇等多种流动相体系进行色谱分析,考察待测物的分离效果、色谱峰形、峰高及响应情况。结果表明:选用甲醇、乙腈作为流动相时,待测物的峰形拖尾明显;采用0.1%甲酸-乙腈、0.2%甲酸-乙腈、0.1%甲酸-甲醇、0.2%甲酸-甲醇作为流动相时,待测物的分离度和峰形好;对比发现,当采用0.1%甲酸-乙腈作为流动相时各组分化学药物的离子化效率最高,90种那非物质均有较好的响应,分离度和峰形较好,因此最终确定0.1%甲酸-乙腈作为流动相。采用针泵连续进样,选择[M+H]<sup>+</sup>对母离子进行调谐,分别对碎裂电压、碰撞能量等条件进行优化,具体参数见表1,优化后的90种那非类物质的MRM色谱图见图1。

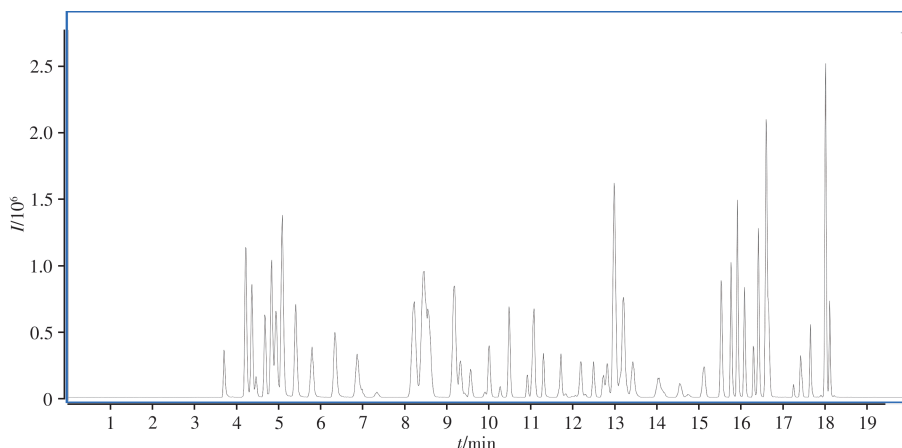


图1 90种那非类物质的总离子流图

Fig. 1 TIC chromatogram of 90 nafilis

由于90种那非类物质中存在同分异构体或母离子及碎片离子相同、对分离效果要求高的化合物,如  $m/z$  357.2的那莫伐地那非、那非乙酰胺;  $m/z$  438.2的伐地那非乙酰基类似物、苯噻啉红地那非;  $m/z$  467.3的乙酰伐地那非、红地那非、二甲基红地那非;  $m/z$  475.0的N-去乙基-N-甲基伐地那非、伐地那非哌嗪酮、西地那非;  $m/z$  489.2的伐地那非、豪莫西地那非、艾地那非、丙氧苯基西地那非、异丁基西地那非;  $m/z$  505.2的羟基伐地那非、羟基豪莫西地那非、硫代艾地那非、硫代豪莫西地那非、丙氧苯基硫代西地那非;  $m/z$  519.2的丙氧苯基羟基豪莫西地那非、丙氧苯基硫代豪莫西地那非、丙氧苯基硫代艾地那非;  $m/z$  521.2的羟基硫代伐地那非、羟基硫代豪莫西地那非等。比较了ACE Excel 3  $C_{18}$ -PFP (150 mm  $\times$  2.1 mm)、Agilent Eclipse Plus 3  $C_{18}$  (2.1 mm  $\times$  150 mm, 1.8  $\mu$ m)、Phenomenex Kinetex (2.1 mm  $\times$  100 mm, 2.6  $\mu$ m)、Agilent Poroshell 120 EC- $C_{18}$  (100 mm  $\times$  4.6 mm, 2.7  $\mu$ m) 4种色谱柱对90种非法添加物的分离效果。结果显示,选择Agilent Poroshell 120 EC- $C_{18}$  (100 mm  $\times$  4.6 mm, 2.7  $\mu$ m) 进行分离时,上述易产生干扰的几类化合物均有较好分离效果,且灵敏度高,峰形好(见图2)。因此选择该色谱柱作为分析色谱柱。

## 2.2 提取溶剂的选择

由于90种非法添加那非类物质均难溶或不溶于水,易溶于有机溶剂,因此考察了甲醇、乙腈、乙醇、甲醇-水(1:1)、甲醇-0.1%甲酸(1:1)作为提取溶剂时的提取效率,结果发现甲醇、甲醇-水(1:1)、甲醇-0.1%甲酸(1:1)作为提取溶剂时,化合物峰形较好,且选择甲醇作为提取溶剂时,目标化合物更稳定,QuEChERS的净化效果更好,因此最终选择甲醇作为提取溶剂。

## 2.3 净化方法的优化

由于不同蒸馏酒及其配制酒的基质不同,除主要含水和乙醇外,还含有糖、甘油、色素等,此外大多数保健酒为中药配方,基质复杂,在目标物离子化过程中存在基质效应。为了保证质谱离子源的洁净,同时提高方法的适用性,需要对样品进行净化。本实验考察了Waters Oasis HLB、MCX两种固相萃取小柱对被测组分的净化效果。结果显示,采用HLB固相萃取小柱净化时,苯酰胺那非等20种化合物的净化效果较差,而采用MCX固相萃取小柱净化时,2-羟乙基去甲他达拉非等42种化合物未取得较好的净化效果,回收率较差。

进一步采用QuEChERS法净化样品,考察了不同配比的吸附剂组合(PSA、 $C_{18}$ 、GCB)对样品的净化效果。结果显示使用吸附剂GCB时,可吸附较多色素,但也同时吸附目标物,降低了化合物的回收率,故选择PSA +  $C_{18}$ 为吸附剂。考察了PSA和 $C_{18}$ 用量(10~80 mg)对回收率的影响,发现以PSA、 $C_{18}$ 各10、15、20、25 mg混合作为吸附剂时,羟基红地那非、二甲基红地那非、桂地那非、乙酰胺基他达拉非、乙酰伐地那非、N-叔丁氧羰基-N-去乙基红地那非、N-苯丙烯基他达拉非、羟基硫代红地那非等8种化合物的回收率较差,基质效应较为明显;当净化剂增加到各30 mg时,所有药物均有较好回收率;此后继续增加净化剂用量,回收率无明显变化。基于净化效果与成本考虑,本实验选择PSA +  $C_{18}$ 各30 mg混合后作为吸附剂。

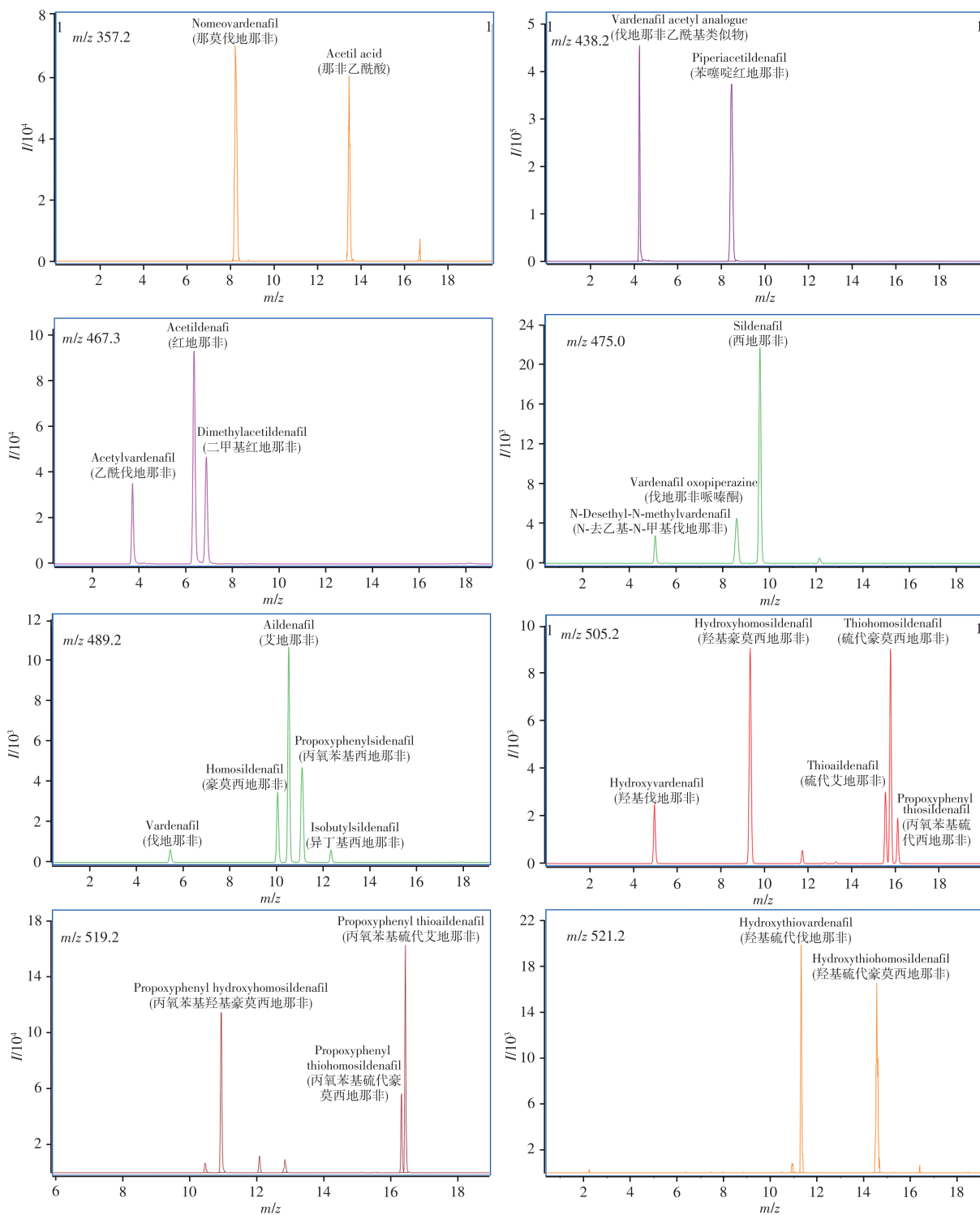


图2 易产生干扰的几类化合物的提取离子图

Fig. 2 Ion maps of several classes of compounds prone to interference

## 2.4 基质效应

样品基质中的其他组分可能会增强或抑制目标化合物的离子化效率，干扰化合物的检测，影响测定结果。因此，为确保检测结果准确可靠，有必要对基质效应情况进行考察。基质效应采用  $ME(\%) = (\text{目标物在空白基质溶液中的响应值} / \text{目标物在纯溶剂溶液中的响应值}) \times 100$  进行评价。研究表明，对于基体复杂的配制酒，样品经甲醇提取稀释后，其基质效应明显高于前处理结合 QuEChERS 净化的方法。选择白酒、白兰地、人参酒按“1.3”采用 QuEChERS 进行前处理，通过对比甲醇-水(1:1)标准溶液和样品基质提取液中添加同一浓度水平的标准溶液时两者的响应峰面积考察基质效应。通过计算，其基质效

应均在 ± 20%之内, 可忽略不计。

### 2.5 线性范围及检出限

采用甲醇-水(1:1)溶液将标准储备液稀释成0.05 ~ 50.0 μg/L的系列标准混合溶液, 在优化的色谱-质谱条件下进行HPLC-MS/MS分析。以进样质量浓度为横坐标( $x$ , μg/L), 定量离子对的峰面积为纵坐标( $y$ )绘制标准曲线。结果表明, 90种那非标准溶液在0.05 ~ 50.0 μg/L范围内线性关系良好, 相关系数( $r^2$ )均大于0.999。通过在不含目标化合物的阴性样品中添加标准溶液, 以信噪比( $S/N$ )为3计算检出限(LOD),  $S/N = 10$ 计算定量下限(LOQ), 得到各目标化合物的LOD和LOQ分别为0.5 ~ 10.0 μg/kg和1.25 ~ 25.0 μg/kg(见表2)。

表2 90种那非类物质的线性范围、检出限(LOD)、定量下限(LOQ)、回收率及相对标准偏差(RSD)

Table 2 Linear ranges, LODs, LOQs, recoveries and RSDs of 90 nafils

No.	Linear range (μg/L)	$r^2$	LOD (μg/kg)	LOQ (μg/kg)	Added (μg/kg)	White spirit		Brandy		Ginseng liquor	
						Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)
1	0.5 ~ 20.0	0.999 1	5.0	12.5	12.5	82.0 ~ 92.8	5.7	82.0 ~ 89.6	3.7	84.0 ~ 96.3	6.6
					25.0	85.6 ~ 98.9	4.1	85.7 ~ 97.3	4.6	85.0 ~ 98.1	4.8
					125	89.3 ~ 97.2	6.3	88.0 ~ 96.7	5.4	86.7 ~ 98.8	3.5
2	1.0 ~ 50.0	0.999 7	10.0	25.0	25.0	81.6 ~ 98.6	3.9	81.6 ~ 89.2	8.7	81.6 ~ 99.5	6.9
					50.0	89.9 ~ 97.7	4.5	89.3 ~ 98.6	2.6	87.0 ~ 99.6	5.8
					250	81.4 ~ 89.2	3.2	82.1 ~ 98.1	2.9	92.3 ~ 99.8	2.1
3	0.5 ~ 20.0	0.999 4	5.0	12.5	12.5	86.9 ~ 98.3	4.2	81.1 ~ 95.3	3.3	81.5 ~ 91.9	7.1
					25.0	91.8 ~ 98.6	4.2	86.5 ~ 101	4.3	87.2 ~ 98.6	3.9
					125	95.4 ~ 104	7.3	88.5 ~ 108	5.4	90.0 ~ 104	4.9
4	0.05 ~ 10.0	0.999 4	0.5	1.25	1.25	88.2 ~ 91.2	4.4	87.3 ~ 96.5	3.3	83.6 ~ 101	4.8
					2.5	91.6 ~ 102	2.5	95.6 ~ 102	4.8	91.0 ~ 102	3.9
					12.5	89.9 ~ 101	2.4	98.6 ~ 104	3.1	92.3 ~ 102	4.5
5	0.5 ~ 20.0	0.999 7	5.0	12.5	12.5	87.5 ~ 96.3	5.2	84.9 ~ 100	6.7	91.6 ~ 101	5.5
					25.0	85.6 ~ 101	7.1	85.9 ~ 105	6.3	86.6 ~ 99.5	9.1
					125	90.6 ~ 102	5.5	90.0 ~ 105	6.3	87.9 ~ 101	6.9
6	1.0 ~ 50.0	0.999 9	10.0	25.0	25.0	89.0 ~ 97.3	3.2	88.7 ~ 98.4	3.7	92.5 ~ 99.7	3.7
					50.0	89.7 ~ 101	4.6	93.8 ~ 104	3.7	92.6 ~ 104	5.3
					250	92.7 ~ 100	6.6	82.6 ~ 100	4.6	88.7 ~ 98.3	2.9
7	0.1 ~ 10.0	0.999 9	1.0	2.5	2.5	84.3 ~ 100	3.1	84.5 ~ 99.6	3.5	85.1 ~ 102	8.3
					5.0	81.2 ~ 98.3	4.2	82.1 ~ 98.7	3.4	88.0 ~ 98.7	5.2
					25.0	91.3 ~ 102	4.6	83.7 ~ 104	7.4	89.1 ~ 101	4.9
8	0.2 ~ 20.0	0.999 6	2.0	5.0	5.0	82.9 ~ 93.4	2.8	81.6 ~ 89.6	3.7	81.4 ~ 92.3	5.2
					10.0	89.0 ~ 98.4	5.3	91.2 ~ 98.8	4.8	83.4 ~ 95.1	3.6
					50.0	88.3 ~ 99.3	3.1	88.8 ~ 101	2.3	89.2 ~ 98.7	3.9
9	0.5 ~ 20.0	0.999 7	5.0	12.5	12.5	92.7 ~ 104	3.7	86.3 ~ 96.1	4.9	87.3 ~ 102	5.7
					25.0	93.2 ~ 109	4.8	93.7 ~ 102	4.7	91.7 ~ 101	6.3
					125	94.3 ~ 100	9.3	81.1 ~ 93.5	7.2	86.0 ~ 99.6	3.3
10	0.1 ~ 10.0	0.999 9	1.0	2.5	2.5	94.7 ~ 101	3.9	87.8 ~ 95.2	4.2	82.6 ~ 98.1	5.7
					5.0	93.5 ~ 103	4.8	86.2 ~ 95.6	3.6	85.8 ~ 99.3	4.6
					25.0	91.1 ~ 104	5.4	83.9 ~ 96.8	2.6	83.6 ~ 98.2	3.6
11	0.2 ~ 20.0	0.999 5	2.0	5.0	5.0	80.4 ~ 96.9	4.5	80.5 ~ 91.3	4.2	80.4 ~ 91.1	7.1
					10.0	92.5 ~ 102	3.9	90.6 ~ 100	4.8	88.7 ~ 102	5.5
					50.0	98.1 ~ 103	4.8	93.9 ~ 104	3.2	90.6 ~ 103	2.7
12	0.1 ~ 10.0	0.999 5	1.0	2.5	2.5	84.7 ~ 98.1	3.9	84.8 ~ 94.4	5.3	84.8 ~ 98.3	6.8
					5.0	81.2 ~ 88.9	3.1	81.3 ~ 90.0	2.6	82.7 ~ 89.8	3.6
					25.0	97.1 ~ 105	3.5	86.9 ~ 93.6	3.9	81.3 ~ 91.1	3.8
13	0.1 ~ 10.0	0.999 9	1.0	2.5	2.5	80.0 ~ 103	2.7	80.1 ~ 85.6	5.4	80.0 ~ 96.0	8.6
					5.0	80.9 ~ 91.8	5.1	81.0 ~ 91.7	3.5	81.9 ~ 91.5	6.2
					25.0	97.2 ~ 107	8.8	80.2 ~ 102	9.6	85.0 ~ 92.3	4.8
14	0.1 ~ 10.0	0.999 8	1.0	2.5	2.5	80.5 ~ 88.6	2.2	80.2 ~ 85.1	9.1	80.0 ~ 98.2	9.6
					5.0	88.2 ~ 98.3	4.9	88.3 ~ 98.1	3.7	90.4 ~ 99.9	5.7
					25.0	90.9 ~ 95.7	6.3	81.1 ~ 95.8	5.6	88.3 ~ 100	2.9
15	0.1 ~ 10.0	0.999 5	1.0	2.5	2.5	81.4 ~ 97.7	2.1	80.4 ~ 85.6	6.8	80.1 ~ 97.9	7.4
					5.0	81.7 ~ 86.4	2.2	82.0 ~ 86.5	1.3	82.6 ~ 86.3	2.8
					25.0	85.0 ~ 91.2	3.1	80.8 ~ 88.7	6.5	82.0 ~ 89.5	3.2
16	0.5 ~ 20.0	0.999 4	5.0	12.5	12.5	89.5 ~ 92.3	3.2	89.7 ~ 97.2	4.2	89.9 ~ 101	6.3
					25.0	81.9 ~ 89.8	3.2	82.0 ~ 90.2	3.1	81.8 ~ 90.0	4.1

(续表 2)

No.	Linear range ( $\mu\text{g/L}$ )	$r^2$	LOD ( $\mu\text{g/kg}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/kg}$ )	Added ( $\mu\text{g/kg}$ )	White spirit		Brandy		Ginseng liquor	
						Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)
17	0.05 ~ 10.0	1.000 0	0.5	1.25	125	86.6 ~ 102	7.1	87.3 ~ 102	6.1	82.0 ~ 92.5	4.5
					1.25	93.7 ~ 103	3.9	87.2 ~ 102	6.8	87.4 ~ 96.2	5.7
					2.5	85.4 ~ 102	7.1	85.1 ~ 96.3	4.4	94.1 ~ 102	4.6
18	0.2 ~ 20.0	0.999 3	2.0	5.0	12.5	80.1 ~ 95.0	2.8	80.3 ~ 87.5	5.2	80.1 ~ 93.9	7.8
					5.0	85.6 ~ 95.3	3.8	85.8 ~ 95.4	3.2	85.7 ~ 95.2	4.4
					10.0	96.4 ~ 102	4.6	90.2 ~ 102	2.6	85.8 ~ 99.0	5.1
19	0.2 ~ 20.0	0.999 8	2.0	5.0	50.0	83.4 ~ 94.4	3.3	83.6 ~ 92.5	5.2	84.9 ~ 98.7	7.1
					5.0	86.8 ~ 94.1	3.8	86.9 ~ 94.4	3.1	86.1 ~ 94.2	4.3
					10.0	87.6 ~ 97.6	7.2	83.7 ~ 98.8	8.4	86.9 ~ 96.3	4.5
20	0.2 ~ 20.0	0.999 8	2.0	5.0	50.0	89.6 ~ 105	4.2	89.8 ~ 94.3	8.2	83.3 ~ 101	7.4
					5.0	90.3 ~ 95.5	3.1	90.4 ~ 97.8	3.4	88.6 ~ 97.6	7.6
					10.0	87.5 ~ 95.6	5.6	91.2 ~ 103	4.5	90.4 ~ 101	3.5
21	0.2 ~ 20.0	0.999 7	2.0	5.0	50.0	82.4 ~ 91.8	4.1	81.6 ~ 91.9	8.2	82.4 ~ 103	8.9
					5.0	80.5 ~ 89.5	3.5	80.7 ~ 89.5	3.9	80.6 ~ 89.4	4.5
					10.0	86.2 ~ 102	8.1	81.7 ~ 102	7.6	80.7 ~ 101	6.2
22	0.1 ~ 10.0	0.999 7	1.0	2.5	50.0	82.2 ~ 100	1.9	80.6 ~ 85.0	5.6	80.4 ~ 102	9.9
					2.5	92.7 ~ 105	6.2	92.8 ~ 101	5.6	90.9 ~ 103	7.4
					5.0	87.6 ~ 90.2	4.3	80.6 ~ 90.4	4.8	92.8 ~ 98.2	1.9
23	0.5 ~ 50.0	0.999 9	5.0	12.5	25.0	94.7 ~ 98.8	2.3	94.5 ~ 97.8	2.3	88.9 ~ 98.0	4.2
					12.5	94.5 ~ 104	3.9	94.6 ~ 104	3.6	94.5 ~ 104	4.5
					25.0	90.9 ~ 99.8	3.4	91.0 ~ 99.9	3.3	90.1 ~ 99.7	3.6
24	0.1 ~ 10.0	0.999 7	1.0	2.5	125	98.1 ~ 102	5.8	89.1 ~ 103	3.7	91.0 ~ 99.9	2.6
					2.5	83.3 ~ 92.3	3.2	82.5 ~ 87.8	3.9	82.4 ~ 104	9.8
					5.0	88.6 ~ 99.5	4.2	88.7 ~ 99.6	3.1	91.3 ~ 99.4	4.5
25	0.5 ~ 20.0	0.999 1	5.0	12.5	25.0	87.7 ~ 98.7	7.2	85.7 ~ 98.9	6.1	88.7 ~ 99.6	5.5
					12.5	87.8 ~ 95.5	3.1	88.0 ~ 96.3	3.2	89.8 ~ 96.8	7.1
					25.0	90.5 ~ 99.5	3.8	90.0 ~ 99.6	4.3	87.7 ~ 99.4	4.0
26	0.5 ~ 20.0	0.999 9	5.0	12.5	125	91.7 ~ 102	6.9	91.0 ~ 105	4.5	90.6 ~ 103	3.3
					12.5	83.0 ~ 93.5	4.6	83.2 ~ 93.8	5.1	84.2 ~ 93.9	6.2
					25.0	85.2 ~ 98.6	4.2	88.8 ~ 100	5.2	85.1 ~ 99.8	4.4
27	0.1 ~ 10.0	0.999 8	1.0	2.5	125	86.3 ~ 95.9	7.6	89.5 ~ 101	6.1	90.3 ~ 101	3.7
					2.5	93.8 ~ 101	3.5	89.0 ~ 104	3.5	92.7 ~ 104	5.3
					5.0	93.4 ~ 102	2.5	93.2 ~ 98.8	5.5	86.7 ~ 103	6.1
28	0.1 ~ 10.0	0.999 5	1.0	2.5	25.0	88.7 ~ 100	2.6	93.3 ~ 99.3	3.1	93.5 ~ 98.8	5.5
					2.5	88.1 ~ 102	7.2	81.9 ~ 96.3	3.4	87.2 ~ 97.1	7.2
					5.0	87.8 ~ 103	7.2	88.2 ~ 101	8.3	80.0 ~ 104	5.8
29	0.1 ~ 10.0	0.999 7	1.0	2.5	25.0	87.4 ~ 92.5	5.2	92.6 ~ 100	4.6	89.4 ~ 98.2	4.1
					2.5	88.7 ~ 96.3	3.2	86.7 ~ 94.1	6.2	86.6 ~ 105	6.3
					5.0	85.8 ~ 93.9	3.4	85.9 ~ 94.0	3.9	83.3 ~ 93.8	4.2
30	0.5 ~ 20.0	0.999 8	5.0	12.5	25.0	78.3 ~ 101	2.3	82.4 ~ 92.2	3.9	86.3 ~ 98.6	7.2
					12.5	82.2 ~ 96.3	3.5	83.7 ~ 95.9	3.3	89.7 ~ 95.4	4.2
					25.0	86.7 ~ 99.2	3.9	86.3 ~ 99.2	2.4	91.7 ~ 99.3	2.4
31	0.5 ~ 20.0	0.999	5.0	12.5	125	85.4 ~ 97.5	3.6	80.8 ~ 88.7	5.7	81.8 ~ 98.6	7.7
					12.5	85.6 ~ 100	3.3	81.3 ~ 91.1	3.3	85.2 ~ 92.9	5.5
					25.0	87.0 ~ 96.4	4.2	88.3 ~ 97.9	2.7	82.3 ~ 96.4	2.1
32	0.1 ~ 10.0	0.999 9	1.0	2.5	125	83.6 ~ 99.9	2.8	81.4 ~ 89.4	8.4	85.0 ~ 97.8	8.6
					2.5	85.1 ~ 95.0	2.1	81.5 ~ 89.3	2.5	81.1 ~ 89.1	3.1
					5.0	82.6 ~ 96.9	3.7	86.5 ~ 93.5	6.3	82.5 ~ 99.9	4.5
33	0.1 ~ 10.0	0.999 3	1.0	2.5	25.0	88.8 ~ 96.9	2.7	96.2 ~ 103	3.1	86.0 ~ 99.7	4.1
					2.5	92.2 ~ 104	3.8	89.5 ~ 101	2.4	91.3 ~ 101	3.7
					5.0	93.8 ~ 101	3.1	96.4 ~ 102	3.3	92.1 ~ 102	4.1
34	0.5 ~ 20.0	0.999 9	5.0	12.5	25.0	81.2 ~ 97.7	5.2	81.4 ~ 89.8	4.3	83.1 ~ 102	9.2
					12.5	80.0 ~ 83.2	2.3	80.3 ~ 84.9	3.5	80.6 ~ 90.0	5.5
					25.0	88.6 ~ 102	8.2	81.9 ~ 95.6	8.7	80.3 ~ 92.3	5.2
35	0.1 ~ 10.0	1.000 0	1.0	2.5	125	93.0 ~ 104	3.2	93.1 ~ 102	4.1	93.0 ~ 104	5.3
					2.5	92.0 ~ 102	3.4	92.1 ~ 102	4.1	90.3 ~ 101	4.7
					5.0	92.1 ~ 99.7	2.7	90.5 ~ 97.3	1.3	92.1 ~ 102	3.7
36	0.1 ~ 10.0	0.999 8	1.0	2.5	25.0	80.4 ~ 96.3	2.9	81.4 ~ 85.6	9.7	81.0 ~ 101	8.7
					2.5	80.1 ~ 85.7	2.1	80.4 ~ 85.6	2.6	80.5 ~ 83.2	3.6
					5.0	89.5 ~ 102	7.7	80.3 ~ 105	9.2	80.4 ~ 98.8	6.4



(续表2)

No.	Linear range ( $\mu\text{g/L}$ )	$r^2$	LOD ( $\mu\text{g/kg}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/kg}$ )	Added ( $\mu\text{g/kg}$ )	White spirit		Brandy		Ginseng liquor	
						Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)
37	0.2 ~ 20.0	1.000 0	2.0	5.0	25.0	80.1 ~ 86.9	2.6	80.1 ~ 95.9	8.2	80.0 ~ 101	7.3
					5.0	93.0 ~ 105	6.1	91.5 ~ 102	6.8	86.3 ~ 101	7.2
					10.0	91.3 ~ 97.5	3.9	85.9 ~ 92.6	4.8	92.3 ~ 98.1	2.4
38	0.2 ~ 20.0	0.999 5	5.0	12.5	50.0	97.3 ~ 105	3.6	95.2 ~ 104	4.6	93.7 ~ 105	4.8
					12.5	97.8 ~ 102	1.6	92.9 ~ 101	4.3	92.4 ~ 100	2.5
					25.0	93.5 ~ 99.4	1.2	95.8 ~ 98.5	1.4	97.3 ~ 101	3.2
39	0.1 ~ 10.0	1.000 0	1.0	2.5	125	91.7 ~ 103	4.6	91.0 ~ 101	2.6	90.8 ~ 99.0	5.5
					2.5	93.4 ~ 103	2.9	92.5 ~ 105	4.5	93.3 ~ 101	4.7
					5.0	98.2 ~ 104	4.4	94.0 ~ 105	2.4	97.7 ~ 105	3.1
40	0.2 ~ 20.0	0.999 9	2.0	5.0	25.0	80.3 ~ 104	1.4	80.1 ~ 83.3	8.7	80.8 ~ 104	9.6
					5.0	80.4 ~ 86.1	2.6	81.1 ~ 87.3	2.6	80.2 ~ 86.9	2.9
					10.0	87.5 ~ 104	9.6	80.5 ~ 105	9.5	81.1 ~ 102	8.9
41	0.2 ~ 20.0	0.999 4	2.0	5.0	50.0	82.0 ~ 96.2	2.5	80.4 ~ 86.4	5.1	81.7 ~ 94.7	7.2
					5.0	87.9 ~ 95.3	4.2	85.1 ~ 96.4	5.7	81.8 ~ 96.2	4.3
					10.0	88.6 ~ 102	8.6	82.4 ~ 98.7	5.9	88.1 ~ 96.8	6.2
42	0.2 ~ 20.0	0.999 4	2.0	5.0	50.0	82.5 ~ 99.1	2.7	82.7 ~ 89.2	4.2	82.0 ~ 104	7.6
					5.0	92.0 ~ 101	4.1	90.3 ~ 101	4.2	86.7 ~ 97.6	4.2
					10.0	89.1 ~ 103	6.6	85.9 ~ 101	6.4	92.2 ~ 102	4.6
43	0.2 ~ 20.0	0.999 6	5.0	12.5	50.0	84.7 ~ 95.3	3.2	84.8 ~ 93.3	5.9	84.7 ~ 100	7.7
					12.5	91.9 ~ 104	5.8	92.1 ~ 103	5.2	89.9 ~ 95.4	5.4
					25.0	89.5 ~ 94.3	3.6	80.6 ~ 94.5	6.3	92.1 ~ 97.7	2.7
44	0.1 ~ 10.0	0.999 8	1.0	2.5	125	80.7 ~ 96.1	5.6	80.8 ~ 89.9	4.5	81.6 ~ 91.3	7.2
					2.5	88.7 ~ 100	4.5	88.8 ~ 100	4.6	87.7 ~ 100	5.2
					5.0	88.8 ~ 102	7.4	92.3 ~ 102	4.6	88.8 ~ 103	6.2
45	1.0 ~ 50.0	0.999 6	10.0	25.0	25.0	85.8 ~ 96.9	4.6	83.6 ~ 96.9	5.6	80.8 ~ 96.7	6.8
					25.0	78.3 ~ 85.3	2.3	82.4 ~ 92.2	3.9	86.3 ~ 98.6	5.2
					50.0	82.2 ~ 96.3	3.5	83.7 ~ 95.9	3.3	89.7 ~ 95.4	4.3
46	1.0 ~ 50.0	0.999 6	10.0	25.0	250	86.7 ~ 99.2	3.6	86.3 ~ 99.2	5.4	91.7 ~ 99.3	3.4
					25.0	85.4 ~ 94.5	3.6	80.8 ~ 88.7	3.7	81.8 ~ 98.6	7.1
					50.0	85.6 ~ 100	5.3	81.3 ~ 91.2	4.3	85.2 ~ 92.9	5.5
47	0.1 ~ 10.0	0.999 9	1.0	2.5	250	87.0 ~ 96.4	4.2	88.3 ~ 97.9	2.7	82.3 ~ 96.4	5.1
					2.5	83.6 ~ 99.9	4.8	81.4 ~ 89.4	3.4	85.0 ~ 97.8	7.6
					5.0	85.1 ~ 90.0	2.1	81.5 ~ 89.3	2.5	81.1 ~ 89.1	3.1
48	0.5 ~ 20.0	0.999 9	5.0	12.5	25.0	82.6 ~ 96.9	3.7	86.5 ~ 93.5	4.2	82.5 ~ 92.9	5.3
					12.5	88.8 ~ 96.9	4.7	96.2 ~ 103	3.1	86.0 ~ 99.7	4.1
					25.0	92.2 ~ 104	3.8	89.5 ~ 101	2.4	91.3 ~ 101	3.7
49	0.5 ~ 20.0	0.999 3	5.0	12.5	125	93.8 ~ 101	3.1	96.4 ~ 102	3.3	92.1 ~ 102	4.1
					12.5	87.3 ~ 98.6	4.2	87.4 ~ 98.4	4.5	86.3 ~ 101	7.5
					25.0	88.1 ~ 96.5	3.1	88.2 ~ 96.5	3.4	87.8 ~ 96.4	4.7
50	0.1 ~ 10.0	0.999 9	1.0	2.5	125	88.2 ~ 95.2	7.6	84.0 ~ 96.3	4.7	88.2 ~ 97.5	3.5
					2.5	80.8 ~ 95.3	7.6	80.5 ~ 94.4	6.6	80.9 ~ 103	9.6
					5.0	80.5 ~ 87.8	3.7	80.0 ~ 88.7	2.9	80.0 ~ 88.0	3.8
51	0.1 ~ 10.0	1.000 0	1.0	2.5	25.0	89.2 ~ 97.1	5.2	81.5 ~ 93.0	6.8	86.1 ~ 92.7	3.6
					2.5	81.1 ~ 99.3	7.4	80.5 ~ 93.9	6.1	80.2 ~ 96.2	8.6
					5.0	89.5 ~ 95.9	3.2	89.6 ~ 96.1	2.2	89.9 ~ 95.6	3.7
52	0.2 ~ 20.0	0.999 6	2.0	5.0	25.0	89.1 ~ 101	6.9	80.2 ~ 101	9.6	89.6 ~ 101	5.4
					5.0	87.2 ~ 100	5.3	87.3 ~ 99.3	3.9	90.0 ~ 100	6.5
					10.0	88.7 ~ 101	6.5	88.8 ~ 99.4	6.8	84.3 ~ 102	7.1
53	0.2 ~ 20.0	0.999 1	2.0	5.0	50.0	93.0 ~ 104	7.8	84.8 ~ 101	6.6	88.8 ~ 92.6	5.9
					5.0	82.5 ~ 90.7	3.3	82.6 ~ 90.8	3.9	82.5 ~ 90.7	4.2
					10.0	91.9 ~ 102	3.1	92.1 ~ 104	5.2	95.3 ~ 103	3.3
54	0.2 ~ 20.0	1.000 0	2.0	5.0	50.0	95.4 ~ 102	2.5	97.6 ~ 103	1.4	96.1 ~ 104	3.9
					5.0	83.1 ~ 98.9	6.4	85.2 ~ 91.5	4.5	86.7 ~ 99.1	7.1
					10.0	83.4 ~ 92.6	6.5	83.5 ~ 92.8	5.6	84.9 ~ 89.1	3.9
55	0.1 ~ 10.0	0.999 9	1.0	2.5	50.0	93.8 ~ 102	4.9	88.6 ~ 95.5	3.4	83.5 ~ 93.8	4.8
					2.5	81.0 ~ 94.5	7.6	81.0 ~ 88.5	5.1	81.0 ~ 93.7	6.8
					5.0	93.2 ~ 104	5.7	91.9 ~ 101	3.2	88.8 ~ 101	4.7
56	0.5 ~ 20.0	0.999 3	5.0	12.5	25.0	92.0 ~ 95.5	2.4	80.3 ~ 95.5	7.9	93.4 ~ 101	3.9
					12.5	80.9 ~ 93.8	4.5	80.6 ~ 93.0	5.2	80.4 ~ 96.9	8.1
					25.0	80.1 ~ 87.9	3.1	80.1 ~ 88.1	3.2	80.0 ~ 87.3	5.2

(续表 2)

No.	Linear range ( $\mu\text{g/L}$ )	$r^2$	LOD ( $\mu\text{g/kg}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/kg}$ )	Added ( $\mu\text{g/kg}$ )	White spirit		Brandy		Ginseng liquor	
						Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)
57	0.1 ~ 10.0	0.999 9	1.0	2.5	125	92.1 ~ 105	3.9	80.3 ~ 100	6.8	80.1 ~ 102	7.3
					2.5	96.8 ~ 100	1.8	87.0 ~ 95.6	2.4	91.8 ~ 101	4.5
					5.0	89.9 ~ 99.6	6.9	94.0 ~ 104	4.1	89.6 ~ 99.6	4.5
					25.0	95.9 ~ 101	3.9	94.2 ~ 105	2.2	94.0 ~ 104	4.6
58	0.2 ~ 20.0	0.999 5	2.0	5.0	5.0	86.3 ~ 102	7.5	85.0 ~ 91.6	3.5	84.8 ~ 99.5	7.7
					10.0	84.7 ~ 96.2	6.2	84.8 ~ 96.2	3.9	84.7 ~ 95.9	5.3
					50.0	91.1 ~ 100	3.4	93.1 ~ 101	2.2	84.8 ~ 97.3	6.5
					12.5	81.4 ~ 92.8	5.4	81.5 ~ 86.5	3.4	81.6 ~ 103	9.2
59	0.5 ~ 20.0	0.999 7	5.0	12.5	25.0	88.3 ~ 97.1	5.1	87.0 ~ 92.8	3.5	83.1 ~ 98.6	3.9
					125	93.7 ~ 102	3.5	91.4 ~ 98.7	3.3	88.5 ~ 99.2	4.5
					12.5	85.2 ~ 92.3	5.7	81.8 ~ 86.6	2.5	82.5 ~ 102	7.7
					25.0	87.6 ~ 100	6.8	86.0 ~ 95.6	5.7	91.1 ~ 101	4.1
60	0.5 ~ 20.0	0.999 3	5.0	12.5	125	86.4 ~ 93.5	5.6	80.3 ~ 90.1	4.1	86.0 ~ 92.6	3.5
					2.5	80.6 ~ 105	3.9	80.7 ~ 90.2	8.6	80.6 ~ 104	7.2
					5.0	80.6 ~ 88.3	4.1	80.6 ~ 89.6	3.3	81.2 ~ 89.1	3.9
					25.0	95.6 ~ 103	2.8	80.2 ~ 92.5	7.7	80.6 ~ 91.2	3.2
61	0.1 ~ 10.0	0.999 9	1.0	2.5	5.0	91.1 ~ 95.4	2.8	89.2 ~ 95.6	2.7	91.1 ~ 98.4	3.7
					10.0	87.0 ~ 96.8	5.7	95.2 ~ 102	4.3	95.3 ~ 103	4.1
					50.0	94.1 ~ 101	4.3	96.6 ~ 102	1.6	96.8 ~ 102	3.5
					25.0	83.6 ~ 100	6.3	83.7 ~ 92.7	5.6	83.6 ~ 100	6.6
62	0.2 ~ 20.0	0.999 9	2.0	5.0	50.0	84.7 ~ 97.2	6.3	84.8 ~ 97.3	5.9	84.3 ~ 97.1	5.1
					250	93.8 ~ 101	5.4	90.8 ~ 102	4.9	84.8 ~ 99.6	6.6
					2.5	85.0 ~ 93.6	3.4	87.5 ~ 95.6	3.1	85.1 ~ 99.6	3.2
					5.0	91.6 ~ 101	3.8	90.6 ~ 101	4.9	91.6 ~ 103	4.5
63	1.0 ~ 50.0	0.999 9	10.0	25.0	25.0	96.7 ~ 102	3.2	91.0 ~ 99.9	3.1	88.6 ~ 98.6	2.7
					12.5	89.7 ~ 96.4	2.5	89.8 ~ 96.2	5.2	84.9 ~ 99.9	6.7
					25.0	88.8 ~ 99.2	3.1	88.9 ~ 98.0	3.8	87.6 ~ 97.8	4.7
					125	93.0 ~ 104	6.9	89.5 ~ 104	4.6	85.9 ~ 104	7.6
64	0.1 ~ 10.0	0.999 8	1.0	2.5	5.0	86.1 ~ 102	6.4	86.2 ~ 92.4	3.2	85.8 ~ 102	6.4
					10.0	80.4 ~ 96.3	5.2	80.6 ~ 86.4	3.3	80.5 ~ 86.3	2.9
					50.0	86.5 ~ 102	6.5	84.2 ~ 102	6.9	80.6 ~ 102	8.2
					5.0	83.1 ~ 102	7.9	83.3 ~ 92.0	4.7	86.2 ~ 101	6.7
65	0.5 ~ 20.0	0.999 6	5.0	12.5	10.0	86.1 ~ 95.1	4.3	84.2 ~ 95.2	4.7	81.5 ~ 95.0	4.3
					50.0	88.6 ~ 101	5.6	88.8 ~ 101	5.8	86.2 ~ 104	6.9
					5.0	89.5 ~ 104	5.2	89.7 ~ 100	5.6	91.0 ~ 102	6.5
					10.0	88.6 ~ 96.2	3.5	86.4 ~ 96.3	5.8	82.6 ~ 96.1	4.6
66	0.2 ~ 20.0	0.999 8	2.0	5.0	50.0	91.4 ~ 103	5.5	88.9 ~ 103	5.4	88.8 ~ 103	5.2
					5.0	84.9 ~ 95.6	3.3	85.0 ~ 93.0	5.8	86.5 ~ 102	9.9
					10.0	81.6 ~ 90.3	3.9	82.4 ~ 96.3	3.9	82.3 ~ 90.2	4.4
					50.0	90.4 ~ 101	8.2	81.2 ~ 102	8.6	80.6 ~ 101	6.3
67	0.2 ~ 20.0	0.999 7	2.0	5.0	12.5	91.6 ~ 99.6	5.2	85.3 ~ 99.7	6.7	91.6 ~ 99.5	5.6
					25.0	94.1 ~ 103	3.8	92.9 ~ 103	7.7	92.8 ~ 103	4.2
					125	96.9 ~ 102	3.6	94.0 ~ 105	5.4	92.9 ~ 103	4.7
					5.0	86.4 ~ 95.1	5.6	83.6 ~ 91.4	5.4	83.4 ~ 103	8.1
68	0.2 ~ 20.0	0.999 9	2.0	5.0	5.0	80.5 ~ 87.3	2.6	80.3 ~ 86.4	2.5	82.7 ~ 87.5	4.6
					25.0	92.2 ~ 100	5.6	80.1 ~ 101	9.3	88.3 ~ 101	4.7
					5.0	80.7 ~ 95.8	3.5	80.6 ~ 89.4	2.8	80.5 ~ 96.0	6.5
					10.0	82.3 ~ 91.3	4.4	82.4 ~ 91.4	6.5	82.5 ~ 91.2	4.7
69	1.0 ~ 50.0	0.999 4	10.0	25.0	50.0	88.9 ~ 102	7.8	87.0 ~ 101	4.9	82.4 ~ 103	6.3
					25.0	88.4 ~ 105	3.9	88.6 ~ 95.9	6.5	85.6 ~ 105	7.8
					50.0	85.4 ~ 94.3	3.5	85.5 ~ 94.4	4.8	83.2 ~ 94.2	4.6
					250	87.5 ~ 101	6.5	85.4 ~ 101	6.7	85.5 ~ 94.4	3.9
70	0.1 ~ 10.0	0.999 9	1.0	2.5	2.5	88.7 ~ 98.6	6.2	88.4 ~ 95.8	5.2	88.5 ~ 104	7.3
					5.0	93.3 ~ 102	3.7	93.5 ~ 104	3.7	93.4 ~ 104	4.1
					25.0	97.3 ~ 103	5.5	92.1 ~ 99.6	3.4	93.5 ~ 104	3.9
					1.25	81.2 ~ 104	7.6	80.5 ~ 91.7	8.2	82.4 ~ 102	8.6
71	0.5 ~ 10.0	0.999 8	0.5	1.25	2.5	80.2 ~ 88.3	3.2	80.5 ~ 89.1	2.0	80.4 ~ 92.2	4.2
					12.5	89.2 ~ 98.6	8.8	83.0 ~ 98.6	6.6	80.5 ~ 98.6	7.8
					5.0	83.1 ~ 95.6	5.1	83.2 ~ 86.2	3.2	83.1 ~ 102	6.6
					10.0	81.4 ~ 89.1	2.3	81.3 ~ 89.6	4.1	80.8 ~ 86.2	3.7

(续表2)

No.	Linear range ( $\mu\text{g/L}$ )	$r^2$	LOD ( $\mu\text{g/kg}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/kg}$ )	Added ( $\mu\text{g/kg}$ )	White spirit		Brandy		Ginseng liquor	
						Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
77	0.5 ~ 20.0	1.000 0	5.0	12.5	50.0	89.3 ~ 96.9	5.8	81.0 ~ 92.9	4.8	81.4 ~ 91.6	3.2
					12.5	80.9 ~ 95.3	5.4	81.0 ~ 92.0	5.6	80.9 ~ 95.5	6.3
					25.0	80.1 ~ 92.4	3.8	80.3 ~ 85.1	2.5	80.2 ~ 88.9	3.3
					125	94.6 ~ 102	6.5	88.2 ~ 96.3	4.4	80.3 ~ 97.9	3.8
78	0.5 ~ 20.0	0.999 9	5.0	12.5	12.5	90.6 ~ 103	2.8	89.8 ~ 98.1	4.3	90.9 ~ 101	6.3
					25.0	85.5 ~ 91.6	2.6	85.1 ~ 91.6	3.3	83.0 ~ 91.5	2.9
					125	86.7 ~ 101	6.1	87.6 ~ 101	3.6	85.6 ~ 99.1	3.2
					12.5	82.5 ~ 93.2	5.3	80.8 ~ 89.0	4.6	81.7 ~ 98.4	6.1
79	0.5 ~ 20.0	1.000 0	5.0	12.5	25.0	82.4 ~ 93.9	4.4	82.4 ~ 94.0	4.4	82.3 ~ 93.8	5.9
					125	92.7 ~ 99.9	6.6	83.9 ~ 98.6	5.1	82.4 ~ 99.8	5.3
					5.0	83.2 ~ 99.3	6.9	83.4 ~ 90.7	3.1	84.7 ~ 98.5	8.3
					10.0	81.2 ~ 92.0	3.1	84.2 ~ 92.1	3.9	84.0 ~ 92.0	4.4
80	0.2 ~ 20.0	0.999 7	2.0	5.0	50.0	88.1 ~ 104	6.3	90.5 ~ 104	3.2	85.2 ~ 102	6.8
					2.5	88.0 ~ 97.6	4.2	88.0 ~ 96.3	3.2	88.0 ~ 96.1	5.0
					5.0	91.8 ~ 102	5.6	85.4 ~ 98.6	6.3	93.1 ~ 101	5.9
					25.0	89.2 ~ 101	4.7	84.4 ~ 102	7.3	92.9 ~ 98.6	2.9
81	0.1 ~ 10.0	0.999 7	1.0	2.5	5.0	84.2 ~ 103	6.2	83.9 ~ 91.6	5.8	82.1 ~ 99.9	7.6
					10.0	82.1 ~ 89.3	4.1	80.4 ~ 89.3	3.4	80.2 ~ 86.1	2.3
					50.0	86.4 ~ 102	6.1	80.4 ~ 103	8.3	81.5 ~ 93.5	6.3
					5.0	80.0 ~ 90.8	3.9	82.1 ~ 88.8	2.8	82.0 ~ 98.6	7.9
82	0.2 ~ 20.0	1.000 0	2.0	5.0	10.0	91.3 ~ 101	5.2	86.8 ~ 99.1	3.3	89.9 ~ 98.3	4.7
					50.0	80.9 ~ 86.8	4.6	85.8 ~ 91.7	2.8	80.9 ~ 89.1	3.8
					12.5	83.2 ~ 99.7	3.0	83.4 ~ 90.4	6.2	84.1 ~ 99.9	6.8
					25.0	91.4 ~ 100	6.5	82.7 ~ 100	8.1	82.3 ~ 91.2	4.7
83	0.2 ~ 20.0	0.999 6	2.0	5.0	125	92.3 ~ 101	4.8	82.1 ~ 91.3	5.1	91.5 ~ 100	5.5
					2.5	83.8 ~ 92.4	5.2	83.9 ~ 92.6	6.2	83.8 ~ 99.6	8.8
					5.0	91.9 ~ 102	5.6	92.1 ~ 105	4.6	88.8 ~ 102	7.5
					25.0	89.1 ~ 95.0	6.1	86.1 ~ 95.1	5.4	89.1 ~ 101	4.8
84	0.5 ~ 20.0	0.999 5	5.0	12.5	5.0	88.9 ~ 98.4	5.7	89.1 ~ 95.8	3.2	89.4 ~ 95.6	3.6
					10.0	94.3 ~ 101	4.3	92.7 ~ 104	4.4	90.0 ~ 102	5.4
					50.0	96.8 ~ 102	3.2	94.3 ~ 102	2.2	94.5 ~ 104	6.2
					5.0	81.3 ~ 100	3.3	80.3 ~ 88.9	3.8	83.7 ~ 101	8.5
85	0.1 ~ 10.0	0.999 9	1.0	2.5	10.0	81.6 ~ 86.2	2.6	81.6 ~ 86.3	2.2	80.1 ~ 86.1	2.6
					50.0	89.1 ~ 96.6	4.5	80.5 ~ 90.1	4.5	81.6 ~ 89.8	4.4
					2.5	85.2 ~ 92.3	3.2	92.3 ~ 101	4.2	89.6 ~ 94.6	3.5
					5.0	87.4 ~ 91.2	4.6	81.6 ~ 93.9	6.7	92.3 ~ 101	3.4
86	0.2 ~ 20.0	0.999 7	2.0	5.0	25.0	90.2 ~ 101	5.3	92.8 ~ 101	4.5	92.7 ~ 101	5.1
					5.0	91.2 ~ 101	3.2	92.3 ~ 101	4.6	85.4 ~ 95.3	4.5
					5.0	87.4 ~ 95.2	4.6	81.6 ~ 93.9	4.7	90.3 ~ 101	5.4
					25.0	90.2 ~ 98.6	3.3	92.8 ~ 101	5.5	92.7 ~ 101	5.1
87	0.2 ~ 20.0	0.999 3	2.0	5.0	2.5	85.2 ~ 90.8	3.2	82.3 ~ 97.5	7.4	85.4 ~ 92.3	3.5
					5.0	87.4 ~ 91.2	4.6	81.6 ~ 91.9	5.4	90.3 ~ 97.6	3.4
					25.0	90.2 ~ 101	5.3	92.8 ~ 101	4.5	92.7 ~ 101	5.1
					5.0	91.2 ~ 101	3.2	92.3 ~ 101	4.6	85.4 ~ 95.3	4.5
88	0.1 ~ 10.0	0.999 5	1.0	2.5	5.0	87.4 ~ 91.2	4.6	81.6 ~ 93.9	6.7	92.3 ~ 101	3.4
					25.0	90.2 ~ 101	5.3	92.8 ~ 101	4.5	92.7 ~ 101	5.1
					5.0	87.4 ~ 95.2	4.6	81.6 ~ 93.9	4.7	90.3 ~ 101	5.4
					25.0	90.2 ~ 98.6	3.3	92.8 ~ 101	5.5	92.7 ~ 101	5.1
89	0.1 ~ 10.0	0.999 7	1.0	2.5	2.5	85.2 ~ 90.8	3.2	82.3 ~ 97.5	7.4	85.4 ~ 92.3	3.5
					5.0	87.4 ~ 91.2	4.6	81.6 ~ 91.9	5.4	90.3 ~ 97.6	3.4
					25.0	90.2 ~ 101	5.3	92.8 ~ 101	4.5	92.7 ~ 101	5.1
					5.0	91.2 ~ 101	3.2	92.3 ~ 101	4.6	85.4 ~ 95.3	4.5
90	0.1 ~ 10.0	1.000 0	1.0	2.5	25.0	90.2 ~ 101	3.3	92.8 ~ 101	3.5	89.7 ~ 101	5.1

the number were the same as those in Table 1

## 2.6 回收率与相对标准偏差

那非类药物一般非法添加在保健功能酒中, 这些保健功能酒通常以蒸馏酒及配制酒为基酒, 因此本研究选择白酒、白兰地、人参酒3种代表性的蒸馏酒及配制酒为研究对象进行加标回收率实验。移取空白白酒、白兰地、人参酒样品1 mL, 分别添加约1、2和10倍方法定量下限水平的标准溶液, 进行加标回收实验。按照“1.3”进行样品前处理, 在优化色谱-质谱条件下进行测定, 每个加标水平平行测定6次, 计算方法的回收率和相对标准偏差(RSD)。结果表明, 各组待测物的加标回收率为78.3%~109%, 相对标准偏差(RSD)为1.2%~9.9%(见表2), 表明本研究建立的测定方法具有良好的准确度和精密度, 可满足日常检测的需求。

## 2.7 实际样品的检测

采用本方法对市售47批蒸馏酒及其配制酒进行调查研究。结果显示, 2批次功能性酒中的西地那非含量超出检出限, 其含量分别为311  $\mu\text{g/L}$ 和1720  $\mu\text{g/L}$ , 其他样品均未检出那非类药物。建议加强对市场的监管力度, 维护酒产品市场的正常秩序。同时建议消费者理性消费, 不要被产品的宣传所误导。

### 3 结 论

本研究建立了蒸馏酒及其配制酒中90种那非类化合物的高效液相色谱-串联质谱检测方法。方法灵敏度高,准确可靠,分析速度快,尤其适用于标识有壮阳补肾功效的功能性酒中西地那非类壮阳药的检测。该方法前处理操作简便,净化效果好,回收率稳定,可为蒸馏酒及其配制酒中那非类非法添加药物的检测提供有力技术支持,为打击该类酒中那非类化学药物非法添加提供有力依据,从而保证广大消费者的合法利益。

#### 参考文献:

- [1] Shi Y, Wei F, Zhu X P, Xiong J, Ma S C, Lin R C. *Chin. J. Pharm. Anal.* (石岩, 魏锋, 朱晓鹏, 熊婧, 马双成, 林瑞超. 药物分析杂志), **2014**, 34(1): 121-129.
- [2] Yu J, Ma J M, Zhang D S, Fan S F, Li Q. *J. Hebei Acad. Sci.* (俞婧, 马俊美, 张冬生, 范素芳, 李强. 河北省科学院学报), **2019**, 36(2): 57-64.
- [3] Wan Y H, Li J. *China Inspect. Body Lab.* (万远航, 李静. 中国检验检测), **2021**, 3: 16-18.
- [4] Lee E S, Lee J H, Han K M, Kim J W, Hwang I S, Cho S, Han S Y, Kim J. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2013**, 83(1): 171-178.
- [5] Yang S. *Biotech World*(杨森. 生物技术世界), **2015**, (7): 205.
- [6] Sun T T, Xu Y H, Zhang X M, Zheng M D. *Food Res. Dev.* (孙婷婷, 徐彦红, 张雪梅, 郑绵冬. 食品研究与开发), **2018**, 39(17): 197-204.
- [7] Wang T S, Tong Y, Zheng J, Zhang Z, Gao Q, Che B Q. *Chin. Pharm. J.* (王铁松, 仝禹, 郑洁, 张喆, 高青, 车宝泉. 中国药理学杂志), **2010**, 45(11): 857-861.
- [8] Li Q H. *China Mod. Med.* (李启红. 中国当代医药), **2017**, 24(21): 85-88.
- [9] Cao N Y, Dong J, Wu D, Wang S, Cen Q. *Agric. Sci. Technol. Equip.* (曹宁阳, 董娇, 吴迪, 王烁, 岑琴. 农业科技与装备), **2017**, 275(5): 52-54.
- [10] Ma W, Cheng L, Zhang L W, Zhang Y C, Wang H B, Jiao Y H, Dai H H, Tang Y Z. *Chin. J. Anal. Chem.* (马微, 程丽, 张兰威, 张英春, 王海波, 焦月华, 代汉慧, 唐英章. 分析化学), **2014**, 42(5): 1162-1171.
- [11] Damiano F, Silva C, Gregori A, Vacondio F, Mor M, Menozzi M, Di G D. *Sci. Justice*, **2014**, 54(3): 228-237.
- [12] Zhang L, Zhang F C, Wang C H, Jiang Y, Xu M, Li H. *Chin. J. Chromatogr.* (张琳, 张福成, 王朝虹, 蒋晔, 许萌, 李虹. 色谱), **2013**, 31(9): 898-902.
- [13] Zhang C H, Liu X L, Zhang X. *Liquor Mak.* (张长华, 刘晓玲, 张欣. 酿酒), **2017**, 44(4): 108-111.
- [14] Zhang C Y, Li Z G, Xu J L, Cai S Q. *Chin. J. Health Lab. Technol.* (张翠英, 李振国, 徐金玲, 蔡少青. 中国卫生检验杂志), **2007**, 17(10): 1741-1742.
- [15] Gao Y L, Wu X O, Xiao L H, Liang Z Y. *Chin. Tradit. Patent Med.* (高咏莉, 邬晓鸥, 肖丽和, 梁智渊. 中成药), **2009**, 31(7): 1058-1061.
- [16] Wang L, Zheng X, Zhong W, Chen J, Jiang J, Hu P. *J. Chromatogr. Sci.*, **2016**, 54(5): 713-719.
- [17] Xia J T, Wu W Q, Zhu S S, Jiang F, Fan Z Y, Wang H X, Peng Q Z, Yang Z. *J. Instrum. Anal.* (夏金涛, 吴婉琴, 朱松松, 江丰, 范志勇, 王会霞, 彭青枝, 杨总. 分析测试学报), **2022**, 41(5): 754-760.
- [18] Supplementary Inspection Methods for Food(BJS 201805) Determination of Nafils Substance in Food. (食品补充检验方法(BJS 201805)食品中那非类物质的测定).
- [19] Zhang Q, Ma C, Qin A L, Duan Y, Huan Z B, Wu Q. *China Meas. Test*(张群, 马晨, 秦安丽, 段云, 郇志博, 吴琼. 中国测试), **2021**, 47(2): 63-67.
- [20] Li C, Chen J F, Xiong Y, Xie S M, Gu L H. *J. Instrum. Anal.* (李纯, 陈俊妃, 熊颖, 谢思敏, 顾利红. 分析测试学报), **2022**, 41(12): 1793-1799.
- [21] Zhang Z Y, Song H, Li X, Xu Y J, Zhu Y, Wang L. *J. Instrum. Anal.* (张志远, 宋辉, 李想, 许英健, 朱昱, 王磊. 分析测试学报), **2022**, 41(11): 1658-1663.

(责任编辑: 龙秀芬)