DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250919002
引用格式: 魏婕, 孙敏, 王芳焕, 等. 气相色谱-串联质谱法测定食品中硫代二丙酸二月桂酯含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(4): 338–345.
WEI J, SUN M, WANG FH, *et al*. Determination of dilauryl thiodipropionate in food by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(4): 338–345. (in Chinese with English abstract).

气相色谱-串联质谱法测定食品中硫代二丙酸二月桂酯含量

魏　婕, 孙　敏*, 王芳焕, 李　萍, 陈　林, 郭澍强, 马　辉
(银川海关技术中心, 银川　750002)

摘　要: 目的　建立气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定食品中硫代二丙酸二月桂酯(dilauryl thiodipropionate, DLTP)含量的方法。**方法**　样品经乙腈提取后, 针对含油脂样品, 采用正己烷饱和乙腈混合溶剂体系进行去脂净化。所得提取液依次经离心、脱水及微孔滤膜过滤等步骤完成前处理。利用所建立的 GC-MS/MS, 结合外标法定量, 应用于水果、蔬菜、膨化食品、油炸坚果及籽类、油炸面制品等多种食品基质中 DLTP 的测定。**结果**　DLTP 在 0.1~2.0 mg/L 质量浓度范围内呈现良好的线性关系, 相关系数均大于等于 0.996; 在不同基质及不同加标浓度水平下, 方法的加标回收率为 81.8%~107.8%, 相对标准偏差为 0.59%~5.75% (n=6), 其中检出限 0.3 mg/kg, 定量限 1.0 mg/kg。**结论**　该方法具有操作简便、准确度高、灵敏度良好的特点, 适用于食品中 DLTP 的定量检测, 可为该食品添加剂的安全使用和监管提供可靠的技术支持。

关键词: 硫代二丙酸二月桂酯; 气相色谱-串联质谱法; 食品添加剂; 定量分析

Determination of dilauryl thiodipropionate in food by gas chromatography-tandem mass spectrometry

WEI Jie, SUN Min*, WANG Fang-Huan, LI Ping, CHEN Lin,
GUO Shu-Qiang, MA Hui
(*Yinchuan Customs Techology Center*, *Yinchuan* 750002, *China*)

ABSTRACT: Objective　To establish a method for the determination of dilauryl thiodipropionate (DLTP) in foods by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods**　Samples were extracted with acetonitrile. For lipid-rich samples, a solvent system composed of hexane-saturated acetonitrile was employed for defatting and purification. The resulting extract was then subjected to centrifugation, dehydration and filtration through a microporous membrane to complete sample preparation. The established GC-MS/MS method, combined

收稿日期: 2025-09-19
基金项目: 海关技术要求项目(JY20250037)
第一作者: 魏婕(1997—), 女, 初级工程师, 主要研究方向为食品质量安全。E-mail: w15595361224@163.com
***通信作者:** 孙敏(1983—), 女, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全。E-mail: 23126140@qq.com

with an external standard calibration approach, was applied to determine DLTP in various food matrices, including fruits, vegetables, puffed foods, fried nuts and seeds and fried flour-based products. **Results**　DLTP exhibited good linearity in the mass concentration range of 0.1–2.0 mg/L, with correlation coefficients all greater than or equal to 0.996. At different matrixes and different spiked concentration levels, the method demonstrated recoveries ranging from 81.8% to 107.8%, with relative standard deviations of 0.59%–5.75% (n=6). The limit of detection was 0.3 mg/kg, and the limit of quantitation was 1.0 mg/kg. **Conclusion**　The developed method is simple to perform, accurate and exhibits satisfactory sensitivity. It is suitable for the quantitative determination of DLTP in foods and can provide reliable technical support for the safe use and regulatory oversight of this food additive.

KEY WORDS: dilauryl thiodipropionate; gas chromatography-tandem mass spectrometry; food additive; quantitative analysis

0　引　言

硫代二丙酸二月桂酯(dilauryl thiodipropionate, DLTP)是由硫代二丙酸与月桂醇经酯化反应生成的化合物, 作为一种油溶性抗氧化剂, 具有优异的抗氧化性能与良好的稳定性。基于其低毒性及较低的生产成本, DLTP 在食品工业中应用广泛[1]。依据 GB 2760—2024《食品安全国家标准食品添加剂使用标准》规定, DLTP 在经表面处理的新鲜蔬菜、水果、熟制坚果与籽类、膨化食品及油炸面制品等食品类别中的最大允许使用量为 0.2 g/kg。该限量指标与国际食品法典委员会及联合国粮食及农业组织中针对食用油脂及其制品规定的 200 mg/kg 最大限量值具有等效性。

目前, 针对抗氧化剂的检测方法主要有高效液相色谱法[2–3]、气相色谱法[4], 还有超高效液相色谱-串联质谱法[5–6], 气相色谱-质谱法[7]以及高效薄层色谱结合其他快速分析方法[8–9]。传统的气相色谱法和液相色谱法检测灵敏度虽在近些年得到显著提升, 但是在复杂基质中出现杂质干扰大、定性确证能力弱等局限, 使得目标物检测受到影响, 易出现假阳性结果[10]。液相色谱-串联质谱法具有强大的分离能力、准确定性和高灵敏定量能力, 但大多用于高毒农残的分析检测[11]。相较而言, 气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)具有选择性强, 检出限(limit of detection, LOD)低, 定量准确等优势[12–13], 技术成熟且已逐步应用于抗氧化剂的检测当中。而 DLTP 在国内外检测方法研究较少, 尚未建立相关食品检测标准, 仅有认证认可协会的 1 项团体标准征求意见稿《食品中硫代二丙酸二月桂酯含量测定 气相色谱-质谱法》。这一研究空白主要归因于以下几点: (1) DLTP 分子结构中的硫醚键在持续光照影响下会发生断裂, 导致其在一定范围内分解过氧化物能力差, 通常与其他抗氧化剂协同作用效果更佳[14]; (2)由于 DLTP 具有疏水性且易与油脂紧密结合, 使得前处理过程尤为复杂, 传统液液萃取法和现有 QuEChERS 等净化方法都需要经过多次优化才能达到理想回收率, 特别是在去脂过程中容易造成目标物损失。因此, 如何有效分离油脂的同时确保 DLTP 的回收率, 并减少溶剂残留对检测结果的干扰, 成为方法开发的关键难点。因缺乏国际统一标准, 导致相关研究多停留在零散探索阶段。此外, 张学平[15]研究使用色谱法和化学法对 DLTP 的纯度进行表征。DIAMANTE 等[16]对化妆品中使用 DLTP 的安全性进行了评估, 证明该物质无致敏性。JING 等[17]的研究进一步表明, DLTP 与其他抗氧化剂联用可产生协同效应, 能有效抑制脂质氧化途径, 揭示了 DLTP 协同体系作为富脂食品高效保鲜技术的应用潜力。

为强化进出口食品监管, 亟须建立食品中 DLTP 的高效、准确检测方法。鉴于此, 本研究基于 GC-MS/MS, 利用多反应监测(multi-reaction monitoring, MRM)模式提升选择性, 并采用基质匹配标准曲线校正基质效应(matrix effect, ME), 建立一种具有多基质普适性的 DLTP 检测方法。以期为食品安全监管提供强有力的技术支撑, 进而保障进出口食品安全并促进食品产业的健康发展。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

实验样品购于本地超市。

DLTP(纯度≥98.0%, 德国 CNW 公司); 乙腈、正己烷(色谱纯, 德国默克公司); 氯化钠、无水硫酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2　仪器与设备

GCMS-TQ 8040 型气相色谱-质谱/质谱仪、SH-RXI-5SilMS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(日本岛津公司); Sartorius CPA225D 电子分析天平(精度 0.01 mg, 德国赛多利斯公司); CommaMix 多功能混匀仪(深圳逗点生物技术有限公司); Allegra X-30R 离心机(贝克曼库尔特有限公司); KQ-500DB 超声波发生器(昆山舒美超声仪器有限公司)。

1.3 标准工作液制备

1.3.1 标准储备液

称取 DLTP 标准物质 10 mg(精确到 0.1 mg), 用乙腈溶解于 10 mL 棕色容量瓶中, 定容至刻度, 配制成质量浓度为 1000 mg/L 的 DLTP 标准储备溶液, 于 4 ℃下避光保存, 有效期为 3 个月。

1.3.2 标准中间液

准确移取 1.0 mL 的标准储备溶液(1.3.1)于 10 mL 棕色容量瓶中, 用乙腈稀释并定容至刻度, 配制成质量浓度为 100 mg/L 的 DLTP 标准中间液, 于 4 ℃冰箱中避光保存。

1.3.3 标准工作液

根据需要将标准中间液, 用空白样品基质溶液稀释成质量浓度为 0.1、0.2、0.4、1.0、1.6、2.0 mg/L 的基质匹配标准工作溶液, 临用现配。

1.4 样品前处理

1.4.1 水果、蔬菜样品(不含油试样)

称取样品 1.00 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 具塞塑料离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 涡旋 1 min, 超声提取 20 min。加入 3 g 氯化钠, 涡旋 1 min。以 5000 r/min 的速度离心 2 min。移取 5 mL 提取液至 15 mL 具塞塑料离心管, 加入 3 g 无水硫酸钠, 涡旋混匀 1 min, 以 5000 r/min 的速度离心 2 min, 上清液过 0.22 μm 有机相微孔滤膜, 供 GC-MS/MS 测定。

1.4.2 膨化食品、油炸坚果及籽类、油炸面制品(含油试样)

称取样品 1.00 g(精确到 0.01 g)于 50 mL 具塞塑料离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 涡旋 1 min, 超声提取 20 min。加入3 g氯化钠, 涡旋1 min。将提取液转移至分液漏斗, 加入 5 mL 正己烷进行萃取。后移取 5 mL 下清液至 15 mL 具塞离心管, 加入 3 g 无水硫酸钠, 涡旋混匀 1 min, 以 5000 r/min 的速度离心 2 min, 上清液过 0.22 μm 有机相微孔滤膜, 供 GC-MS/MS 测定。

1.5 GC-MS/MS 条件

1.5.1 GC 条件

进样口温度设定为 250 ℃; 载气使用高纯氦气; 流速为 1.0 mL/min; 不分流进样; SH-RXI-5SilMS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm), 柱温度程序设定为初始温度 100 ℃, 保持 1 min, 20 ℃/min 升温至 240 ℃保持 3 min, 10 ℃/min 升温至 300 ℃保持 13 min。

1.5.2 MS/MS 条件

电子轰击离子源; 电离能量 70 eV; 离子源温度 230 ℃; 接口温度 280 ℃; 传输线温度 280 ℃; 碰撞气为氩气; MRM 模式, 目标化合物的定量离子对为 *m*/*z* 178.00-132.10, 碰撞电压 6 eV; 定性离子对 *m*/*z* 143.00-55.10, 碰撞电压 9 eV。

1.6 结果计算

基质匹配外标法定量。按照 1.3 配制基质匹配标准工作液并上机进行检测, 得到基质标准曲线。计算样品中 DLTP 的含量如公式(1):

$$X=\frac{C\times V\times 1000}{m\times 1000} \tag{1}$$

式中: X 为样品中 DLTP 的含量, mg/kg; C 为样品溶液中 DLTP 质量浓度, μg/mL; V 为样品溶液定容体积, mL; m 为试样质量, g; 1000 为换算系数。

1.7 数据处理

数据采用GC MS LabSolutions定量分析并处理, 实验数据重复测定 6 次, 根据 6 次实验结果计算平均值和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。本研究数据处理和表格绘制采用 Microsoft Office Excel 2022, 通过 Origin 8 软件绘制谱图。

2 结果与分析

2.1 仪器条件优化

本方法在岛津 GCMS-TQ 8040 型气相色谱-质谱/质谱仪上优化参数。为建立检测方法的 MRM 数据, 首先采用全扫描模式对 DLTP 进行初步分析, 确定其特征母离子。通过优化离子源条件, 包括离子源温度、进样口温度、色谱柱程序升温条件等, 确保母离子信号达到最佳响应强度。随后, 接入二级质谱(Q2)碰撞池, 进行子离子的筛选与确认。通过施加不同的碰撞能量(collision energy, CE), 优化子离子的响应值, 最终确定用于定量和定性的特征离子对及其对应的 CE。

在质谱参数优化过程中, 重点关注离子源温度、毛细管电压、碰撞气能量等关键参数, 确保目标化合物的离子化效率和碎片离子的生成效率达到最优。通过多次实验, 确定了本研究 DLTP 的最佳质谱条件, 包括特征离子对、CE、色谱柱程序升温程序条件以离子源温度等参数, 具体优化结果如上述 1.5 所示。

此外, 通过全扫描质谱图(图 1)和 MRM 色谱图(图 2)的对比分析, 进一步验证了 DLTP 的特征离子对及其响应强度的稳定性。最终, 建立了基于 GC-MS/MS 的 DLTP 检测方法, 确保了方法的高灵敏度、高选择性和高准确性。

2.2 提取方式的选择

DLTP 的提取原理基于其在有机溶剂中的溶解性和食品基质中目标物的分离效率。DLTP 为脂溶性抗氧化剂, 不溶于水, 溶于多数有机溶剂。因此, 采用有机溶剂提取食品中的 DLTP, 并利用超声涡旋振动技术以提升效果并减少所需时间。

2.3 提取溶剂的选择

提取溶剂是提取过程中起到重要作用的物质, 依据相似相溶原理, 本研究选取色谱方法中常用的丙酮、正己烷-乙酸乙酯混合溶剂、乙腈、甲醇作为提取溶剂进行考察,

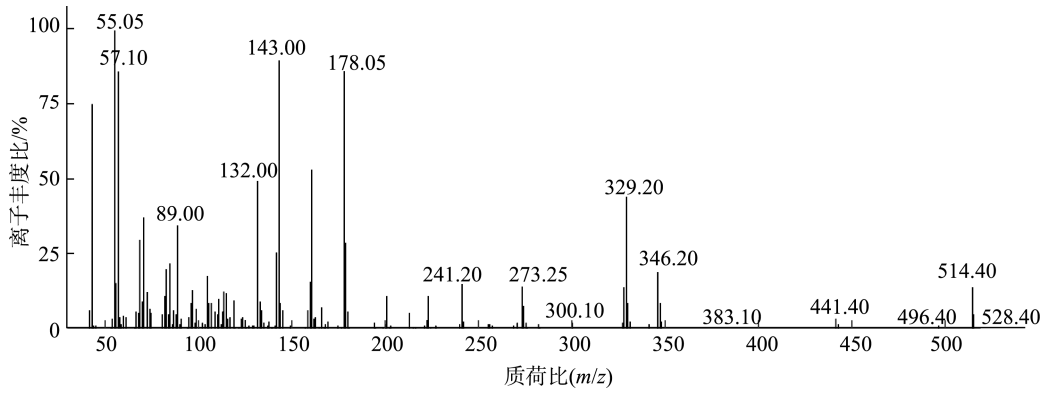


图 1　DLTP 质谱图

Fig.1　Mass spectrum of DLTP

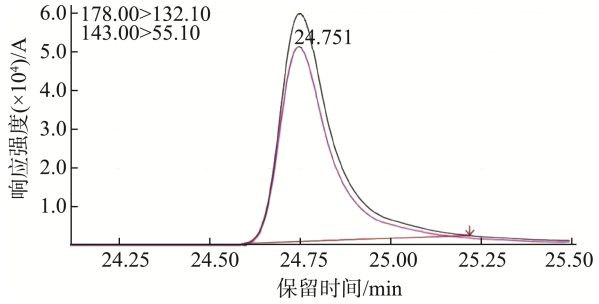


图 2　DLTP 的 MRM 色谱图

Fig.2　MRM chromatogram of DLTP

并依据其回收率的结果对提取效果进行评估。结果发现使用丙酮提取时有大量油脂和杂质溶于提取液，离心过膜难以分离；采用乙腈提取时，在蓝莓、胡萝卜、薯片、油炸蚕豆和油条基质中的回收率为 52.8%~100.8%；采用甲醇提取时，各基质的回收率为 40.7%~60.7%；相对来说，正己烷-乙酸乙酯对油条的提取回收率达 73.5%，高于乙腈，但对胡萝卜、油炸蚕豆和薯片等基质回收率低。因此，考虑到实验的操作性和统一性，选择极性有机溶剂乙腈作为提取剂，提取效率更高。不同基质在甲醇、乙腈和正己烷-乙酸乙酯中的提取效果见图 3。

2.4　提取时间的考察

对于复杂基质的样品，如油炸食品、蔬菜等，其中含有大量的油脂、纤维素等成分，目标物(DLTP)可能与这些成分紧密结合或被包裹在基质内部，需要更长的提取时间来打破基质与目标物的结合，使目标物释放出来。因此设置不同的提取时间梯度，分别为 10、15、20、25 min，考察提取时间对油炸面制品(油条)的影响。绘制提取时间-目标物含量曲线，根据曲线的变化趋势确定最佳提取时间。如图 4 所示，与对照组相比，随着提取时间的增加，DLTP 峰面积增大。其中，在 15 min 内，提取时间对峰面积无影响，结果显示与对照组相比无显著性差异(P>0.05)，在 15~25 min 时 DLTP 的峰面积持续增大，存在显著性差异(P<0.05)，表明 25 min 之前延长提取时间可显著提高提取效率。考虑到时间消耗和检测效率，本研究选择 20 min 作为 DLTP 的超声提取时间。

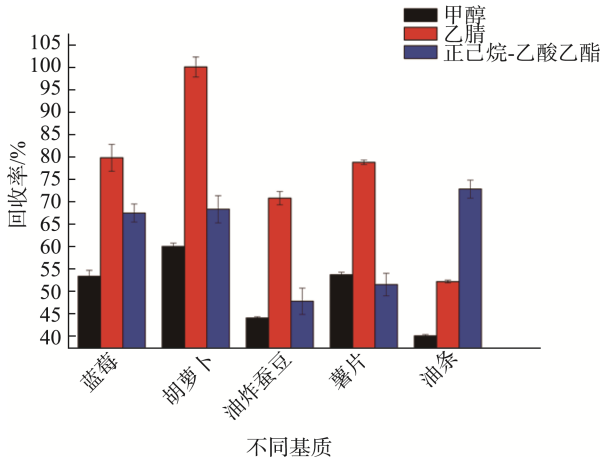
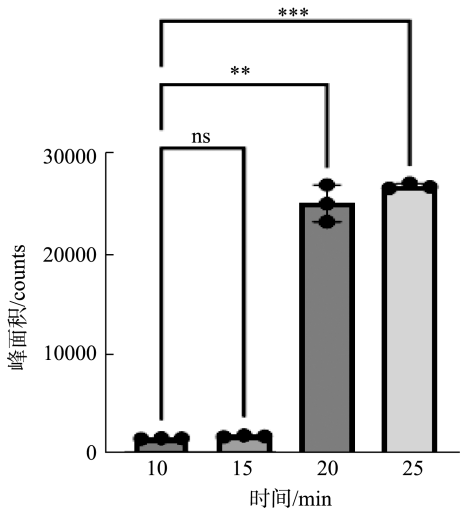


图 3　不同基质在甲醇、乙腈和正己烷-乙酸乙酯中回收率

Fig.3　Recovery rates of different matrices in methanol, acetonitrile and n-hexane-ethyl acetate



注：ns 表示不具有显著性差异(P>0.05)；**表示具有极显著性差异(P<0.01)；***表示具有强极显著性差异(P<0.001)。

图 4　不同提取时间下油条中 DLTP 峰面积变化

Fig.4　Variation in the peak area of DLTP in fried dough sticks at different extraction times

2.5 净化条件的优化

由于油炸坚果与籽类、油炸面制品和膨化食品含油量和其他杂质较多, 直接萃取上机存在 ME, 为提高回收率、保护仪器的良好性能, 需要对净化方式进行探究。首先考虑快速、简单、低成本的 QuEChERS 法净化方式[18–21]。实验结果表明, 单独使用 QuEChERS 净化管可有效去除色素, 但对于水果和蔬菜来说, 回收率低于 40%, 油炸坚果与籽类单独使用净化管的回收率相对较好, 达到 57.7%; 而油炸面制品和膨化食品上机后发现两种方式的提取液都未检出目标峰, 说明目标物都在净化过程中损失, 需继续探究适合的净化方式。又采用 C_{18} 固相萃取小柱净化[22], 结果发现, 各基质经 C_{18} 小柱净化后, 无目标化合物出现。表明在净化的过程中损失了目标物。对于含油样品基质, 采用冷冻除油净化进行了回收率的测试[23], 结果表明, 冷冻除油的回收率仅为 50%。再次尝试利用极性差异分离目标物与非极性油脂, 使用弱极性氨基柱净化和中性氧化铝小柱净化, 实验结果表明, 膨化食品用两种方式净化的效果差异不大, 均在 60%左右, 而油炸面制品用中性氧化铝小柱净化的回收率过低, 仅为 30%左右。为提高净化效果, 在对油炸坚果与籽类、油炸面制品和膨化食品在使用乙腈提取后加入正己烷萃取[24–27], 依据文献中正己烷饱和乙腈在脂溶性目标物提取中的优势, 乙腈作为极性溶剂, 可有效溶解目标物中的极性基团(DLTP 中的酯键和硫原子), 同时减少与样品基质(如蛋白质、糖类)的非特异性吸附; 正己烷作为非极性溶剂, 能增强对脂溶性成分的溶解性, 二者结合后形成极性梯度, 覆盖从非极性到中等极性的化合物范围; 混合溶剂的表面张力降低, 可减少目标物与样品基质的疏水相互作用, 促进脂溶性成分释放, 降低 ME。正己烷与乙腈的互溶性有限, 在液液分配时能快速分层, 避免乳化和溶剂夹带造成的损失。实验原理为正己烷溶解油脂后, 乙腈更易接触目标物, 乙腈通过极性匹配提升目标物(DLTP)的提取效率, 两者协同降低基质干扰, 同时起到去脂净化的效果。此外, 通过加入氯化钠(NaCl)和无水硫酸钠(Na_2SO_4)等盐类, 利用盐析效应和脱水作用, 进一步提高目标物的提取效率和净化效果, 并减少基质干扰[28]。综合所得数据及实验现象, 为降低目标物损失, 最终决定水果、蔬菜、油炸坚果与籽类、膨化食品、油炸面制品不采用净化小柱的方式, 利用盐析效应和脱水作用, 含油脂类样品增加混合溶剂体系去脂净化, 直接过膜待测。

2.6 光照稳定性实验

在本研究过程中发现 DLTP 具有光照不稳定性。本研究评价 DLTP 标准溶液和样品提取液在光照条件下的化学稳定性, 明确光照对其浓度的影响, 为样品储存条件提供依据。吸取 1000 mg/L 标准溶液稀释至 2 mg/L, 溶解完全, 装在白色透明样品瓶中, 常温置于实验室通风橱光源条件下, 分别放置 2、5、10、24、72 h, 通过峰面积对照试剂标准曲线计算各时间点浓度。同时取不含油基质蓝莓和含油基质油条的提取液, 在相同光照条件下放置 2、5、10、24、72 h, 测定 DLTP 浓度变化。为保证试样定量的准确性, 溶液处理完成后应尽快装入具有避光效果的棕色瓶中完成测试过程。结果如表 1 所示, DLTP 光照不稳定, 标准品配制需在避光条件下进行。而添加在样品中的 DLTP 光照分解缓慢, 可能与基质中油脂、蛋白质等成分结合, 降低了光照对其的直接作用, 内在机制仍需进一步探索。

表 1 标准质量浓度为 2 mg/L 的 DLTP 光照稳定性测试(%)
Table1 Light stability test of DLTP with standard mass concentration of 2 mg/L (%)

基质	0 h	2 h	5 h	10 h	24 h	72 h
标准溶液	100.0	87.9	77.4	64.5	62.3	37.1
蓝莓	100.0	94.6	90.5	80.2	77.1	66.6
油条	100.0	89.5	88.3	86.6	83.2	74.9

2.7 基质效应的考察

ME 是指样品基质中存在的共洗脱物质对目标物离子化效率的影响, 可能导致目标物信号的抑制或增强, 进而影响检测结果的准确性和精密度[29–31]。因此在 GC-MS/MS 分析中, ME 是方法开发过程中必须考察的关键参数之一。ME 的评价通常通过比较基质匹配标准曲线与纯溶剂标准曲线的斜率差异来进行。计算公式(2)如下:

$$\mathrm{ME}/\% = \left(\frac{\text{基质匹配标准曲线斜率}}{\text{纯溶剂标准曲线斜率}} - 1\right) \times 100\% \qquad (2)$$

根据 ME 的强弱, 通常将其分为以下几类: |ME|≤10%: ME 可忽略不计; 10%<|ME|≤20%: 存在较弱的 ME; |ME|>20%: 存在强 ME。本研究分别对 15 种基质配制基质标准曲线, 得到 MEs 见图 5。

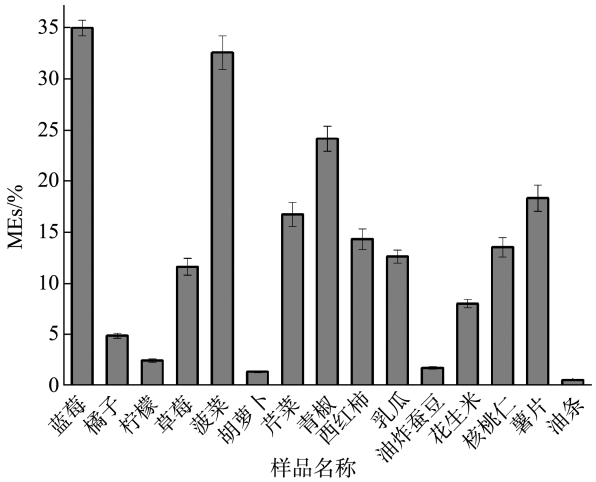


图 5 DLTP 在 15 种基质中的 MEs
Fig.5 MEs of DLTP in 15 kinds of matrices

由以上结果可知, 本方法在蔬菜、水果、膨化食品等复杂基质样品的前处理过程中, 部分色素含量较高的基质对目标物(DLTP)的测定存在明显 ME, 因此, 为有效校正 ME, 确保检测结果的可靠性, 通过使用与样品基质相同的空白基质配制标准曲线, 能够有效消除或减少 ME 对目标物测定的干扰, 从而提高定量分析的准确性。相较于纯溶剂标准曲线, 基质匹配标准曲线在复杂食品基质中的应用更具优势, 特别是在色素、脂类等干扰物质含量较高的样品中, 可显著提升方法的抗干扰能力和定量精度。

2.8　方法学考察

2.8.1　标准曲线

用基质空白溶液将标准工作溶液稀释至适当浓度得到标准曲线, 以各目标组分质量浓度为横坐标(*X*, mg/L), 峰面积为纵坐标(*Y*), 外标法绘制标准曲线。在本方法确定的实验条件下, 采用各基质空白, 分别配制质量浓度为 0.1、0.2、0.4、1.0、1.6、2.0 mg/L 的系列混合标准工作液。每种质量浓度以 1 μL 进入 GC-MS/MS 进行测定, 结果表明: DLTP 在 0.1~2.0 mg/L 质量浓度范围内具有良好的线性关系, 相关系数(*r*)均大于等于 0.996, 满足实际样品检测的灵敏度需求。

2.8.2　检出限与定量限

根据优化后的测定条件, 选取不同类别的基质代表进行实验, 确定方法在不同基质中的 LOD 和定量限(limit of quantitation, LOQ)。在优化条件下, 连续进样 6 次, 分别获得 6 次进样的信噪比, 10 倍信噪比对应的目标物浓度为 LOQ, 3 倍信噪比为对应的目标物浓度为 LOD。经测定, LOQ 为 1.0 mg/kg, LOD 为 0.3 mg/kg, 能够满足食品添加剂监管的检测需求。

2.8.3　精密度与准确性

选取不同类别的基质代表进行加标回收实验, 确定方法的回收率和精密度。称取适量的蓝莓、菠菜、油条、薯片、油炸蚕豆等 15 种基质, 使用建立好的 GC-MS/MS 对样品基质进行 DLTP 检测, 以未检出样品作为阴性基质, 添加 3 个浓度水平(1.0、2.0 和 10.0 mg/kg), 每个浓度水平做 6 个平行, 按照步骤 1.5 进行测定。结果如表 2 所示, DLTP 在不同基质中的加标回收率为 81.8%~107.8%, RSDs 为 0.59%~5.75%, 表明本方法具有较高的精确度和良好的重复性, 满足 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的技术要求。

2.9　实际样品的检测

应用所建立的 GC-MS/MS, 对涵盖水果、蔬菜、油炸面制品、膨化食品及油炸坚果与籽类 5 类食品基质的 45 批次实际样品进行 DLTP 检测, 结果显示有 1 批次膨化食品检出目标物, 质控加标浓度为 5.0 mg/kg, 回收率为 80.9%~86.6%, 满足实验要求。实验室内复测后重复性精密度 2.4%, 确定检出值 0.124 g/kg。

表 2　15 种样品的线性方程、相关系数(*r*)、平均回收率及 RSDs (*n*=6)

Table 2　Linear equations, correlation coefficients (*r*), mean recoveries and RSDs of 15 kinds of samples (*n*=6)

序号	样品	线性方程	相关系数(*r*)	平均回收率/%			RSDs/%		
				LOQ	2LOQ	10LOQ	LOQ	2LOQ	10LOQ
1	蓝莓	*Y*=507864.7*X*–28560.15	0.996	95.2	89.2	89.9	5.04	3.58	1.13
2	橘子	*Y*=357462.2*X*–9675.136	0.999	106.7	106.3	106.2	2.56	2.62	1.23
3	柠檬	*Y*=385106.4*X*–4555.692	0.998	83.8	83.9	85.2	3.32	2.15	1.81
4	草莓	*Y*=419854.8*X*–54300.37	0.999	105.5	105.8	87.7	1.56	2.63	0.59
5	菠菜	*Y*=498645.6*X*–1999.597	0.999	83.3	82.6	84.4	5.02	1.81	1.60
6	胡萝卜	*Y*=370630.9*X*–13788.96	0.999	106.0	105.7	88.5	3.87	3.34	4.95
7	芹菜	*Y*=312544.7*X*–5925.148	0.999	82.3	91.0	99.1	3.32	4.41	1.04
8	青椒	*Y*=284639.7*X*–9849.581	0.999	87.5	81.8	96.6	1.40	0.84	4.00
9	西红柿	*Y*=321893.3*X*–5050.242	0.999	102.0	101.6	92.5	5.75	4.52	0.92
10	乳瓜	*Y*=328021.3*X*–2894.14	0.997	84.7	106.3	102.3	3.31	1.35	1.33
11	油炸蚕豆	*Y*=369260.3*X*–7450.773	0.998	86.5	92.0	94.9	4.55	2.28	1.66
12	花生米	*Y*=406135.6*X*–1037.653	0.999	97.7	83.8	107.0	3.64	2.50	1.99
13	核桃仁	*Y*=324876.9*X*+2670.041	0.999	106.2	106.4	94.0	1.62	2.39	2.78
14	薯片	*Y*=444892.2*X*+2724.597	0.999	107.8	87.9	91.9	1.31	3.06	2.25
15	油条	*Y*=373608.8*X*+89467.92	0.999	82.0	86.3	91.5	2.78	3.29	2.44

2.10 与团体标准方法比较

相较于 T/CCAA 团体标准征求意见稿(GC-MS)，由表 3 可发现，LOD 明确为 0.3 mg/kg，LOQ 降低至 1.0 mg/kg，区别于团体标准中的冷冻除油净化方式，本次前处理采用正己烷饱和乙腈的混合溶剂体系去脂净化，最大化保留目标物，使回收率最高提升至 107.8%。具有操作简便、分析快速，具有良好的精密度与准确性的优势。

表 3 本方法与团体标准方法的比较

Table 3 Comparison between the method in this paper and the group standard method

检测方法	前处理时间/min	出峰时间/min	LODs/(mg/kg)	LOQs/(mg/kg)
团体标准	40	31.073	/	5.0
本方法	30	24.751	0.3	1.0

注: /表示团体标准未对 LOD 的值给出明确数值。

3 结 论

本研究构建了一种基于 GC-MS/MS 检测食品中添加剂 DLTP 的简便、高效、高灵敏度分析方法。经方法学验证，其线性关系良好，LOD、回收率、精密度均符合食品理化检测分析的技术要求。本研究为食品中 DLTP 的痕量检测与风险评估提供了有效的技术支撑，有助于实现对该物质的早期风险预警，并为应对相关技术性贸易壁垒提供依据。

参考文献

[1] 赖旭新, 郑轶武, 李炎. 硫代二丙酸二月桂酯应用特性的研究[J]. 食品与发酵工业, 1999(1): 30–33.
LAI XX, ZHENG YW, LI Y. Study on the application characteristics of dilauryl thiodipropionate [J]. Food and Fermentation Industries, 1999(1): 30–33.

[2] 赵娟, 单吉浩, 李智文, 等. 通过式固相萃取-高效液相色谱法测定糕点中 15 种抗氧化成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(14): 195–202.
ZHAO J, SHAN JH, LI ZW, *et al*. Determination of 15 antioxidant components in pastries by pass-through solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(14): 195–202.

[3] 何婷. 液相色谱法在食品抗氧化剂残留检测中的应用[J]. 中外食品工业, 2025(19): 95–97.
HE T. Application of liquid chromatography in the detection of food antioxidant residues [J]. Food Industry in China & Overseas, 2025(19): 95–97.

[4] 朱学友, 王鸿宇. 气相色谱法测定植物油中 3 种抗氧化剂含量[J]. 食品安全导刊, 2025(4): 104–106.
ZHU XY, WANG HY. Determination of three antioxidants in vegetable oil by gas chromatography [J]. China Food Safety Magazine, 2025(4): 104–106.

[5] 陆豪栋, 王婷, 郁强, 等. UPLC-MS/MS 法同时测定外卖食品接触材料中 7 种抗氧化剂的迁移量[J]. 中国标准化, 2023(6): 310–315.
LU HD, WANG T, YU Q, *et al*. Simultaneous determination of migration levels of seven antioxidants from food contact materials in takeaway food by UPLC-MS/MS [J]. China Standardization, 2023(6): 310–315.

[6] 王凤丽, 王东旭, 王新财, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法检测食用植物油中的 5 种抗氧化剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(4): 1164–1169.
WANG FL, WANG DX, WANG XC, *et al*. Determination of five antioxidants in edible vegetable oils by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(4): 1164–1169.

[7] 蔡君兰, 陈业娴, 鹿洪亮, 等. 球磨萃取-气相色谱-质谱联用法测定加热卷烟烟芯材料中的 3 种抗氧化剂[J]. 分析试验室, 2026, 45(1): 72–79.
CAI JL, CHEN YX, LU HL, *et al*. Determination of three antioxidants in heated cigarette core materials by ball mill extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2026, 45(1): 72–79.

[8] AGATONOVIC KS, BALYKLOVA KS, GEGECHKORI V, *et al*. HPTLC and ATR/FTIR characterization of antioxidants in different rosemary extracts [J]. Molecules. 2021, 26(19): 6064.

[9] 卫晓, 席兴军, 李慧, 等. HPTLC-DPPH 显色-像素分析快速测定酚类抗氧化剂: 以食用油和烘焙食品中 TBHQ 为例[J]. 中国油脂, 2022, 47(3): 105–109.
WEI X, XI XJ, LI H, *et al*. Rapid determination of phenolic antioxidants by HPTLC-DPPH staining-pixel analysis: A case study of TBHQ in edible oils and baked foods [J]. China Oils and Fats, 2022, 47(3): 105–109.

[10] 胡晓霞, 杨家迪, 吴勇谋, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定陈皮中 11 种杀菌剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(23): 140–147.
HU XX, YANG JD, WU YM, *et al*. Simultaneous determination of 11 fungicides in *Pericarpium citri* reticulatae by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(23): 140–147.

[11] 任杰, 汪春明, 呼念念, 等. 百草枯和敌草快检测方法研究进展[J]. 农产品加工, 2025(18): 88–91.
REN J, WANG CM, HU NN, *et al*. Research progress on detection methods of paraquat and diquat [J]. Agricultural Products Processing, 2025(18): 88–91.

[12] 李智, 马娇颖, 张天翼. 洗衣液中抗氧化剂 BHT 含量的两种测定方法比较研究[J]. 中国洗涤用品工业, 2024(4): 87–93.
LI Z, MA JY, ZHANG TY. Comparative study on two determination methods for the content of antioxidant BHT in laundry detergent [J]. China Cleaning Industry, 2024(4): 87–93.

[13] 史晓梅, 张巍巍, 武进普, 等. 气相色谱-串联质谱法和液相色谱-串联质谱法快速测定葡萄中 45 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(12): 77–87.
SHI XM, ZHANG WW, WU JP, *et al*. Rapid determination of 45 pesticide residues in grapes by gas chromatography-tandem mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(12): 77–87.

[14] 李炎, 易凯, 金正林, 等. 硫代二丙酸二月桂酯对食用油脂抗氧化作用的研究[J]. 食品与发酵工业, 1993(3): 29–33.
LI Y, YI K, JIN ZL, *et al*. Study on the antioxidant effect of dilauryl

thiodipropionate in edible oils and fats [J]. Food and Fermentation Industries, 1993(3): 29–33.

[15] 张学平. 硫代二丙酸二月桂酯纯度分析方法的研究[J]. 天津化工, 2009, 23(4): 53–55.
ZHANG XP. Study on analytical method for the purity of dilauryl thiodipropionate [J]. Tianjin Chemical Industry, 2009, 23(4): 53–55.

[16] DIAMANTE C, ZONDLO-FIUME M, BERGFELD WF, *et al.* Final safety assessment of thiodipropionic acid and its dialkyl esters as used in cosmetics [J]. International Journal of Toxicology, 2010, 29(4): 137S–150S.

[17] JING Y, WANG R, WEN H, *et al*. Effects of water-soluble and fat-soluble antioxidant combinations in oil-in-water emulsions on the oxidative stability of walnut kernels [J]. Foods, 2025, 14(11): 1967.

[18] COZZI F, EDER-NEUHAUSER I, TEICHMANN K, *et al*. Determination of phytochemical compounds in chicken breast by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2021, 29(2): 255.

[19] 张建伟, 孟蕾, 吴志明, 等. 牛奶中兽药残留检测前处理技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(22): 8745–8751.
ZHANG JW, MENG L, WU ZM, *et al*. Research progress on pretreatment technology for detection of veterinary drug residues in milk [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(22): 8745–8751.

[20] 张敏, 唐彬彬, 刘峰, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定牛奶中多组分兽药和新烟碱类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(22): 152–159.
ZHANG M, TANG BB, LIU F, *et al*. Simultaneous determination of multicomponent veterinary drugs and neonicotinoid pesticide residues in milk by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(22): 152–159.

[21] 王海玲, 霍思宇, 余洋, 等. 不同 C_{18} 固相萃取柱对鹌鹑蛋中 6 类兽药残留测定的影响研究[J]. 质量安全与检验检测, 2024, 34(1): 88–93.
WANG HL, HUO SY, YU Y, *et al*. Effect of different C_{18} solid phase extraction columns on the determination of 6 types of veterinary drug residues in quail eggs [J]. Quality Safety and Inspection and Testing, 2024, 34(1): 88–93.

[22] KHEZRI A, ANSARI M, AMIRAHMADI M, *et al*. Pesticide residues in dates using a modified QuEChERS method and GC-MS/MS [J]. Food Additives & Contaminants: Part B, 2022, 15(3): 168–176.

[23] 马蒙蒙, 王宗义, 贾明宏, 等. 超低温冷冻除脂-气相色谱串联质谱法检测食用植物油中21种邻苯二甲酸酯[J]. 食品工业科技, 2018, 39(12): 271–274.
MA MM, WANG ZY, JIA MH, *et al*. Determination of 21 phthalic acid esters in edible vegetable oils by ultra-low temperature freezing lipid removal-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(12): 271–274.

[24] SHAMSIPUR M, YAZDANFAR N, GHAMBARIAN M. Combination of solid-phase extraction with dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-MS for determination of pesticide residues from water, milk, honey and fruit juice [J]. Food Chemistry, 2016(204): 289–297.

[25] RASCÓN AJ, AZZOUZ A, BALLESTEROS E. Multiresidue determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils by liquid-liquid extraction-solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Control, 2018(94): 268–275.

[26] 孟维一, 古瑾, 姜锐, 等. 气相色谱-串联质谱法高通量检测食用油中3类污染物[J]. 食品科学, 2020, 41(4): 300–306.
MENG WY, GU J, JIANG R, *et al*. High-throughput determination of three types of contaminants in edible oils by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science, 2020, 41(4): 300–306.

[27] ZHOU RZ, JIANG J, MAO T, *et al*. Corrigendum to “Multiresidue analysis of environmental pollutants in edible vegetable oils by gas chromatography-tandem mass spectrometry” [Food Chem. 207 (2016) 43-50] [J]. Food Chemistry, 2016, 208: 340.

[28] 程磊, 郭文旭, 王丹丹, 等. 顶空气相色谱-电子捕获检测器法测定明胶空心胶囊中 2-氯乙醇残留量[J]. 分析测试技术与仪器, 2023, 29(3): 299–303.
CHENG L, GUO WX, WANG DD, *et al*. Determination of 2-chloroethanol residue in gelatin hollow capsules by headspace gas chromatography-electron capture detector [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2023, 29(3): 299–303.

[29] 孟鹏. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定植物油脂中 15 种香料类物质[J]. 粮食与油脂, 2025, 38(12): 149–156.
MENG P. Simultaneous determination of 15 flavor substances in plant oils and fats by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Cereals & Oils, 2025, 38(12): 149–156.

[30] 梁志森, 陈玉珍, 周朗君. 超高效液相色谱-串联质谱法快速同时检测茶叶中 7 种香料[J]. 食品与机械, 2020, 36(11): 51–57.
LIANG ZS, CHEN YZ, ZHOU LJ. Rapid simultaneous detection of 7 flavor compounds in tea by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food & Machinery, 2020, 36(11): 51–57.

[31] 高娜, 乔颖, 刘雪红, 等. Sin-QuEChERS-GC-MS/MS 法快速测定人参中 47 种残留农药[J]. 药物分析杂志, 2022, 42(12): 2145–2154.
GAO N, QIAO Y, LIU XH, *et al*. Rapid determination of 47 pesticide residues in ginseng by Sin-QuEChERS-GC-MS/MS [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2022, 42(12): 2145–2154.

(责任编辑: 安香玉　韩晓红)