

白酒物质检测中基质效应的挑战与消减

连旭东¹, 商晓龙¹, 贾银桃¹, 叶思廷¹, 安明哲², 赵 东², 郑 佳², 孙啸涛¹, 董 蔚^{1,*}
(1.北京工商大学, 老年营养与健康教育部重点实验室, 中国轻工业酿酒分子工程重点实验室, 北京 100048;
2.五粮液集团有限公司, 四川 宜宾 644000)

摘 要: 白酒中已报道发现的物质成分, 具有种类多、含量分布广、结构差异大的特点。因此基质效应普遍存在于白酒物质检测中, 对目标化合物的准确定性、定量有一定挑战。本文综述了白酒基质效应的影响因素、产生后果和消减途径, 特别是聚焦前处理方法应用、仪器分析方法选择、基质匹配法和内标法等减少和补偿基质效应方法的研究进展, 旨在为提高白酒分析的准确性和科学性提供理论依据, 并为酒企质控指标的科学构建提供理论支持。

关键词: 白酒; 基质效应; 风味物质; 风险因子; 消减和补偿方法

Challenge and Reduction of Matrix Effects in Baijiu Analysis

LIAN Xudong¹, SHANG Xiaolong¹, JIA Yintao¹, YE Siting¹, AN Mingzhe², ZHAO Dong², ZHENG Jia², SUN Xiaotao¹, DONG Wei^{1,*}
(1. Key Laboratory of Geriatric Nutrition and Health, Ministry of Education, Key Laboratory of Brewing Molecular Engineering of China Light Industry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;
2. Wuliangye Group Co. Ltd., Yibin 644000, China)

Abstract: A variety of components with different chemical structures have been found in Baijiu at highly variable concentrations. Therefore, matrix effects is prevalent in Baijiu analysis, posing challenges to the accurate characterization and quantification of target compounds. This paper aims to summarize the influential factors, consequences and elimination/reduction pathways of the matrix effects in Baijiu analysis. It focuses on recent progress in the methods of reducing and compensating for the matrix effects, such as the application of pretreatment methods, the selection of instrumental analytical methods, matrix matching calibration and internal standard calibration. This review lays a theoretical foundation for improving the accuracy and scientific rigor of Baijiu analysis and provides theoretical support for Baijiu producers in the scientific construction of quality control indexes.

Keywords: Baijiu; matrix effects; flavor compounds; risk factors; reduction and compensation methods

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240124-219

中图分类号: TS262.3; TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2024) 21-0323-08

引文格式:

连旭东, 商晓龙, 贾银桃, 等. 白酒物质检测中基质效应的挑战与消减[J]. 食品科学, 2024, 45(21): 323-330.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240124-219. <http://www.spkx.net.cn>

LIAN Xudong, SHANG Xiaolong, JIA Yintao, et al. Challenge and reduction of matrix effects in Baijiu analysis[J]. Food Science, 2024, 45(21): 323-330. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240124-219. <http://www.spkx.net.cn>

白酒是中国的国酒, 是世界六大蒸馏酒之一, 2022年白酒企业产量超过671万 kL, 销售收入6 626.5亿元^[1]。以粮谷为原料, 通过自然网络环境微生物, 实现边糖化、边发酵的“双边”发酵, 接续甾桶蒸馏、陶坛储存、人工勾调、过滤除杂等工艺最终形成市售白酒^[2]。其复杂的开放式固态酿造过程, 除生成酒体独特的风味物质之外^[3], 更易内源性生成或外源性引入诸多

风险因子^[4]。近年来, 随着白酒发展由温饱型向质量型转变, 风味物质挖掘和风险因子筛查, 愈来愈成为白酒研究的热点; 而白酒是由物质含量占比约98%乙醇和水组成。基质效应(matrix effects, MEs)极易干扰其中微量或痕量化合物的准确检测, 进而导致酒企质控调整 and 品质改良方向的偏差, 影响企业的高质量发展。

收稿日期: 2024-01-24

基金项目: “十四五”国家重点研发计划重点专项(2022YFD2101205); 国家自然科学基金青年科学基金项目(32102122)

第一作者简介: 连旭东(1995—)(ORCID: 0009-0007-9052-2687), 男, 硕士, 研究方向为白酒化学。E-mail: leo_lxd@126.com

*通信作者简介: 董蔚(1991—)(ORCID: 0000-0002-0360-4163), 女, 副教授, 博士, 研究方向为白酒化学。

E-mail: 20200812@btbu.edu.cn

国际理论与应用化学联合会将MEs定义为“样品中除目标化合物之外的所有组分对目标化合物定量测定过程中的影响之和”，其中，除目标分析物之外的其他成分被称为基质成分^[5]。而在白酒分析领域，尚未有对MEs的明确定义。综合已有的规范和指南，可以将白酒物质检测中的MEs理解为白酒基质中的多种非待测组分对待测物测定准确度的综合影响。白酒的基质成分主要为乙醇，在不同的检测环境下，待测物也会转换为基质成分，影响白酒中目标物的准确检测。例如，Wang Jing等^[6]发现白酒中的乙醇基质会增加待测物邻苯二甲酸酯类(phthalate esters, PAEs)塑化剂的溶解度，干扰萃取溶剂正己烷对PAEs的萃取，当直接使用正己烷提取白酒中的PAEs会导致其回收率较低，仅为20%~75%；Huang Mingquan等^[7]从芝麻香型白酒中新鉴定出一种四肽(Asp-Arg-Ala-Arg, DRAR)，并发现该四肽可显著抑制白酒中酯类、醇类等风味物质的释放，使酯类物质的顶空浓度降低0.09%~39.02%，醇类物质的顶空浓度降低0.13%~21.06%，干扰白酒中风味物质的准确定量。

通过以“matrix effects”为关键词，借助FSTA食品科学数据库，对有关MEs研究的论文进行检索，由文献计量(图1)可知，对食品MEs的研究涵盖了果蔬、鱼肉、茶、咖啡和红酒等诸多食品。然而，对白酒分析检测中MEs的研究尚不深入，鲜少发现相关综述性论文的报道。基于此，本文从白酒风味物质和风险因子的检测出发，综述MEs对白酒物质检测准确性的影响，归纳总结降低和校正MEs的方法，并提出了一些新的解决方案，以期实现白酒物质的精准检测，确保酒企质控指标的科学构建。

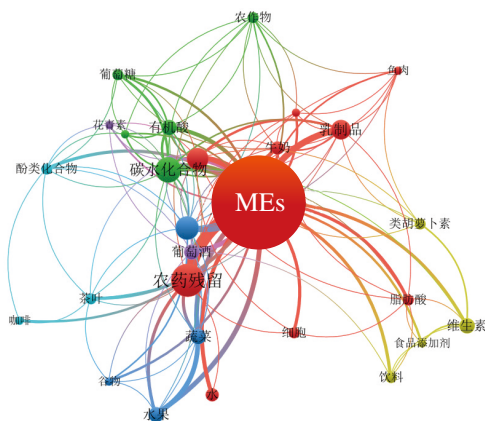


图1 食品领域中MEs研究的文献计量图

Fig. 1 Bibliometric map of MEs studies in the food field

1 MEs对白酒物质检测的挑战

1.1 MEs对白酒风味物质检测的挑战

目前白酒中已发现2 700余种微量成分，其中包括醇类、酯类、醛类、酮类、酸类和含氮/硫化合物等多种对酒体香气有重要贡献的风味物质^[8-9]。然而，白酒因具有乙醇浓度高、微量成分多且浓度跨度大的特点^[10]，风味物质检测会受到MEs的挑战，结果准确性受乙醇、挥发性物质和非挥发性物质等基质成分的干扰。其中，白酒中挥发性物质和非挥发性物质的种类和数量因香型、品牌和贮存时间的不同而有所差异，因此很难确切地知道具体包含哪些化合物。

乙醇作为白酒基质最主要的成分之一，可以通过影响风味物质释放与富集，进而改变其顶空浓度，影响定量检测结果。陆佳玲等^[11]应用静态顶空-气相色谱结合离子迁移谱对清香型白酒中风味物质的释放情况进行考察，发现乙醇浓度的改变可显著影响风味化合物的释放。当乙醇体积分数从40%降低至20%时，异丁醇、糠醛、乙酸异戊酯等10个化合物的信号峰强度从211.4~2 459.2增加为264.8~2 670.8。对于乙醇影响风味物质顶空浓度的现象，Hernandes等^[12]给出了解释，即乙醇会与固相微萃取纤维的固体涂层发生置换反应，影响酒精饮料中微量化合物的萃取效果。除此之外，在分子水平上，Huang Zhangjun等^[13]使用分子动力学模拟定量分析了乙醇-水、乙醇-水-酯和乙醇-水-酸体系中的能量行为和氢键数量，模拟结果表明酯类和酸类化合物能与水/乙醇形成氢键、范德华力和静电作用，从分子层面观察到了乙醇对风味物质检测的影响。

白酒中的挥发性物质之间会发生相互作用，进而改变目标待测物的挥发性，从而对风味物质的定量结果产生影响，降低其准确性。Niu Yunwei等^[14]使用分配系数评估了赖茅白酒中高级醇和异嗅酸之间的相互作用，结果表明1-丙醇和2-苯乙醇与真实酒样浓度相同时，3-甲基丁酸的峰面积改变约100~200；高浓度的1-丙醇和2-苯乙醇能够显著抑制3-甲基丁酸的挥发，使3-甲基丁酸的峰面积大小发生了约300的变化。Yang Shiqi等^[15]研究了1,3-二甲基三硫醚与7种对芝麻香型白酒香气有较大贡献的酯类化合物之间的相互作用，发现1,3-二甲基三硫醚对不同酯类化合物的挥发性有不同的影响，其抑制了乙酸乙酯、丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯和3-甲基丁酸乙酯的挥发，使这4种酯的峰面积呈现不同程度的下降；同时促进了己酸乙酯的挥发，使其峰面积增大约50%。

白酒中的非挥发性物质主要包括有机酸、多酚类化合物、短肽和多肽等物质^[8]。在白酒风味物质检测中，非挥发性化合物能与挥发性风味物质相互作用，影响其在气/液相中的分布平衡，干扰了对风味物质的准确定

量分析^[16]。Zhang Qian等^[17]研究了乳酸与白酒中风味物质的相互作用规律,发现乳酸对大多数风味化合物的挥发性有不同程度的影响,其可以提高酯类、酸类和羰基化合物的挥发性,特别是可以将短链支链酯的挥发性提高41%~49%,但会降低酚类化合物的挥发性。Niu Yunwei等^[18]以分配系数为评价指标,探讨了多酚类化合物没食子酸对茅台酒中风味物质释放的影响,研究发现不同浓度的没食子酸对不同种类的风味物质的挥发性有不同的影响,中低浓度的没食子酸会促进酯的释放,高浓度的没食子酸会减弱甚至抑制酯的释放,没食子酸均会抑制醇类物质的释放,这种干扰会使得风味化合物的挥发程度受到影响,并最终导致定量分析不准确。除此之外,白酒中的肽类对风味物质的挥发亦有影响。2014年,Zhang Rong等^[19]首次从白酒中鉴定并分离出一种环状脂肽化合物——地衣素,作为非挥发性基质成分,其可通过改变醇类和酚类化合物的挥发性,使部分醇类和酚类化合物的顶空浓度显著降低50%以上;2018年,Huang Mingquan等^[20]在白酒中首次分离出一种四肽(Ala-Lys-Arg-Ala, AKRA),该短肽能降低白酒中酯类、醇类和酚类化合物(尤其是对甲基苯酚)的挥发性,具体表现为3类化合物的峰面积分别下降了0.54%~25.59%、8.59%~14.32%以及21.24%~47.56%,其中对甲基苯酚的挥发性降低了47.56%;为进一步解释上述现象的产生原因,Jia Wei等^[21]使用密度泛函理论计算了3种短肽与丁酸、 β -大马士革酮、3-甲基丁醛和己酸乙酯之间的结合能,发现短肽与丁酸之间结合最紧密,对有机酸挥发性的抑制作用最强;Zhang Xu等^[22]使用分子对接模拟了肽和醇类、酸类、酯类和吡嗪类化合物之间的氢键数量、距离和结合能,结果表明白酒中内源肽可通过氢键与主要风味物质相互作用,抑制其挥发性,从分子层面解释了白酒的肽类基质对风味物质检测的负面影响。

1.2 MEs对白酒风险因子检测的挑战

白酒的酿造过程中会生成或引入多种风险因子,如氨基甲酸乙酯(ethyl carbamate, EC)、PAEs和农药残留等^[23]。白酒中的EC来源于酿酒原料中的尿素残留或者酵母菌代谢产生的前体物质,可导致多种肿瘤性疾病^[24-26];PAEs来源于酿酒原料、酿酒过程和酒样包装的迁移,具有慢性生殖毒性^[27-28];农药残留来源于高粱、玉米等酿酒原料中的农药迁移,具有致癌致畸等毒性^[29]。因此,对白酒中风险因子进行检测与筛查至关重要。然而,白酒中大量乙醇基质的存在会对微量风险因子产生干扰,使目标待测物的峰面积和回收率降低,给白酒风险因子检测造成了挑战。除此之外,为监测白酒中风险因子的迁移途径,需要对酿酒原料进行检测,然而酿酒原料的复杂基质会带来更强的MEs,增大了风险因子的分析检测难度。

EC在白酒中浓度较低,所选定量离子易受干扰,因而其检测回收率和定量精度极易受到分析样品基质的影响^[30-31]。陈达炜等^[32]使用衍生化法结合高效液相色谱-荧光检测器探究了乙醇体积分数对EC检测的影响。结果表明,在同一浓度的EC标准溶液中,乙醇体积分数对EC的峰面积有较大影响,当乙醇体积分数从5%升至65%时,EC的峰面积约减少50%。推测可能是因为白酒中的乙醇基质影响了EC与衍生化试剂9-羟基吨之间的亲核取代反应,使EC衍生化产物的峰面积大小不一,进而影响了EC的精准定量检测。Xia Qiang等^[31]使用固相萃取法结合气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用研究了乙醇体积分数对EC吸附效果的影响。结果表明当乙醇体积分数在28%~70%变化时,EC回收率保持在120%~150%;而乙醇体积分数为14%的样品的EC回收率为89.30%。基于此,上述研究结果阐明了乙醇基质的浓度高低会导致白酒EC检测的回收率变化。

酿酒原料(小麦、玉米、高粱、水稻和糯米等)中PAEs的迁移是白酒中PAEs污染的主要来源^[33],因此实时监测酿酒原料中PAEs的含量是有效保障白酒PAEs安全的重要途径。然而酿酒原料中大量淀粉、脂类共萃物和色素等复杂基质严重影响了PAEs的检测。2017年,Dong Wei等^[34]检测了从白酒企业和本地市场购置的小麦中的14种PAEs,发现13种PAEs的MEs值在20%~53.7%之间,检测受MEs影响大;2018年,孙啸涛等^[35]检测了市售玉米中的PAEs,其基质增强比值为34.5%~49.9%;2019年,Dong Wei等^[36]又检测了高粱、水稻和糯米中的PAEs,高粱的MEs值为2.1%~52.9%,水稻的MEs值为47.5%~61.2%,糯米的MEs值为13.5%~35.8%。相较于酿酒原料基质,乙醇基质对PAEs的检测影响较小。李春丽等^[37]使用正己烷溶剂萃取白酒中的PAEs时,对比了除乙醇和不除乙醇2种处理方法的加标回收率,实验结果表明,不除乙醇的处理方法结果较差,乙醇的存在使PAEs的加标回收率低于85%。推测原因为PAEs在乙醇中具有较好的溶解性,因此乙醇基质同样会对成品酒中PAEs检测的回收率产生影响。

乙醇基质除了影响白酒中EC和PAEs的检测外,亦会影响白酒中农药残留的检测结果。王业强^[38]考察了乙醇基质对农药提取效率的影响,结果表明乙醇浓度对不同种类农药的影响有所差异,对非草隆、绿麦隆、敌草隆和利谷隆的提取影响较小,其峰面积变化在100以内,但对去草净的提取影响相对较大。当乙醇体积分数从40%增大到50%时,去草净的峰面积从960增加到了1120,定量结果受到影响。王丽娟等^[39]探究了0%~40%乙醇体积分数条件下白酒和黄酒中20种磺酰脲类除草剂的回收率,发现乙醇体积分数会影响白酒中农药残留的定量结

果。当乙醇体积分数为40%时，20种磺酰脲除草剂农药的回收率都在60%以下，无法满足分析测定的需要；当乙醇体积分数降至5%时，所有农药的回收率均超过60%；乙醇体积分数降至接近0%时，90%的农药回收率高于80%。

2 MEs的减少与补偿

MEs的存在对白酒的物质检测造成了挑战，影响了定量结果的准确性和可靠性，因此，采用适当的处理方式以消除MEs引发的检测准确性结果降低很有必要。在实际分析中，由于无法完全去除白酒样品中的非待测成分，因此无法完全消除MEs^[40]。为降低其负面影响，在白酒物质检测中通常使用的减少和补偿MEs的方法如表1所示。

2.1 MEs的减少

2.1.1 前处理方法

白酒中的基质较为复杂，为保证定量结果的准确性，在进样分析前，样品须采用必要的前处理技术，以达到稀释基质、萃取目标物、去除基质成分的目的，进而减弱MEs对测定结果的影响。

2.1.1.1 稀释法

直接稀释法，即在酒样中加入超纯水，致使乙醇体积分数降低到特定数值，是白酒物质检测中减弱MEs的一种简单、有效方法。刘娜等^[41]评估了稀释后白酒中功能成分γ-氨基丁酸的MEs。结果表明，白酒中γ-氨基丁酸的MEs值随着酒样稀释倍数的增加而降低，特别当稀释倍数达到10时，MEs值低于5%，MEs可以忽略不计。张苗等^[52]在定量分析白酒中甜味剂时发现，将待测酒样稀释10倍或20倍时，甜味剂的浓度与分析信号之间线性关

系良好，决定系数 R^2 均大于0.995。Wang Li等^[53]应用超高效液相色谱结合四极杆-轨道阱质谱联用法对稀释10倍的药酒中的黄芪甲苷进行检测。结果表明，黄芪甲苷的检出限较低，为0.25 ng/mL。林宏琳等^[51]研究发现，酒样经乙腈稀释4倍以上，基质对目标物的测定无显著影响。然而，稀释倍数并非越大越好，过大的稀释倍数会显著影响方法的检出限和定量限。刘松等^[54]对比了酒样不同稀释倍数对白酒甜味剂回收率的影响，结果表明，当稀释倍数为5倍和10倍时，部分酒样中甜味剂的加标回收率出现了偏高或偏低的现象；进一步增加稀释倍数，虽解决了酒样MEs的影响，但待测甜味剂的定量限较高，方法的灵敏度较低。因此，需要在减弱MEs和保持检测灵敏度之间进行权衡，选取合适的稀释倍数对白酒进行稀释处理。

2.1.1.2 萃取法

萃取过程的目的是从基质中获得尽可能多的分析物，优化萃取方法或使用新型萃取方法进而高效、靶向地提取白酒中的目标物，是减弱白酒物质检测中MEs影响的重要方法之一。Mu Xiaoqing等^[42]通过对HS-SPME方法中乙醇体积分数和酒样体积等条件进行优化，规避了传统方法中顶空平衡受基质成分影响大的缺点，并结合二维气相色谱-飞行时间质谱（two-dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry，GC×GC-TOFMS），成功从白酒中检测到119种风味化合物。Wang Jing等^[6]使用正己烷作为PAEs的萃取溶剂，优化了LLE过程中萃取溶剂的使用体积和次数，成功地将PAEs从复杂的白酒基质中富集并提取出来。Dong Wei等^[36]在传统液液微萃取（liquid-liquid microextraction，LLME）方法基础上，使用吐温-20作为乳化剂，通过

表1 白酒物质检测中MEs减少和补偿方法
Table 1 Methods of reducing and compensating for MEs in Baijiu analysis

方法类型	方法序号	方法名称	目标物	基质	MEs/%	检出限	定量限	参考文献
减少方法	1	稀释法	γ-氨基丁酸	白酒、黄酒、发酵果酒、啤酒和配制酒	5.0	5.00 μg/kg	10.00 μg/kg	[41]
	2	HS-SPME法	酯类、醇类、脂肪酸类等119种风味化合物	白酒	/	0.04~12.93 μg/L	0.14~43.09 μg/L	[42]
	3	LLE法	邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯等16种PAEs	白酒	0.9~8.4	0.10~10.00 μg/kg	0.30~33.00 μg/kg	[6]
	4	VSLME法	邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯等14种PAEs	白酒、酿酒原料（高粱、小麦、水稻、糯米）和馏分	2.1~61.2	0.05~10.00 μg/kg	0.13~20.00 μg/kg	[36]
	5	MSPE法	邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯等16种PAEs	白酒、啤酒、葡萄酒和黄酒	5.0~20.0	0.02~1.47 μg/kg	/	[43]
	6	分散磁性固相微萃取法	枸橼醛西地那非	保健酒	/	1.0×10 ⁻⁸ mol/L	/	[44]
	7	真空辅助吸附剂萃取法	酯类、醇类、酸类等81种风味化合物	白酒	/	/	/	[45]
	8	搅拌棒吸附萃取法	乙酸乙酯、丁酸乙酯、4-甲基愈创木酚等6种化合物	白酒	/	0.05~0.24 μg/L	0.1~0.6 μg/L	[46]
	9	溶剂辅助风味蒸发法	酯类、醇类、酸类等58种挥发性化合物	保健酒	/	0.314~31.4 μg/L	/	[47]
	10	m-PFC法	腐霉利、敌敌畏、联苯菊酯等124种农药残留	白酒和酿酒原料（高粱和稻壳）	<10.0	1.0×10 ⁻⁴ ~5.0×10 ⁻³ mg/kg	3.0×10 ⁻⁵ ~1.5×10 ⁻³ mg/kg	[48]
补偿方法	1	基质匹配法	山梨酸、脱氢乙酸、三氯蔗糖等12种添加剂	白酒、葡萄酒、果酒和露酒	33.0~47.0	0.01~0.71 mg/kg	0.05~2.37 mg/kg	[49]
	2	内标法	曲酸	白酒、酱油、醋、酱、豆豉和腐乳	5.6	2.00~5.00 μg/kg	6.00~15.00 μg/kg	[50]
	3	同位素内标法	EC	白酒、葡萄酒、黄酒、啤酒和保健酒	/	0.10 μg/L	1.00 μg/L	[51]

注：HS-SPME.顶空固相微萃取（headspace-solid phase microextraction）；LLE.液液萃取（liquid-liquid extraction）；VSLME.涡流辅助表面活性剂增强乳化解液液微萃取（vortex-assisted surfactant-enhanced-emulsification liquid-liquid microextraction）；MSPE.磁性固相萃取（magnetic solid phase extraction）；m-PFC.多孔过滤净化（multi-plug filtration）。/未在参考文献中找到相应数值。

VSLME方法预处理商品酒样,成功提取了14种PAEs,相较于其他LLME方法,VSLME方法具有更高的灵敏度且受基质干扰影响小的特点^[55]。

在众多萃取方法中,MSPE作为一种新型固相萃取技术,因可以高效提取目标物、实现目标物与基质间的快速分离而成为有效减弱MEs的新型前处理方法^[56]。目前,MSPE在食品分析检测中应用广泛。孟二琼等^[57]检测淡水鱼中的兽药时,发现样品溶液经MSPE处理后,孔雀石绿的MEs值从42.21%降至11.40%,隐色孔雀石绿的MEs值从33.77%降至7.84%。李丹^[58]使用MSPE处理黑鱼肉后,发现文拉法辛、氟西汀、去甲氟西汀、舍曲林和苯海拉明5种药物的MEs值从38.79%~473.89%降至4.93%~19.79%,MEs明显减弱。王芳等^[43]应用基于吡咯修饰磁性纳米材料的MSPE方法对白酒中的PAEs进行提取。结果表明,16种PAEs的响应值在空白酒样基质与乙酸乙酯中的比值均在0.95~1.20之间,MEs的影响不显著,从而证实了MSPE法能有效减弱MEs。但该方法在白酒分析中应用尚未全面,仍需进一步研究。

2.1.1.3 去除干扰法

除上述方法外,去除干扰法可直接去除白酒中主要基质成分,从而降低MEs的影响。张苗等^[52]使用水浴搅拌初步去除白酒样品中的干扰物质。结果表明,当待测酒样在60℃条件下水浴搅拌10 min后,可显著消除酒样中沸点较低的醛和醇类物质。Han Yongtao等^[48]在检测白酒和酿酒原料中的124种农药残留时,选取了快速且无需浸出和洗脱步骤的m-PFC法作为净化程序。结果表明,m-PFC法能有效去除样品中乙醇、淀粉和脂肪酸等基质成分,在白酒、高粱和稻壳中准确定量出114、72种和69种农药,MEs值小于10%,MEs可忽略不计。Cao Yixue等^[59]使用时间分辨闪蒸和丙酮辅助高压光离子化策略的直接进样MS法检测白酒中的EC,时间分辨闪蒸采样系统可以使EC与乙醇和乙酸乙酯快速分离,有效消除了白酒中的主要基质成分乙醇和乙酸乙酯引发的MEs,保证了EC定量结果的准确性。

2.1.2 分析仪器

白酒样品经前处理后,未完全去除的基质成分会随着待测物一起进入分析仪器,引发MEs。MEs的产生机理根据分析仪器类型的不同有所差异,主要产生于基质成分与目标待测物间的活性位点竞争或离子化竞争,从而引发基质增强或基质抑制效应,具体产生机理如图2所示。在GC-MS分析中,MEs可通过基质成分与目标物竞争进样口玻璃衬垫表面的金属离子、色谱柱内表面的硅烷醇基团、难挥发残留物或基质热分解产物等活性位点,引发分析信号升高^[60-61]。然而,在液相色谱-电喷雾离子化质谱(liquid chromatography-electron spray ionization-mass spectrometry, LC-ESI-MS)法中,MEs的

产生主要来源于基质成分与目标物竞争离子化过程,两者争夺带电液滴表面的可用电荷,致使分析信号降低^[62-64]。

目前,在仪器分析过程中,受MEs影响而引发的信号变化虽无法完全规避,但可以选择合适的分析仪器使MEs降低至可接受的范围。Paolini等^[65]使用了直接进样结合GC-火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)法,该方法无需样品前处理,在优化进样温度、进样体积和分流比等色谱参数后,仪器分析性能不受乙醇体积分数的影响,MEs可以忽略不计,并可在8 min内实现对白酒中醛类、醇类和乙酯类等16种风味化合物的精准定量。Charapitsa等^[66]使用GC-FID直接测定酒类产品中的甲醇的物质质量浓度,结果表明该方法不受乙醇浓度和非挥发性化合物的影响,相关的MEs可以忽略。除一维GC外,二维GC也可减少白酒物质检测中MEs的影响。Mu Xiaoqing等^[42]应用GC×GC-TOFMS对预处理后的酒样进行分析。该方法有效解决了痕量化合物被高含量化合物掩盖的问题,提高了分析物的峰容量,成功检出119种风味化合物。此外,在液相色谱中,超高效液相色谱-高分辨质谱检测技术具有MEs低、抗干扰能力强、分辨率高和准确度高等优点,而被用于白酒的分析检测中。熊晓通等^[67]利用该技术成功实现了白酒中EC的检测。该方法不仅解决了一级母离子定量中基质干扰严重、检出限较高的问题,还克服了二级子离子定量响应较低(仅为 5.24×10^{-4})的难题。

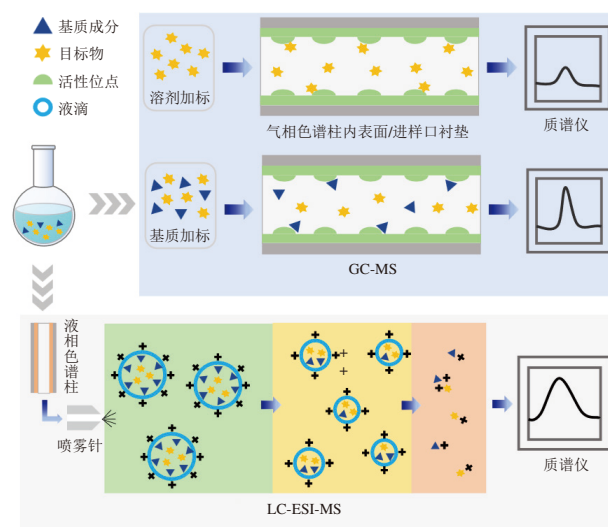


图2 MEs的产生机理

Fig. 2 Formation mechanism of matrix effects

2.2 MEs的补偿

在白酒物质检测过程中,通常不单独使用上述减弱MEs的方法。因此,选取适当的校准方法作为MEs的补偿方式对降低白酒物质检测中MEs的影响亦至关重要。目前常用的MEs补偿法主要包括基质匹配法和内标法。

2.2.1 基质匹配法

基质匹配法是一种有效校正MEs的方法。该方法通过使用与待测分析物相匹配的空白基质样品,经过与待测样品相同的处理后作为溶剂,用于配制一系列质量浓度梯度标准溶液,并绘制基质标准曲线进行校正定量。邵曼等^[68]使用基质匹配外标法定量,绘制了不同质量浓度范围的标准曲线,准确测定了白酒中8种大麻素类化合物的质量浓度。在白酒分析中,MEs评价方法中的斜率比较法常与补偿方法中的基质匹配法联合使用,即先使用公式将MEs量化为具体数值,然后绘制基质匹配标准曲线进行方法学评价,以降低MEs对定量结果的影响。MEs的计算公式如下^[69]:

$$\text{MEs}/\% = \frac{|K_1 - K_2|}{K_2} \times 100$$

式中: K_1 为基质匹配标准曲线斜率; K_2 为溶剂曲线斜率。根据计算得到MEs值,可将MEs按强弱程度分为3类^[70]: MEs $\leq 20\%$ 为弱MEs,可以忽略不计^[71]; $20\% < \text{MEs} \leq 50\%$ 为中等程度MEs; $50\% < \text{MEs} \leq 80\%$ 为强MEs。

曹张欢等^[49]在检测白酒中12种添加剂时,采用斜率比较法评估了MEs,计算得出MEs值在33%~47%之间,呈现中等MEs,并直接使用基质匹配标准曲线作为标准曲线进行定量,以补偿MEs影响。然而,尽管基质匹配法在校正MEs方面很有效,但由于酒样之间的成分差异较大,以及不同目标物在相同酒样中产生的MEs不同,当酒样种类和目标物数量很多时,该方法的操作会比较繁琐,也需要较大的工作量。

2.2.2 内标法

除基质匹配法外,内标法是一种通过加入标记内标物来校正MEs的方法。该方法可有效降低样品基质的干扰和仪器波动的影响,从而提高实验结果的可靠性^[40]。目前,该方法在白酒分析领域应用广泛。陈东洋等^[50]在使用固相萃取柱净化和内标法定量检测白酒中的曲酸时,成功克服了复杂基质带来的基质抑制效应,曲酸的MEs值仅为5.57%。Charapitsa等^[72]开发了一种以乙醇为内标,能够直接测定多种酒类产品中挥发性化合物的方法。结果表明,该方法的结果受MEs影响较小,可用于测定酒类产品中挥发性化合物的浓度,乙醇体积分数范围为14.5%~96.0%。

在内标法中,同位素内标法被视为最佳选择。同位素内标物与目标化合物有相同的理化性质,两者具有相同的MEs,通过计算两者的比值,可以抵消MS电离的一些MEs。Wang Jing等^[6]使用同位素稀释MS技术检测白酒中的16种PAEs,评估MEs后,MEs值均在10%以内。Mu Xiaoqing等^[42]通过在酒样中添加3种普通内标和3种同位素内标,构建了标准校准曲线,并根据峰面积

响应评估了顶空风味物质的浓度,有效降低了MEs的干扰。Cao Yixue等^[59]和林宏琳等^[51]均使用氘代氨基甲酸乙酯(D_5 -EC)作为同位素内标物,实现了对白酒中EC的准确定量分析。然而,尽管同位素内标法被认为是校正MEs的最佳选择,但在方法验证过程中对其评估的标准技术尚未达成共识^[73]。此外,同位素内标法也存在一些缺点,例如价格昂贵、难以找到合适的同位素内标物以及不适用于多种物质同时测定等。因此,选择合适种类和数量的同位素内标物,实现对白酒物质检测中MEs的补偿仍需要进一步研究。

3 结 语

白酒中乙醇和水占物质构成的98%以上,因此,一直以来对MEs影响检测的关注和研究不多,但随着对白酒物质基础认识从微量到痕量的深入,MEs已成为影响痕量化合物准确、高效检测的重要挑战。其消减方法可通过基质匹配法或内标法来补偿,也可以选择合适的前处理方法或分析仪器,以有效提取目标物、去除基质成分,这其中MSPE方法因操作简单、分离高效、MEs消减明显脱颖而出,有望广泛应用于白酒痕量物质分析领域。

然而,现有的MEs减小和补偿方法仍较单一,且较少考虑对色谱和MS等分析条件的优化。在色谱条件优化方面,可以采用柱效更高的超高效液相色谱替代高效液相色谱,或者使用多维液相色谱来解决潜在的共洗脱问题,并采用适当的升温程序和分流技术来降低基质增强效应;在MS条件优化方面,可以通过选择离子强度高、基质干扰小的离子对,或者选择对MEs敏感性更低的大气压化学电离源。此外,更应积极将其他食品分析领域减小和补偿MEs方法引入白酒分析领域,如借鉴农残分析使用分析物保护剂来防止目标物与系统活性位点之间的相互作用,或者引入标准加入法、回声峰法、统计校正功能法等多种方法,以期有效消减白酒物质检测中的MEs影响,为酒企质控方法建立和标准开发提供理论和数据支撑。

参考文献:

- [1] 国家统计局. 白酒(折65度,商品量)销售量累计值(万千升)[EB/OL]. [2022]. <https://data.stats.gov.cn/easyquery.htm?cn=B01&zb=A030106&sj=2023C>.
- [2] PAN F S, QIU S Y, LV Y Y, et al. Exploring the controllability of the Baijiu fermentation process with microbiota orientation[J]. Food Research International, 2023, 173: 113249. DOI:10.1016/j.foodres.2023.113249.
- [3] WU Q, ZHU Y, FANG C, et al. Can we control microbiota in spontaneous food fermentation?: Chinese liquor as a case example[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 110: 321-331. DOI:10.1016/j.tifs.2021.02.011.

- [4] 林慧, 范奇高, 程平言, 等. 白酒中风险成分的检测及控制方法研究进展[J]. 中国酿造, 2022, 41(8): 12-17. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2022.08.003.
- [5] GUILBAULT G G, HJELM M. Nomenclature for automated and mechanised analysis (Recommendations 1989)[J]. Pure and Applied Chemistry, 1989, 61(9): 1657-1664. DOI:10.1351/pac198961091657.
- [6] WANG J, LI X M, ZHANG Q H, et al. Determination of phthalate esters in Chinese spirits using isotope dilution gas chromatography with tandem mass spectrometry[J]. Journal of Separation Science, 2015, 38(10): 1700-1710. DOI:10.1002/jssc.201401001.
- [7] HUANG M Q, HUO J Y, WU J H, et al. Structural characterization of a tetrapeptide from sesame flavor-type Baijiu and its interactions with aroma compounds[J]. Food Research International, 2019, 119: 733-740. DOI:10.1016/j.foodres.2018.10.055.
- [8] WANG L Q, TANG P, ZHANG P J, et al. Unraveling the aroma profiling of Baijiu: sensory characteristics of aroma compounds, analytical approaches, key odor-active compounds in different Baijiu, and their synthesis mechanisms[J]. Trends in Food Science & Technology, 2024, 146: 104376. DOI:10.1016/j.tifs.2024.104376.
- [9] 孙宝国, 黄明泉, 王娟. 白酒风味化学与健康功效研究进展[J]. 中国食品学报, 2021, 21(5): 1-13. DOI:10.16429/j.1009-7848.2021.05.001.
- [10] JIN G Y, ZHU Y, XU Y. Mystery behind Chinese liquor fermentation[J]. Trends in Food Science & Technology, 2017, 63: 18-28. DOI:10.1016/j.tifs.2017.02.016.
- [11] 陆佳玲, 陈双, 徐岩. 清香型白酒降度过程中香气感知特征及风味组分挥发性变化规律[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(15): 36-42. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.027157.
- [12] HERNANDES K C, SOUZA-SILVA É A, ASSUMPÇÃO C F, et al. Matrix-compatible solid phase microextraction coating improves quantitative analysis of volatile profile throughout brewing stages[J]. Food Research International, 2019, 123: 75-87. DOI:10.1016/j.foodres.2019.04.048.
- [13] HUANG Z J, ZENG Y H, SUN Q Y, et al. Insights into the mechanism of flavor compound changes in strong flavor Baijiu during storage by using the density functional theory and molecular dynamics simulation[J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131522. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131522.
- [14] NIU Y W, ZHANG J, XIAO Z B, et al. Evaluation of the perceptual interactions between higher alcohols and off-odor acids in Laimao Baijiu by σ - τ plot and partition coefficient[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(50): 14938-14949. DOI:10.1021/acs.jafc.0c05676.
- [15] YANG S Q, ZHANG G H, XU L, et al. Investigation on the interaction between 1,3-dimethyltrisulfide and aroma-active compounds in sesame-flavor Baijiu by Feller additive model, odor activity value and partition coefficient[J]. Food Chemistry, 2023, 410: 135451. DOI:10.1016/j.foodchem.2023.135451.
- [16] YAO F, YI B, SHEN C H, et al. Chemical analysis of the Chinese liquor Luzhoulaojiao by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 9553. DOI:10.1038/srep09553.
- [17] ZHANG Q, SHI J, WANG Y, et al. Research on interaction regularities and mechanisms between lactic acid and aroma compounds of Baijiu[J]. Food Chemistry, 2022, 397: 133765. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.133765.
- [18] NIU Y W, YANG Y L, MAO C T, et al. Effects of gallic acid on the release of aroma compounds in Moutai Baijiu[J]. Food Research International, 2024, 176: 113655. DOI:10.1016/j.foodres.2023.113655.
- [19] ZHANG R, WU Q, XU Y, et al. Isolation, identification, and quantification of lichenysin, a novel nonvolatile compound in Chinese distilled spirits[J]. Journal of Food Science, 2014, 79(10): C1907-C1915. DOI:10.1111/1750-3841.12650.
- [20] HUANG M Q, HUO J Y, WU J H, et al. Interactions between *p*-cresol and Ala-Lys-arg-Ala (AKRA) from sesame-flavor-type Baijiu[J]. Langmuir, 2018, 34(42): 12549-12559. DOI:10.1021/acs.langmuir.8b02662.
- [21] JIA W, DU A, FAN Z B, et al. Effects of short-chain peptides on the flavor profile of Baijiu by the density functional theory: peptidomics, sensomics, flavor reconstitution, and sensory evaluation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(30): 9547-9556. DOI:10.1021/acs.jafc.2c02549.
- [22] ZHANG X, LI X S, ZHAO Y H, et al. Endogenous peptides identified in soy sauce aroma style Baijiu which interacts with the main flavor compounds during the distillation process[J]. Foods, 2022, 11(21): 3339. DOI:10.3390/foods11213339.
- [23] 董蔚, 施珂, 孙啸涛, 等. 白酒中潜在化学污染物的研究进展[J]. 中国食品学报, 2018, 18(5): 185-194. DOI:10.16429/j.1009-7848.2018.05.023.
- [24] LUO L, LEI H T, YANG J Y, et al. Development of an indirect ELISA for the determination of ethyl carbamate in Chinese rice wine[J]. Analytica Chimica Acta, 2017, 950: 162-169. DOI:10.1016/j.aca.2016.11.008.
- [25] 范文来, 徐岩, 史斌斌. 酒醋发酵过程中氨基甲酸乙酯与尿素的变化[J]. 食品工业科技, 2012, 33(23): 171-174. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2012.23.093.
- [26] 许宏贤, 段钢. 酒中氨基甲酸乙酯及尿素的研究进展[J]. 酿酒科技, 2012(6): 92-95. DOI:10.13746/j.njck.2012.06.084.
- [27] 黄轩. 白酒中塑化剂的危害及控制研究[J]. 现代食品, 2021, 27(7): 108-109; 119. DOI:10.16736/j.cnki.cn41-1434/ts.2021.07.029.
- [28] 刘仁绿, 连宾. 白酒塑化剂及食品安全分析[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(5): 220-226. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201505040.
- [29] 王娟, 刘兴平, 王明, 等. 酒中农药残留检测样品前处理方法的研究进展[J]. 酿酒科技, 2015(2): 85-89. DOI:10.13746/j.njck.2014271.
- [30] WANG C, WANG M, ZHANG M P. Ethyl carbamate in Chinese liquor (Baijiu): presence, analysis, formation, and control[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2021, 105(11): 4383-4395. DOI:10.1007/s00253-021-11348-1.
- [31] XIA Q, YUAN H W, WU C D, et al. An improved and validated sample cleanup method for analysis of ethyl carbamate in Chinese liquor[J]. Journal of Food Science, 2014, 79(9): T1854-T1860. DOI:10.1111/1750-3841.12567.
- [32] 陈达伟, 苗虹, 赵云峰, 等. 酒精度对高效液相色谱-荧光法分析白酒中氨基甲酸乙酯含量的影响[J]. 色谱, 2013, 31(12): 1206-1210. DOI:10.3724/SP.J.1123.2013.07023.
- [33] JIA W, FAN Z B, DU A, et al. Recent advances in Baijiu analysis by chromatography based technology: a review[J]. Food Chemistry, 2020, 324: 126899. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.126899.
- [34] DONG W, SUN B G, SUN J Y, et al. Matrix effects in detection of phthalate esters from wheat by a modified QuEChERS method with GC/MS[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(9): 3166-3180. DOI:10.1007/s12161-017-0892-4.
- [35] 孙啸涛, 刘淼, 曾凤鸣, 等. QuEChERS结合GC-MS法快速检测酿酒玉米中14种邻苯二甲酸酯类塑化剂[J]. 食品工业科技, 2018, 39(8): 199-204; 209. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2018.08.036.
- [36] DONG W, GUO R N, SUN X T, et al. Assessment of phthalate ester residues and distribution patterns in Baijiu raw materials and Baijiu[J]. Food Chemistry, 2019, 283: 508-516. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.01.069.
- [37] 李春丽, 朱学良. 三重四极杆气质联用法测定白酒中的16种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 食品工业科技, 2013, 34(21): 310-312; 316. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2013.21.083.
- [38] 王业强. 水和酒中一些农药的气动雾化单滴微萃取和气固提取[D]. 长春: 吉林大学, 2012: 54-55.
- [39] 王丽娟, 柯润辉, 安红梅, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定黄酒和白酒中20种磺酰脲类除草剂[J]. 酿酒科技, 2015(10): 118-122. DOI:10.13746/j.njck.2015141.
- [40] RAPOSO F, BARCELÓ D. Challenges and strategies of matrix effects using chromatography-mass spectrometry: an overview from research versus regulatory viewpoints[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2021, 134: 116068. DOI:10.1016/j.trac.2020.116068.
- [41] 刘娜, 唐睿艺, 余城, 等. 酒类产品中 γ -氨基丁酸的测定及其膳食风险评估[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(6): 254-259. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.036216.

- [42] MU X Q, LU J, GAO M X, et al. Optimization and validation of a headspace solid-phase microextraction with comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometric detection for quantification of trace aroma compounds in Chinese liquor (Baijiu)[J]. *Molecules*, 2021, 26(22): 6910. DOI:10.3390/molecules26226910.
- [43] 王芳, 杨凤华, 邵国健, 等. 磁性固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定市售酒中16种邻苯二甲酸酯[J]. *预防医学*, 2022, 34(8): 855-860. DOI:10.19485/j.cnki.issn2096-5087.2022.08.020.
- [44] YU S H, LIU Z G, WANG W X, et al. Disperse magnetic solid phase microextraction and surface enhanced Raman scattering (Dis-MSPME-SERS) for the rapid detection of trace illegally chemicals[J]. *Talanta*, 2018, 178: 498-506. DOI:10.1016/j.talanta.2017.09.054.
- [45] DAN QIN, WU Z Y, SHEN Y, et al. Characterization of empty cup aroma in soy sauce aroma type Baijiu by vacuum assisted sorbent extraction[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2023, 117: 105147. DOI:10.1016/j.jfca.2023.105147.
- [46] 李贺贺, 胡萧梅, 李安军, 等. 采用顶空固相微萃取和搅拌棒吸附萃取技术分析古井贡酒中香气成分[J]. *食品科学*, 2017, 38(4): 155-164. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201704025.
- [47] MA L H, MENG Q R, CHEN F, et al. SAFE and SBSE combined with GC-MS and GC-O for characterization of flavor compounds in Zhizhonghe Wujiapi medicinal liquor[J]. *Journal of Food Science*, 2022, 87(3): 939-956. DOI:10.1111/1750-3841.16031.
- [48] HAN Y T, SONG L, LIU S W, et al. Simultaneous determination of 124 pesticide residues in Chinese liquor and liquor-making raw materials (*Sorghum* and rice hull) by rapid multi-plug filtration cleanup and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2018, 241: 258-267. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.08.103.
- [49] 曹张欢, 蒋显锋, 黄子静, 等. 四类酒中食品添加剂检测及基质效应研究[J]. *中国食品*, 2023(16): 138-142. DOI:10.3969/j.issn.1000-1085.2023.16.042.
- [50] 陈东洋, 张昊, 张磊, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定发酵食品中的曲酸[J]. *色谱*, 2023, 41(7): 632-639. DOI:10.3724/SP.J.1123.2022.10002.
- [51] 林宏琳, 倪蕾, 林国斌. 基于HILIC-APCI-MS/MS技术快速测定酒中氨基甲酸乙酯[J]. *国际药学研究杂志*, 2018, 45(7): 560-564. DOI:10.13220/j.cnki.jipr.2018.07.012.
- [52] 张苗, 文红, 张啟恒, 等. UPLC-MS/MS法同时测定白酒中8种甜味剂[J]. *食品工业*, 2021, 42(12): 428-431.
- [53] WANG L, ZHANG Z, YU X Y, et al. An efficient, sensitive and accurate method for the detection of astragaloside IV in Chinese functional spirit by ultra-performance liquid chromatography-quadrupole-orbitrap mass spectrometry[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(24): 10199-10206. DOI:10.1039/C5AY02809D.
- [54] 刘松, 赵振宇, 江锋, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱测定白酒中16种甜味剂[J]. *中国酿造*, 2019, 38(10): 166-170. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2019.10.034.
- [55] YANG Z H, LU Y L, LIU Y, et al. Vortex-assisted surfactant-enhanced-emulsification liquid-liquid microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(40): 7071-7077. DOI:10.1016/j.chroma.2011.08.029.
- [56] 廖颖敏, 黄晓佳, 王卓卓, 等. 基于碳基磁性材料的磁固相萃取技术在食品分析应用中的研究进展[J]. *色谱*, 2021, 39(4): 368-375. DOI:10.3724/SP.J.1123.2020.05038.
- [57] 孟二琼, 念琪循, 李峰, 等. 磺酸化磁性氮化碳固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法检测淡水鱼中孔雀石绿和隐色孔雀石绿[J]. *色谱*, 2023, 41(8): 673-682. DOI:10.3724/SP.J.1123.2022.12009.
- [58] 李丹. 磁性固相萃取吸附材料的制备及其在生物样品分析中的应用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016: 48-49.
- [59] CAO Y X, YANG F, XIE Y Y, et al. Rapid determination of ethyl carbamate in Chinese liquor via a direct injection mass spectrometry with time-resolved flash-thermal-vaporization and acetone-assisted high-pressure photoionization strategy[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(8): 4235-4242. DOI:10.1021/acs.analchem.2c05752.
- [60] ERNEY D R, GILLESPIE A M, GILVYDIS D M, et al. Explanation of the matrix-induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 1993, 638(1): 57-63. DOI:10.1016/0021-9673(93)85007-T.
- [61] RAHMAN M M, ABD EL-ATY A M, SHIM J H. Matrix enhancement effect: a blessing or a curse for gas chromatography?: a review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 801: 14-21. DOI:10.1016/j.aca.2013.09.005.
- [62] ANTIGNAC J P, DE WASCH K, MONTEAU F, et al. The ion suppression phenomenon in liquid chromatography-mass spectrometry and its consequences in the field of residue analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 529(1/2): 129-136. DOI:10.1016/j.aca.2004.08.055.
- [63] KING R, BONFIGLIO R, FERNANDEZ-METZLER C, et al. Mechanistic investigation of ionization suppression in electrospray ionization[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2000, 11(11): 942-950. DOI:10.1016/S1044-0305(00)00163-X.
- [64] PANUWET P, HUNTER R E Jr, D'SOUZA P E, et al. Biological matrix effects in quantitative tandem mass spectrometry-based analytical methods: advancing biomonitoring[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2016, 46(2): 93-105. DOI:10.1080/10408347.2014.980775.
- [65] PAOLINI M, TONIDANDEL L, LARCHER R. Development, validation and application of a fast GC-FID method for the analysis of volatile compounds in spirit drinks and wine[J]. *Food Control*, 2022, 136: 108873. DOI:10.1016/j.foodcont.2022.108873.
- [66] CHARAPITSA S, SYTOVA S, KAVALENKA A, et al. Intelligent use of ethanol for the direct quantitative determination of methanol in alcoholic beverages[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022, 114: 104772. DOI:10.1016/j.jfca.2022.104772.
- [67] 熊晓通, 胡峰, 尤小龙, 等. 超高效液相色谱-高分辨质谱测定白酒中氨基甲酸乙酯含量[J]. *食品科学*, 2021, 42(8): 283-287. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191030-333.
- [68] 邵晏, 余晓琴, 黄丽娟, 等. 增强型脂质去除净化剂结合超高效液相色谱-串联质谱法测定食品中8种大麻素类化合物[J]. *色谱*, 2023, 41(5): 426-433. DOI:10.3724/SP.J.1123.2022.08010.
- [69] KWON H, LEHOTAY S J, GEIS-ASTEGGIANTE L. Variability of matrix effects in liquid and gas chromatography-mass spectrometry analysis of pesticide residues after QuEChERS sample preparation of different food crops[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1270: 235-245. DOI:10.1016/j.chroma.2012.10.059.
- [70] FERRER AMATE C, UNTERLUGGAUER H, FISCHER R J, et al. Development and validation of a LC-MS/MS method for the simultaneous determination of aflatoxins, dyes and pesticides in spices[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 397(1): 93-107. DOI:10.1007/s00216-010-3526-x.
- [71] FERRER C, LOZANO A, AGÜERA A, et al. Overcoming matrix effects using the dilution approach in multiresidue methods for fruits and vegetables[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(42): 7634-7639. DOI:10.1016/j.chroma.2011.07.033.
- [72] CHARAPITSA S, SYTOVA S, KAVALENKA A, et al. The study of the matrix effect on the method of direct determination of volatile compounds in a wide range of alcoholic beverages[J]. *Food Control*, 2021, 120: 107528. DOI:10.1016/j.foodcont.2020.107528.
- [73] DE NICOL A, CANTÙ M, D'AVOLIO A. Matrix effect management in liquid chromatography mass spectrometry: the internal standard normalized matrix effect[J]. *Bioanalysis*, 2017, 9(14): 1093-1105. DOI:10.4155/bio-2017-0059.