

食品中新型伐地那非衍生物的筛查与定量测定

张婉梨, 张丽萍, 林洁纯, 雷毅*
(广东省食品检验所, 广东广州 510435)

摘要: 采用液相色谱-高分辨质谱在暗示具有壮阳功效的糖果中首次发现一种新型非法添加丙氧苯基伐地那非的衍生物。通过碎片离子信息推测该化合物的分子结构和裂解规律, 结合核磁共振氢谱(¹H NMR)数据, 确定该化合物为丙氧苯基伐地那非的衍生物, 即伐地那非杂质 31。建立了丙氧苯基伐地那非和伐地那非杂质 31 的液相色谱-三重四级杆质谱测定方法, 目标物均在 1~50 μg/L 范围内线性关系良好, 检出限均为 0.05 mg/kg, 定量限均为 0.1 mg/kg。在固体饮料、糖果、口服液、油脂基质中 3 个加标水平下的回收率为 87.2%~113%, 相对标准偏差为 1.1%~8.0%。对 234 批次实际样品进行筛查, 发现了 29 批次丙氧苯基伐地那非阳性样品和 5 批次伐地那非杂质 31 阳性样品。该方法具有高灵敏度、良好的准确度, 适用于固体饮料、糖果、口服液、油脂基质中非法添加丙氧苯基伐地那非和伐地那非杂质 31 的定性定量测定, 为深入研究丙氧苯基伐地那非和伐地那非杂质 31 提供理论基础。

关键词: 伐地那非衍生物; 非法添加; 高分辨质谱; 三重四级杆质谱; 食品

文章编号: 1673-9078(2025)11-341-347

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.11.1149

Screening and Quantitative Determination of A New Vardenafil Derivative in Foods

ZHANG Wanli, ZHANG Liping, LIN Jiechun, LEI Yi*

(Guangdong Institute of Food Inspection, Guangzhou 510435, China)

Abstract: A novel derivative of O-propyl vardenafil was identified for the first time in a candy product with aphrodisiac claims using liquid chromatography-high resolution mass spectrometry (LC-HRMS). The compound's molecular structure and fragmentation pattern were deduced from fragment ion data, and further confirmed as vardenafil impurity 31, a derivative of O-propyl vardenafil, based on ¹H NMR. Qualitative and quantitative detection methods of O-propyl vardenafil and vardenafil impurity 31 detection were developed using liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. Both analytes showed good linearity in the range of 1~50 μg/L. The limits of detection and quantification were 0.05 and 0.1 mg/kg, respectively. Recoveries at three spiked levels in solid drink, candy, oral liquid, and lipid matrix ranged from 87.2% to 113%, with relative standard deviations of 1.1%~8.0%. The method was applied to 234 commercial samples, in which O-propyl vardenafil was detected in 29 batches and vardenafil impurity 31 in 5 batches. Owing to its high sensitivity and accuracy, the method is suitable for qualitative and quantitative determination of illegally added O-propyl vardenafil and its derivative in various food matrices, providing a scientific basis for regulatory monitoring and investigation.

Key words: vardenafil derivative; illegal addition; high resolution mass spectrometry; triple quadrupole mass spectrometry; food

引文格式:

张婉梨,张丽萍,林洁纯,等.食品中新型伐地那非衍生物的筛查与定量测定[J].现代食品科技,2025,41(11):341-347.

ZHANG Wanli, ZHANG Liping, LIN Jiechun, et al. Screening and quantitative determination of a new vardenafil derivative in foods [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(11): 341-347.

收稿日期: 2024-08-05; 修回日期: 2024-09-13; 接受日期: 2024-09-15

基金项目: 广东省科技厅省直部门协同创新重点项目(2019B020208008); 广东省市场监督管理局科技项目(2024CS01)

作者简介: 张婉梨(1992-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品安全与检测, E-mail: vannyzhang@foxmail.com

通讯作者: 雷毅(1977-), 男, 博士, 主任药师, 研究方向: 食品安全与检测, E-mail: Lei04@qq.com

那非类物质是 5 型磷酸二酯酶的抑制剂化合物 (PED-5) 的统称^[1], 常见种类有西地那非、伐地那非、他达拉非等, 主要用于治疗男性勃起功能障碍^[2]。不法商家为牟取暴利和逃避监管, 在食品中非法添加新型 PED-5 抑制剂及其结构类似物^[3,4], 消费者在不知情的情况下大量食用添加此类物质的食品可能造成严重的健康损害^[5-7]。为进一步加强食品安全监管, 打击食品违法犯罪, 国家监管部门已陆续颁布了涉及食品 (含保健食品) 中非法添加那非类物质的多个补充检验方法^[8-10]。但现有的检测方法针对特定的目标物进行靶向筛查, 无法满足市面上不断出现的新型 PED-5 抑制剂结构类似物的鉴别和定量检测。

国家市场监督管理总局于 2022 年 8 月发布关于打击食品中非法添加那非拉非类物质及其系列衍生物违法行为的意见^[11], 加强了对食品中那非拉非类物质的监管。随着监管的逐步重视与筛查力度的持续加强, 在食品风险监测和筛查中发现越来越多的新型 PED-5 抑制剂结构类似物。目前, 国内外期刊均报道多种新型 PED-5 抑制剂结构类似物^[12-14]非法添加行为; 其中, 苯丙代卡巴地那非^[15]、那非乙酰胺^[16]、丙氧苯基伐地那非^[17] (又名伐地那非杂质 30) 等已被揭露的非法添加那非拉非类物质逐步列为食品风险监测对象。

本文采用市场监管总局办公厅发布的市监稽发[2023]95 号文^[18]中附件 2《食品中伐地那非杂质 30 的测定方法》进行风险监测, 在宣称或暗示具有壮阳功效的产品中筛查并分离出一种新型非法添加丙氧苯基伐地那非的衍生物。通过液相色谱-高分辨质谱分析, 结合质谱碎片离子与现有的文献报道^[19], 推导该物质的裂解规律, 结合核磁共振氢谱 (¹H NMR) 数据分析, 阐明了其结构, 确定该新型非法添加物为伐地那非杂质 31, 是丙氧苯基伐地那非的衍生物。为实现那非拉非类物质非法添加的高效筛查与监测, 本文采用液相色谱-三重四级杆质谱建立测定食品中丙氧苯基伐地那非和伐地那非杂质 31 的定量分析方法, 为那非类物质的测定提供了快速、灵敏、准确的技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Q-Exactive 液相色谱高分辨质谱仪, 美国赛默飞世尔科技有限公司; 5500+ 液相色谱仪-三重四级杆质谱仪, 美国 AB SCIEX 公司; Milli-Q 纯水仪, 德国达姆施塔特默克集团; KQ-500DE 超声清洗机, 昆山舒

美超声仪器有限公司; EOAA-HM-01 数显型多管涡旋混合器, 上海安谱实验科技股份有限公司; Sigma 2-16p 离心机, 美国赛默飞世尔科技有限公司; R-300 旋转蒸发仪, 瑞士 BUCHI; Prominence Prep Prominence LC-20AR 半制备型液相色谱, 日本 Shimadzu 公司; FD-1-50 Plus 真空冷冻干燥机, 北京博医康技术有限责任公司; Ultrashield 400 Plus 400 MHz 核磁共振仪, 德国 Bruker 公司; 0.22 μm 再生纤维素微孔滤膜, 上海安谱实验科技股份有限公司。

甲醇, LC-MS 级, 美国赛默飞世尔科技有限公司; 乙腈, LC-MS 级, 美国赛默飞世尔科技有限公司; 甲酸, LC-MS 级, 美国赛默飞世尔科技有限公司; 乙酸乙酯, HPLC 级, 天津市康科德科技有限公司; 丙氧苯基伐地那非, 纯度 95.984%, 广州佳途科技股份有限公司; DMSO-D₆, D.99.7%, 上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 溶液配制

分别精密称取丙氧苯基伐地那非、伐地那非杂质 31 各 10 mg 于 50 mL 容量瓶中, 用甲醇溶解并定容至刻度, 配制称质量浓度为 200 mg/L 的标准储备液, 于 -18 °C 保存, 有效期 3 个月。分别准确吸取丙氧苯基伐地那非和伐地那非杂质 31 储备液适量, 用 50% 甲醇水溶液稀释, 摇匀, 配制成目标物的质量浓度依次为 1、2、5、10、20、50 μg/L 的系列标准工作液。

1.3 样品制备

固体试样取适量研细, 混匀; 液体试样充分混匀; 油脂基质: 软胶囊取内容物, 充分混匀。

1.4 样品前处理

1.4.1 固体试样、液体试样

称取 1 g (精确至 0.001 g) 置于 50 mL 容量瓶中, 加甲醇适量, 超声提取 15 min, 放冷至室温, 用甲醇定容至刻度, 转移至 50 mL 离心管中, 8 000 r/min 离心 5 min, 取上清液经 0.22 μm 再生纤维素微孔滤膜过滤, 取续滤液, 备用。

1.4.2 油脂基质

取试样适量混匀, 称取 1 g (精确至 0.001 g) 置于 50 mL 容量瓶中, 加乙酸乙酯 5 mL, 振摇, 使其分散, 加甲醇适量, 超声提取 15 min, 放冷至室温, 用甲醇定容至刻度, 转移至 50 mL 离心管中, 8 000 r/min 离心 5 min, 上清液经 0.22 μm 再生纤维素微孔滤膜过滤, 取续滤液, 备用。

1.5 仪器条件与方法条件

1.5.1 液相色谱-高分辨质谱条件

色谱条件：色谱柱：Waters Acquity UPLC HSS T3 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm)；柱温 40 °C；流动相：A 为 0.1% 甲酸水溶液，B 为乙腈；梯度洗脱程序：0~1 min, 5% B；1~10 min, 5%~95% B；10~15 min, 95% B；15~15.1 min, 95%~5% B；15.1~18 min, 5% B；流量：0.3 mL/min；进样量：5 μL。

质谱条件：离子源：电喷雾离子源 (ESI)，正离子模式；扫描方式：Full MS-ddMS²；离子喷雾电压：3 800 V；气化温度：350 °C；离子传输管温度：320 °C；辅助气流量：10 L/min；鞘气流量：30 L/min；碰撞能：stepped NCE =20、40、60；一级质谱扫描范围为 100~1 200 Da，二级质谱扫描范围为 50~550 Da。

1.5.2 液相色谱-三重四级杆质谱条件

色谱条件：色谱柱：Waters ACQUITY BEH C18 (2.1×100 mm, 1.7 μm)；柱温：40 °C；流动相：0.1% 甲酸水溶液 A，乙腈 B，梯度洗脱程序：0~1.0 min, 10% B；1.0~4.0 min, 10%~90% B；4.0~6.0 min, 90% B；6.0~6.5 min, 90%~10% B；6.5~8.0 min, 10% B；流速：0.3 mL/min；进样量：1 μL。

质谱条件：离子源：电喷雾离子源 (ESI)，正离子模式；扫描方式：多反应监测 (MRM)；离子源温度：500 °C 离子喷雾电压：5 500 V；气帘气压力：50 psi；碰撞气压力：7 psi；辅助加热气压力：50 psi；监测离子对：丙氧苯基伐地那非： m/z 503.2/151.1 (定量离子对)， m/z 503.2/326.2 (定性离子对)， m/z 503.2/299.1 (定性离子对)；伐地那非杂质 31： m/z 519.2/151.1 (定量离子对)， m/z 519.2/326.2 (定性离子对)， m/z 519.2/299.1 (定性离子对)。

1.5.3 定性筛查方法

采用 TraceFinder4.1 进行定性筛查，筛查条件：提取离子色谱峰：峰面积阈值 10 000，信噪比 (S/N) 阈值 5.0，质量偏差允许范围 5.00×10^{-6} ；二级碎片离子：最小碎片数 2，强度阈值 1 000，质量偏差允许范围 10.00×10^{-6} 。

1.5.4 定量方法的线性关系、检出限和定量限

在 1、2、5、10、20、50 μg/L 的目标物质量浓度点下，采用 SCIEX OS 绘制目标物的峰面积 (y) 对质量浓度 (x) 绘制标准曲线，采用外标法定量，建立基质匹配标准曲线。在不含目标分析物的固体饮料、糖果、口服液和软胶囊内容物等阴性样品中添加适量的混合标

准物质溶液进行重复测定，以 3 倍信噪比 ($S/N\geq 3$) 对应的质量浓度作为方法的检出限 (LOD)，以 10 倍信噪比 ($S/N\geq 10$) 对应的质量浓度作为方法的定量限 (LOQ)。

1.5.5 基质效应的评价

分别采用提取溶剂和空白基质溶液配制系列标准溶液，通过计算溶剂标准曲线和基质匹配标准曲线的斜率比值的方法评价基质效应 (ME)，按下式计算基质效应：ME (%) = 基质标准曲线斜率 / 溶剂标准曲线斜率 × 100%。基质效应 ME 在 80%~120% 时基质效应可忽略，低于 80% 表示存在基质抑制效应，高于 120% 表示存在基质增强效应^[20]。

1.5.6 定量方法的准确度与重复性

在固体饮料、糖果、口服液和软胶囊内容物等 4 种空白基质样品中，添加适量的混合标准溶液，使得丙氧苯基伐地那非和伐地那非杂质 31 的加标质量浓度依次分别为方法的 1 倍定量限、2 倍定量限、10 倍定量限进行低、中、高 3 个浓度水平的加标回收试验，每个水平平行进行 6 次测定，按照“1.5.1”的条件进行定量测定，计算加标试验的回收率和含量的相对标准偏差 (RSD)，考察方法准确度与重复性。

1.6 目标化合物的分离纯化

将粉碎后的 50 g 样品置于 500 mL 锥形瓶中，用 150 mL 甲醇超声提取 10 min。8 000 r/min 离心 5 min，旋蒸浓缩上清液，用 20 mL 乙腈溶解残渣，过微孔滤膜。采用制备型液相色谱进行分离，以乙腈和水 (90:10，体积比) 为流动相，色谱柱为 ZORBAX StableBond C18 柱 (4.6 mm×150 mm, 5 μm)，流速为 1 mL/min，柱温为 40 °C，紫外检测收集波长为 254 nm。收集的溶液通过旋蒸浓缩后冷冻干燥。

1.7 ¹H HMR 测试条件

取纯化后的样品约 5 mg 溶于 1 mL DMSO- D_6 ，进行核磁共振氢谱分析。核磁测试条件：锁场温度 298 K；H-N MR 脉冲序列：zg30；采样次数 (NS)：16；谱宽 (SWH) 11.9 kHz。

1.8 数据分析

采用美国 AB SCIEX 公司液相色谱仪-三重四级杆质谱仪 5500+ 配套的 SCIEX OS 进行绘制标准曲线并进行定量分析，采用 Microsoft Office Excel 2019 进行数据统计、整理及计算，采用 Origin 9.1 绘制图表，采用 Discover Compound3.1 化合物结构解析。

2 结果与讨论

2.1 定性分析

2.1.1 未知化合物高分辨质谱筛查

按照“1.5.1”和“1.5.3”的条件进行高分辨质谱筛查,在该样品中与8.20 min处发现1个色谱峰(图1b),其准分子离子 m/z 为519.238 4,在二级质谱图中的特征碎片离子有 m/z 169.097 0、299.113 5、326.173 1、284.127 3、151.086 1(图1d)。未知化合物的特征碎片离子均与丙氧苯基伐地那非的特征碎片离子(m/z 169.096 8、299.113 2、326.173 0、284.126 0、151.084 6)(图1c)高度相似,准分子离子与丙氧苯基伐地那非 $[M+H]^+$ 理论 m/z (503.243 5)(图1a)相差约16,推测该未知化合物为丙氧苯基伐地那非的衍生物,分子结构比丙氧苯基伐地那非多了1个氧,分子式为 $C_{24}H_{34}N_6O_5S$ 。利用DiscoverCompound3.1进行化合物结构解析,推测未知化合物的质谱裂解过程如图2所示。结合丙氧苯基伐地那非的结构和裂解规律^[17,19,21],未知化合物多出的O属于中性丢失部分,推测O原子在中性丢失的磺酰基侧链上。

2.1.2 未知化合物 1H HMR结构确证

1H NMR谱数据见表1,谱图见图3。核磁共振氢谱显示34个质子信号,与质谱所得信息一致。未知化合物的 1H NMR谱与已有研究^[19]中丙氧苯基伐地那非的图谱相似,但未知化合物少3个甲基的质子信号,多出的1个化学位移为4.370~4.384的H与O原子相连,多出的2个化学位移为3.409~3.437质子信号是与O链接的亚甲基的H。结果表明,该化合物是丙氧苯基伐地那非末端甲基中的氢被羟基取代的产物,其结构式见图4,该结果与高分辨质谱数据相符。

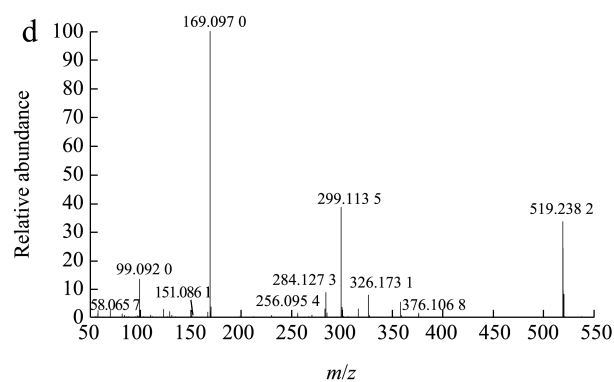
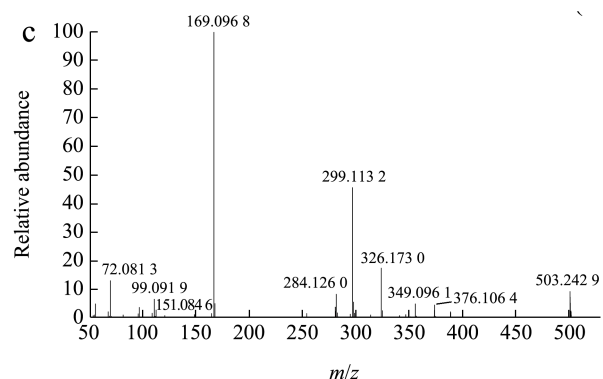
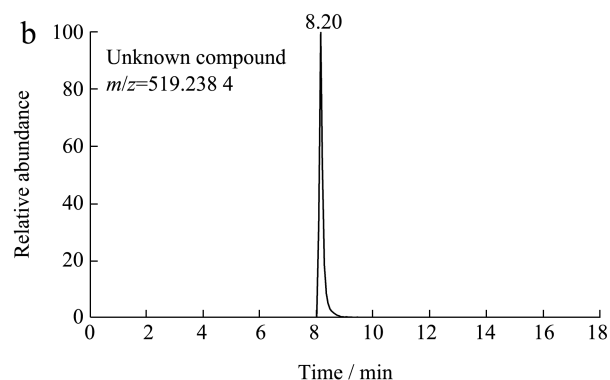
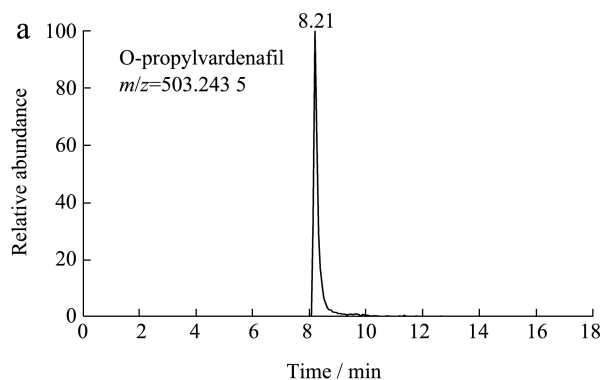


图1 丙氧苯基伐地那非标准物质的提取离子流色谱图(m/z 503.243 5)(a)与二级质谱图(c),未知化合物的提取离子流色谱图(m/z 519.238 4)(b)与二级质谱图(d)
Fig.1 Extracted ion chromatogram (m/z 503.243 5) (a) and MS/MS spectrum (c) of O-propylwardenafil, extracted ion chromatogram (m/z 519.238 4) (b) and MS/MS spectrum (d) of the unknown compound

定制伐地那非杂质31的对照品(纯度98.269%,深圳鼎邦化学品有限公司),通过液相色谱-质谱分析比对,分离出的化合物分子量、保留时间、质谱图与合成标准物质一致。因此,未知化合物结构确证,即伐地那非杂质31(Vardenafil impurity 31),CAS号:1339092-18-0。

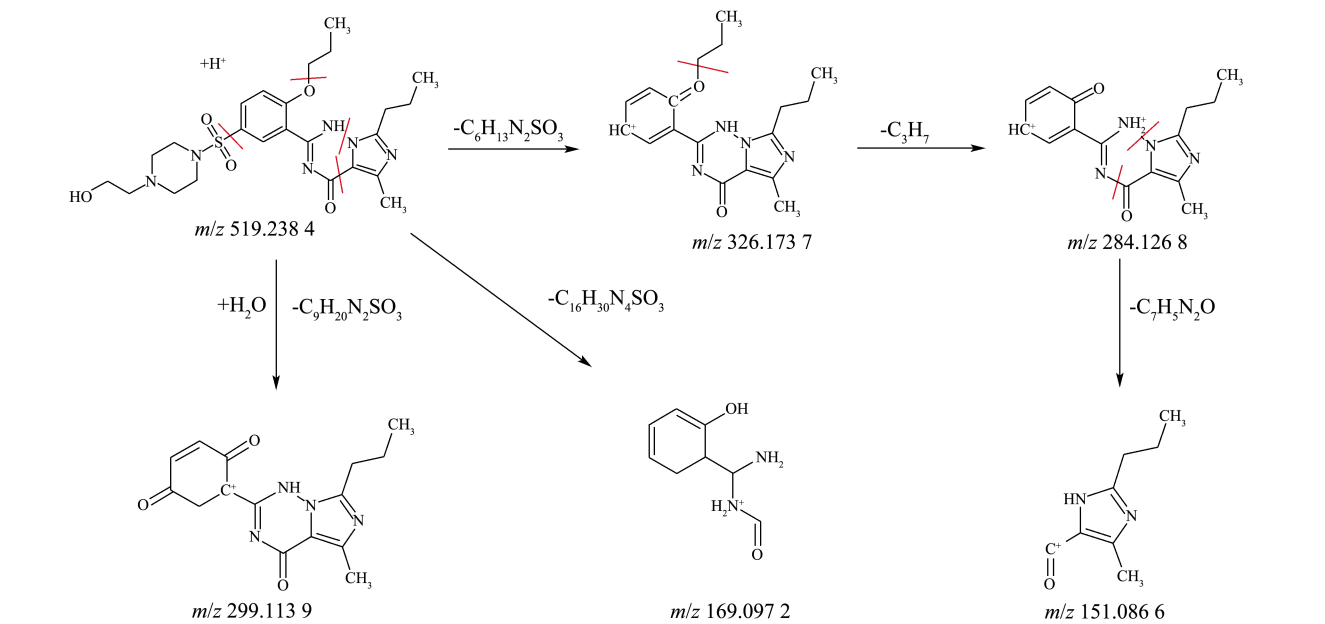


图 2 推测未知化合物的质谱裂解图

Fig.2 The proposed fragmentations of the unknown compound

表 1 未知化合物的¹H NMR谱数据
Table 1 ¹H NMR data of the unknown compound

编号	化学位移/(×10 ⁻⁶)	H 原子数目
13	11.669	1
8,9	7.844~7.868	2
10	7.391~7.405	1
1	4.370~4.387	1
11	4.107~4.128	2
2	3.409~3.437	2
6,7	2.888	4
15	2.812~2.837	2
4,5,14	2.482	7
3	2.357~2.377	2
12,16	1.712~1.747	4
17,18	0.907~0.947	6

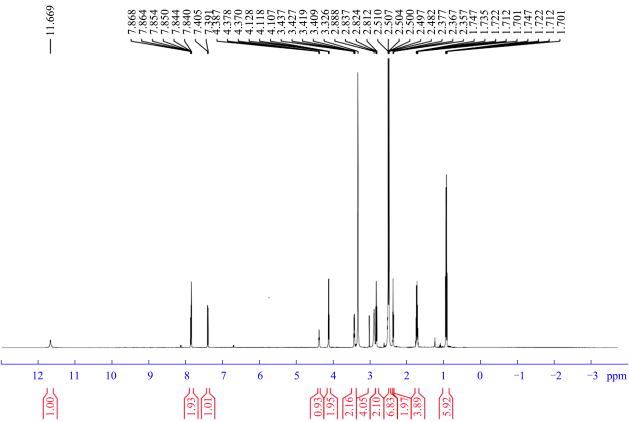


图 3 未知化合物的核磁共振氢谱

Fig.3 ¹H NMR spectrum of the unknown compound

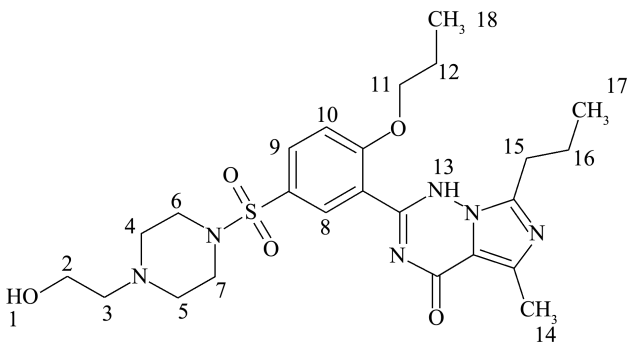


图 4 伐地那非杂质 31 的结构

Fig.4 Structure of vardenafil impurity 31

2.2 定量分析

2.2.1 方法学验证结果

系列标准工作液按照“1.5.2”条件进行测定，丙氧苯基伐地那非和伐地那非杂质 31 的色谱图见图 5。丙氧苯基伐地那非和伐地那非杂质 31 均分别在质量浓度 1~50 μg/L 范围内线性良好（见表 2），相关系数（*r*）均大于 0.998，检出限均为 0.05 mg/kg，定量限均为 0.1 mg/kg。结果表明，该定量方法具有良好的线性和高灵敏度。

丙氧苯基伐地那非和伐地那非杂质 31 在固体饮料、口服液和软胶囊内容物等基质中的 ME 在 ±20% 之间，基质效应较小；但伐地那非杂质 31 在糖果中有一定的基质抑制效应（ME 为 76.0%）。食品类别繁多、基质复杂，为降低或消除基质效应，采用基质标准曲线进行校准。

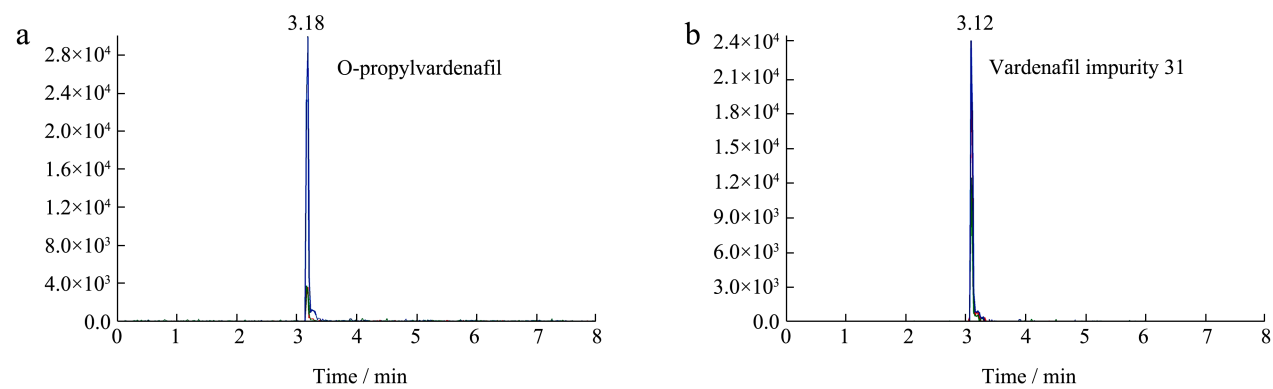


图 5 丙氧苯基伐地那非 (a) 和伐地那非杂质 31 (b) 的 MRM 色谱图

Fig.5 MRM chromatograms of O-propylvarденаfil (a) and vardenafil impurity 31 (b)

表 2 目标分析物的线性关系、检出限与定量限

Table 2 Linear relations, LOD and LOQ of the analytes					
化合物	基质	线性关系	相关系数 <i>r</i>	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
丙氧苯基伐地那非	固体饮料	$y=3.024\times10^4x-9.214\times10^2$	0.999 73	0.05	0.1
	糖果	$y=2.885\times10^4x+6.166\times10^3$	0.999 46	0.05	0.1
	口服液	$y=3.176\times10^4x+2.613\times10^2$	0.999 58	0.05	0.1
	软胶囊	$y=8.697\times10^3x+7.818\times10^2$	0.999 88	0.05	0.1
伐地那非杂质 31	固体饮料	$y=5.449\times10^3x-1.221\times10^2$	0.999 74	0.05	0.1
	糖果	$y=1.122\times10^4x+1.855\times10^2$	0.998 38	0.05	0.1
	口服液	$y=1.053\times10^4x-7.658\times10^2$	0.999 45	0.05	0.1
	软胶囊	$y=7.566\times10^3x-6.144\times10^2$	0.999 66	0.05	0.1

表 3 目标分析物的回收率及相对标准偏差

Table 3 Recoveries and relative standard deviations of analytes (<i>n</i> =6)					
基质	浓度水平/ (mg/kg)	丙氧苯基伐地那非		伐地那非杂质 31	
		平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
固体饮料	0.1	109	2.5	101	4.2
	0.2	92.8	6.2	108	2.0
	1.0	103	1.3	87.2	1.4
糖果	0.1	102	5.4	107	3.6
	0.2	108	1.1	106	4.2
	1.0	101	8.0	97.3	3.2
口服液	0.1	107	2.6	102	2.4
	0.2	94.3	3.5	103	1.8
	1.0	109	1.8	98.6	1.8
软胶囊	0.1	103	4.3	109	3.1
	0.2	113	3.9	104	2.7
	1.0	102	6.5	93.7	3.5

表 4 样品中丙氧苯基伐地那非和伐地那非杂质31的含量测定结果

Table 4 Content of O-propylwardenafil and vardenatil impurity 31 inthe samples

样品类型	样品数量	丙氧苯基伐地那非		伐地那非杂质 31	
		检出数量	检出含量 /(mg/kg)	检出数量	检出含量 /(mg/kg)
糖果	76	21	0.134~1.86 × 10 ⁴	1	4.91
固体饮料	135	8	0.112~20.9	4	120~5.40 × 10 ⁴
代用茶	5	0	均为未检出	0	均为未检出
口服液	18	0	均为未检出	0	均为未检出

方法的准确度与重复性结果见表 3，在上述基质中，丙氧苯基伐地那非的平均回收率为 92.8%~113%，相对标准偏差为 1.1%~8.0%；伐地那非杂质 31 的平均回收率为 87.2%~109%，RSD 为 1.4%~4.2%。方法准确度和精密度满足方法学验证要求，说明所建立丙氧苯基伐地那非和伐地那非杂质 31 的液相色谱 - 三重四级杆质谱法可满足分析要求。

2.2.2 实际样品测定

采用建立的液相色谱 - 三重四级杆质谱方法对 234 批次样品进行筛查，结果见表 4。其中，29 批次检出丙氧苯基伐地那非的含量 0.088 2~1.86×10⁴ mg/kg，阳性检出率为 14.1%；5 批次检出伐地那非杂质 31 的含量 0.059 9~5.40×10⁴ mg/kg，阳性检出率为 2.56%；暂未发现同时检出以上两种非法添加的样品。

3 结论

本文建立了一种新型伐地那非结构类似物的筛查和鉴定方法。通过高分辨质谱筛查数据并初步推测目标物结构，采用核磁共振氢谱进一步确证，发现了一种新型非法添加物伐地那非杂质 31。该化合物在国内未见报道，尚无相关检验标准。本文采用液相色谱 - 三重四级杆质谱法建立了快速、灵敏、准确的伐地那非杂质 31 的测定方法。该方法前处理简单，适用于固体饮料、糖果、液体、油脂基质等食品中伐地那非杂质 31 的定性与定量检测，可同时测定丙氧苯基伐地那非和伐地那非杂质 31 两种伐地那非的结构类似物，填补了伐地那非杂质 31 定性和定量检测方法的空白，为有效打击食品中伐地那非衍生物的非非法添加行为提供了技术支持。

参考文献

[1] 王子龙,梁卜文,董培智,等.LC-MS/MS测定保健食品中非法添加四种新型他达拉非衍生物[J].中国食品添加剂,2021,32(1):64-71.

[2] 傅瑶,郝芮,张文瑾,等.勃起功能障碍患者生存质量现状及影响因素分析[J].中国性科学,2023,32(7):8-12.

[3] 刘子雄,黄景辉,谭贵良,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定保健食品中78种非法添加化学药物[J].现代食品科技,2020,36(12):

283-292.

[4] 刘芸,丁涛,廖雪晴,等.高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨率质谱法快速筛查中成药和保健食品中非法添加的42种化学药物[J].分析化学,2016,44(3):423-429.

[5] 郭志鑫,董培智,申国华,等.保健食品非法添加化学药品的特点与监管建议[J].中国药事,2013,27(11):1132-1134.

[6] COCCI A, ROMANO A, MORELLI G, et al. Erectile disfunction medical treatment with Phospho-diesterase 5 Inhibitors (PDE5i) in patients with retinitis pigmentosa and side effects [J]. Archivio Italiano di Urologia, Andrologia: Organo Ufficiale [di] Societa Italiana di Ecografia Urologica e Nefrologica, 2020, 92(4): 326.

[7] JONATHAN L Z, CARRIE A S, JAMES E A, et al. Avanafil for the treatment of erectile dysfunction [J]. Expert Review of Clinical Pharmacology, 2016, 9(9): 1163-1170.

[8] BJS 201601,食品中那非类物质的测定[S].

[9] BJS 201704,食品中去甲基他达拉非和硫代西地那非的测定高效液相色谱-串联质谱法[S].

[10] BJS 201805,食品中那非类物质的测定[S].

[11] 市场监管总局办公厅关于打击食品中非法添加那非拉非类物质及其系列衍生物违法行为的意见[EB].(2022-08-11)[2022-08-11].https://www.samr.gov.cn.

[12] YUSR A Y M, XIAO L D, FU S L. Isolation and identification of an isomeric sildenafil analogue as an adulterant in an instant coffee premix [J]. Forensic Sciences Research, 2022, 7(2): 290-298.

[13] LI S Z, WANG X Z, WU S M, et al. Separation and structural elucidation of a novel vardenafil analogue as an adulterant in a natural health care dietary supplement [J]. Heliyon, 2023, 9(4): e15418.

[14] LIU J L, SUN J, WEI H, et al. Isolation and characterization of A novel tadalafil analogue adulterant, N-cyclohexyl nortadalafil, in a dietary supplement [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2023, 227: 115144.

[15] 夏金涛,吴婉琴,江丰,等.压片糖果中一种新型伐地那非衍生物发现和确证[J].分析测试学报,2024,43(7):1004-1010.

[16] 曾令浩,李思颖,李文倩,等.压片糖果中新型非法添加那非类物质筛查及确证研究[J].广东化工,2022,49(24):275-278.

[17] XIA J T, WU W Q, JIANG F, et al. A novel vardenafil analog in a healthcare product: preparation, characterization, and quantification [J]. Heliyon, 2023, 9(9): e19456.

[18] 市场监管总局办公厅关于《食品中双丙酚汀的测定》等3个测定方法可用于食品安全案件查办的通知[EB]. (2023-10-09) [2023-10-09].https://www.samr.gov.cn.

[19] 刘雅婷,郭予昕,刘振强,等.食品中一种新型伐地那非结构类似物的筛查与定量测定[J].分析测试学报,2023,42(11):1488-1494.

[20] 温家欣,曹雅静,何嘉雯,等.高效液相色谱-串联质谱法测定凉茶中8种非法添加物[J].中国测试,2023,49(6):62-67.

[21] 饶雅琨,王苑桃,孙晓,等.食品中一种新型非法添加物O-丙基伐地那非的快速筛查和定量测定[J].食品安全质量检测学报,2024,15(6):228-235.