

闵宇航, 刘斯琪, 余晓琴, 等. SPE-UPLC-MS/MS 同时测定食品中 24 种酸性工业染料 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(1): 284–294.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030164

MIN Yuhang, LIU Siqi, YU Xiaoqin, et al. Simultaneous Determination of 24 Acid Industrial Dyes in Food by Solid Phase Extraction-Ultrahigh Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(1): 284–294. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030164

· 分析检测 ·

SPE-UPLC-MS/MS 同时测定食品中 24 种酸性工业染料

闵宇航^{1,2}, 刘斯琪^{1,2}, 余晓琴^{1,2}, 李澍才^{1,2}, 张丽平^{3,*}

(1. 四川省食品检验研究院, 四川成都 611731;

2. 国家市场监管重点实验室(白酒监管技术), 四川成都 611731;

3. 成都纺织高等专科学校轻工与材料学院, 四川成都 611731)

摘要: 建立了固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法同时测定食品中 24 种酸性工业染料的分析方法。样品经氨水乙醇溶液(氨水:无水乙醇:水=2:7:1, v/v/v)提取, 提取液氮吹浓缩至 1 mL, 加入 10 mL 5% 甲醇水溶液, 弱阴离子交换固相萃取柱(Agela Cleanert PWAX)富集净化, 氮吹复溶后, Agilent ZORBAX Eclipse RRHD C₁₈ (3.0 mm×150 mm, 1.8 μm) 色谱柱分离, 流动相采用乙腈和 10 mmol/L 乙酸铵溶液进行梯度洗脱, 电喷雾离子源负离子进行电离, 多反应监测模式(MRM)下测定, 外标法定量。结果表明, 24 种酸性工业染料在 20~300 ng/mL 范围内, 相关系数 r 均大于 0.999; 方法检出限为 10 μg/kg, 定量限为 25 μg/kg; 在 25、100、250 μg/kg 三个不同加标水平下的回收率为 91.0%~112.7%, 相对标准偏差($n=6$)为 0.42%~4.39%。采用该方法对市售的豆制品、调味品、水产品、肉制品各 40 批次进行测定, 2 批次卤肉样品中检出酸性橙 II, 含量分别为 138±2.8 μg/kg 和 179±3.7 μg/kg; 2 批次香肠样品中检出红 2G, 含量分别为 320±8.6 μg/kg 和 230±6.2 μg/kg。该方法灵敏、快速、准确, 适用于食品中 24 种酸性工业染料的定性定量测定。

关键词: 酸性工业染料, 固相萃取(SPE), 超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS), 豆制品, 调味品, 水产品, 肉制品

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)01-0284-11

本文网刊:

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030164



Simultaneous Determination of 24 Acid Industrial Dyes in Food by Solid Phase Extraction-Ultrahigh Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

MIN Yuhang^{1,2}, LIU Siqi^{1,2}, YU Xiaoqin^{1,2}, LI Shucan^{1,2}, ZHANG Liping^{3,*}

(1. Sichuan Institute of Food Inspection, Chengdu 611731, China;

2. Key Laboratory of Baijiu Supervising Technology for State Market Regulation, Chengdu 611731, China;

3. Department of Light Industry and Materials, Chengdu Textile College, Chengdu 611731, China)

Abstract: A method based on solid phase extraction (SPE) combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was established for the determination of 24 acid industrial dyes in food. The sample was extracted with ammonia-ethanol solution (ammonia: absolute ethyl alcohol: water=2:7:1, v/v), the extracting solution was condensed to 1 mL under a stream of nitrogen, then dissolved by 10 mL 5% methanol-water solution. The solution was purified by Agela Cleanert PWAX SPE column. The eluant was dried with nitrogen and dissolved by

收稿日期: 2023-03-16

基金项目: 国家市场监督管理总局基金项目(2020-KYSB-008); 四川省市场监督管理局科技计划项目(SCSJS2022005)。

作者简介: 闵宇航(1988-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品检测与分析, E-mail: minyuhang1@126.com。

* 通信作者: 张丽平(1979-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向: 食品安全与质量管理, E-mail: 1119257938@qq.com。

ammonium acetate acetonitrile solution (10 mmol/L ammonium acetate water:acetonitrile =1:1, v/v), the analytes were separated by the Agilent ZORBAX Eclipse RRHD C₁₈ (3.0 mm×150 mm, 1.8 μm) column using mobile phase gradient with acetonitrile and 10 mmol/L ammonium acetate. The analytes were ionized with negative electrospray ionization (ESI⁻) and analyzed by multiple reaction monitoring (MRM) mode, then quantified by external standard method. The linearity of 24 acid industrial dyes displayed good linearities in the range from 20~300 ng/mL, the correlation coefficients higher than 0.999. The limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) were 10 μg/kg and 25 μg/kg. The recoveries at three level spiked levels (25、100、250 μg/kg) were 91.0%~112.7% with the relative standard deviations (n=6) between 0.42% and 4.39%. The method was applied to determine 40 batches of bean products, condiments, aquatic products and meat products each, the acid orange II was detected in 2 batches of braised meat samples, the content was 138±2.8 μg/kg and 179±3.7 μg/kg, the red 2G was detected in 2 batches of sausage samples, the content was 320±8.6 μg/kg and 230±6.2 μg/kg. The method is rapid, sensitive and reliable, it can be applied to determine 24 acid industrial dyes in food.

Key words: acid industrial dyes; solid phase extraction (SPE); ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); bean products; condiments; aquatic products; meat products

工业染料被广泛应用于毛皮制品、纺织品、陶瓷制品等工业产品的上色,具有色泽艳丽、价格低廉、不易褪色等优点。工业染料多以苯、甲苯、萘等芳香族化合物为原料,经过磺化、偶氮化等化学反应而成,进入人体后,会被肠道细菌分解成芳香胺,具有致癌和致突变性^[1-2]。此外,还具有胚胎毒性,会造成发育异常^[3]。酸性工业染料一般都是芳香族的磺酸钠盐,溶于水后电离成色素酸阴离子,能与氨基或酰胺基相结合,易上色于蛋白类产品^[4],近年来,食品中非法添加酸性工业染料的恶性事件屡禁不止,例如灌肠类肉制品中检出红 2G^[5],卤肉中检出酸性橙 II^[6],黄三鱼中非法添加酸性橙 II^[7],豆制品加工中非法添加酸性金黄 G^[8]等。针对风险,监管部门加大了对食品中非法添加工业染料的打击力度,近几年也陆续发布了食品中工业染料的补充检验方法,但是现行的检测方法存在能检测的酸性工业染料较少,基质覆盖不够,通用性不强的问题,造成监管存在较大漏洞。因此,建立一种包含化合物多、通用性强、能覆盖多种高风险食品基质的酸性工业染料检测方法非常有必要。

目前,工业染料的检测方法有薄层色谱法^[9]、酶联免疫法^[10]、电化学分析法^[11]、气相色谱串联质谱法^[12-13]、高效液相色谱法^[14-15]和高效液相色谱串联质谱法^[16-18]。由于食品基质较为复杂,酶联免疫法和高效液相色谱法容易出现假阳性;薄层色谱法和电化学分析法的灵敏度较低,无法满足日常风险筛查的需求;气相色谱串联质谱法前处理较为复杂,检测效率较低;液相色谱串联质谱法具有灵敏度高、抗干扰能力强以及前处理方式较为简便的优点^[19],被广泛应用于食品非法添加的检测中,但是在质谱检测中由于基质中的磷脂、胆固醇、蛋白质等内源性物质会影响目标分析物的离子化效率,使得目标分析物的质谱信号增加或者减弱,产生基质效应,造成定量测定结果不准确的问题^[20]。

本研究拟采用超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS),结合固相萃取(SPE)净化技术降低基质效应,建立能覆盖非法添加的高风险食品基质包

括肉制品、豆制品、水产品和调味品中 24 种酸性工业染料的测定方法,以期工业染料的非法添加监管提供强有力的技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

橙黄 IV、红 2G、甲基橙、喹啉黄、酸性橙 II、酸性橙 3、酸性橙 10、酸性橙 12、酸性橙 20、酸性红 26、酸性红 52、酸性大红 GR、酸性红 87、酸性黄 17、酸性金黄 G、酸性蓝 1、酸性蓝 3、酸性蓝 7、酸性蓝 83、酸性蓝 90、酸性蓝 113、酸性绿 16、酸性紫 43、铬蓝 SE 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司,纯度均大于 98%;Cleanert PWAX 固相萃取小柱(150 mg, 6 mL) 天津博纳艾洁尔科技有限公司;Oasis WAX 固相萃取小柱(150 mg, 6 mL) 美国 Waters 公司;WondaSep WAX 固相萃取小柱(150 mg, 6 mL) 日本岛津公司;0.25 μm 聚四氟乙烯(Poly tetra fluoroethylene, PTFE)滤膜、0.25 μm 聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride, PVDF)滤膜、0.25 μm 聚丙烯滤膜(Polypropylene, PP)滤膜、0.25 μm 尼龙(Nylon, PA)滤膜 天津亿鼎鑫分析仪器有限公司;乙腈、乙酸铵 色谱纯,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;氨水 分析纯,成都科隆化学品有限公司;水产品、调味品、肉制品、豆制品各 40 批次 购自农贸市场。

ACQUITY UPLC[®] BEH C₁₈ 色谱分析柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) 美国 WatersTM 公司;AcclaimTM RSLC 120 C₁₈ 色谱分析柱(2.1 mm×100 mm, 2.2 μm)、Thermo Scientific Heraeus Mlutifuge X3R 高速冷冻离心机 美国 Thermo Fisher Scientific 公司;ZORBAX Eclipse RRHD C₁₈ 色谱分析柱(2.1 mm×50 mm, 1.8 μm)、ZORBAX Eclipse RRHD C₁₈ 色谱分析柱(3.0 mm×150 mm, 1.8 μm)、Agilent 1290 Infinity II 超高效液相色谱仪、Agilent 6495C 三重四极杆质谱仪 美国 Agilent 公司;IRM IDH30 超声仪 德国 IRM Technology GmbH 公司;IKA MS3 涡旋混合器 德国 IKA 公司;Biotage TurboVap 全自动氮吹仪 瑞典 Biotage 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的制备 准确称取 24 种酸性工业染料标准品各 10 mg(精确至 0.01 mg),用水溶解,乙腈定容至 10 mL,混匀,制成 1 mg/mL 的标准储备液。再精密吸取 10 μ L 标准储备液置 10 mL 容量瓶中,乙腈定容至刻度,混匀,制成 1 μ g/mL 的混合标准溶液。

精密吸取混合标准溶液适量,采用空白基质加标的方法制备浓度为 20、50、100、150、200、250、300 ng/mL 随行基质标准工作溶液。

1.2.2 供试品溶液的制备 称取均质后的样品 2 g(精确至 0.001 g),置 50 mL 离心管中,加入 10 mL 氨水乙醇溶液(氨水:无水乙醇:水=2:7:1, v/v/v),涡旋 1 min,再超声(功率 500 W)10 min,以 10000 r/min 在 4 $^{\circ}$ C 条件下离心 5 min,上清液转移至 20 mL 容量瓶中,残渣再加入 5 mL 氨水乙醇溶液重复提取 1 次,合并上清液,用氨水乙醇溶液定容至刻度,混匀,作为提取液。精密吸取 10 mL 提取液至氮吹管中,氮吹浓缩至约 1 mL,加入 10 mL 5% 甲醇水溶液混匀,作为待净化液。

净化前,依次用 6 mL 甲醇,6 mL 水对 PWAX 固相萃取小柱进行活化。将待净化液以 1 mL/min 的速度通过固相萃取小柱,依次用 6 mL 水,6 mL 甲醇淋洗,再用 5% 氨水甲醇溶液 10 mL 洗脱,收集洗脱液,40 $^{\circ}$ C 氮吹至近干,精密加入 1 mL 乙酸铵乙腈溶液(10 mmol/L 乙酸铵溶液:乙腈=1:1, v/v)复溶,过 PTFE 滤膜,滤液供液相色谱-串联质谱仪测定。

1.2.3 分析条件 液相色谱条件:色谱柱:Agilent ZORBAX Eclipse RRHD C₁₈ 色谱柱(3.0 mm $\times$ 150 mm, 1.8 μ m);柱温:40 $^{\circ}$ C;进样量:2 μ L;流动相:A 相:10 mmol/L 乙酸铵溶液;B 相:乙腈;流速 0.3 mL/min;流动相梯度见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱程序
Table 1 The gradient elution program of mobile phase

时间(min)	流动相A(%)	流动相B(%)
0.00	85	15
3.00	75	25
8.00	65	35
20.00	52	48
22.00	10	90
24.00	10	90

质谱条件:离子源:电喷雾离子源(ESI);扫描方式:负离子扫描;检测方式:多反应检测(MRM);毛细管电压:3.0 kV;干燥气温度:250 $^{\circ}$ C;干燥气流量:11 L/min;雾化气压力:25 psi;鞘气温度:250 $^{\circ}$ C;鞘气流量:11 L/min。化合物质谱参数见表 2。

1.3 数据处理

采用美国 Agilent Technologies Inc.的 MassHunter Workstation Software 11.0 软件进行分析处理,Microsoft Office Excel 2016 软件进行统计分析。

表 2 24 种酸性工业染料的质谱参数

Table 2 Mass parameters of 24 acid industrial dyes

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碎裂电压(V)	碰撞电压(V)
橙黄Ⅳ	352.2	287.7	380	25
		272.1		25
		156.0 [*]		30
红2G	463.9	358.9 [*]	380	28
		344.0		30
		290.8		24
甲基橙	304.1	288.0	380	29
		156.2 [*]		25
		80.2		57
喹啉黄	215.6	183.2 [*]	380	20
		161.5		20
		80.1		20
酸性橙Ⅱ	326.9	171.0 [*]	380	29
		156.1		37
		411.0		45
酸性橙3	429.0	394.9 [*]	380	30
		382.3		30
		302.1 [*]		30
酸性橙10	407.1	247.1	380	30
		238.0		30
		234.8 [*]		20
酸性橙12	327.0	207.0	380	30
		247.0 [*]		15
		171.2		15
酸性橙20	327.0	156.1	380	30
		150.5 [*]		10
		136.4		10
酸性红26	217.0	79.9	380	10
		513.4 [*]		60
		469.1		60
酸性红52	557.4	433.3	380	40
		301.9 [*]		20
		194.1		60
酸性大红GR	511.1	80.1	380	60
		522.7 [*]		35
		442.6		35
酸性红87	646.9	81.0	380	35
		201.9		25
		171.2 [*]		25
酸性黄17	251.8	107.2	380	25
		155.9 [*]		33
		80.1		65
酸性金黄G	352.4	463.0	380	40
		418.9		60
		375.0 [*]		60
酸性蓝1	543.3	479.5	380	50
		435.2 [*]		60
		391.2		40
酸性蓝3	559.4	561.4 [*]	380	40
		455.0		65
		375.2		65
酸性蓝7	667.0	722.5	380	45
		602.3		55
		170.2 [*]		55
酸性蓝83	802.5	644.2	380	50
		260.0		50
		169.7 [*]		65
酸性蓝90	830.5	297.0 [*]	380	29
		156.1		29
		80.1		65
酸性蓝113	317.5	469.3 [*]	380	50
		425.3		50
		328.3 [*]		40
酸性绿16	593.3	310.3	380	40
		299.8		40
		165.5 [*]		10
酸性紫43	408.0	158.5	380	15
		151.5		15
铬蓝SE	236.1	151.5	380	15

注: *代表定量离子。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的优化

2.1.1 色谱柱的选择 工业染料的测定,研究 [21-22] 均采用了 C_{18} 色谱柱进行液相色谱分离,为实现 24 种酸性工业染料的快速有效分离,实验分别考察了 Waters ACQUITY UPLC[®] BEH C_{18} (2.1 mm×100 mm, 1.7 μ m)、Thermo Acclaim[™] RSLC 120 C_{18} (2.1 mm×100 mm, 2.2 μ m)、Agilent ZORBAX Eclipse RRHD C_{18} (2.1 mm×50 mm, 1.8 μ m)、Agilent ZORBAX Eclipse RRHD C_{18} (3.0 mm×150 mm, 1.8 μ m) 4 种不同品牌和参数的 C_{18} 色谱柱。Waters ACQUITY UPLC[®] BEH C_{18} (2.1 mm×100 mm, 1.7 μ m)、Thermo Acclaim[™] RSLC 120 C_{18} (2.1 mm×100 mm, 2.2 μ m)、Agilent ZORBAX Eclipse RRHD C_{18} (2.1 mm×50 mm, 1.8 μ m) 由于柱长较短,可以缩短分析时间,但是无法实现酸性橙 II 与酸性 12 两个同分异构体的基线分离,影响定性定量的准确性;选择柱长更长的 Agilent ZORBAX Eclipse RRHD C_{18} (3.0 mm×150 mm, 1.8 μ m) 进行考察后的结果显示 24 种目标化合物均可以得到较好的分离。

2.1.2 流动相的优化 液相色谱中常用乙腈和甲醇作为有机流动相,相较于甲醇,乙腈的洗脱能力更强,可以提高分析效率^[23],而在流动相水相中加入乙酸铵可以改善酸性染料的峰型,提高分离度,同时增加质谱负模式下的离子化效率^[24-25]。实验考察了乙腈-水和乙腈-10 mmol/L 乙酸铵溶液两种流动相体系。考察结果发现水相中加入乙酸铵可以得到较好的酸性工业染料色谱峰形,相比之下纯水相的效果略差,喹啉黄和铬蓝 SE 峰形有拖尾的情况;而对乙腈-10 mmol/L 的流动相体系进行梯度条件的考察,结果表明在表 1 的梯度条件下,可以实现酸性橙 II 与酸性 12 两个同分异构体的基线分离,同时 24 种目标化合物均可以达到一个较好的峰型和分离。24 种酸性工业染料的总离子流图见图 1。

2.2 质谱条件的优化

酸性工业染料中含有磺酸基,易溶于水电离产生阴离子,选择 ESI⁻ 模式进行检测,母离子一般为 $[M-Na]^-$; 含有 2 个或以上 Na^+ , 且具有相同数量的磺酸基的化合物会形成 $[(M-xNa+yH)/(x-y)]^-$ 多离子共存的状态,单价态和更高价态的分子离子峰响应较低,多以二价准分子离子为基峰^[26],例如红 2G、酸性蓝 113、酸性红 26、铬蓝 SE。确定目标化合物母离子后,进行产物离子扫描,得到相应的碎片离子,尽量选择响应最好的三对碎片离子进行参数优化,避免出现假阳性,具体质谱参数见表 2。

2.3 前处理条件的优化

2.3.1 提取溶剂的选择 实验测定的目标化合物均含有苯磺酸钠结构,属于强酸性化合物,容易被碱性溶剂提取,参考文献 [27],考察采用空白基质加标实验,添加水平为 100 μ g/kg,每个条件做 3 个平行实验 ($n=3$),以溶剂标准曲线计算目标化合物的绝对回收率。实验考察了氨水-乙醇-水溶液 (2:88:10, v/v/v)、氨水-乙醇-水溶液 (10:80:10, v/v/v)、氨水-乙醇-水溶液 (20:70:10, v/v/v) 3 种提取溶剂的提取能力,以绝对回收率评价提取效果。由于目标化合物均含有苯磺酸钠结构,容易被碱性溶剂提取,实验结果表明,随着提取溶剂中氨水浓度的升高,目标化合物的提取效果越好,采用氨水-乙醇-水溶液 (2:88:10, v/v/v) 作为提取溶剂,24 种酸性工业染料的绝对回收率在 27%~79%,采用氨水-乙醇-水溶液 (10:80:10, v/v/v) 作为提取溶剂,24 种酸性工业染料的绝对回收率在 31%~89%,采用氨水-乙醇-水溶液 (20:70:10, v/v/v) 作为提取溶剂,24 种酸性工业染料的绝对回收率在 35%~92%;氨水-乙醇-水溶液 (20:70:10, v/v/v) 的提取能力优于其余两种考察溶剂,提取溶剂考察结果见图 2。

2.3.2 固相萃取小柱的选择 实验测定的目标化合物均带有磺酸根,属于强酸性极性化合物,净化时宜

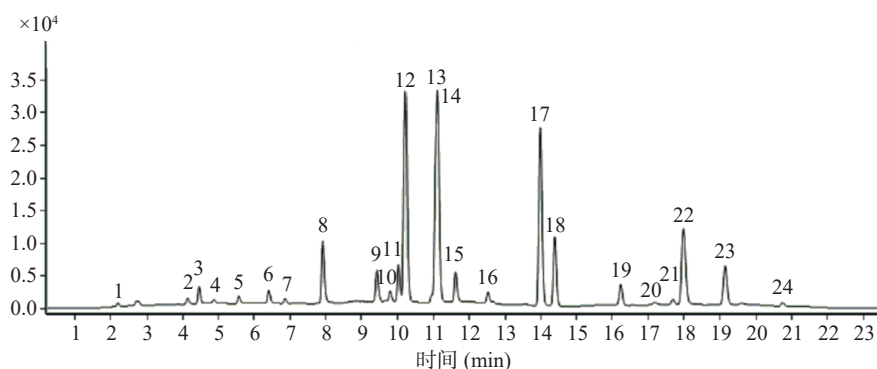


图 1 24 种酸性工业染料的总离子流图 (100 ng/mL)

Fig.1 Total ion current chromatogram of the 24 acid industrial dyes (100 ng/mL)

注: 1.喹啉黄; 2.酸性橙 10; 3.酸性黄 17; 4.红 2G; 5.铬蓝 SE; 6.酸性红 26; 7.酸性红 87; 8.酸性红 20; 9.酸性大红 GR; 10.酸性绿 16; 11.酸性蓝 1; 12.甲基橙; 13.酸性橙 52; 14.酸性橙 II; 15.酸性橙 12; 16.酸性蓝 3; 17.酸性金黄 G; 18.橙黄 IV; 19.酸性紫 43; 20.酸性蓝 7; 21.酸性蓝 113; 22.酸性橙 3; 23.酸性蓝 83; 24.酸性蓝 90。

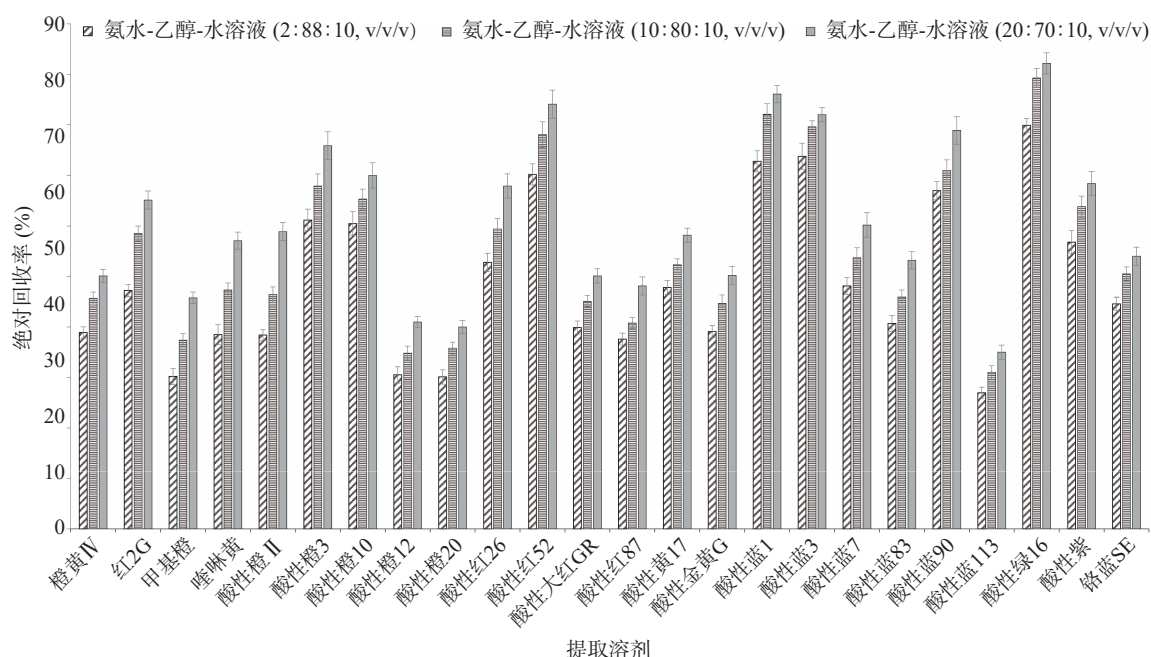


图2 提取溶剂的考察(n=3)

Fig.2 Investigation of extraction solvents (n=3)

采用对强酸性化合物有很好选择性的弱阴离子交换固相萃取小柱^[28]。考察采用空白基质加标实验,添加水平为 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 每个条件做 3 个平行实验(n=3),以溶剂标准曲线计算目标化合物的绝对回收率,实验考察了市面上常见的三种弱阴离子交换固相萃取小柱,分别为 Waters Oasis WAX(150 mg, 6 mL)、Agela Cleanert PWAX(150 mg, 6 mL)和岛津 WondaSep WAX(150 mg, 6 mL),以绝对回收率评价三个小柱的净化效果。结果表明,采用岛津 WondaSep WAX(150 mg, 6 mL)作为净化小柱,24 种目标化合物的绝对回收率在 30%~83%,采用 Waters Oasis WAX

(150 mg, 6 mL)作为净化小柱,24 种目标化合物的绝对回收率在 31%~90%,采用 Agela Cleanert PWAX(150 mg, 6 mL)作为净化小柱,24 种目标化合物的绝对回收率在 35%~92%,并且待净化溶液在 Agela Cleanert PWAX(150 mg, 6 mL)的通过速度高于其他两种固相萃取小柱。综合考察结果 Agela Cleanert PWAX 的净化效果和净化速度优于 Waters Oasis WAX 和岛津 WondaSep WAX,固相萃取小柱考察结果见图 3。

2.3.3 滤膜的选择 常用的尼龙滤膜会对酸性染料产生吸附作用^[29-30],实验室考察了聚偏氟乙烯(PVDF)

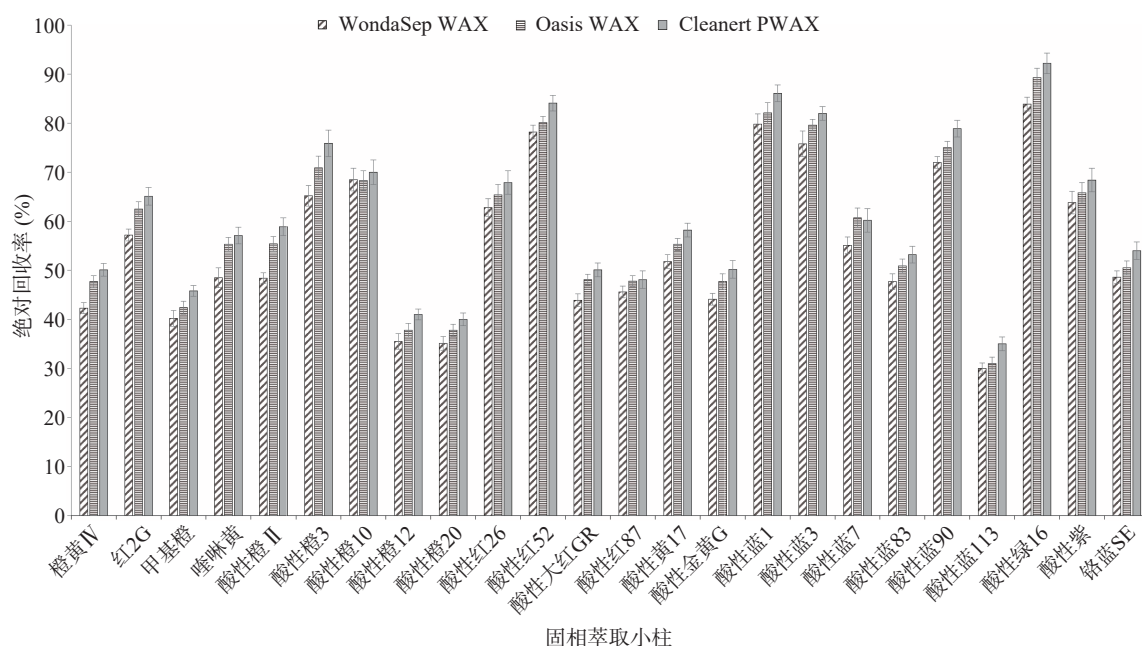


图3 固相萃取小柱的考察(n=3)

Fig.3 Investigation of solid phase extraction column (n=3)

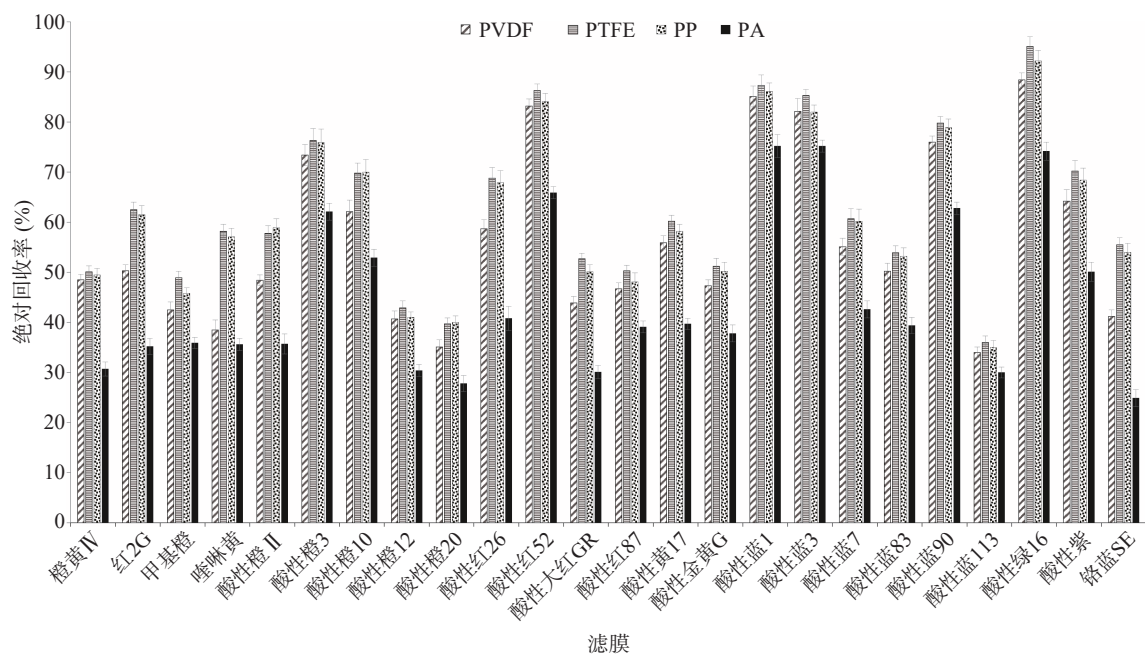


图 4 滤膜的考察(n=3)

Fig.4 Investigation of filter membrane (n=3)

滤膜、聚丙烯滤膜(PP)滤膜、聚四氟乙烯(PTFE)滤膜、尼龙(PA)滤膜。考察采用空白基质加标实验,添加水平为 100 μg/kg,每个条件做 3 个平行实验(n=3),以溶剂标准曲线计算目标化合物的绝对回收率,结果表明,PA 滤膜对红色染料有较为明显的吸附作用,能在滤膜上看见红色染料的残留,采用 PA 滤膜进行过滤,红 2G、酸性红 26、酸性红 52 和酸性大红 GR 的绝对回收率仅为 30%~65%,明显低于其他三种滤膜;采用 PVDF 滤膜,24 种酸性工业染料的绝对回收率为 34%~88%,采用 PP 滤膜,24 种酸性工业染料的绝对回收率为 35%~92%,采用 PTFE 滤膜,24 种酸性工业染料的绝对回收率为 36%~95%;综合考虑选择 PTFE 滤膜,滤膜考察结果见图 4。

2.4 方法学验证

2.4.1 基质效应 实验通过斜率法^[31]来评价基质效应(matrix effect, ME),采用公式: $ME = \frac{B}{A}$ 进行计算, A 表示溶剂标准曲线斜率, B 表示基质标准曲线斜率。当 ME<1,表明基质对目标化合物的响应产生了抑制作用;ME>1,表明基质对目标化合物的响应产生了增强作用;ME=1,表明没有基质效应。若 0.8 ≤ ME ≤ 1.2 时,为弱基质效应,当 0.5<ME<0.8 或 1.2<ME<1.5 时,为中等基质效应;当 ME ≤ 0.5 或 ME ≥ 1.5 时,为强基质效应^[32]。实验考察了 20~300 ng/mL 浓度范围内 24 种酸性工业染料在 4 种食品基质中的基质效应,结果表明,考察的食品基质对 24 种酸性工业染料均产生了抑制作用,其中酸性橙 12、酸性橙 20、酸性大红 GR、酸性红 87、酸性蓝 113、铬蓝 SE 在四种食品基质中均表现为强抑制基质效应;酸性蓝 1、酸性绿 16 在四种基质中均为弱抑制基质效应;其余 16 种酸性工业染料在四种基质中呈现不同程度的基质抑制效应,这可能是因为四种基质中蛋白

质、脂肪组成存在差异,在同样的前处理条件下,产生了不同的基质效应。基质效应的具体数据见表 3。

表 3 四种食品基质中 24 种酸性工业染料的基质效应
Table 3 Matrix effects of 24 acid industrial dyes in four food matrices

化合物	豆制品	调味品	水产品	肉制品
橙黄IV	0.50	0.33	0.33	0.58
红2G	0.59	0.79	0.76	0.69
甲基橙	0.30	0.33	0.53	0.57
喹啉黄	0.59	0.46	0.63	0.62
酸性橙 II	0.34	0.58	0.39	0.60
酸性橙3	0.72	0.77	0.78	0.74
酸性橙10	0.59	0.78	0.71	0.67
酸性橙12	0.36	0.32	0.41	0.32
酸性橙20	0.36	0.31	0.38	0.41
酸性红26	0.67	0.61	0.60	0.64
酸性红52	0.83	0.81	0.77	0.84
酸性大红GR	0.40	0.46	0.48	0.48
酸性红87	0.32	0.35	0.41	0.48
酸性黄17	0.56	0.59	0.58	0.60
酸性金黄G	0.46	0.53	0.40	0.54
酸性蓝1	0.83	0.83	0.89	0.86
酸性蓝3	0.78	0.85	0.84	0.84
酸性蓝7	0.63	0.61	0.64	0.64
酸性蓝83	0.44	0.50	0.53	0.56
酸性蓝90	0.77	0.63	0.74	0.77
酸性蓝113	0.25	0.24	0.20	0.22
酸性绿16	0.92	0.92	0.92	0.96
酸性紫43	0.68	0.73	0.67	0.71
铬蓝SE	0.29	0.22	0.26	0.20

2.4.2 基质效应补偿措施 弥补和消除基质效应常用的方法主要有同位素内标法^[33]和基质匹配标准溶

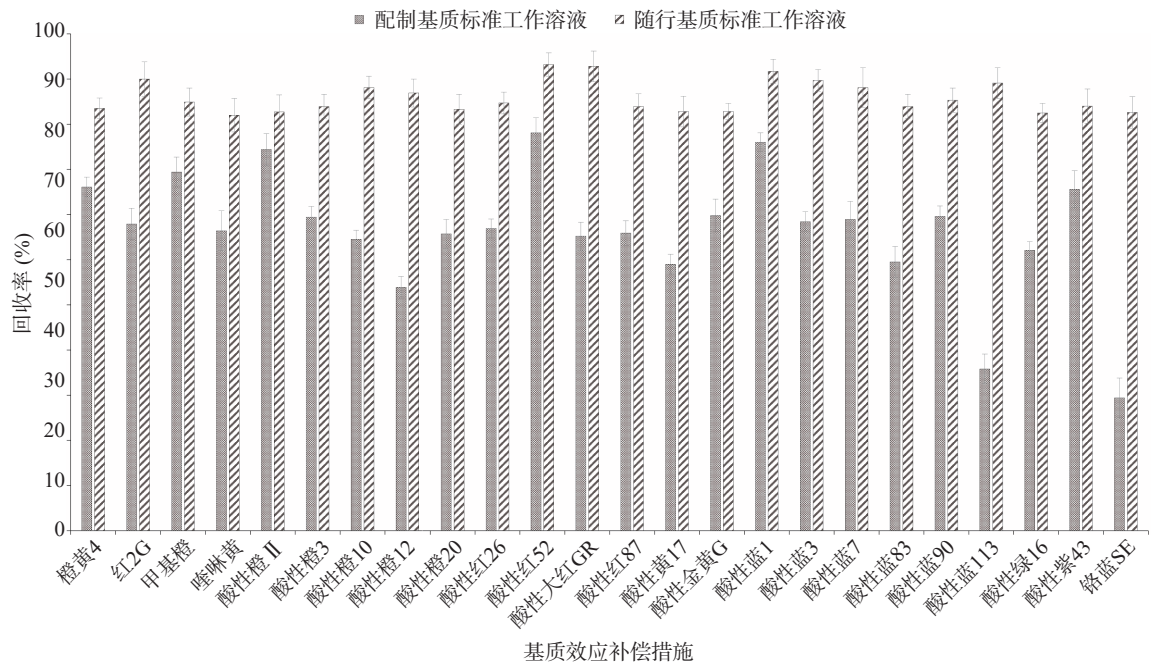


图 5 基质效应补偿措施的考察(n=3)

Fig.5 Research on compensation measures of matrix effects (n=3)

液法^[34]。由于市面上没有合适的同位素内标,基质效应的补偿措施采用基质匹配标准溶液法。实验考察了随行基质标准工作溶液和配制基质标准工作溶液的补偿效果。采用添加水平为 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白基质加标实验(n=3),分别以随行基质标准工作溶液和配制基质标准工作溶液计算目标化合物的回收率,考察结果见图 5。结果发现采用随行基质标准工作溶液计算 24 种酸性工业染料的回收率为 92.0%~103.2%;采用配制基质标准工业溶液计算的回收率为 29.4%~88.1%,其中酸性橙 12、酸性黄 17、酸性蓝 83、酸性蓝 113、铬蓝 SE 的回收率均低于 60%,不符合 GB/T 27404 的检测方法技术要求,实验选择随行基质标准工作溶液作为基质效应的补偿措施。

2.4.3 线性范围、检出限和定量限 按照前处理方

法制备 24 种酸性工业染料的随行基质标准工作溶液,浓度分别为 20、50、100、150、200、250、300 ng/mL 。以目标化合物定量离子的峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标得到线性回归方程(表 4),24 种酸性工业染料在四种食品基质中线性范围 20~300 ng/mL 的相关系数 r 均大于 0.999。通过空白基质加标实验测定,24 种酸性工业染料在四种基质中 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的添加水平下的加标溶液的定性离子信噪比(S/N)均大于 3,表明 24 种酸性工业染料的在四种基质中的检出限均可达到 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$;24 种酸性工业染料在四种基质中 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的添加水平下加标溶液的定性离子信噪比(S/N)大于 10,且回收率为 90.4%~112.7%,表明 24 种酸性工业染料在四种基质中的定量限均可达到 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表 4 24 种酸性工业染料在 4 种食品基质中的线性方程

Table 4 Regression equation of 24 acid industrial dyes in four food matrices

化合物	豆制品	调味品	水产品	肉制品
橙黄Ⅳ	$y=1416.9x+20717$	$y=375.5x-1109$	$y=928.3x+18869$	$y=2467.8x-11068$
红2G	$y=1.7x+3.1$	$y=2.3x+21$	$y=2.2x+7$	$y=2.0x-15$
甲基橙	$y=461.5x+5404$	$y=190.9x+73$	$y=802.4x+15174$	$y=1011.8x+7350$
喹啉黄	$y=138.2x-3433$	$y=84.0x+694$	$y=149.5x-1116$	$y=169.9x-1037$
酸性橙Ⅱ	$y=452.0x+5980$	$y=763.2x+537$	$y=514.9x+7555$	$y=915.0x-4291$
酸性橙3	$y=247.6x+2135$	$y=336.5x+7191$	$y=269.4x+1665$	$y=323.5x-1657$
酸性橙10	$y=5.1x-0.6$	$y=7.6x+3.7$	$y=6.1x-75$	$y=5.8x-75$
酸性橙12	$y=557.7x+9623$	$y=182.2x+2191$	$y=792.1x+30338$	$y=498.1x+1392$
酸性橙20	$y=66.6x+690$	$y=46.9x-185$	$y=330.7x-313$	$y=216.7x-878$
酸性红26	$y=11.6x+41$	$y=8.2x+52$	$y=8.0x+18$	$y=8.6x+18$
酸性红52	$y=4.8x+16$	$y=4.7x+7.8$	$y=5.6x-30$	$y=4.9x-18$
酸性大红GR	$y=12.1x-248$	$y=13.8x-90$	$y=5.4x-80$	$y=5.5x-72$
酸性红87	$y=25.7x+76$	$y=12.3x+57$	$y=56.6x-333$	$y=38.2x+159$
酸性黄17	$y=7.2x+47.3$	$y=112.9x+1076$	$y=110.6x+622$	$y=114.4x-814$

续表 4

化合物	豆制品	调味品	水产品	肉制品
酸性金黄G	y=486.4x+3080	y=1173.3x-2721	y=383.1x+4887	y=1200.5x-6195
酸性蓝1	y=22.1x+97	y=24.6x+233	y=23.5x+45	y=22.9x-8.1
酸性蓝3	y=23.3x+105	y=31.1x+83	y=24.5x-69	y=28.8x-38
酸性蓝7	y=4.7x+13	y=3.9x-1.2	y=4.1x-14	y=5.4x-47
酸性蓝83	y=1.4x+8.1	y=1.6x+11	y=1.7x-14	y=2.1x-5
酸性蓝90	y=2.7x+8.5	y=2.2x+12	y=2.6x-8	y=3.4x+21
酸性蓝113	y=180.7x+2200	y=172.7x+4211	y=125.2x+1843	y=149.3x+2198
酸性绿16	y=15.9x+101	y=16.0x+14	y=15.9x-90	y=16.6x-164
酸性紫43	y=92.2x-224	y=99.6x+1310	y=91.9x-662	y=97.1x-1480
铬蓝SE	y=4.5x-60	y=5.2x+167	y=6.3x+200	y=9.2x+132

2.4.4 回收率、精密度和稳定性 在空白基质中添加 25、100、250 μg/kg 三个水平, 每个水平分别做 6 份平行样, 计算各水平的回收率和相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD)。豆制品、调味品、水产品、肉制品中 24 种酸性工业染料三个加标水平下的平均回收率为 91.0%~112.7%, RSD 为 0.42%~4.39%, 具体见表 5。样品加标溶液分别在 0、2、4、8、16、24、48 h 进样, 定量离子峰面积 RSD 为 2.69%~4.41%。实验结果显示该方法在四个基质中三个浓度水平下回收率均在 GB/T 27404 给出的参考范围

内, 表明该方法准确且稳定。

2.4.5 实验室间协作验证 选择了 5 家检测机构对本方法进行验证。验证结果显示, 24 种酸性工业染料在四种基质的 20~300 ng/mL 线性范围内相关系数 r 均大于 0.999; 四种基质检出限浓度下的加标试样溶液定性离子信噪比均大于 3, 满足方法检出限的要求; 四种基质定量限浓度下的加标试样溶液定性离子信噪比均大于 10, 且回收率为 86.1%~115.3%, 满足方法定量限的要求。24 种酸性工业染料在四种食品基质, 25、100、250 μg/kg 三个加标水平下的回收

表 5 24 种酸性工业染料在 4 种食品基质中的回收率与 RSD
Table 5 Spiked recoveries and RSDs of 24 acid industrial dyes in four food matrices

化合物	添加量(μg/kg)	回收率(%)(RSD(%))			
		豆制品	调味品	水产品	肉制品
橙黄Ⅳ	25	99.5(2.33)	101.3(2.26)	101.1(2.90)	99.2(3.06)
	100	100.9(1.79)	101.5(1.01)	101.2(1.79)	92.5(1.29)
	250	100.6(0.87)	101.8(1.58)	101.5(0.86)	93.1(1.85)
红2G	25	101.4(4.39)	99.6(1.48)	101.2(3.15)	105.9(3.43)
	100	97.2(2.13)	101.2(0.82)	100.8(0.48)	100.0(2.10)
	250	99.6(1.72)	100.9(1.07)	100.7(0.61)	101.3(1.45)
甲基橙	25	112.1(3.72)	108.0(2.23)	101.9(1.66)	91.0(2.31)
	100	110.2(1.11)	100.1(0.70)	110.3(0.57)	94.9(1.22)
	250	100.0(1.00)	100.0(0.81)	101.6(0.93)	95.2(1.44)
喹啉黄	25	100.6(2.14)	97.7(2.56)	101.8(3.50)	100.4(2.45)
	100	100.5(3.68)	99.2(3.95)	101.0(2.51)	93.0(3.09)
	250	99.2(0.42)	99.8(2.36)	101.3(0.80)	95.9(2.70)
酸性橙Ⅱ	25	102.2(0.93)	109.9(0.58)	100.2(1.71)	97.8(3.53)
	100	102.8(1.94)	100.1(1.39)	106.8(1.47)	92.7(1.22)
	250	100.5(0.77)	101.8(1.40)	102.1(1.00)	93.2(1.91)
酸性橙3	25	100.8(1.81)	96.2(2.91)	100.1(2.29)	107.6(3.89)
	100	101.2(1.15)	100.5(1.12)	104.8(3.06)	93.9(1.76)
	250	100.6(0.46)	98.1(1.32)	100.5(2.14)	98.2(1.10)
酸性橙10	25	102.5(1.92)	104.8(3.60)	103.4(3.75)	108.5(0.66)
	100	101.5(0.91)	103.5(3.68)	100.6(1.04)	98.1(3.31)
	250	101.6(1.07)	100.9(0.95)	101.1(1.05)	99.4(1.07)
酸性橙12	25	101.5(1.09)	105.0(2.56)	99.9(2.10)	97.7(3.31)
	100	102.5(1.13)	100.9(1.19)	105.2(3.34)	96.9(3.35)
	250	101.4(0.75)	101.5(0.74)	100.9(0.76)	95.0(1.31)
酸性橙20	25	101.6(2.54)	109.9(0.91)	99.5(1.77)	93.2(2.18)
	100	103.3(2.39)	102.7(3.64)	104.3(2.14)	93.3(2.00)
	250	101.5(0.44)	101.7(2.91)	99.8(1.10)	94.0(2.08)

续表 5

化合物	添加量(μg/kg)	回收率(%) (RSD(%))			
		豆制品	调味品	水产品	肉制品
酸性红26	25	101.3(2.31)	100.3(2.90)	101.4(2.48)	93.4(1.31)
	100	99.8(2.32)	103.9(0.85)	106.4(1.35)	94.7(1.98)
	250	100.6(0.50)	100.7(0.60)	101.1(0.64)	91.2(1.01)
酸性红52	25	97.1(3.79)	100.5(0.93)	102.4(1.45)	111.8(1.90)
	100	100.2(2.10)	101.1(2.69)	100.9(0.99)	103.2(2.27)
	250	100.6(0.50)	104.1(1.10)	100.5(0.89)	98.5(1.86)
酸性大红GR	25	112.7(2.99)	112.2(3.04)	103.8(3.55)	110.8(2.44)
	100	93.9(1.99)	101.0(2.76)	102.1(2.47)	102.5(3.53)
	250	99.7(1.17)	101.2(1.05)	100.8(1.76)	101.6(2.33)
酸性红87	25	102.3(1.36)	105.0(2.03)	106.3(3.89)	93.8(2.77)
	100	101.6(0.64)	103.0(3.23)	105.8(3.21)	93.9(1.19)
	250	101.0(0.27)	102.4(2.04)	100.8(1.16)	91.0(1.04)
酸性黄17	25	101.1(1.46)	99.4(1.14)	103.3(2.30)	106.5(0.70)
	100	102.8(2.15)	101.1(3.58)	107.2(3.35)	92.8(2.55)
	250	100.7(0.49)	105.5(2.30)	101.6(1.07)	94.9(1.26)
酸性金黄G	25	101.9(1.90)	101.4(1.01)	100.8(1.19)	98.9(2.77)
	100	101.1(1.70)	103.1(3.64)	103.7(2.19)	92.8(2.55)
	250	100.8(0.29)	99.4(2.61)	102.2(0.75)	94.9(0.79)
酸性蓝1	25	100.4(1.87)	98.0(1.65)	102.5(3.26)	99.1(1.73)
	100	100.7(1.05)	102.2(1.95)	102.0(1.23)	101.7(2.83)
	250	100.0(0.46)	103.1(2.37)	100.3(0.40)	99.8(1.04)
酸性蓝3	25	99.6(2.68)	101.1(2.51)	105.2(3.52)	103.2(1.28)
	100	99.7(1.04)	101.5(1.47)	99.4(0.85)	99.7(3.05)
	250	100.6(0.34)	102.6(1.17)	101.9(1.29)	96.2(0.68)
酸性蓝7	25	98.2(1.45)	102.2(2.78)	103.3(2.19)	99.9(3.32)
	100	100.0(1.09)	97.7(1.83)	99.7(1.79)	98.1(0.71)
	250	100.1(0.40)	98.7(1.83)	99.5(0.97)	96.5(1.06)
酸性蓝83	25	91.0(1.72)	99.1(3.38)	111.6(3.37)	99.4(2.68)
	100	94.8(0.63)	102.4(2.28)	103.0(2.01)	93.9(1.32)
	250	99.4(0.72)	104.6(2.96)	101.5(1.05)	93.1(1.90)
酸性蓝90	25	98.4(2.67)	99.6(3.00)	105.1(3.58)	92.3(0.98)
	100	97.7(1.19)	100.2(3.08)	103.4(2.63)	93.5(0.98)
	250	96.0(1.44)	103.4(3.13)	98.5(1.44)	91.9(0.92)
酸性蓝113	25	95.2(2.60)	96.4(2.13)	99.8(2.29)	90.4(1.29)
	100	106.1(3.60)	102.6(1.94)	103.5(2.71)	95.1(1.62)
	250	103.6(0.95)	100.8(1.80)	100.8(1.19)	99.9(1.10)
酸性绿16	25	99.3(0.96)	103.2(3.95)	106.2(3.95)	109.6(2.94)
	100	99.9(2.18)	104.3(3.35)	102.0(1.87)	92.5(2.42)
	250	100.9(0.51)	101.8(1.69)	101.4(0.60)	100.1(2.84)
酸性紫43	25	100.0(1.84)	96.9(2.93)	109.2(4.02)	110.5(1.57)
	100	96.8(1.96)	103.9(2.30)	100.3(0.88)	94.0(2.49)
	250	99.8(0.52)	103.1(3.71)	101.3(1.35)	98.5(1.12)
铬蓝SE	25	103.5(2.70)	99.7(2.28)	110.9(1.73)	101.7(2.96)
	100	94.6(0.97)	97.5(3.33)	100.5(2.06)	92.6(1.58)
	250	95.1(1.10)	102.0(2.57)	99.0(2.21)	91.7(1.21)

率为 86.1%~116.1% , RSD 为 0.86%~4.96%, 满足方法准确度的要求。5 家检测机构的验证数据说明该方法在不同的实验室之间的耐用性良好。

2.5 实际样品的检测

采用实验建立的方法对实验室周边农贸市场销售的豆制品、调味品、水产品、肉制品各 40 批次进

行测定。结果发现, 2 批次卤肉样品中检出了酸性橙 II , 含量分别为 138±2.8 μg/kg 和 179±3.7 μg/kg; 2 批次香肠样品中检出红 2G, 含量分别为 320±8.6 μg/kg 和 230±6.2 μg/kg; 其余样品均未检出。

3 结论

本实验建立了食品中 24 种酸性工业染料测定

的超高效液相色谱串联质谱方法。实验考察了提取溶剂、固相萃取小柱、滤膜选择的前处理条件,优化了色谱条件和质谱采集参数,并对方法的线性范围、检出限、定量限、回收率、精密度、稳定性等技术指标进行了考察,最终建立了食品中 24 种酸性工业染料的固相萃取小柱净化结合超高效液相色谱串联质谱技术测定的检测方法。实验结果表明,24 种酸性工业染料在 20~300 ng/mL 范围内,相关系数 r 均大于 0.999;方法检出限为 10 $\mu\text{g/kg}$,定量限为 25 $\mu\text{g/kg}$;在 25、100、250 $\mu\text{g/kg}$ 三个不同加标水平下的回收率为 91.0%~112.7%,相对标准偏差($n=6$)为 0.42%~4.39%。该方法操作简便快速、灵敏度高、通用性强、结果准确可靠,能一次性测定食品中 24 种酸性工业染料,扩大了酸性工业染料筛查范围和覆盖的食品基质,可以为监管提供强有力的技术支撑。

参考文献

- [1] 钟金汤. 偶氮染料及其代谢产物的化学结构与毒性关系的回顾与前瞻[J]. 环境与职业医学, 2004, 21(1): 58-62. [CHUNG Kingthom. Review of the mutagenicity, carcinogenicity and autoimmunity of azo dyes and their metabolites from the perspective of their structure-activity relationships[J]. *Journal of Environmental and Occupational Medicine*, 2004, 21(1): 58-62.]
- [2] MOHAMMED A, SHERIF M, HASAN A I, et al. Toxic effects of chronic exposure to dyes among workers of synthetic textile industries[J]. *The Egyptian Journal of Hospital Medicine*, 2019, 74(4): 744-751.
- [3] JIANG Lingling LI Kang, YAN Donglin, et al. Toxicity assessment of 4 azo dyes in zebrafish embryos[J]. *International Journal of Toxicology*, 2020, 39(2): 115-123.
- [4] 杨涛, 刘俊, 刘卫国, 等. 超高效液相色谱法定量检测干果中 20 种酸性染料[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(4): 245-249. [YANG Tao, LIU Jun, LIU Weiguo, et al. Simultaneous determination of 20 acid dyes by ultra-high performance liquid chromatography in dried fruits[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2023, 49(4): 245-249.]
- [5] 李静娜, 贺栋梁, 吴晓旻, 等. 武汉市市售灌肠类肉制品中红色 2G 色素非法使用现状及分析[J]. 中国食品卫生杂志, 2013, 25(4): 348-350. [LI Jingna, HE Dongliang, WU Xiaomin, et al. Investigation and analysis on red 2G in sausage product in Wuhan city[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2013, 25(4): 348-350.]
- [6] 李道霞, 黄丽娟, 唐昌云, 等. 阴离子固相萃取-HPLC 法测定肉制品中 13 种合成色素[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(17): 157-164. [LI Daoxia, HUANG Lijuan, TANG Changyun, et al. Determination of 13 synthetic colorants in meat products based on anionic solid phase extraction high performance liquid chromatography[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(17): 157-164.]
- [7] 浙江检察网. 不法商贩在黄三鱼中添黄栀 被判销售价款十倍赔偿[EB/OL]. (2020-11-27) [2023-03-08]. http://www.zjjcy.gov.cn/art/2020/11/27/art_31_185345.html. [Zhejiang Procuratorial Network. Illegal traders in yellow three fish to add yellow zhi was sentenced to ten times the sale price compensation[EB/OL]. (2020-11-27) [2023-03-08]. http://www.zjjcy.gov.cn/art/2020/11/27/art_31_185345.html.]
- [8] 南方都市报. 深圳发现毒豆腐 含有工业染料酸性金黄 G[EB/OL]. (2008-03-11) [2023-03-08]. <http://www.315online.com/baoguang/food/12901.html>. [Southern Metropolis Daily. Shenzhen found toxic tofu containing industrial dye acid golden G[EB/OL]. (2008-03-11) [2023-03-08]. <http://www.315online.com/baoguang/food/12901.html>.]
- [9] 夏立娅, 韩媛媛, 匡林鹤, 等. 薄层色谱扫描法同时检测豆制品中碱性橙、皂黄、柠檬黄和日落黄以及辣椒粉中酸性橙 II、丽春红 2R 和罗丹明 B[J]. 分析实验室, 2010, 29(6): 15-18. [XIA Liya, HAN Yuanyuan, KUANG Linhe, et al. Simultaneous determination of basic orange2, metanil yellow, tartrazine, sunset yellow in bean - product and acid orange II, ponceau 2R, rhodamine B in chili powder by thin-layer chromatographic scanning[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2010, 29(6): 15-18.]
- [10] 范艳, 孟玮, 朱立鑫, 等. 化学发光酶联免疫法检测苏丹红 I [J]. 食品科学, 2015, 36(12): 209-212. [FAN Yan, MENG Wei, ZHU Lixin, et al. Determination of Sudan I by chemiluminescent enzyme immunoassay [J]. *Food Science*, 2015, 36(12): 209-212.]
- [11] SALEEM M N, SHAH A, ULLAH N, et al. Detection and degradation studies of nile blue sulphate using electrochemical and UV-Vis spectroscopic techniques[J]. *Catalysts*, 2023, 13(1): 141-141.
- [12] YE Xiwen, HE Jing, LI Ying, et al. Determination of trace azo dyes in textile wastewater by liquid-liquid extraction and dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(2): 255-263.
- [13] DOTSE S C, BUSE T Z, ESRA M, et al. Simultaneous determination of harmful aromatic amine products of azo dyes by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2020, 75(10): 1330-1334.
- [14] ZUO X, DI Z, DU Y, et al. Determination of 40 dyes in oxidative hair dye products by high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2021, 39(11): 1222-1229.
- [15] LUANA F, LUCILA C, RIBEIRO, et al. Determination of six synthetic dyes in sports drinks by dispersive solid-phase extraction and HPLC-UV-Vis[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2017, 29(3): 602-608.
- [16] CHEN S B, LI S, FANG K Y, et al. Rapid determination of 93 banned industrial dyes in beverage, fish, cookie using solid-supported liquid-liquid extraction and ultrahigh-performance liquid chromatography quadrupole orbitrap high-resolution mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2022(Sep.15): 388.
- [17] QI P, ZHOU Q Q, LIN Z H, et al. Qualitative screening and quantitative determination of multiclass water-soluble synthetic dyes in foodstuffs by liquid chromatography coupled to quadrupole Orbitrap mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2021(Oct.30): 360.
- [18] SABREUB H, MOHAMED, ALYAA I S, et al. Evaluation of different Sudan dyes in egyptian food samples utilizing liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Food Analytical Methods*, 2021, 14(10): 1-13.
- [19] 闵宇航, 黄璐瑶, 余晓琴, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定酱卤肉制品中 1-甲基咪唑、2-甲基咪唑及 4-甲基咪唑[J]. 食品工业科技, 2021, 42(10): 261-266. [MIN Yuhang, HUANG Luyao, YU Xiaojin, et al. Simultaneous determination of 1-methylimidazole, 2-methylimidazole and 4-methylimidazole in sauced meat products by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(10): 261-266.]
- [20] 周剑, 王敏, 杨梦瑞. 液相色谱质谱分析中的基质效应研究[J].

- 农产品质量与安全, 2018(1): 67-70. [ZHOU Jian, WANG Min, YANG Mengrui. Matrix effect in liquid chromatography-mass spectrometry analysis[J]. *Quality and Safety of Agro-products*, 2018(1): 67-70.]
- [21] 刘瑜, 张柏瑞, 毕孝瑞, 等. 超高效液相色谱-四级杆串联离子阱复合质谱法测定肉制品中非法添加的碱性工业染料[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(16): 6343-6348. [LIU Yu, ZHANG Boyu, BI Xiaorui, et al. Determination of illegally added basic industrial dyes in meat products by ultra performance liquid chromatography-quadrupole tandem ion trap combined mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(16): 6343-6348.]
- [22] 周佳, 刘子溱, 王丽君, 等. 低共熔溶剂-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定肉制品、水产品中3种非法添加工业染料[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(5): 1538-1544. [ZHOU Jia, LIU Zizhen, WANG Lijun, et al. Determination of 3 kinds of illegally added industrial dyes in meat and aquatic products by hydrophobicity deep eutectic solvent-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(5): 1538-1544.]
- [23] 周庆琼, 林子豪, 曾羲, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法同时测定调味品中49种工业染料[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(13): 3385-3395. [ZHOU Qingqing, LIN Zihao, ZENG Xi, et al. Simultaneous determination of 49 kinds of industrial dyes in condiments by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on QuEChERS[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2018, 9(13): 3385-3395.]
- [24] 王萍亚, 周勇, 戴意飞, 等. 超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱法快速筛查水产品中28种酸性合成色素[J]. *色谱*, 2015, 33(8): 822-829. [WANG Pingya, ZHOU Yong, DAI Yifei, et al. Rapid screening of 28 acidic artificial dyes in fishery products by ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2015, 33(8): 822-829.]
- [25] 孙良娟, 李红权, 蔡润斌, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中9种禁用染料类药物残留[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(1): 89-95. [SUN Liangjuan, LI Hongquan, CAI Runbin, et al. Determination of 9 kinds of banned dye drugs in aquatic products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2023, 42(1): 89-95.]
- [26] 李露青, 李双, 王春芳, 等. 92种工业染料在四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱中的离子化规律[J]. *理化检验-化学分册*, 2020, 56(3): 308-314. [CHEN Shubing, LI Shuang, WANG Chunfang, et al. Regularities of ionization of 92 industrial dyestuffs by Q-Orbitrap-high resolution mass spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis(Part B:Chemical Analysis)*, 2020, 56(3): 308-314.]
- [27] 冉丹, 罗苏苏, 张可欣, 等. HPLC法检测蜜饯中20种合成着色剂含量[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(16): 281-289. [RAN Dan, LUO Susu, ZHANG Kexin, et al. Determination of 20 kinds of synthetic colorants in candied fruit by HPLC[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(16): 281-289.]
- [28] 成杰, 吴安理, 杨如娥, 等. 液相色谱-串联质谱法检测食品中合成染料的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(20): 7986-7994. [CHENG Jie, WU Anli, YANG Ru'e, et al. Recent progress on detection of synthetic dyes in food by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(20): 7986-7994.]
- [29] 钟丽琪, 曹进, 钱和, 等. 高效液相色谱法测定食品中可能掺杂的16种工业染料[J]. *食品科学*, 2021, 42(22): 305-310. [ZHONG Liqi, CAO Jin, QIAN He, et al. Determination of 16 illegally added industrial dyes in foods by high performance liquid chromatography[J]. *Food Science*, 2021, 42(22): 305-310.]
- [30] 路勇, 渠岩, 冯楠, 等. 超高效液相色谱-串联四级杆质谱法快速筛查食品中的45种工业染料[J]. *食品科学*, 2012, 33(6): 176-180. [LU Yong, QU Yan, FENG Nan, et al. Rapid screening of 45 industrial dyes in foods by ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2012, 33(6): 176-180.]
- [31] KITTLAUS S, SCHIMANKE J, KEMPE G, et al. Assessment of sample cleanup and matrix effects in the pesticide residue analysis of foods using postcolumn infusion in liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(46): 8399-8410.
- [32] 刘进玺, 秦珊珊, 冯书惠, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食用菌中农药多残留的基质效应[J]. *食品科学*, 2016, 37(18): 171-177. [LIU Jinxi, QIN Shanshan, FENG Shuhui, et al. Matrix effects in the analysis of pesticides residues in edible fungi by HPLC-MS/MS[J]. *Food Science*, 2016, 37(18): 171-177.]
- [33] BODNAR-BRONIARCZYK M, PAWIŃSKI T, KUNICKI P K. Isotope-labeled versus analog internal standard in LC-MS/MS method for tacrolimus determination in human whole blood samples A compensation of matrix effects[J]. *Journal of Chromatography B*, 2019, 1104: 220-227.
- [34] YANG P, CHANG J S, WONG J W, et al. Effect of sample dilution on matrix effects in pesticide analysis of several matrices by liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(21): 5169-5177.