

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

周 佳^{1,2}, 刘子臻³, 王丽君^{1,2}, 贾红芳^{1,2}, 文树新^{1,2}, 朱书强^{1,2*}

(1. 甘肃省食品检验研究院, 兰州 730300; 2. 甘肃省地理标志产品营养与安全评价工程研究中心, 兰州 730300; 3. 甘肃省产品质量监督检验研究院, 兰州 730030)

摘 要: **目的** 建立低共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES)-超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)快速检测肉制品、水产品中 3 种非法添加工业染料(刚果红、酸性金黄、红 2G)的分析方法。**方法** 样品经水稀释, 微量 DES 分散萃取, 乙腈复溶。三重四极杆电喷雾离子源电离-多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)-负离子监测模式检测, 外标法定量。**结果** 刚果红和红 2G 在 0.2~20.0 µg/kg 范围内、酸性金黄在 0.02~2.00 µg/kg 范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.99。方法的检出限分别为 0.12、0.26、0.01 µg/kg, 回收率为 93.25%~101.36%, 相对标准偏差为 1.27%~4.06%。**结论** 低共熔溶剂对刚果红、酸性金黄、红 2G 的萃取效果佳, 可以解决传统操作步骤烦琐的问题。本方法快速、简便、精准, 适用于肉制品、水产品中 3 种非法添加工业染料刚果红、酸性金黄、红 2G 的检测。

关键词: 低共熔溶剂; 非法添加工业染料; 绿色溶剂; 超高效液相色谱-串联质谱法

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

ZHOU Jia^{1,2}, LIU Zi-Zhen³, WANG Li-Jun^{1,2}, JIA Hong-Fang^{1,2}, WEN Shu-Xin^{1,2}, ZHU Shu-Qiang^{1,2*}

(1. Gansu Food Inspection and Research Institute, Lanzhou 730300, China; 2. Gansu Engineering Research Center of Nutrition and Safety Evaluation of Geographical Indication Products, Lanzhou 730300, China; 3. Gansu Province Product Quality Supervision and Inspection Research Institute, Lanzhou 730030, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid method for determination of 3 kinds of illegally added industrial dyes (Congo red, methanilol yellow, red 2G) in meat and aquatic product by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) with deep eutectic solvent (DES). **Methods** The samples were dissolved by water, dispersion extracted by microscale deep eutectic solvent, and dissolved by

基金项目: 甘肃省科技计划重点研发项目(18YF1FA048)、甘肃省市场监督管理局科技计划项目(SSCJG-SP-201915)、甘肃省知识产权计划项目(21ZSCQ072)

Fund: Supported by the Key Research and Development Program of Gansu (18YF1FA048), Science and technology project of Gansu Market Supervision Administration (SSCJG-SP-201915), and the Intellectual Property Project of Gansu (21ZSCQ072)

***通信作者:** 朱书强, 正高级工程师, 主要研究方向为新材料合成及在食品安全分析中的应用。E-mail: zhushuqiang@163.com

***Corresponding author:** ZHU Shu-Qiang, Professor, Gansu Food Inspection and Research Institute (Gansu Engineering Research Center of Nutrition and Safety Evaluation of Geographical Indication Products), No.4123, Guiqingshan Road, Lanzhou New Area, Lanzhou, Gansu 730300, China. E-mail: zhushuqiang@163.com

acetonitrile. Triple quadrupole electrospray ion source ionization-multiple reaction monitoring (MRM)-anion monitoring mode was used for detection, external standard method was used for quantitative analysis. **Results** The linear relationships of Congo red, red 2G in the ranges of 0.2–20.0 $\mu\text{g/kg}$ and metanil yellow in the ranges of 0.02–2.00 $\mu\text{g/kg}$ were good, respectively, and the correlation coefficients were greater than 0.99. The limits of detection of the method were 0.12, 0.26 and 0.01 $\mu\text{g/kg}$, respectively. The recovery rates were 93.25%–101.36%, and relative standard deviations were 1.27%–4.06%. **Conclusion** DES has a good extraction effect of Congo red, red 2G and metanil yellow, which can solve the problem of complicated traditional operation steps. This method is rapid, simple and accurate, and is suitable for determination of 3 kinds of illegally added industrial dyes in meat and aquatic products.

KEY WORDS: deep eutectic solvent; illegally added industrial dyes; green solvent; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

0 引言

非法添加工业染料具有价格低、着色强、稳定性强等特点^[1],在经济利益的驱使下,不法商家在食品的生产过程中添加非法工业染料,达到改善色泽、提高品相的目的,进而谋取利益^[2]。根据近年国家食品监督抽检和风险监测数据,肉制品中的刚果红(Congo red, CR)已被列为检测项目,非法添加工业染料的关注度越来越高。偶氮类染料是工业染料中最大的一类(60%~70%)^[3],这类染料进入人体后,在正常代谢条件下,可能发生偶氮基断裂,生成致癌芳香胺,并经过活化作用改变人体DNA的结构与功能,引起病变和诱发癌症^[4-6]。CR属于联苯胺为母体的红色偶氮染料,一般应用于纺织印染、造纸、临床诊断、生物染色剂及酸碱指示剂等^[7-8]。不法商贩常用CR对肉制品进行着色,它不仅在食物中有残留,在生产和使用过程中也容易进入水体,对环境造成危害。酸性金黄(metanil yellow, MY)属于偶氮类工业染料,主要用于腈纶、家具、纸张、纺织品、皮革及化妆品的染色,其中性条件下与蛋白质有较强的吸附作用,比食用色素更易染色,而且色泽鲜艳不易褪色^[9]。不法商贩常用其对豆制品、蜜饯、辣椒制品、黄鱼等食品进行着色。红2G(red 2G, R2G)是一种红色单偶氮染料,主要用于羊毛织物的染色。2007年欧盟委员会发现R2G存在诱发癌症的很大可能性,随即公布其在欧盟27国范围内不得作为食品色素使用^[10]。然而不法商贩常用于香肠、海鲜酱、辣酱等食品的着色。

目前检测这3种非法添加染料的方法有:液液萃取-液相高分辨质谱法^[1,8]、液液萃取-液相色谱-质谱法^[8]、凝胶色谱-液相高分辨质谱法^[11]、固相萃取-液相色谱-质谱法^[12-14]、单扫描极谱法^[15]、固相萃取-液相色谱法^[2]等。传统方法均存在步骤繁杂、耗时长、损失大、试剂消耗大、易对人员造成呼吸道损伤等缺点。

低共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES)是由氢键受体与氢键供体以一定的摩尔比混合,通过氢键作用形成的液

体混合物^[16-22],由于其生物可降解、廉价、易制备、环境友好,受到了越来越多的关注,其中就包括目标化合物的萃取与分离研究^[23]。例如氯化胆碱和乳酸合成DES萃取香茶藨子叶片、野菊花中的总酚酸、总黄酮^[24-25],四丁基氯化铵-癸酸合成DES萃取饮料、配制酒中的人工合成色素^[26-27],氯化胆碱和乙二醇合成DES萃取调味油中的酸性橙II、碱性橙21和碱性橙22^[28],氯化胆碱-四丁基氯化铵-甜菜碱合成DES萃取大米中的黄曲霉毒素^[29]等。目前的研究领域大都集中在采用亲水DES从样本中萃取疏水目标物,并且目标物的浓度倾向于功效性成分,含量较高。但是对于样本中的痕量亲水目标物的萃取的研究并不多。

综上,本研究采用季铵盐和氢键供体为原料合成具有高选择性的疏水DES,并将其作为提取溶剂应用到肉制品、水产品中3种亲水性非法添加工业染料(CR、MY、R2G)的提取中,采用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)进行分析,以期达到溶剂绿色环保、实验操作简单、回收率高、目标物分析快速的效果,同时拓展DES的应用领域,为食品前处理新方法的研究提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

四丁基氯化铵、1-乙基-3-甲基咪唑氯盐、1-己基-3-甲基咪唑氯盐(分析纯,上海成捷化学有限公司);乙酸铵、乙腈(色谱纯,美国Fisher试剂公司);正癸酸、正辛酸(分析纯)、红2G(纯度98.0%)(上海安谱实验科技有限公司);刚果红标准品(纯度97.0%,德国CNW科技公司);酸性金黄标准品(纯度98.0%,德国Dr.Ehrenstorfer公司)。

肉制品、水产品(卤牛肉、黄花鱼、海鲈鱼等)均为市售。

1.2 仪器与设备

5500QTRAP超高效液相色谱-质谱联用仪(美国AB.SCIEX公司);RCT控温磁力搅拌器、Genius 3涡旋仪(德国IKA公司);10 mL玻璃注射器(上海帝博思生物科技

有限公司); 10 μL 液相微量进样针(日本岛津公司); ME403T 电子天平(感量 0.001 g, 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司); GenPure UV-TOC/UF×CAD plus 超纯水机(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); thermo Pico17R 台式微量高速离心机(美国热电公司); 0.45 μm 微孔有机滤膜(天津市津腾实验设备有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

(1)储备溶液

分别准确称量适量 CR、MY、R2G, 用甲醇定容至 100 mL, 其中 CR、MY、R2G 的质量浓度为 1000 μg/mL, 4 °C 储存备用。

(2)混合中间使用液

准确量取 CR、R2G 储备溶液 1000 μL, R2G 储备溶液 100 μL, 加甲醇定容至 10 mL, 作为混合中间使用液, 此溶液中 CR、R2G 的质量浓度为 100 μg/mL, MY 的质量浓度为 10 μg/mL。

(3)混合标准溶液系列

分别准确量取混合中间使用液 0、100、200、500、1000、2000 μL, 用乙腈定容至 10 mL, 作为混合标准溶液系列。此标准系列中 CR、R2G 的质量浓度依次为: 0、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00 μg/mL, MY 的质量浓度依次为: 0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 μg/mL。

1.3.2 DES 的制备

DES 的制备按照表 1 所示, 分别称取氢键供体和氢键受体于 25 mL 圆底烧瓶中, 在 55 °C 油浴中加热, 直到 2 种混合物完全变成透明澄清液体即可, 放凉至室温后备用。

表 1 低共熔溶剂合成表
Table 1 Deep eutectic solvent synthesis table

编号	氢键受体	氢键供体	摩尔比
DES-1	四丁基氯化铵	正辛酸	1:2
DES-2	四丁基氯化铵	正癸酸	
DES-3	1-乙基-3-甲基咪唑氯盐	正辛酸	
DES-4	1-乙基-3-甲基咪唑氯盐	正癸酸	
DES-5	1-己基-3-甲基咪唑氯盐	正辛酸	
DES-6	1-己基-3-甲基咪唑氯盐	正癸酸	

1.3.3 样品前处理

肉制品取肌肉部分、水产品取皮+肉部分, 均质干燥备用。

准确称取 2 g(精确至 0.001 g)样品于 25 mL 塑料离心管中, 加 10 mL 水超声 10 min, 10000 r/min 离心 5 min, 取出上清液备用。将 200 μL DES 及所有上清液置入 10 mL 玻璃注射器中, 涡旋 3 min, 静置 2 min。将油状液滴推至注射器口,

用微量进样针吸取该 DES 于 2 mL 压盖离心管, 用乙腈溶解并定容至 1.0 mL, 过 0.45 μm 微孔有机滤膜, 待测。

1.3.4 仪器条件

(1)色谱条件

色谱柱: Waters ACQUITY UPLC®BEH C₁₈ 色谱柱 (50 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 柱温: 40 °C; 进样体积: 5.00 μL; 流动相: A 为 5 mmol 乙酸铵水溶液, B 为乙腈, 流速为 0.3 mL/min; 梯度程序: 20% B 保持 1 min, 在 2 min 内线性增加至 80% B, 保持 1 min, 在 0.1 min 内线性递减至 20% B, 保持 1.9 min。

(2)质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI); 离子化电压(ionspray voltage, IS): -4500 V; 辅助加热气压力(ion source gas 1, GS1): 55 psi; 喷雾气压力(ion source gas 2, GS2): 50 psi; 辅助加热气温度(temperature, TEM): 550 °C; 动态多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式; 负离子扫描。3 种非法添加染料的色谱质谱参数详见表 2。

表 2 3 种非法添加染料质谱参数
Table 2 Chromatography and mass spectrometer parameters of 3 kinds of Illegally added industrial dyes

	保留时间 /min	母离子 (<i>m/z</i>)	去簇电压 /V	子离子 (<i>m/z</i>)	碰撞电压 /V
R2G	1.06	231.8	-70	178.9*, 157.9	-15, -25
CR	2.75	325.0	-120	152.0*, 416.0	-30, -21
MY	3.07	352.1	-100	155.8*, 80.0	-37, -70

注: *为定量离子。

1.4 数据处理

将获得的数据在 AB Sciex MultiQuant™ 软件进行数据处理, 以各目标物的保留时间作为筛查依据, 以离子峰度比作为确证依据, 进行定性判断; 同时绘制基质标准曲线对样品中的各目标物进行定量。

2 结果与分析

2.1 低共熔溶剂种类的选择

采用表 1 中合成的 6 种低共熔溶剂对 3 种非法添加工业染料进行特异性吸附实验。DES-4 对目标物有轻微萃取效果且 DES 析出并下沉; DES-2 对 CR、MY 有明显吸附效果, 对 R2G 吸附效果不明显, DES 析出并上浮; DES-3 对 MY 吸附效果明显, 对 CR、R2G 无吸附效果; DES-1、5、6 对目标物均有明显吸附, 且均呈油状液滴浮于水面, 可进一步进行测试。

DES-1、5、6的萃取效果见图1。由图1得出,DES-5对于3种目标物的萃取效率最佳且操作步骤省时,DES-6萃取效率次之,DES-1萃取效率最低。可能的原因是碳链的长度决定了DES的极性,碳链太长或太短会降低或增加它的极性。综上,选用DES-5(1-己基-3-甲基咪唑氯盐+辛酸)作为特异性低共熔溶剂对样品中的3种非法添加工业染料进行后续的考察。

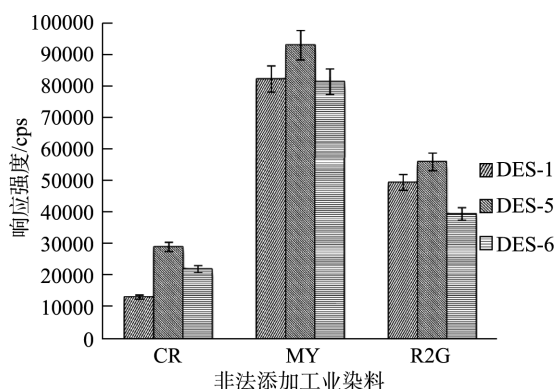


图1 不同DES对3种非法添加工业染料萃取效果的影响($n=3$)
Fig.1 Effects of different deep eutectic solvents on the extraction of 3 kinds of illegally added industrial dyes ($n=3$)

2.2 低共熔溶剂用量考察

考虑到单位体积的低共熔溶剂对于目标物的萃取量是有限的,本实验对低共熔溶剂的用量进行考察,采用不同体积的DES-5考察对3种非法添加工业染料的萃取能力。分别采用单一标准溶液和混合标准溶液进行测试,发现混合标准溶液中存在竞争性萃取的现象,也就是低共熔溶剂对于同一溶液中的不同目标物的萃取是存在先后顺序的,故重点考察针对混合溶液的萃取效率。具体数据如图2,随着DES用量的增加,各目标物的响应强度依次增长,当DES的用量为200 μL 时,目标物的响应强度趋于稳定,最终采用200 μL 作为低共熔溶剂的最佳用量。

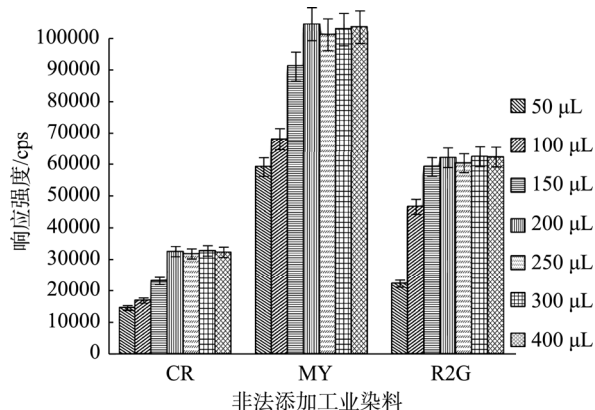


图2 DES的用量对3种非法添加工业染料萃取效果的影响($n=3$)
Fig.2 Effects of deep eutectic solvent on the extraction of 3 kinds of illegally added industrial dyes ($n=3$)

2.3 涡旋时间的影响

油状的DES通过涡旋在溶剂中分散成细小的液滴,从而增大比表面积,提高目标物的萃取效率^[24]。本实验将涡旋时间作为重点因素进行考察。采用200 μL DES对同一混合标准溶液进行测试,涡旋时间分别选用1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4、4.5、5.0 min,考察目标物的响应强度情况(图3)。当涡旋时间为2.0 min时,CR、MY的萃取效率已趋于稳定,随着时间的增加并无明显的增长;当涡旋时间为3 min时,R2G的萃取效率也趋于稳定,时间继续增长,3种目标物的响应强度并无明显变化。综上,选择3 min作为本实验的最优提取时间。

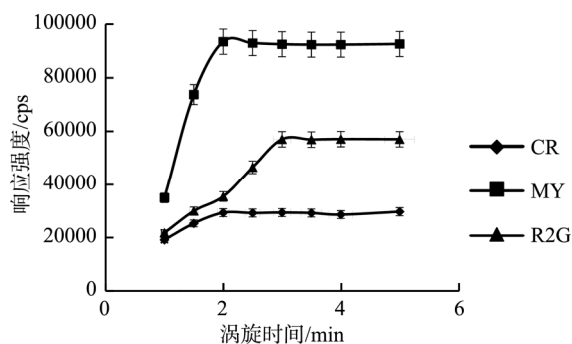


图3 涡旋时间对萃取效果的影响($n=3$)
Fig.3 Effects of vortex time on extraction rate ($n=3$)

2.4 料液比的影响

样品与溶剂混合时的料液比会直接影响到目标物的萃取效率,本实验将料液比作为重点因素进行考察。采用200 μL DES对同一混合标准溶液分别选用不同料液比(1:2.0、1:3.5、1:5.0、1:6.5、1:8.0、1:10.0)(g/mL,下同)进行测试,考察3种非法添加工业染料的响应强度变化(图4)。当料液比为1:2.0时,样品与溶剂混合后呈糊状,不利于后续的操作;随着料液比的增高,3种目标物的响应强度均持续增长,直至料液比为1:5.0时,3种目标物的响应强度趋于稳定,继续调整料液比为1:6.5、1:8.0、1:10.0,3种目标物的响应强度并无明显增长,故本实验选用料液比1:5.0作为本研究的最优料液比。

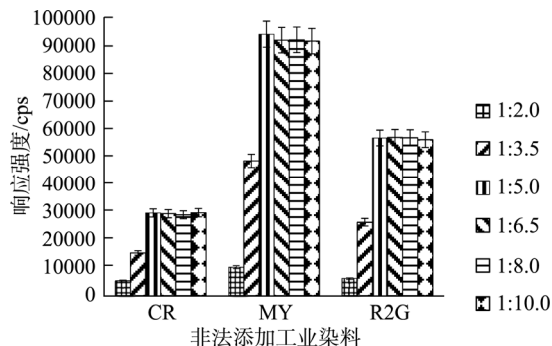
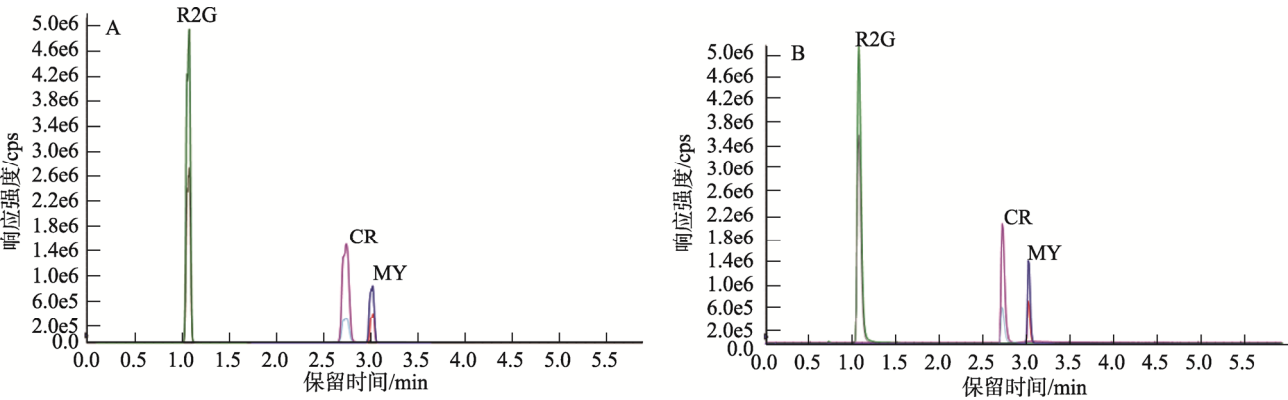


图4 料液比对萃取效果的影响($n=3$)
Fig.4 Effects of solid-liquid ratio on extraction rate ($n=3$)

2.5 仪器参数优化

参考 BJS201807《肉制品中刚果红的测定》及相关文献^[13-14]中的仪器参数进行初步测试,根据 3 种非法添加工业染料特性,对色谱、质谱参数进行优化。由于待测的

3 个目标物均为负离子模式采集,流动相中添加乙酸铵可以增加目标物的离子化效率,乙腈的使用可以使目标物的峰形更加尖锐(图 5)。本实验采用 5 mmol 乙酸铵水溶液和乙腈作为流动相进行梯度洗脱。



注: A: 甲醇-5 mmol 乙酸铵水溶液; B: 乙腈-5 mmol 乙酸铵水溶液。

图 5 流动相对 3 种非法添加工业染料峰形的影响

Fig.5 Effects of mobile phase on the peak shape of 3 kinds of illegally added industrial dyes

根据离子对响应高且易获得(碰撞电压相对较低)的原则,各选择 2 个离子对作为定量、定性离子对。以 CR 为例,当去簇电压从 0~200 V 变化时,首先 CR 的带电粒子与溶剂分析形成的簇离子会随着电压的增强而减少,CR 加合离子的响应逐步增强,当电压超过一定值后,会发生源内裂解,从而加和离子的响应会明显降低。这个值就是需要选择的最优去簇电压。当碰撞电压从 0~100 V 变化时,首先 CR 会随着电压的增强而碎裂,特征子离子对的响应逐步增强,当电压超过一定之后,特征子离子会进一步碎裂成孙离子,导致特征子离子响应减弱。这个值就是需要选择的最优碰撞电压。综上,选择-120 V 作为 CR 的最优去簇电压,-30 V 为定量离子对 325.0/152.0 的最优碰撞电压,-21 V 为定性离子对 325.0/416.0 的最优碰撞电压。详细数据见表 2。

2.6 基质效应考察

基质效应在质谱分析中是不可避免的。基质效应按照其对目标物响应的影响分为基质增强效应和基质抑制效应。本实验参考文献[30]的方法考察基质效应,选用空白样品(卤牛肉、黄花鱼)按 1.3.3 进行样品前处理得到空白基质溶液,并进行基质标准曲线配制,同时用初始流动相配制

溶液标准曲线。3 种非法添加工业染料基质效应均 > 0,即均表现为基质抑制效应。综上,采用基质标准曲线法定量,详细数据见表 3。

表 3 基质效应考察表
Table 3 Matrix effects review table

基质效应/%	CR	MY	R2G
卤牛肉	0.52	0.41	0.45
黄花鱼	0.50	0.42	0.44

2.7 方法学验证

2.7.1 线性关系与定量限

相同浓度的 3 种非法添加染料的响应强度不同,根据 3 倍信噪比计算检出限,10 倍信噪比计算定量限,并建立相应的线性方程计算相关系数。由表 4 可得,刚果红、红 2G 的响应较低,MY 的响应较高,MY 的线性范围 0.02~2.00 μg/kg,CR、R2G 的线性范围 0.2~20.0 μg/kg,相关系数均大于 0.9944,当称样量为 2.0 g 时,检出限为 0.01~0.26 μg/kg,定量限为 0.02~0.88 μg/kg。

表 4 3 种非法添加染料的线性方程、相关系数、线性范围、检出限与定量限

Table 4 Linear equations, correlation coefficients, linear ranges, limits of detection and limits of quantification of 3 kinds of illegal dyes

目标物	线性方程	相关系数 r^2	线性范围/(μg/kg)	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
CR	$Y=1.24e3X+3.49e5$	0.9944	0.2~20.0	0.12	0.40
MY	$Y=8.57e4X+3.64e4$	0.9995	0.02~2.0	0.01	0.02
R2G	$Y=1.78e3X+3.29e5$	0.9991	0.2~20.0	0.26	0.88

2.7.2 回收率和精密度

本实验采用卤牛肉、黄花鱼进行标准添加实验, 向空白样品中添加不同水平的 3 种目标物, 其中 CR、R2G 添加水平为 1#1.00 μg/kg、2#5.00 μg/kg、3#10.00 μg/kg, MY 添

加水平为 1#0.10 μg/kg、2#0.5 mg/kg、3#1.00 mg/kg, 3 种非法添加染料的回收率在 93.25%~101.36%范围内, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)在 1.27%~4.06%范围内, 具体数据见表 5。

表 5 3 种非法添加染料在不同添加水平下的回收率和相对标准偏差(%*n*=5)
Table 5 Recoveries and relative standard deviations of different spiked levels of insecticide of 3 kinds of illegally added industrial dyes (%*n*=5)

样品	添加水平	CR		MY		R2G	
		回收率	RSDs	回收率	RSDs	回收率	RSDs
卤牛肉	1#	93.51	3.57	94.93	2.63	93.25	4.06
	2#	95.12	2.39	97.61	1.27	95.22	2.16
	3#	101.36	2.16	96.52	3.16	98.51	2.83
黄花鱼	1#	95.27	3.36	97.22	2.59	94.38	3.51
	2#	96.03	2.59	98.37	1.59	95.83	3.82
	3#	98.64	3.46	99.28	3.42	95.32	3.71

2.7.3 实际样品检测

采用本方法对市场上的牛肉、黄花鱼、海鲈鱼等 50 批次样品进行采样测试, 其中检出阳性样品 1 批次, 为卤牛肉检出 CR, 含量为 0.38 mg/kg(图 6)。通过测试, 特异性的低共熔溶剂对于实际样品中的 3 种非法添加工业染料具有明显的特异吸附作用, 可以应用于实际样品中 3 种非法添加工业染料的检测工作中。

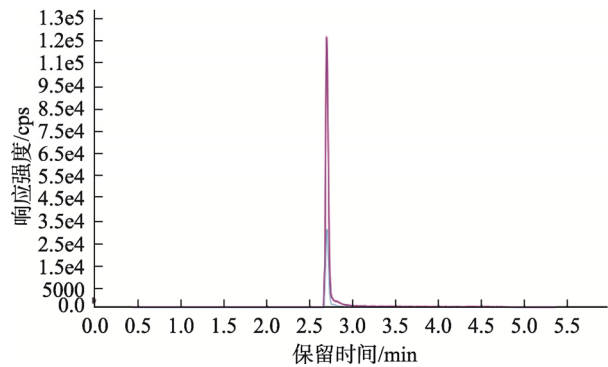


图 6 阳性样品提取离子流图
Fig.6 Quantitative ion extract chromatograms of positive sample

3 结 论

本研究采用 1-己基-3-甲基咪唑氯盐和正辛酸为原料合成了新型疏水性低共熔溶剂, 将其作为溶剂应用到肉制品、水产品中 3 种非法添加工业染料的萃取步骤中, 采用 UPLC-MS/MS 分析, 基质外标法定量。实验表明该方法前处理步骤简单、耗时短、成本低、定量定性准确, 适用于肉制品、水产品中刚果红、酸性金黄、红 2G 的检测。低共熔溶剂在食品检测领域的应用研究大多关注亲水性低共熔溶剂在疏水性目标物领域^[20,23]的应用, 本研究重点关注

的是疏水性低共熔溶剂在亲水性目标物领域的应用, 意在拓展低共熔溶剂的应用范围, 提供了一种新的前处理思路, 为食品安全提供强有力的技术支撑及保障。

参考文献

[1] 凌睿, 胡文彦, 乔玲. 高分辨快速液相色谱-串联质谱法测定肉制品中的刚果红[J]. 分析测试学报, 2012, 31(6): 730-733.
LIN R, HU WY, QIAO L. Determination of congo red in meat products by rapid resolution liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2012, 31(6): 730-733.
[2] 王伟达, 肖泽恩, 李芸, 等. 固相萃取超高效液相色谱法测定食品中非法添加色素红 2G[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(5): 173-176.
WANG WD, XIAO ZEN, LI Y, *et al.* Determination of red 2G in food by solid phase extraction-ultra high performance liquid chromatography [J]. Food Res Dev, 2017, 38(5): 173-176.
[3] DELIA TS, MUSTAFA I. Toxicity and intermediates of C. I. direct red 28 dyethrough sequential anaerobic/aerobic treatment [J]. Process Biochem, 2005, 40: 2735-2744.
[4] CAO YQ, HU YY, SUN J, *et al.* Explore various co-substrates for simultaneous electricity generation and Congo red degradation in air-cathode single-chamber microbial fuel cell [J]. Bioelectrochem, 2010, 79: 71-76.
[5] ULUSOY B, EBRU C, FUSUN S. Photodegradation of reactive black 5, direct red 28 and direct yellow12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: A comparative study [J]. J Hazard Mater, 2004, 114: 159-166.
[6] HINDA L, ERIC P, AMMAR H, *et al.* Photocatalytic degradation of various types of dyes (alizarin S, crocein orange G, methyl red, Congo red, methylene blue) in water by UV-irradiated titania [J]. Appl Catal B, 2002, 39: 75-90.
[7] PETREA F, SERGEY VA, NATALIJA P. Congo red and protein aggregation in neurodegenerative diseases [J]. Brain Res Rev, 2007, 35: 135-160.
[8] 林慧, 徐春祥, 颜春荣, 等. 液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱和超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱用于检测牛肉中的刚果红[J]. 色谱, 2013, 31(9): 914-919.
LIN H, XU CX, YAN CR, *et al.* Determination of congo red in beef by high performance liquid chromatography-tandem quadrupole time of flight mass spectrometry and ultra-high performance liquid chromatography

- tandem triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2013, 31(9): 914–919.
- [9] 林黛琴, 万承波, 邱萍, 等. 液相色谱-串联质谱法快速测定食品中 4 种黄色工业染料[J]. *质谱学报*, 2013, 34(3): 170–178.
LIN DQ, WAN CB, QIU P, *et al*. Rapid determination of high yellow dyes in foods by HPLC-MS/MS [J]. *J Chin Mass Spectrom*, 2013, 34(3): 170–178.
- [10] 周梅. 欧盟将禁止使用食品色素“红色 2G”[J]. *世界农业*, 2007, (11): 70.
ZHOU M. Eu to ban food colour “red 2G” [J]. *World Agric*, 2007, (11): 70.
- [11] 赵延胜, 杨敏莉, 张峰, 等. 液相色谱/四极杆-飞行时间质谱法筛查奶酪中 29 种禁用和限用合成色素[J]. *色谱*, 2011, 29(7): 631–636.
ZHAO YS, YANG ML, ZHANG F, *et al*. Screening method for bidden or limited synthetic pigments in cheese by liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(7): 631–636.
- [12] 侍芳. 液相色谱-质谱联用检测环境水样中刚果红染料[J]. *福建分析测试*, 2010, 19(2): 60–62.
SHI F. Determination of congo red in environment water by liquid chromatography and electrospray mass spectrometry [J]. *Fujian Anal Test*, 2010, 19(2): 60–62.
- [13] 吴海智, 周丛, 袁列江, 等. 高效液相色谱-质谱/质谱法测定食品中的酸性橙 II 与酸性金黄[J]. *分析测试学报*, 2014, 33(12): 1387–1392.
WU HZ, ZHOU C, YUAN LJ, *et al*. Determination of acid orange II and metanil yellow in food by HPLC-MS/MS [J]. *J Instrum Anal*, 2014, 33(12): 1387–1392.
- [14] 冯峰, 杨烁, 凌云, 等. 超高效液相色谱-串联质谱快速筛查葡萄酒中的 14 种禁用食品添加剂[J]. *分析化学*, 2011, 39(11): 1732–1737.
FENG F, YANG S, LIN Y, *et al*. Simultaneous screening of 14 illegal food additives in wines using ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2011, 39(11): 1732–1737.
- [15] 陈文, 王正猛, 吴晓蓉, 等. 扫描极谱法连续测定食品中非食用色素酸性金黄和酸性大红[J]. *食品科学*, 2005, 36(6): 210–212.
CHEN W, WANG ZM, WU XR, *et al*. Simultaneous determination of micro-amounts of acid red in food by single sweep polarography [J]. *Food Sci*, 2005, 36(6): 210–212.
- [16] ANDREW PA, GLEN C, DAVID LD, *et al*. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. *Chem Commun*, 2003, 7: 70–71.
- [17] ANDREW PA, GLEN C, DAVID LD, *et al*. Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures [J]. *Inorganic Chem*, 2004, 43(11): 3447–3452.
- [18] ANDREW PA, DAVID B, GLEN C, *et al*. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126 (29): 9142–9147.
- [19] 冯树波, 马尚文, 宋弥新, 等. 憎水性低共熔溶剂的合成及在萃取分离领域的应用研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2020, 32(2): 177–186.
FENG SB, MA SW, SONG MX, *et al*. Advances in the synthesis of hydrophobic deep eutectic solvents and their applications in the field of extractions and separations [J]. *Chem Res Appl*, 2020, 32(2): 177–186.
- [20] RUPESH V, MOOD M, VAIBHAV VG, *et al*. Operational strategies and comprehensive evaluation of menthol based deep eutectic solvent for the extraction of lower alcohols from aqueous media [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6(12): 16920–16932.
- [21] GIORGIA S, AGNESE C, PHILIP GJ, *et al*. A novel switchable-hydrophilicity, natural deep eutectic solvent (NaDES) -based system for biosafe biorefinery [J]. *RSC Adv*, 2018, 8: 37092–37097.
- [22] TANG WY, DAI YL, KYUNG HR. Evaluation of fatty acid/alcohol-based hydrophobic deep eutectic solvents as media for extracting antibiotics from environmental water [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2018, 410(28): 7325–7336.
- [23] TANG BK, ZHANG H, KYUNG HR. Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples [J]. *J Sep Sci*, 2015, 38: 1053–1064.
- [24] 杜伟伟. 香茶藨子叶片中总酚酸、总黄酮萃取及生物活性研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016.
DU WW. Study on extraction and biological activity of total phenols and flavonoids from ribes odoratum Wendl. leaves [D]. Haerbin: Northeast Forestry University, 2016.
- [25] 孙平, 董萍萍, 董丹华, 等. 超声波辅助低共熔溶剂提取野菊花总黄酮的工艺研究[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(20): 147–152.
SUN P, DONG PP, DONG DH, *et al*. Ultrasound-assisted deep eutectic solvent extraction of total flavonoids from chrysanthemum indicum [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2020, 41(20): 147–152.
- [26] ZUHU SQ, ZHOU J, JIA HF, *et al*. Liquid-liquid microextraction of synthetic pigments in beverages using a hydrophobic deep eutectic solvent [J]. *Food Chem*, 2018, 243: 351–356.
- [27] 周佳, 禹洁, 朱书强, 等. 饮料及配制酒中 11 种有机合成色素的低共熔溶剂萃取/高效液相色谱法测定[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(11): 1358–1363.
ZHOU J, YU J, ZHU SQ, *et al*. Determination of 11 organic synthetic pigments in drink and compound wine by deep eutectic solvent extraction/high performance liquid chromatography [J]. *J Instrum Anal*, 2019, 38(11): 1358–1363.
- [28] 刘慧强, 陈美婷, 王伟达, 等. 低共熔溶剂萃取超高效液相色谱法检测调味油中酸性橙 II、碱性橙 21 和碱性橙 22[J]. *分析试验室*, 2018, 37(8): 932–936.
LIU HQ, CHEN MT, WANG WD, *et al*. Determination of acid orange II, alkaline orange 21 and alkaline orange 22 in flavoured oil by deep eutectic solvent extraction combined with ultra high performance liquid chromatography [J]. *Anal Lab*, 2018, 37(8): 932–936.
- [29] 何婷婷. 低共熔溶剂在食品中黄曲霉毒素和多环芳烃分析中的应用研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2019.
HE TT. Studies on the determination of aflatoxin and polycyclic aromatic hydrocarbons in food using deep eutectic solvent [D]. Nanchang: Nanchang university, 2019.
- [30] FABIO G, ELEONRA M, DAVIDE Z, *et al*. Signal suppression/enhancement in high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(25): 3929–3937.

(责任编辑: 韩晓红 张晓寒)

作者简介



周 佳, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全分析。

E-mail: henry_zona@126.com

朱书强, 正高级工程师, 主要研究方向为新材料合成及在食品安全分析中的应用。

E-mail: zhushuqiang@163.com