

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241029005

超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速检测茶叶及其制品中 35 种合成色素

周庆琼, 胡 凌, 戚 平, 刘春生, 彭名军, 曾豪威, 林子豪, 陈 婷, 郑洁玲, 毛新武*

(广州市食品检验所, 广州 511400)

摘 要: **目的** 建立超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法测定茶叶及其制品中 35 种合成色素的方法。**方法** 样品经 5% 氨水甲醇溶液超声提取, 采用 C₁₈ 为材料净化, 一定比例稀释后, 经 Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)分离, 以 5 mmol/L 乙酸铵水溶液和甲醇作为流动相, 进行梯度洗脱。采用电喷雾离子源负离子电离模式, 一级母离子全扫描和数据依赖的二级子离子扫描模式进行质谱检测, 同时获得一级母离子和二级碎片离子的高质量精度质谱数据。通过与自建数据库检索比对进行初步筛查, 发现可疑样品再与标准品二级谱图比对确证, 外标法定量。**结果** 本方法在无标准品的情况下可实现对茶叶及其制品中 35 种合成色素快速筛查, 有标准品的情况下无需基质标准曲线即可实现准确定性和定量, 方法检出限为 0.02~2.97 mg/kg, 3 水平加标试验的平均回收率为 71.4%~117.7%, 相对标准偏差为 0.1%~15.3%, 采用本方法对市售实际样品进行检验, 9 批次样品分别检出柠檬黄、日落黄和亮蓝。**结论** 该方法通量高、速度快、成本低, 可用于茶叶及其制品中 35 种合成色素的快速定性和定量检测。

关键词: 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法; 快速检测; 合成色素; 茶叶及其制品

Rapid determination of 35 kinds of synthetic pigments in tea and its products by ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry

ZHOU Qing-Qiong, HU Ling, QI Ping, LIU Chun-Sheng, PENG Ming-Jun,
ZENG Hao-Wei, LIN Zi-Hao, CHEN Ting, Zheng Jie-Ling, MAO Xin-Wu*

(Guangzhou Institute of Food Inspection, Guangzhou 511400, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 35 kinds of synthetic pigments in tea and its products by ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbital trap high resolution mass spectrometry. **Methods** Samples were extracted by ultrasound with 5% ammonia methanol solution, purified by C₁₈, diluted at a certain ratio, and separated by Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ chromatographic column (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm). Gradient elution was carried out with 5 mmol/L ammonium acetate aqueous solution and methanol as mobile phase. The electrospray ion source negative ion ionization mode, primary parent ion full scanning mode

基金项目: 广州市市场监督管理局科技项目(2023KJ39)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Guangzhou Municipal Market Supervision Administration (2023KJ39)

*通信作者: 毛新武, 硕士, 主任技师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: 390838972@qq.com

*Corresponding author: MAO Xin-Wu, Master, Chief Technician, Guangzhou Institute of Food Inspection, No.53, Jiejiner Road, Guangzhou 511400, China. E-mail: 390838972@qq.com

and data-dependent secondary daughter ion scanning mode were used for mass spectrometry detection, and high quality precision mass spectrometry data of primary parent ion and secondary fragment ion were obtained. Through the search and comparison with the self-built database, the preliminary screening was conducted, and the suspicious sample was found and confirmed by the secondary spectrum comparison with the standard product, and the quantitative method was external standard. **Results** The method could quickly screen 35 kinds of synthetic pigments in tea and its products without standard products, and could achieve accurate qualitative and quantities results without matrix standard curve in the case of standard products. The limits of detection of the compounds were 0.02–2.97 mg/kg. The average recoveries of 3 different spiked levels were 71.4%–117.7%, and the relative standard deviation were 0.1%–15.3%. This method was applied to analyze the actual samples on the market, and tartrazine, sunset yellow and brilliant blue were detected in 9 batches of samples respectively. **Conclusion** The method has high throughput, high speed and low cost, and can be used for rapid qualitative and quantitative determination of 35 kinds of synthetic pigments in tea and its products.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry; rapid determination; synthetic pigment; tea and its products

0 引 言

茶汤汤色是辨别茶品质的重要指标之一, 它能反映茶叶品种、茶菁老嫩、加工工艺、储藏年份等信息。茶汤的颜色是茶叶中的天然色素物质和加工过程中产生的色素物质经冲泡溶于水所形成, 在制茶过程中绝不允许人为添加人工合成色素。GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》同样规定了在茶叶及茶制品中不允许使用人工合成色素。然而, 一些不良商贩为改善茶汤颜色、提高茶叶产品销量, 在茶叶制作过程中违法使用人工合成色素, 使茶汤颜色更“色正、汤亮”, 或掩盖茶叶本身或加工过程中的质量缺陷。近年来, 一些调查研究发现, 市面上部分红茶、黑茶检出柠檬黄、日落黄、胭脂红、诱惑红等合成色素^[1-3]。除国家标准批准的食品用合成色素外, 市面上还有许多工业用合成色素, 其中易溶于水的合成色素有酸性红 52、酸性橙 II、专利蓝等达上百种, 这类工业级水溶性合成色素多是以煤焦油或以苯、甲苯、萘等芳香烃化合物为原料合成, 摄入这类合成色素可能引起过敏、哮喘等症状, 对人体健康产生危害, 对儿童生长发育造成极其不良的影响, 如慢性中毒、影响智力发展、过敏等。

然而, 现有检测标准 GB 5009.35—2023《食品安全国家标准 食品中合成着色剂的测定》适用范围不包括茶叶及其制品, 导致茶叶及其制品的合成色素问题成为食品安全的监管空白, 相关的文献研究也相对较少, 大多是只针对茶叶中食用级合成色素^[1-4], 未见有涉及非食用合成色素。目前, 合成色素检测主要有高效液相色谱法^[5-8], 高效液相色谱法存在定性不准、灵敏度不高、抗干扰性较弱等问题, 故对前处理净化要求较高, 如采用固相萃取^[9-11]、液液萃取^[12]、分散固相萃取^[13-14]; 针对色素的高通量检测,

则主要有高效液相色谱-串联质谱法^[15-21], 但多为串联低分辨的三重四极杆质谱仪, 鲜有采用高分辨质谱测定。静电场轨道阱高分辨质谱是将高选择性的四极杆与轨道离子阱高分辨准确质量数测量技术有机结合, 实现对复杂样品中目标化合物的离子高质量精度的测定^[22], 相较于低分辨质谱, 其准确性更高, 抗干扰性更强, 对样品前处理净化能力要求低^[23], 在食品非法添加药物^[24-27]和农兽药残留^[28-31]快速筛查方面得到了广泛应用。

本研究基于快速、简便、经济、高效的 QuEChERS 前处理方法, 结合超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法的灵敏度高、特异性强的特点, 建立同时检测茶叶中合成色素的定性定量分析方法, 为茶叶及其制品中合成色素的监管提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

茶叶及茶叶制品购自于电商平台、线下实体商店和餐饮场所。

甲醇、乙腈、甲酸铵、乙酸铵(色谱纯, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 十八烷基硅烷(C₁₈)、乙二胺基-N-丙基(ethylenediamine-N-propyl, PSA)、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)(粒径 40~63 μm, 上海安谱实验科技股份有限公司); 标准品见表 1。

1.2 仪器与设备

Waters Acquity UPLC T3 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm, 美国 Waters 公司); Q-Exactive 四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱系统、Dionex Ultimate 3000 超高效液相色谱系统、Maxi Mix II 涡旋振荡器(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); ME2002E 分析天平(精度 0.01 g)、

XSE205DU 分析天平(精度 0.01 mg)(瑞士 Mettler Toledo 公司); Allegra X-30R 冷冻离心机(美国贝克库曼库尔特有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液配制

单标标准储备液(1000 mg/L): 分别准确称取经折算相当于 50 mg(精确到 0.1 mg)的色素标准品, 溶解后倒入 50 mL 容量瓶中, 用甲醇定容到刻度。在 -18°C 下避光保存。

混合标准储备液: 准确移取 1 mL(柠檬黄、棕色 HT 为 10 mL)单标标准储备液于 100 mL 容量瓶中, 用甲醇定容到刻度。在 -18°C 下保存。

混合标准中间液(除柠檬黄、棕色 HT 为 10 mg/L 外, 其余色素 1 mg/L): 准确移取 1 mL 混合标准储备液于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容到刻度。临用现配。

混合标准工作溶液: 根据需要, 用 10%甲醇水溶液将混合标准中间液稀释成所需的标准工作溶液。

1.3.2 样品处理

称取试样 1 g(准确至 0.01 g)于 15 mL 离心管, 加入 10 mL 5%氨水甲醇, 超声提取 5 min, 在 8000 r/min 下离心 5 min, 上清液转移至 25 mL 容量瓶, 重复提取 2 次, 合并提取液, 甲醇定容至刻度。准确移取 1 mL 提取液至 1.5 mL 离心管(含有 25 mg C_{18} 净化材料), 涡旋 1 min, 10000 r/min 下离心, 准确移取 0.25 mL 上清液于 1.5 mL 离心管, 加入 0.75 mL 水涡旋混匀, 稀释液经 0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜过滤, 待测。

1.3.3 仪器条件

(1)色谱条件

色谱柱: Waters Acquity UPLC T3 (100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.8 μm); 流动相由 5 mmol/L 乙酸铵水溶液(A)和甲醇(B)组成。梯度洗脱程序: 0~2.0 min, 95% A; 2.0~12.0 min, 95%~5% A; 12.0~15.0 min, 5% A; 15.0~15.1 min, 5%~95% A; 15.1~20.0 min, 95% A; 流速为 0.3 mL/min; 柱温 40°C ; 进样量 2 μL 。

(2)质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI-); 鞘气流速 45 L/min, 辅助气流速 15 L/min, 喷雾电压 3.5 kV, 离子传输管温度 320°C , 射频电压: 55 V, 辅助气加热温度 350°C ; 扫描模式: 采用一级母离子全扫描和数据依赖的二级子离子扫描模式, 其中一级母离子全扫描采用负模式采集, 分辨率为 70000 FWHM, 扫描范围 100~1200 m/z , 自动增益控制目标离子数: $3e6$, 最大注入时间: 100 ms; 二级扫描分辨率均为 17500 FWHM, 二级触发前 5 名, 隔离窗口 1.0 m/z , 目标离子数: $2e5$, 最大注入时间: 100 ms, 二级起始扫描 50.0 m/z , 二级碰撞能量为 15、30、45 eV, 顶点触发: 2~6 s, 动态排除: 8.0 s。

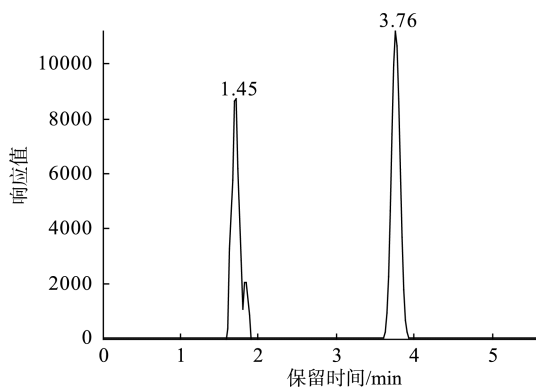
1.4 数据处理

通过仪器自带软件 TraceFinder 进行分析, 通过 Excel 2024 对相关的数据进行统计分析实验重复 6 次。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的优化

本研究对比了 Thermo Fisher Accucore aQ C_{18} (100 mm $\times$ 2.1 mm, 2.6 μm)和 Waters Acquity UPLC T3 (100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.8 μm)两种色谱柱对合成色素的分离度的影响, 实验结果表明: 采用 Thermo Fisher Accucore aQ C_{18} 色谱柱时, 极性较强的柠檬黄在 1.45 min 出峰, 几乎不保留, 而采用 Waters Acquity UPLC T3 色谱柱时, 柠檬黄保留时间为 3.76 min, 保留较好且响应更高, 见图 1, 其余合成色素同样获得较好的分离和色谱峰形, 因此, 本研究选择 Waters Acquity UPLC T3 作为化合物分离的色谱柱。



注: Thermo Fisher Accucore aQ C_{18} 色谱柱保留时间为 1.45 min, Waters Acquity UPLC T3 色谱柱保留时间为 3.76 min。

图 1 两种色谱柱下柠檬黄色谱峰比较

Fig.1 Comparison of lemon yellow peak under 2 kinds of chromatographic columns

现有的检测标准及文献[15,17-18]报道方法大多采用缓冲盐(甲酸铵或乙酸铵)和有机溶剂(甲醇或乙腈)为流动相。水溶性合成色素大多极性较强, 因此本研究选择极性较强且毒性较弱的甲醇作为有机相。对于缓冲盐的选择, 通过配制 100 ng/mL 标准溶液, 比较在 5 mmol/L 乙酸铵-甲醇体系和 5 mmol/L 甲酸铵-甲醇体系下的响应值, 发现大部分化合物在乙酸铵流动相体系下能获得更高的响应信号, 见图 2。因此本研究最终采用 5 mmol/L 乙酸铵-甲醇作为流动相体系。

2.2 质谱条件的优化

配制质量浓度为 100 ng/mL 混合标准溶液上机进行测定, 根据化合物分子式、分子结构特性, 通过母离子全扫描确定各化合物的母离子, 再通过数据依赖的二级碎片扫描确定各化合物二级碎片离子。由于本研究测定的水溶性合成色素为含有酸性基团阴离子色素, 通常与 Na、K 等金属离子结

合以盐形式存在, 故离子峰电离形式大多为负模式, 金属离子结合数为 1 的化合物, 其离子峰加和形式为失去金属离子; 对于金属离子结合数大于 1 的化合物, 离子峰加和形式为失去所有的金属离子后加上氢或不加氢。确定了化合物分子离子及其加和形式后, 将化合物名称、分子式、加和形式、一级离子峰精确质量数、保留时间、主要二级碎片离子精确质量数为信息导入仪器自带软件TraceFinder 建立化合物质谱数据库, 各化合物质谱参数见表 1。

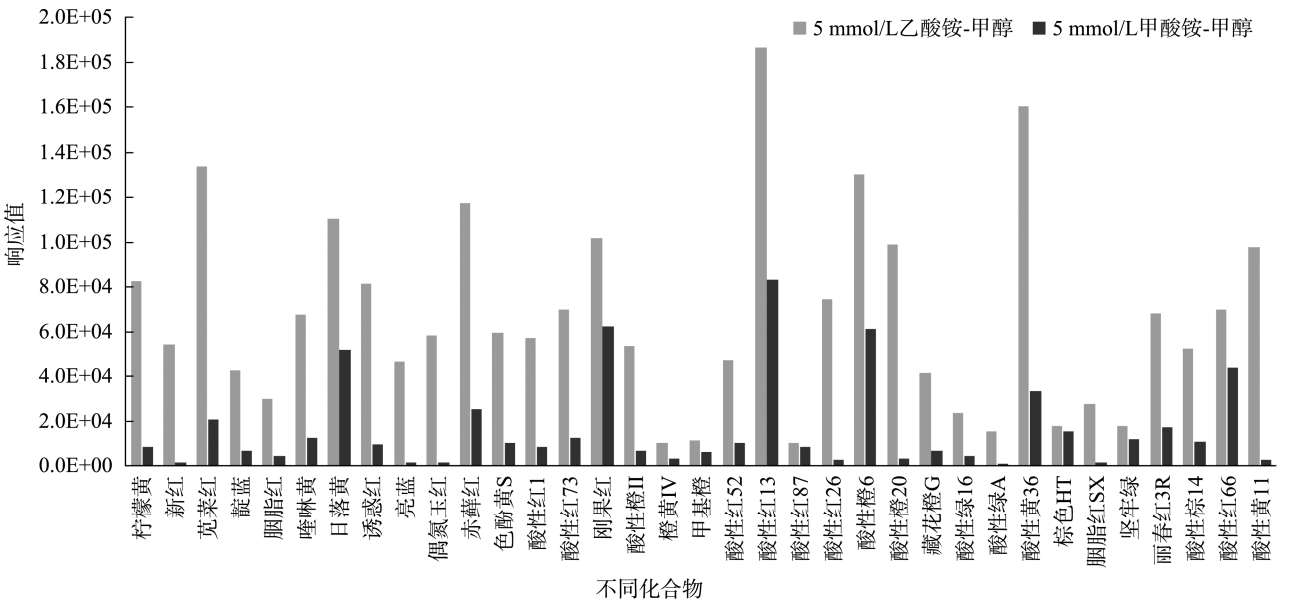


图 2 2 种流动相下化合物响应值比较
Fig.2 Comparison of response values of compounds in 2 kinds of mobile phase

表 1 35 种合成色素信息及质谱参数
Table 1 Information and mass spectrum parameters of 35 kinds of synthetic pigments

序号	化合物	CAS 号	纯度/ 浓度	来源	分子式	加合形式	一级离子精确 质量数理论值 (m/z)	二级碎片离子 精确质量数(m/z)	保留 时间 /min
1	柠檬黄	1934-21-0	90.0%	德国 Dr.Ehrenstorfe GmbH 公司	C ₁₆ H ₉ N ₄ Na ₃ O ₉ S ₂	[M-3Na+H] ²⁻	232.9950	197.9866, 79.9573	3.70
2	新红	220658-76-4	92.0%	德国 Dr.Ehrenstorfe GmbH 公司	C ₁₈ H ₁₂ O ₁₁ N ₃ Na ₃ S ₃	[M-3Na+H] ²⁻	271.4862	291.0083, 172.0073	3.98
3	苋菜红	915-67-3	0.5 mg/mL	中国计量科学研究院	C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃	[M-3Na+H] ²⁻	267.9833	228.0050, 79.9573	4.74
4	靛蓝	860-22-0	89.0%	德国 Dr.Ehrenstorfe GmbH 公司	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂	[M-2Na] ²⁻	209.9867	79.9573, 372.0062	5.23
5	胭脂红	2611-82-7	0.5 mg/mL	中国计量科学研究院	C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃	[M-3Na+H] ²⁻	267.9833	301.9563, 79.9573	5.22
6	喹啉黄	8004-92-0	95.0%	德国 Dr.Ehrenstorfe GmbH 公司	C ₁₈ H ₉ NNa ₂ O ₈ S ₂	[M-2Na] ²⁻	215.4890	183.5081, 79.9574	5.69
7	日落黄	2783-94-0	98.0%	德国 Dr.Ehrenstorfe GmbH 公司	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	[M-2Na] ²⁻	202.9970	170.9996, 79.9573	5.76
8	诱惑红	25956-17-6	90.0%	德国 Dr.Ehrenstorfe GmbH 公司	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂	[M-2Na] ²⁻	225.0101	206.9996, 79.9573	6.33
9	亮蓝	3844-45-9	0.5 mg/mL	中国计量科学研究院	C ₃₇ H ₃₄ N ₂ Na ₂ O ₉ S ₃	[M-2Na] ²⁻	373.0719	170.0043, 79.9573	7.09
10	偶氮玉红	3567-69-9	91.0%	德国 Dr.Ehrenstorfe GmbH 公司	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	[M-2Na] ²⁻	228.0048	170.0248, 79.9574	7.00
11	赤藓红	49746-10-3	97.0%	德国 Dr.Ehrenstorfe GmbH 公司	C ₂₀ H ₆ L ₄ Na ₂ O ₅ ·H ₂ O	[M-2Na+H] ⁻	834.6478	126.9051, 536.8497	8.35
12	色酚黄 S	846-70-8	89.0%	美国 FLUKA 公司	C ₁₀ H ₄ N ₂ Na ₂ O ₈ S	[M-2Na] ²⁻	155.9850	79.9573, 281.9716	4.93
13	酸性红 1	3734-67-6	98.0%	美国 FLUKA 公司	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ Na ₂ O ₈ S ₂	[M-2Na] ²⁻	231.5078	178.9852, 79.9573	6.13

表 1(续)

序号	化合物	CAS 号	纯度/ 浓度	来源	分子式	加合形式	一级离子精确 质量数理论值 (<i>m/z</i>)	二级碎片离子 精确质量数(<i>m/z</i>)	保留 时间 /min
14	酸性红 73	5413-75-2	97.0%	美国 FLUKA 公司	C ₂₂ H ₁₄ N ₄ Na ₂ O ₇ S ₂	[M-2Na+H] ⁻	511.0388	301.9559, 79.9580	7.56
15	刚果红	573-58-0	98.0%	美国 Sigma 公司	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	[M-2Na] ²⁻	325.0527	79.9572, 416.0962	8.24
16	酸性橙 II	633-96-5	94%	美国 Sigma 公司	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S	[M-Na] ⁻	327.0445	171.0001, 79.9575	8.70
17	橙黄 IV	554-73-4	91.5%	上海 ANPEL 公司	C ₁₈ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	[M-Na] ⁻	352.0761	79.9574, 95.0140	9.31
18	甲基橙	547-58-0	98.0%	德国 CNW 公司	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	[M-Na] ⁻	304.0761	79.9572, 95.0139	7.88
19	酸性红 52	3520-42-1	/	美国 FLUKA 公司	C ₂₇ H ₂₉ N ₂ NaO ₇ S ₂	[M-Na] ⁻	557.1422	513.0796, 79.9573	8.37
20	酸性红 13	2302-96-7	/	日本 TCI 公司	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	[M-2Na] ²⁻	228.0048	221.0156, 79.9574	6.90
21	酸性红 87	17372-87-1	90.0%	美国 FLUKA 公司	C ₂₀ H ₆ Br ₄ Na ₂ O ₅	[M-2Na+H] ⁻	646.6992	520.7862, 78.919	7.66
22	酸性红 26	3761-53-3	96.0%	美国 FLUKA 公司	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	[M-2Na+H] ⁻	435.0326	136.4771, 79.9574	6.89
23	酸性橙 6	547-57-9	/	日本 TCI 公司	C ₁₂ H ₉ N ₂ NaO ₅ S	[M-Na] ⁻	293.0238	170.9998, 79.9574	6.03
24	酸性橙 20	523-44-4	/	日本 TCI 公司	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S	[M-Na] ⁻	327.0445	170.9998, 79.9574	7.54
25	藏花橙 G	1934-20-9	/	日本 TCI 公司	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S	[M-Na] ⁻	327.0445	206.9998, 142.0300	8.66
26	酸性绿 16	12768-78-4	/	日本 TCI 公司	C ₃₁ H ₃₃ N ₂ NaO ₆ S ₂	[M-Na] ⁻	593.1786	513.2224, 469.1598	7.48
27	酸性绿 A	93942-43-9	97.0%	德国 CNW 公司	C ₂₉ H ₃₅ KN ₂ O ₆ S ₂	[M-K] ⁻	571.1942	491.2383, 79.9574	8.13
28	酸性黄 36	587-98-4	98.0%	日本 TCI 公司	C ₁₈ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	[M-Na] ⁻	352.0761	79.9573, 155.9888	9.64
29	棕色 HT	4553-89-3	/	上海 Damas-Beta 公司	C ₂₇ H ₁₈ N ₄ Na ₂ O ₉ S ₂	[M-2Na] ²⁻	303.0263	221.0153, 141.0169	7.51
30	胭脂红 SX	4548-53-2	95%	上海源叶生物公司	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	[M-2Na+H] ⁻	435.0326	199.0311, 79.9574	7.07
31	坚牢绿	2353-45-9	94.9%	德国 Dr.Ehrenstorfe GmbH 公司	C ₃₇ H ₃₄ N ₂ O ₁₀ S ₃ Na ₂	[M-2Na] ²⁻	381.0693	170.0047, 341.0921	7.03
32	丽春红 3R	3564-09-8	/	德国 CNW 公司	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	[M-2Na] ²⁻	224.0205	136.4769, 79.9573	7.23
33	酸性棕 14	5850-16-8	98%	上海 Damas-Beta 公司	C ₂₆ H ₁₆ N ₄ Na ₂ O ₈ S ₂	[M-2Na] ²⁻	288.0210	221.0151, 79.9574	7.97
34	酸性红 66	4196-99-0	60%	日本 TCI 公司	C ₂₂ H ₁₄ N ₄ Na ₂ O ₇ S ₂	[M-2Na] ²⁻	255.0157	143.0505, 79.9576	8.01
35	酸性黄 11	6359-82-6	74.6%	德国 Dr.Ehrenstorfe GmbH 公司	C ₁₆ H ₁₃ N ₄ NaO ₄ S	[M-Na] ⁻	357.0663	237.0217, 208.0075	9.48

注: /表示未有此数值。

2.3 前处理条件的优化

2.3.1 提取溶剂和净化材料

现有检测标准和文献方法采用的提取溶剂主要有甲醇^[18]、水^[15,19-20]、氨水乙醇^[17]。由于茶叶中的生物碱、多酚类化合物、有机酸、色素等大多水溶性较好,以水作为提取溶剂会提取出较多的杂质,不利于后续检测,而水溶性合成色素在甲醇中也有较好的溶解性,因此为避免提取过多的杂质,本研究选择以甲醇为提取溶剂。由于水溶性色素同时也是阴离子化合物,在碱性条件下更容易被提取出来,故本研究对比了甲醇、2%氨水-甲醇水(8:2, V:V)、5%氨水甲醇

3 种甲醇溶液的提取效果。以茶叶为试验样品,采用空白样品加标和相应基质标准比较的方式计算提取率,实验结果表明,2%氨水-甲醇水(8:2, V:V)和 5%氨水甲醇的提取效果均比甲醇好,尤其是酸性红 1、酸性红 52、酸性红 87 等酸性红类色素,因此本研究选择 5%氨水甲醇溶液作为提取溶剂。

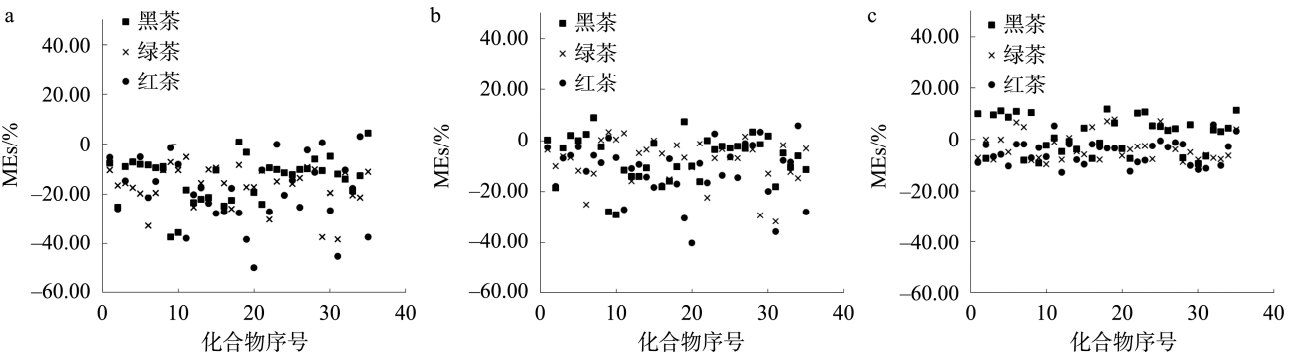
本研究采用 QuEChERS 净化对样品提取液进行净化处理,分别比较试验了 C₁₈、PSA 和 GCB 3 种吸附剂的净化效果,通过在 100 ng/mL 标准溶液中各加入相同质量的净化材料,吸附处理后比较标准溶液吸附前后各化合物的回收率),发现除 C₁₈ 外,其余两种材料均对部分色素有吸

附作用, 造成色素损失, 因此最终选择 C₁₈ 作为净化材料, 以去除提取液中蛋白质等非极性杂质。

2.3.2 基质效应

选取绿茶、红茶和黑茶为代表性样品, 考察样品提取液中样品基质对化合物响应的影响(基质效应, matrix effect, ME)。通过配制基质空白标准曲线与溶剂标准曲线, 按照公式 $ME=(B/A-1) \times 100\%$ 计算, 其中 B 为基质标准曲线斜率, A 为溶剂标准曲线斜率, 当 $|ME|>25\%$ 时, ME 明显, 需要采

用基质标准的定量方式进行补偿, $|ME| \leq 25\%$ 时, ME 不明显, 可采用溶剂标准曲线定量。实验结果表明, 3 种茶叶的 ME 均大于 25%, 且二者间 ME 存在一定差异, 为了避免配制不同种茶叶基质标准曲线的烦琐, 本研究采用稀释方式降低 ME, 比较了不同稀释倍数提取液的 ME 强弱, 结果表明当样品稀释倍数为 100 倍时, 3 种茶叶样品的基质效应均小于 20%, 均可采用溶剂标准对化合物进行准确定量, 基质效应结果见图 3。



注: a 为样品稀释倍数 25; b 为样品稀释倍数 50; c 为样品稀释倍数 100。

图 3 3 种茶叶不同稀释倍数下的 MEs
Fig.3 MEs of 3 kinds of tea at different dilution ratios

2.4 方法学验证

将 35 种合成色素混合标准溶液配制成质量浓度为 10~100 ng/mL(柠檬黄、棕色 HT 为 100~1000 ng/mL)系列标准工作溶液, 35 种人工合成色素色谱图如图 4。以被测组分的浓度为横坐标, 被测组分的峰面积为纵坐标拟合校正曲线, 计算其相关系数。以 3 倍和 10 倍信噪比计算 35 种合成色素的检出限和定量限, 检出限在 0.02~2.97 mg/kg 之间, 定量限在 0.07~9.80 mg/kg 之间。按照实验测定步骤, 选取空白基质, 分别以 1、2 和 5 mg/kg(柠檬黄、棕色 HT 为 10、20 和 50 mg/kg)进行 3 水平加标回收试验, 计算回收率和相对标准偏差, 结果详见表 2。结果表明, 35 种合成色素的回收率为 71.4%~117.7%, 相对标准偏差为

0.1%~15.3%。该方法回收率和重复性良好, 满足日常检测需求。

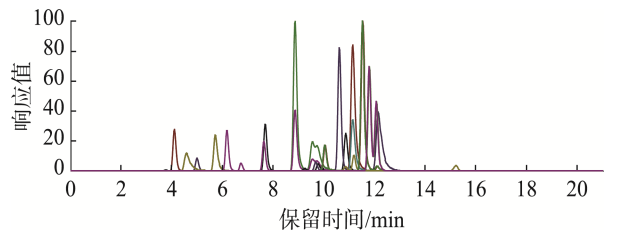


图 4 35 种人工合成色素色谱图(100 ng/mL, 柠檬黄、棕色 HT 为 1000 ng/mL)
Fig.4 Chromatogram of 35 kinds of synthetic pigments (100 ng/mL, lemon yellow, brown HT for 1000 ng/mL)

表 2 35 种合成色素线性范围、相关系数、检出限、定量限、回收率和精密度 Table 2 Linear ranges, correlation coefficients, limits of detections, limits of quantification, recoveries and precisions of 35 kinds of synthetic pigments								
序号	化合物	线性范围/(ng/mL)	校正曲线方程	相关系数	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)	回收率/%	精密度/%
1	柠檬黄	100~1000	$Y=8.283e4X-7.752e4$	0.9994	2.97	9.80	71.4~95.8	2.2~12.4
2	新红	10~100	$Y=5.469e4X-6.885e4$	0.9994	0.29	0.95	102.3~117.7	4.1~5.1
3	苋菜红	10~100	$Y=1.34e5X-2.577e5$	0.9908	0.27	0.89	89.3~100.4	2.5~9.1
4	靛蓝	10~100	$Y=4.252e4X+1.628e4$	0.9989	0.22	0.73	95.9~109.5	4.4~8.2
5	胭脂红	10~100	$Y=2.985e4X-6.081e4$	0.9995	0.13	0.43	99.4~110.4	7.1~9.7
6	喹啉黄	10~100	$Y=6.8e4X-5.537e4$	0.9998	0.07	0.23	86.4~97.3	5.1~11.8
7	日落黄	10~100	$Y=1.107e5X+4.354e4$	0.9978	0.13	0.43	89.6~101.1	0.5~14.5
8	诱惑红	10~100	$Y=1.813e5X-7.931e4$	0.9998	0.08	0.26	91.7~107.2	2.2~7.9

表 2(续)

序号	化合物	线性范围/ (ng/mL)	校正曲线方程	相关系数	检出限/ (mg/kg)	定量限/ (mg/kg)	回收率/%	精密度/%
9	亮蓝	10~100	$Y=4.643e4X-6.166e4$	0.9992	0.03	0.10	109.5~115.4	2.1~11.1
10	偶氮玉红	10~100	$Y=5.852e4X-1.49e3$	0.9981	0.12	0.40	94.8~101.6	5.6~15.1
11	赤藓红	10~100	$Y=9.178e5X-1.473e5$	0.9997	0.07	0.23	98.2~105.2	0.6~5.4
12	色酚黄 S	10~100	$Y=5.993e4X-6.6e4$	0.9982	0.29	0.96	90.4~101.6	6.9~15.3
13	酸性红 1	10~100	$Y=5.739e4X-1.233e5$	0.9979	0.17	0.56	95.2~104.5	1.5~5.6
14	酸性红 73	10~100	$Y=7.019e4X-2.864e5$	0.9994	0.31	1.02	95.8~108.8	0.5~7.1
15	刚果红	10~100	$Y=1.019e5X-4.605e5$	0.9977	0.23	0.76	99.6~109.3	0.6~11.5
16	酸性橙 II	10~100	$Y=5.345e4X-4.53e4$	0.9999	0.11	0.36	94.8~101.8	2.5~6.3
17	橙黄 IV	10~100	$Y=4.037e5X-4.235e5$	0.9998	0.02	0.07	96.7~105.9	0.1~1.4
18	甲基橙	10~100	$Y=1.615e5X-1.313e5$	0.9990	0.23	0.76	103.4~110.1	3.1~5.4
19	酸性红 52	10~100	$Y=4.754e4X-3.172e4$	0.9994	0.29	0.96	99.7~110.7	2.9~6.2
20	酸性红 13	10~100	$Y=1.867e5X+2.257e5$	0.9983	0.21	0.69	78.7~103.1	0.1~11.1
21	酸性红 87	10~100	$Y=1.502e5X-2.861e5$	0.9987	0.31	1.02	81.7~105.2	0.2~5.2
22	酸性红 26	10~100	$Y=7.443e4X-1.402e5$	0.9981	0.11	0.36	96.7~105.5	2.5~7.1
23	酸性橙 6	10~100	$Y=1.308e5X+5.626e4$	0.9995	0.07	0.23	94.2~101.2	3.2~7.9
24	酸性橙 20	10~100	$Y=9.906e4X-3.889e4$	0.9999	0.07	0.23	100.2~108.1	0.2~11.1
25	藏花橙 G	10~100	$Y=4.136e4X-3.423e4$	0.9999	0.1	0.33	92.4~111.2	4.3~8.4
26	酸性绿 16	10~100	$Y=2.364e4X-1.718e4$	0.9995	0.17	0.56	93.4~102.1	1.6~5.8
27	酸性绿 A	10~100	$Y=1.529e4X-9.522e4$	0.9975	0.19	0.63	100.1~111.2	0.6~4.3
28	酸性黄 36	10~100	$Y=1.605e5X-2.182e5$	0.9999	0.06	0.20	104.3~113.4	0.2~2.9
29	棕色 HT	100~1000	$Y=8.641e2X-7.246e3$	0.9971	2.20	7.26	88.5~103.7	5.5~13.1
30	胭脂红 SX	10~100	$Y=2.762e4X-3.966e4$	0.9993	0.12	0.40	104.6~116.3	2.4~13.7
31	坚牢绿	10~100	$Y=1.818e4X-8.391e3$	0.9997	0.19	0.63	98.4~114.3	0.1~8.5
32	丽春红 3R	10~100	$Y=6.836e4X-1.854e5$	0.9995	0.12	0.40	98.5~114.7	6.3~6.9
33	酸性棕 14	10~100	$Y=5.243e4X-3.635e5$	0.9971	0.28	0.92	73.5~82.4	1.4~10.1
34	酸性红 66	10~100	$Y=7.019e4X-2.864e5$	0.9994	0.26	0.86	99.5~111.4	2.4~4.8
35	酸性黄 11	10~100	$Y=9.801e4X-8.1e4$	0.9998	0.11	0.36	103.2~108.5	0.8~4.4

2.5 实际样品检测

采用本方法对购买的 252 批次茶叶(包含绿茶、红茶、黑茶、黄茶、乌龙茶、白茶 6 大茶叶品种)和 78 批次茶叶制品(包括袋泡茶、茶粉、速溶茶、调味茶)中 35 种合成色素进行测定,共发现 7 批次红茶样品(主要为金骏眉)和 2 批次茶叶制品(均为袋泡茶)为阳性,其中,1 批次阳性茶叶样品同时检出柠檬黄、日落黄 2 种合成色素,含量分别为 563.36 mg/kg 和 101.98 mg/kg,其余 6 批次阳性茶叶样品仅检出柠檬黄,含量在 11.64~559.45 mg/kg 范围;2 批次阳性袋泡茶检出柠檬黄(含量分别 35.65 mg/kg、78.51 mg/kg)和亮蓝(含量分别 47.85 mg/kg、63.22 mg/kg)。

3 讨论与结论

本研究基于超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高

分辨质谱法建立了茶叶中 35 种合成色素快速定性、定量检测分析方法,与现有高通量分析相比^[15-17],检测目标化合物种类更多,既涵盖食品用合成色素,同时包括工业合成色素;利用四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱技术,建立了包括一级离子和二级碎片离子质谱数据库,实际样品检测时,可在无标准品情况下通过数据库的比对实现初步筛查,可有效减低检测成本;与采用固相萃取前处理分析方法^[20,23]或采用基质标准定量分析方法^[22]相比,本研究采用 QuEChERS 净化技术同时结合大比例稀释方法,缩短了样品前处理时间的同时消除了基质效应的影响,避免了配制基质曲线的步骤,当发现可疑阳性样品时,通过与标准品的保留时间、一级、二级离子精确质量数和二级离子丰度比进行比对确证,并通过外标法进行定量。本方法操作简单、快速、抗干扰能力强、准确度高、重复性好,可为茶叶及其制品中合成色素的监管提供有力的技术支撑。

参考文献

- [1] 李智, 周刚. 茶叶中人工合成色素检测的常见问题及解决方案[J]. 食品安全导刊, 2018(30): 71.
- LI Z, ZHOU G. Common problems and solutions in the detection of artificial pigments in tea [J]. China Food Saf Magaz, 2018(30): 71.
- [2] 林长虹, 杨俊, 陈杰峰, 等. 高效液相色谱法测定茶叶中 6 种合成着色剂[J]. 分析实验室, 2016, 35(11): 1330–1333.
- LIN CH, YANG J, CHEN JF, *et al.* Determination of 6 kinds of synthetic colorants in tea by HPLC [J]. Chin J Anal Lab, 2016, 35(11): 1330–1333.
- [3] 郭晓雷, 刘涛, 林兆盛, 等. 高效液相色谱法测定市售茶叶中 8 种人工合成色素及风险分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(23): 8874–8879.
- GUO XL, LIU T, LIN ZS, *et al.* Determination of 8 kinds of synthetic pigments in teas by high performance liquid chromatography and risk analysis [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(23): 8874–8879.
- [4] 曹莹莹. 高效液相色谱法测定红茶中的 5 种人工合成色素[J]. 食品安全导刊, 2023(8): 43–47.
- CAO YY. Determination of synthetic pigment in black tea by high performance liquid chromatography [J]. China Food Saf Magaz, 2023(8): 43–47.
- [5] 朱小琼, 王永根, 石仁其, 等. 高效液相色谱法同时测定校园及周边市售辣条中多种合成色素含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2023, 33(3): 282–285.
- ZHU XQ, WANG YG, SHI RQ, *et al.* Simultaneous determination of 9 synthetic pigments in spicy strip on campus and around by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2023, 33(3): 282–285.
- [6] 肖杰, 苏明, 钟宇思, 等. 基于优化的高效液相色谱法测定蜜饯中七种人工合成色素及风险分析[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(16): 291–297.
- XIAO J, SU M, ZHONG YS, *et al.* Determination of 7 kinds of synthetic colorants in preserved fruits by optimized high-performance liquid chromatography and risk analysis [J]. Food Ferment Ind, 2023, 49(16): 291–297.
- [7] 王智慧. 高效液相色谱法同时检测食品中多种人工合成色素[J]. 食品安全导刊, 2022(32): 67–69.
- WANG ZH. Simultaneous determination of multiple synthetic colorants in food by high performance liquid chromatography [J]. China Food Saf Magaz, 2022(32): 67–69.
- [8] 马金华, 黄挺普, 李帅, 等. 高效液相色谱二极管阵列检测器同时测定食品中 7 种合成色素[J]. 现代食品, 2022, 28(12): 207–210.
- MA JH, HUANG TP, LI S, *et al.* Simultaneous determination of seven synthetic pigments in food by high performance liquid chromatography with diode array detector [J]. Mod Food, 2022, 28(12): 207–210.
- [9] 陈东洋, 张昊, 冯家力, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定食品中 4 种合成色素[J]. 分析实验室, 2020, 39(2): 203–206.
- CHEN DY, ZHANG H, DENG JL, *et al.* Simultaneous determination of four pigments in food by solid phase extraction combined with high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Lab, 2020, 39(2): 203–206.
- [10] 朱海佩, 李志梅, 周彬博, 等. 全自动固相萃取-高效液相色谱法检测胶基糖果中合成色素及铝色淀[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(5): 251–257.
- ZHU HP, LI ZM, ZHOU BB, *et al.* Determination of synthetic pigments and aluminum-colored lakes in colloidal confectionery by fully automatic solid phase extraction-liquid chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(5): 251–257.
- [11] 王雪莲, 马博雅, 王首忠, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品中 9 种人工色素[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(1): 128–134.
- WANG XL, MA BY, WANG SZ, *et al.* Simultaneous determination of 9 kinds of synthetic colorants in food by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(1): 128–134.
- [12] 梁剑锋, 李亚, 柯立坚, 等. 液液萃取-高效液相色谱法测定奶茶中六种合成色素含量[J]. 中国食品添加剂, 2022, 33(9): 190–195.
- LIANG JF, LI Y, KE LJ, *et al.* Determination of six synthetic pigments in milk tea by liquid-liquid extraction and high performance liquid chromatography [J]. China Food Addit, 2022, 33(9): 190–195.
- [13] 许彤, 张毅, 严恒, 等. 分散固相萃取-高效液相色谱法测定饮料和糖果中 3 种人工合成色素[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(14): 4590–4597.
- XU T, ZHANG Y, YAN H, *et al.* Determination of 3 kinds of synthetic pigments in beverages and candies by dispersive solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(14): 4590–4597.
- [14] 冯夏星, 崔文航, 孙亚明, 等. 离子液体基磁性固相萃取-高效液相色谱法测定饮料中的合成色素[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2024, 45(4): 82–90.
- FENG XX, CUI WH, SUN YM, *et al.* Determination of synthetic pigments in beverages by ionic liquid based magnetic solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. J Henan Univ Technol (Nat Sci Ed), 2024, 45(4): 82–90.
- [15] 龚蕾, 韩智, 彭青枝, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测肉制品中 17 种合成色素的含量[J]. 食品工业科技, 2023, 44(21): 309–315.
- GONG L, HAN Z, PENG QZ, *et al.* Determination of 17 kinds of synthetic colorants in meat products by UPLC-MS/MS [J]. Sci Technol Food Ind, 2023, 44(21): 309–315.
- [16] 李运, 高鹏, 冯惠, 等. 热解析电喷雾电离质谱法快速筛查中药中 10 种合成色素[J]. 特产研究, 2022, 44(6): 123–128.
- LI Y, GAO P, FENG H, *et al.* Rapid determination of 10 kinds of synthetic pigments in traditional Chinese medicine by thermal desorption electrospray ionization mass spectrometry [J]. Spec Wild Econ Anim Plant Res, 2022, 44(6): 123–128.
- [17] 王丽君, 朱书强, 李雁, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定含乳饮料等食品中 8 种合成色素[J]. 食品与发酵科技, 2022, 58(4): 132–136.
- WANG LJ, ZHU SQ, LI Y, *et al.* Simultaneous determination of 8 synthetic pigments in dairy beverages by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Ferment Sci Technol, 2022, 58(4): 132–136.
- [18] 林子豪, 毛新武, 周庆琼, 等. 液相色谱串联质谱法同时测定调味酱中 85 种酸性合成色素[J]. 食品工业科技, 2022, 43(5): 270–279.
- LIN ZH, MAO XW, ZHOU QQ, *et al.* Simultaneous determination of 85 acid synthetic pigments in sauce by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Sci Technol Food Ind, 2022, 43(5): 270–279.
- [19] 乔笠, 刘颖, 王雁秋, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定配制酒中 4 种色素和 3 种甜味剂[J]. 现代食品, 2022, 28(10): 184–186, 190.

- QIAO L, LIU Y, WANG YQ, *et al.* Determination of 4 pigments and 3 sweeteners in integrated alcoholic beverage by LC-MS/MS [J]. *Mod Food*, 2022, 28(10): 184–186, 190.
- [20] 张琦, 李文君, 李墨浠, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定果汁及乳饮料中 9 种焦油色素[J]. *化学分析计量*, 2021, 30(11): 32–36.
- ZAHNG Q, LI WJ, LI MX, *et al.* Determination of 9 tar pigments in fruit juice and milk drink by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chem Anal Meter*, 2021, 30(11): 32–36.
- [21] 胡文彦, 刘新梅, 刘其南, 等. 超声辅助提取-液相色谱-串联质谱法同时测定马卡龙中人工合成色素与天然色素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(9): 2678–2683.
- HU WY, LIU XM, LIU QM, *et al.* Simultaneous determination of synthetic and natural pigments in macaron with ultrasound-assisted extraction-liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Jo Food Saf Qual*, 2019, 10(9): 2678–2683.
- [22] 刘柏林, 庄美慧, 赵紫薇, 等. 高分辨质谱技术在食品安全污染物高通量检测中的应用进展[J]. *安徽预防医学杂志*, 2024, 30(3): 230–234, 239.
- LIU BL, ZHUANG MH, ZHAO ZW, *et al.* Application progress of high resolution mass spectrometry technology in high throughput detection of food safety pollutants [J]. *Anhui J Prev Med*, 2024, 30(3): 230–234, 239.
- [23] 钟俊威, 刘庆, 黄志宁, 等. 高分辨质谱技术在食品检测中的应用研究[J]. *食品安全导刊*, 2024, (27): 153–155, 159.
- ZHONG JW, LIU Q, HUANG ZN, *et al.* Application of high-resolution mass spectrometry in food testing [J]. *China Food Saf Magaz*, 2024, (27): 153–155, 159.
- [24] 吴竹莲, 蔡甜. 高效液相色谱-四级杆/飞行时间高分辨质谱法检测保健食品中非法添加药物[J]. *食品安全导刊*, 2024(12): 92–95.
- WU ZL, CAI T. The detection of illegally added drugs in health food products using high-performance liquid chromatography-quadrupole/time-of-flight high-resolution mass spectrometry [J]. *China Food Saf Magaz*, 2024(12): 92–95.
- [25] 申一鸣, 冯峰, 金敏, 等. 超高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速筛查保健食品中 136 种非法添加降压药物[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(24): 7964–7971.
- SHEN YM, FENG F, JIN M, *et al.* Rapid screening of 136 kinds of illegally added antihypertensive drugs in health food by ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(24): 7964–7971.
- [26] 何嘉雯, 温家欣, 刘亚雄, 等. 超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查和确证凉茶中 167 种非法添加药物[J]. *色谱*, 2022, 40(3): 253–265.
- HE JW, WEN JX, LIU YX, *et al.* Rapid screening and identification of 167 illegally added medicines in herbal tea by ultra high performance liquid chromatography-electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2022, 40(3): 253–265.
- [27] 赵光升, 郭立净, 袁利杰, 等. 超高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速筛查配制酒中的 11 种那非类药物[J]. *中国卫生检验杂志*, 2019, 29(24): 2958–2962.
- ZHAO GS, GUO LJ, YUAN LJ, *et al.* Ultra high performance liquid chromatography-quadrupole/orbitrap mass spectrometry for the rapid screening and confirmation of eleven kinds of sildenafil drug illegally added in compound wine [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2019, 29(24): 2958–2962.
- [28] 方俊兰, 张丹阳, 伊岳星, 等. 基于超高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱筛查茶叶中 166 种农药残留方法研究[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(12): 1537–1546.
- FANG JL, ZHANG DY, YIN YX, *et al.* Screening of 166 pesticide residues in tea based on ultra high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2023, 42(12): 1537–1546.
- [29] 全凯旋, 常巧英, 谢瑜杰, 等. 一步式 QuEChERS 结合液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱同时筛查与分析生牛乳中 153 种兽药残留[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(10): 1279–1290.
- TONG KX, CHANG QY, XIE YJ, *et al.* Simultaneous screening and analysis of 153 veterinary drug residues in raw milk by one-step QuEChERS combined with liquid chromatography quadrupole electrostatic field orbital trap high resolution mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2023, 42(10): 1279–1290.
- [30] 肖曼, 钟仕花, 张微, 等. 超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱法筛查水产养殖用饲料中 36 种兽药[J]. *化学分析计量*, 2023, 32(8): 45–50.
- XIAO M, ZHONG SH, ZHANG W, *et al.* Rapid screening of 36 veterinary drugs in inputs for aquaculture by ultra performance liquid chromatography-orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *Chem Anal Meter*, 2023, 32(8): 45–50.
- [31] 张朋杰, 张宪臣, 李云松, 等. QuEChERS 结合超高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速测定禽畜肉中 157 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(16): 5391–5400.
- ZHANG PJ, ZHANG XC, LI YS, *et al.* Rapid determination of 157 kinds of pesticide residues in livestock and poultry meat by QuEChERS combined with ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(16): 5391–5400.

(责任编辑: 韩晓红 安香玉)

作者简介

周庆琼, 工程师, 主要研究方向为食品检测。

E-mail: 352552507@qq.com

毛新武, 硕士, 主任技师, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: 390838972@qq.com