

## 实验技术与方法

## 超高效液相色谱-串联质谱法测定现制茶饮中11种荧光增白剂

王春蕾,黄珍珍,李冰冰,戴丽,陈国清,王坤

(盐城市疾病预防控制中心,江苏省食品安全风险监测重点实验室,盐城市公共卫生分子生物学重点实验室,江苏盐城 224000)

**摘要:**目的 建立超高效液相色谱-串联质谱法测定现制茶饮中11种荧光增白剂的方法。方法 样品经N,N-二甲基甲酰胺/水/三乙胺(70:29:1, V/V/V)超声提取,加适量沉淀剂,离心过滤后,进UPLC-MS/MS系统,以乙腈-0.2%氨水为流动相,梯度洗脱,经Waters BEH C<sub>18</sub>(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)色谱柱分离,采用ESI源,正负离子同时扫描的多反应监测模式进行检测,外标法定量。结果 11种荧光增白剂在各自的线性范围内线性良好,相关系数(*r*)均>0.995,方法检出限为0.003~0.03 mg/kg,方法定量限0.01~0.1 mg/kg,在奶茶、果茶和咖啡3类现制茶饮中进行低、中、高3水平加标,回收率范围为71.7%~116.9%,相对标准偏差(RSDs)范围为0.7%~9.9%。结论 该方法简单、高效、准确,适用于奶茶、果茶和咖啡等现制茶饮中11种荧光增白剂的检测,为现制茶饮相关的食品安全监管提供方法。

**关键词:**现制茶饮;荧光增白剂;超高效液相色谱-串联质谱

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2024)12-1333-09

DOI:10.13590/j.cjfh.2024.12.005

### Determination of 11 fluorescent whitening agents in fresh tea drinks by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

WANG Chunlei, HUANG Zhenzhen, LI Bingbing, DAI Li, CHEN Guoqing, WANG Kun

(Center for Disease Control and Prevention of Yancheng, Yancheng Center of Jiangsu Food Safety Risk Monitoring, Yancheng Center of Molecular Biology in Public Health, Jiangsu Yancheng 224000, China)

**Abstract: Objective** To establish an analytical method for determination of 11 fluorescent whitening agents in fresh tea drinks using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted by sonication of N, N-dimethylformamide/water/triethylamine (70:29:1, V/V/V), added with appropriate precipitant, centrifuged and filtered, finally injected into the UPLC-MS/MS system. The samples were separated on a Waters BEH C<sub>18</sub> column (2.1 mm×50 mm, 1.7 μm) with acetonitrile and 0.2% ammonia as mobile phase, and detected using electrospray ionization in multiple reaction monitoring mode *via* positive and negative ions scanning. Compounds were quantified by external standard method. **Results** The 11 fluorescent whitening agents had good linearity within the measured concentration range, and the correlation coefficients (*r*) were all above 0.995. The limits of detection were 0.003-0.03 mg/kg. The limits of quantitation were 0.01-0.1 mg/kg. The recoveries were 71.7%-116.9% and the relative standard deviations were 0.7%-9.9% in three kinds of fresh tea drinks including milk tea, fruit tea and coffee. **Conclusion** The proposed method is simple, highly efficient, accurate, and suitable for the detection of 11 kinds of fluorescent whitening agents in fresh tea drinks such as milk tea, fruit tea and coffee, which provides a methods for food safety supervision related to fresh tea production.

**Key words:** Fresh tea drink; fluorescent whitening agent; ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

收稿日期:2024-06-29

基金项目:盐城市公共卫生分子生物学重点实验室(盐卫规划[2023]19号);江苏省食品安全风险监测重点实验室(苏卫疾控[2023]6号)

作者简介:王春蕾 女 主管技师 研究方向为卫生理化检验 E-mail:704129600@qq.com

通信作者:王坤 男 主任技师 研究方向为卫生理化检验 E-mail:1059452181@qq.com

荧光增白剂(Fluorescent whitening agents, FWAs), 是一种荧光染料, 在紫外光照射下, 可以激发出蓝、紫色荧光与基质上黄色光互补, 依靠物理光学作用, 具有增白、增亮的效果, 已被广泛应用于纺织、造纸、塑料、化妆品和洗涤等领域<sup>[1-2]</sup>。研究表明, FWAs 进入人体后不易分解, 容易蓄积在肝、肾等重要器官, 过量使用会对人体造成一定的损害, 会影响细胞的正常发育和生长, 引起过敏反应、降低人体免疫力、阻碍伤口愈合、损害肝肾功能等, 甚至成为潜在的致癌因素<sup>[3-4]</sup>。因此, 国内外制定了相关的限量标准, 我国食品安全国家标准 GB 9685—2016 规定食品接触材料及其制品中荧光增白剂 184 和荧光增白剂 393 的特定迁移限量(Specific migration limit, SML)分别为 0.6 mg/kg 和 0.05 mg/kg<sup>[5]</sup>; GB 4806.8—2022 规定食品接触用纸和纸板材料及制品中不得检出荧光性物质<sup>[6]</sup>; 欧盟法规 No:10/2011 规定食品接触材料中荧光增白剂 184 和荧光增白剂 393 的 SML 分别为 0.6 mg/kg 和 0.05 mg/kg<sup>[7]</sup>。

奶茶、果茶和咖啡等现制茶饮目前是最受欢迎的“网红”产品之一, 市场规模逐渐壮大, 各类茶饮随处可见, 销量也逐年上升, 消费群体已不局限于年轻人, 随之带来的食品安全问题也日渐突出<sup>[8-9]</sup>。食品接触材料(纸杯、塑料杯以及各类吸管等)中的 FWAs 可能会迁移至茶饮中, 长期摄入会危害人体健康。现阶段关于 FWAs 的研究大部分集中在纺织业、化妆品业及食品接触材料等<sup>[10-12]</sup>, 检测方法有紫外分光光度法<sup>[13]</sup>、荧光分光光度法<sup>[14]</sup>、电导法<sup>[15]</sup>、高效液相色谱法<sup>[16]</sup>和高效液相色谱-串联质谱法<sup>[17]</sup>, 而对于复杂的食品基质中 FWAs 的检测研究较少, 检测类别有限, 仅有少量的行业标准和地方标准, 尚未出台国家标准。鉴于此, 本研究采用超高效液相色谱-串联质谱法, 优化前处理条件及仪器条件, 建立快速、高效的分析方法, 同时检测现制茶饮中 11 种 FWAs, 为现制茶饮的安全监管提供参考方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要仪器与试剂

超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱仪(Acquity UPLC I-Class, Xevo-TQD, Waters 公司, 美国); 超声仪(KQ-500DE, 昆山市超声仪器有限公司, 苏州); 万分之一电子天平(GT224, 上海佑科仪器有限公司, 上海); 千分之一电子天平(JA5003N, 上海佑科仪器有限公司, 上海); 高速台式冷冻离心机(ST16R, Thermo 公司, 美国); 涡旋振荡器(Multi reax, Heidolph 公司, 德国); 超纯水系统(Milli-Q, Millipore 公司, 美

国); pH 精密试纸(pH 0-14, 德国 MN 公司, 德国)。

甲醇、乙腈(色谱纯, 安徽天地高纯溶剂有限公司, 安庆); 三乙胺、氨水、N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF)、硫酸锌、三氯甲烷(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 上海); 亚铁氰化钾(分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 上海); 荧光增白剂 71(C. I. 71)、荧光增白剂 85(C. I. 85)、荧光增白剂 90(C. I. 90)、荧光增白剂 113(C. I. 113)、荧光增白剂 351(C. I. 351)、荧光增白剂 393(C. I. 393)(纯度 $\geq$ 91.3%, 上海安谱瑾世标准技术服务有限公司, 上海); 荧光增白剂 140(C. I. 140)、荧光增白剂 162(C. I. 162)、荧光增白剂 184(C. I. 184)、荧光增白剂 KSN(C. I. KSN)、荧光增白剂 OB-2(C. I. OB-2)(纯度 $\geq$ 97.6%, 坛墨质检标准物质中心, 常州); 聚四氟乙烯有机滤膜(0.22  $\mu$ m, 天津津腾实验设备有限公司, 天津)。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 样品制备

准确称取现制茶饮 2.0 g(准确至 0.001 g)于 50 mL 离心管中, 奶茶类和果茶类样品加入 17 mL 的 DMF/水/三乙胺(70:29:1, V/V/V)提取液, pH 值为 10.5, 50 °C 超声提取 40 min, 加入 0.1 mL 硫酸锌溶液(300 g/L)和 0.1 mL 亚铁氰化钾溶液(150 g/L), 涡旋振荡 1 min, 8 000 r/min(RCF=7012 $\times$ g)离心 5 min, 转移上层液体于刻度试管中, 用提取液定容至 20 mL, 振荡混匀, 过 0.22  $\mu$ m 有机滤膜, 上机待测; 咖啡类样品加入 10 mL 的 DMF/水/三乙胺(70:29:1, V/V/V)提取液, 50 °C 超声提取 40 min, 加入 0.3 mL 硫酸锌溶液和 0.3 mL 亚铁氰化钾溶液, 涡旋振荡 1 min, 离心 5 min, 转移上层液体于刻度试管中, 残渣用 7 mL 提取液复提一次, 合并两次提取液, 用提取液定容至 20 mL, 振荡混匀, 过 0.22  $\mu$ m 有机滤膜, 上机待测。

#### 1.2.2 系列标准工作溶液配制

准确称取 C. I. 85、C. I. 90、C. I. 113、C. I. 71 和 C. I. 351 各 50.0 mg(准确至 0.000 1 g), 分别用纯水定容至 50.0 mL; 准确称取 50.0 mg 的 C. I. 140, 用甲醇定容至 50.0 mL; 准确称取 C. I. 162 和 C. I. 184 各 50.0 mg, 分别用三氯甲烷定容至 50.0 mL, 以上 8 种 FWAs 配制 1.0 mg/mL 的标准溶液, 4 °C 保存备用。准确称取 C. I. 393、C. I. KSN 和 C. I. OB-2 各 10.0 mg, 分别用三氯甲烷, 定容至 50.0 mL, 以上 3 种 FWAs 配制 0.2 mg/mL 的标准溶液, 4 °C 保存备用。准确量取 C. I. 71、C. I. 85、C. I. 90、C. I. 113 和 C. I. 351 各 0.1 mL, 用纯水定容至 10.0 mL, 配制成 10.0  $\mu$ g/mL 的 5 种荧光增白剂混合标准溶

液;准确量取 C. I. 140、C. I. 162 和 C. I. 184 各 0.1 mL, C. I. 393、C. I. KSN 和 C. I. OB-2 各 0.5 mL,用乙腈,辅以超声,定容至 10.0 mL,配制成 10.0  $\mu\text{g/mL}$  的 6 种荧光增白剂混合标准溶液,现配现用。用空白基质经过前处理后的提取液作为溶剂,配制成 11 种 FWAs 系列标准工作溶液,过 0.22  $\mu\text{m}$  的有机滤膜,待测。

### 1.2.3 仪器条件

#### 1.2.3.1 色谱条件

采用 Waters Acquity UPLC I-Class 液相分离系统,色谱柱:Waters Acquity UPLC BEH  $\text{C}_{18}$  柱(2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ );柱温:30  $^{\circ}\text{C}$ ;流速:0.3 mL/min;进样体积:10  $\mu\text{L}$ ;流动相:A 为 0.2% 氨水溶液,B 为乙腈溶液,梯度洗脱,洗脱程序见表 1。

表 1 液相色谱洗脱程序

Table 1 Gradient elution program of UPLC

时间/min	A%	B%	流速/(mL/min)
0.0	95	5	0.3
1.0	95	5	0.3
5.0	5	95	0.3
9.0	5	95	0.3
9.5	95	5	0.3
13.0	95	5	0.3

#### 1.2.3.2 质谱条件

电喷雾电离正负离子模式(ESI+/-)同时扫描,多反应离子监测(Multiple reaction monitoring mode, MRM)模式,毛细管电压: $\pm 3.5$  kv,离子源温度:150  $^{\circ}\text{C}$ ,脱溶剂气温度:600  $^{\circ}\text{C}$ ,脱溶剂气流量:1 000 L/h,锥孔反吹气流量:50 L/h,具体的质谱参数见表 2,按照质谱通道排序。

表 2 11 种荧光增白剂的质谱参数

Table 2 The Mass parameters of the 11 fluorescent brighteners

序号	化合物	保留时间/min	电离模式	加合方式	母离子/(m/z)	子离子/(m/z)	锥孔电压/V	碰撞电压/eV
1	C.I.140	4.75	ESI+	[M+H] <sup>+</sup>	232.2	132.0*	44	40
						176.1	44	24
2	C.I.162	4.38	ESI+	[M+H] <sup>+</sup>	242.1	185.1*	43	22
						227.1	43	24
3	C.I.393	6.41	ESI+	[M+H] <sup>+</sup>	415.1	207.0*	72	38
						321.1	72	42
4	C.I.KSN	6.64	ESI+	[M+H] <sup>+</sup>	429.2	77.1*	78	62
						107.1	78	38
5	C.I.184	7.32	ESI+	[M+H] <sup>+</sup>	431.2	399.2*	82	60
						415.3	82	36
6	C.I.OB-2	6.89	ESI+	[M+H] <sup>+</sup>	443.1	77.0*	80	62
						106.9	80	42
7	C.I.351	2.91	ESI-	[M-2Na] <sup>2-</sup>	258.0	194.0	44	22
						226.1*	42	18
8	C.I.90	2.87	ESI-	[M-2Na] <sup>2-</sup>	384.1	117.0	42	28
						303.6*	42	16
9	C.I.85	2.72	ESI-	[M-2Na] <sup>2-</sup>	413.1	271.1	52	26
						311.0*	52	20
10	C.I.71	2.93	ESI-	[M-2Na] <sup>2-</sup>	439.2	129.0	58	44
						284.2*	58	28
11	C.I.113	2.76	ESI-	[M-2Na] <sup>2-</sup>	457.2	293.2	56	30
						333.1*	56	24

注:\*为定量离子

## 2 结果与讨论

### 2.1 质谱条件优化

根据 FWAs 的分子式和结构,采用 infusion 模式,分别对 11 种目标物进行扫描,在正、负离子监测模式下进行一级质谱分析,选择响应值最高和最稳定的母离子峰,调整毛细管电压、锥孔电压和脱溶剂温度等条件,进一步优化一级质谱条件,打开碰撞气体,采用 MRM 模式,进行二级质谱扫描,选择 2 个响应较高的碎片离子作为该化合物的子离子,调整碰撞电压,优化子离子。结果显示,11 种 FWAs 中有 5 种采用 ESI-电离模式,6 种采用 ESI+电离模式,

ESI-模式下的 5 种 FWAs 都包含二磺酸钠结构,在一级质谱扫描时,母离子有[M-Na]<sup>-</sup>和[M-2Na]<sup>2-</sup>两类加合模式,本次研究选择了响应值更高且更稳定的[M-2Na]<sup>2-</sup>模式,ESI+模式下的 6 种 FWAs 均采用[M+H]<sup>+</sup>加合模式,优化后的质谱条件见表 2。

### 2.2 色谱条件优化

乙腈/甲醇-乙酸铵体系和乙腈/甲醇-氨水体系是常用的流动相组成,本次研究考察了两类体系,乙酸铵体系中,6 种 ESI+模式下的 FWAs 可以正常出峰,但 5 种 ESI-模式下的 FWAs 峰形及响应值均不理想,可能是二磺酸类结构需要在碱性环境下才能

实现有效分离,并且促进其电离;氨水体系中,5种ESI-模式下的FWAs峰形及响应良好,6种ESI+模式下的FWAs的响应会比乙酸铵体系低一些,但可以满足检测需求,因此本研究选择了氨水体系,比较了乙腈-0.05%氨水 $[\varphi(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=0.05\%]$ 、乙腈-0.1%氨水 $[\varphi(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=0.1\%]$ 、乙腈-0.2%氨水 $[\varphi(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=0.2\%]$ 、乙腈-0.3%氨水 $[\varphi(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=0.3\%]$ 和乙腈-0.4%氨水 $[\varphi(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=$

0.4%]体系的响应值和分离效果。结果显示,在乙腈-0.2%氨水体系中,大部分FWAs具有较高的响应值,同时也比较了乙腈-0.2%氨水体系和甲醇-0.2%氨水体系,乙腈-0.2%氨水体系响应更高,并且出峰更快,可以缩短分析时间,具体见图1。因此,本次研究选择乙腈-0.2%氨水溶液作为流动相,进一步优化流动相洗脱程序,以达到最佳的分离效果和峰形,色谱图见图2。

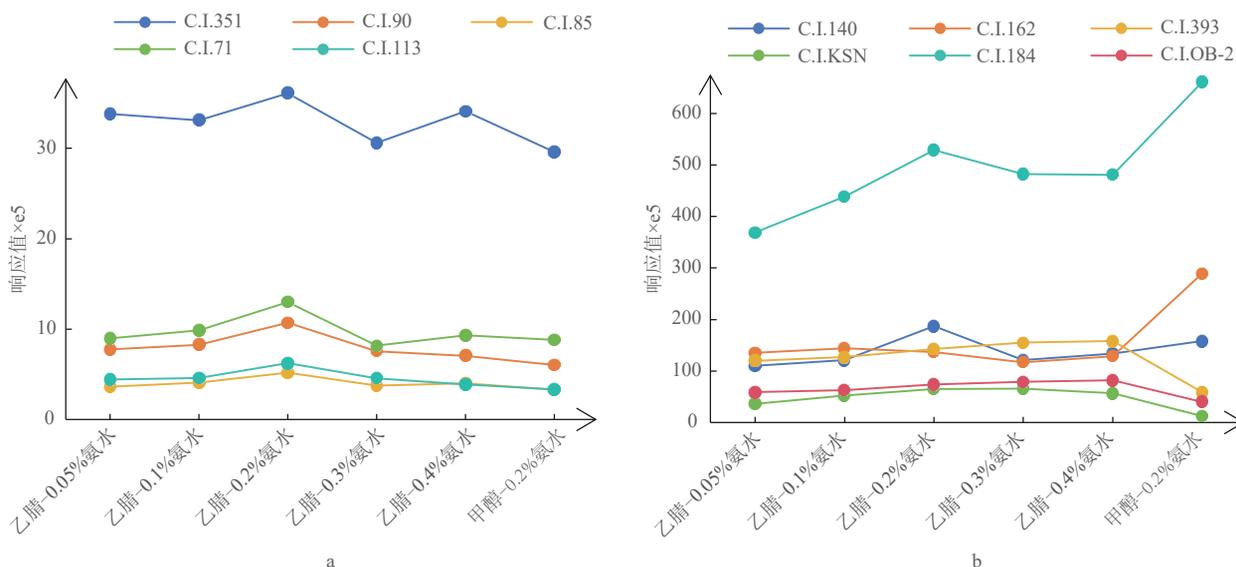


图1 流动相比较

Figure 1 Intensity of compounds in different mobile phase system

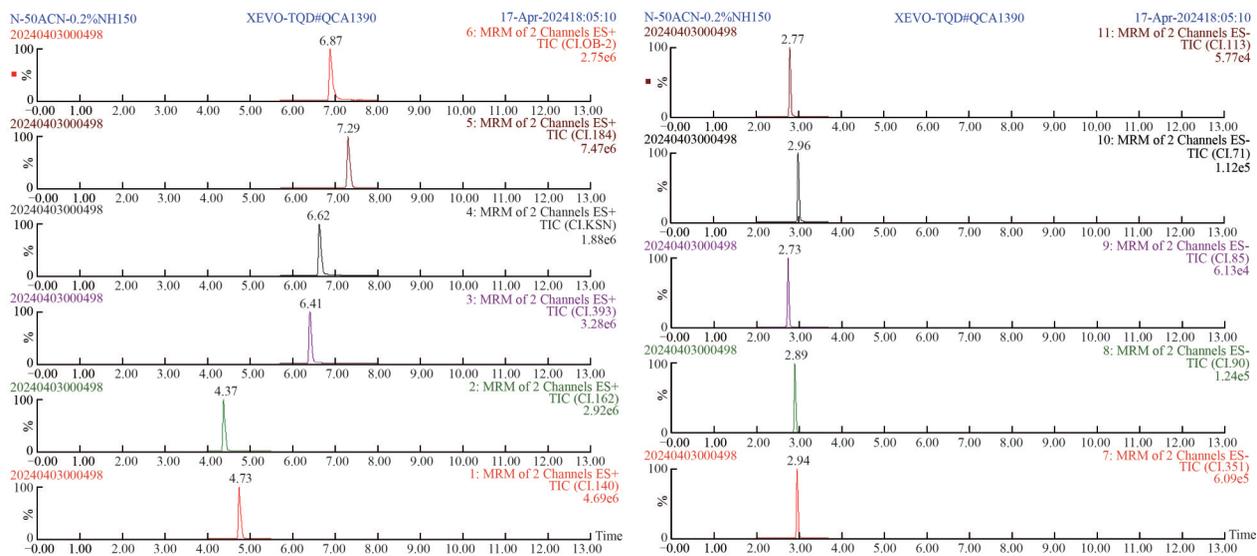


图2 11种荧光增白剂色谱图(50 ng/mL)

Figure 2 Chromatogram of the 11 FWAs (50 ng/mL)

### 2.3 前处理条件优化

#### 2.3.1 提取溶剂优化

11种目标物的溶解性不尽相同,有水溶性和有脂溶性,为达到同时检测的目的,本次研究比较了乙腈、90%乙腈水溶液(乙腈/水,9:1,V/V)、40%乙腈水溶液(乙腈/水,4:6,V/V)、40%乙腈(含1%

三乙胺)水溶液(乙腈/水/三乙胺,40:59:1,V/V/V)、60%甲醇、60%甲醇(含1%三乙胺)水溶液(甲醇/水/三乙胺,60:39:1,V/V/V)、70%DMF水溶液(DMF/水,70:30,V/V)和70%DMF(含1%三乙胺)水溶液(DMF/水/三乙胺,70:29:1,V/V/V)等8种溶剂的提取效率,采用相同的超声条件,结果显示,

有机相比例过高,不利于水溶性的目标物的提取,乙腈和90%乙腈对磺酸类的FWAs提取效率极低;而有机相比例过低,又不利于脂溶性目标物的提取,40%乙腈和60%甲醇对C.I.393、C.I.KSN、C.I.184和C.I.OB-2这四种双苯并噁唑类FWAs提取效率较低;加入适量的三乙胺,调节pH至10.5,

可以有效地提高提取效率,以满足检测需求,继续增大三乙胺的量,pH值变化不大,提取效率变化也不显著,如图3所示,70%DMF(含1%三乙胺)对11种目标物具有较高的提取效率,因此,选择70%DMF(含1%三乙胺)作为本次研究的提取溶剂。

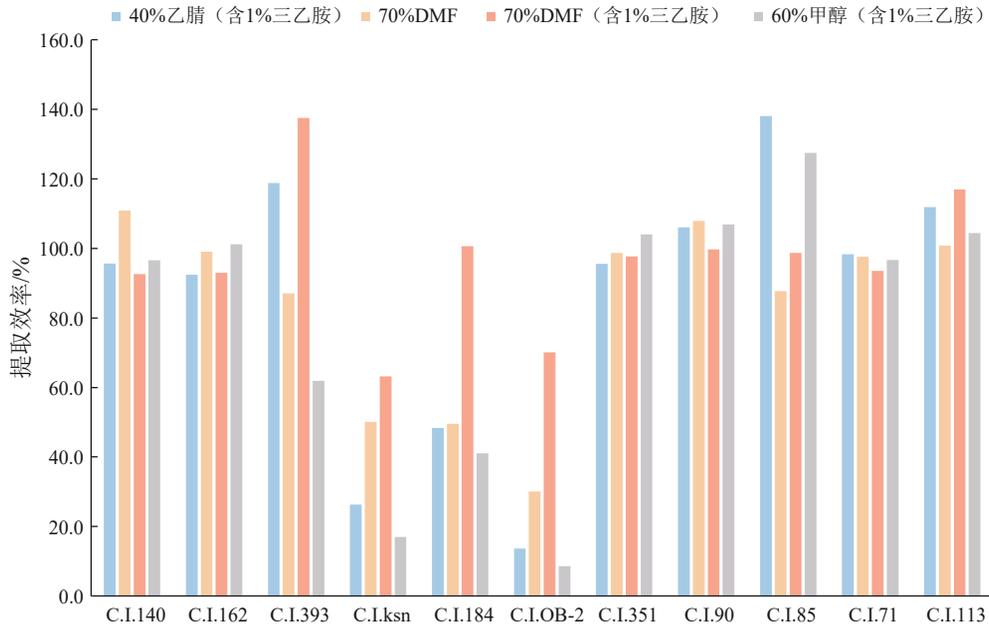


图3 不同提取溶剂的提取效率比较

Figure 3 Comparison of the extraction efficiency in different extraction solvent

### 2.3.2 超声条件优化

比较了不同超声温度(40℃、50℃、60℃、70℃)、超声时间(20、30、40、50、60 min)以及提取次数(1、2、3次)对提取效率的影响,控制其他两个变量,只改变其中一个变量,结果如图4~5显示,在50℃的条件下,超声40 min,是最佳的超声条件,本次研究以奶茶为基础基质,比较超声一次、二次和三次对

结果的影响,实验发现超声次数对结果的影响不显著,超声一次即可获得较高的提取效率,对于大部分奶茶和果茶类茶饮,乳制品含量可能较低,加入沉淀剂,离心后,残渣不多,提取较完全,而对于咖啡类或者厚乳类茶饮,沉淀的残渣较多,可能会吸附部分目标物,可以考虑残渣复提一次,超声两次,以保证提取充分。

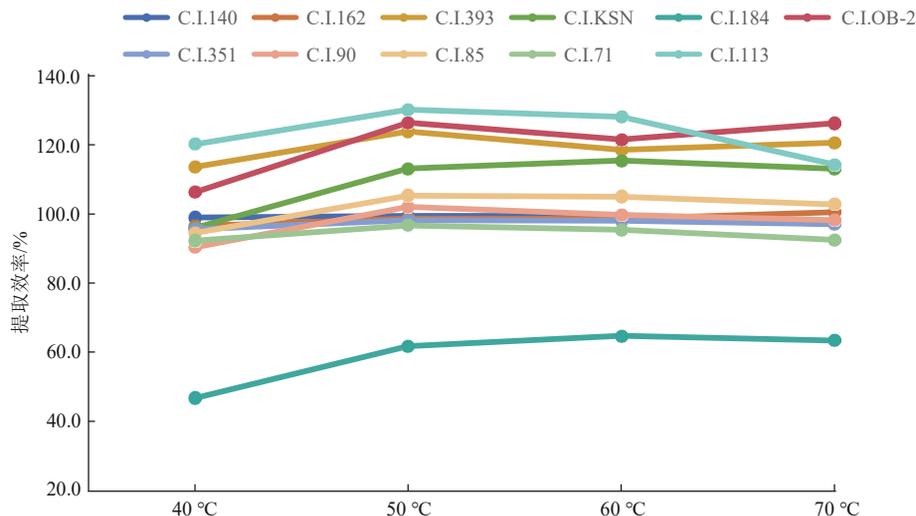


图4 超声温度对提取的影响

Figure 4 Effect of the ultrasound temperature on the extraction

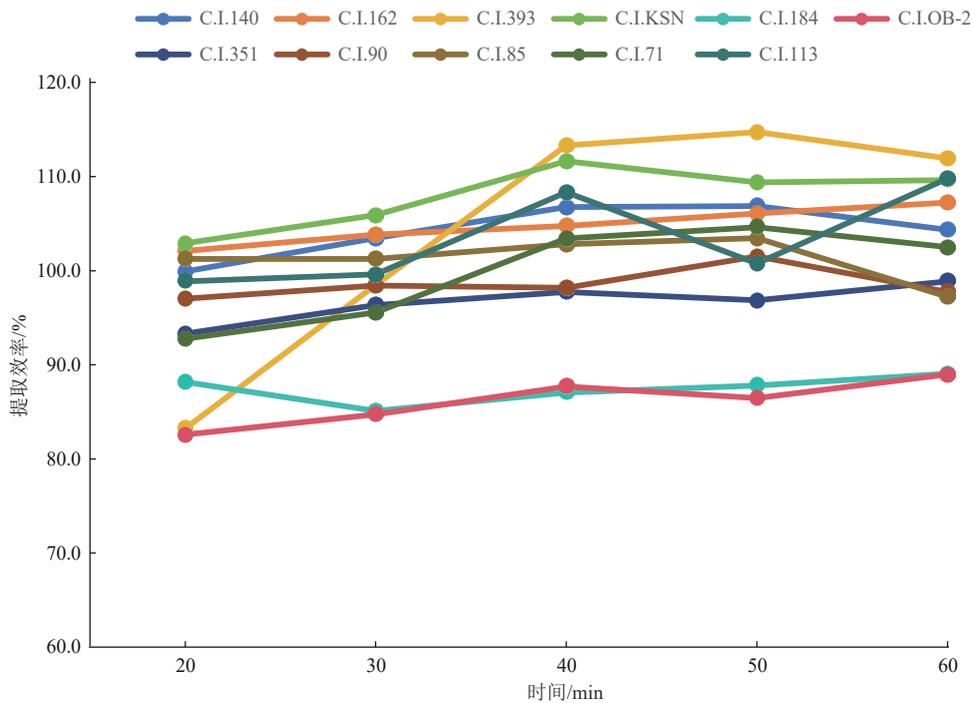


图5 超声时间对提取的影响

Figure 5 Effect of the ultrasound time on the extraction

### 2.3.3 沉淀剂的使用

硫酸锌和亚铁氰化钾组合、亚铁氰化钾和乙酸锌组合是常用的沉淀剂,可以沉淀蛋白质和淀粉类杂质,排除一定的干扰,离心后使得上清液澄清透明,在一定程度上保护色谱和质谱系统。亚铁氰化钾和乙酸锌组合会改变提取液的pH值,影响提取效率,因此,本次研究选择硫酸锌和亚铁氰化钾组合作为沉淀剂。对于大部分奶茶类和果茶类茶饮,加入0.1 mL硫酸锌和0.1 mL亚铁氰化钾,可以得到澄清透明的上清液,沉淀较为完全,而对于咖啡类饮品,0.1 mL硫酸锌和0.1 mL亚铁氰化钾不足以沉淀完全,离心后上清液仍然浑浊,需要加大沉淀剂的剂量,大部分咖啡类饮品加入0.3 mL硫酸锌和0.3 mL亚铁氰化钾可以沉淀完全。因此,本次研究奶茶类和果茶类茶饮加入0.1 mL硫酸锌和0.1 mL亚铁氰化钾作为沉淀剂,咖啡类茶饮加入0.3 mL硫酸锌和0.3 mL亚铁氰化钾作为沉淀剂。

### 2.4 基质效应

分别用提取液和空白基质经过前处理后澄清的提取液配制相同浓度的混合标准溶液,通过公式计算基质效应(ME): $ME=(A/B-1)\times 100\%$ ,A为空白基质配制的标准溶液的响应值,B为提取溶液配制相同浓度的标准溶液的响应值,ME>0为基质增强,ME<0为基质抑制,ME的绝对值<20%,可认为基质效应不显著。如表3所示,以奶茶为空白基质,C.I.393、C.I.KSN、C.I.184、C.I.OB-2、C.I.85和C.I.113基

质增强效用显著;果茶为空白基质,C.I.OB-2、C.I.85和C.I.113基质增强效用显著;咖啡为空白基质,C.I.393、C.I.KSN、C.I.184和C.I.OB-2基质增强效用显著,C.I.140、C.I.162、C.I.351、C.I.90和C.I.71存在一定的基质抑制;同时计算果茶和咖啡中存在明显基质效应的目标物相对于奶茶基质的相对基质效应,相对基质效应在20%以内,结果可以用奶茶基质的工作曲线进行矫正。因此,本次研究采用奶茶空白基质提取液来配制系列工作曲线,外标法定量。

表3 11种FAWs基质效应比较  
Table 3 ME of 11 fluorescent brighteners

序号	化合物	基质效应/%		
		奶茶类	果茶类	咖啡类
1	CI.140	-15.2	1.2	-30.8(-18.4)
2	CI.162	-7.2	0.8	-25.0(-19.2)
3	CI.393	60.8	-18.5	70.0(-6.4)
4	CI.KSN	182.5	16.8	212.5(10.6)
5	CI.184	43.0	-7.9	62.3(13.5)
6	CI.OB-2	142.1	95.3(-19.3)	189.1(19.4)
7	CI.351	-18.8	17.8	-33.4(-18.0)
8	CI.90	-8.0	-6.3	-26.0(-19.6)
9	CI.85	71.7	58.9(-7.5)	-6.1
10	CI.71	-15.7	17.4	-31.2(-18.4)
11	CI.113	41.4	26.8(-10.4)	-16.2

注:括号内为相对于奶茶基质的相对基质效应

### 2.5 方法学验证

#### 2.5.1 线性关系与灵敏度

采用本次研究优化后的前处理条件和仪器条件,对标准系列工作溶液进行测定,11种荧光增白

表4 11种荧光增白剂的线性关系、检出限和定量限

Table 4 Linear equations, LODs and LOQs of 11 kind of fluorescent brighteners

序号	化合物	线性范围/(ng/mL)	线性方程	r	LODs/(mg/kg)	LOQs/(mg/kg)
1	C.I.140	1~200	y=2 122.07x+322.849	0.999 2	0.003	0.010
2	C.I.162	1~200	y=2 361.9x-627.875	0.997 5	0.003	0.010
3	C.I.393	5~200	y=3 392.2x+2 728.03	0.998 6	0.007	0.022
4	C.I.KSN	5~200	y=3 323.67x+6 332.37	0.996 1	0.010	0.033
5	C.I.184	5~200	y=7 947.29x+18 092.9	0.995 1	0.011	0.036
6	C.I.OB-2	5~200	y=6 579.51x+11 497.9	0.996 4	0.008	0.025
7	C.I.351	5~200	y=325.75x-16.752 9	0.999 7	0.008	0.026
8	C.I.90	10~200	y=41.752x-24.226 5	0.999 5	0.015	0.050
9	C.I.85	10~200	y=17.851 1x+21.471 5	0.997 0	0.015	0.050
10	C.I.71	10~200	y=61.144 9x-44.477 8	0.998 7	0.015	0.050
11	C.I.113	10~200	y=20.677 6x+22.996 4	0.999 0	0.030	0.10

剂在各自线性范围内线性良好,相关系数均>0.995,在空白样品中加入一定量的标准溶液,经过一系列前处理,以3倍S/N为检出限(Limit of detection, LODs),10倍S/N为定量限(Limit of quantitation, LOQs),11种目标物的LODs为0.003~0.030 mg/kg,LOQs为0.01~0.10 mg/kg,具体结果见表4。

#### 2.5.2 回收率与精密度

在奶茶类、果茶类和咖啡类等3类空白基质

中进行低、中、高3水平加标,每个浓度平行测定6次,计算回收率及相对标准偏差(Relative standard deviation, RSD),如表4所示,本次研究的11种荧光增白剂在奶茶类基质中回收率为75.0%~114.4%,RSD为1.2%~9.8%;在果茶类基质中回收率为76.5%~116.9%,RSD为0.7%~9.5%;在咖啡类基质中回收率为71.7%~109.3%,RSD为0.8%~9.9%。

表5 目标物的回收率及相对标准偏差

Table 5 Recoveries and relative standard deviations

序号	化合物	加标水平/(mg/kg)	奶茶类		果茶类		咖啡类	
			平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
1	C.I.140	0.1	80.3	1.3	86.0	5.4	74.5	1.6
		0.4	92.6	1.3	92.4	2.3	80.3	6.4
		1.0	97.9	1.3	107.0	2.8	78.7	2.5
2	C.I.162	0.1	75.0	3.6	82.1	7.4	72.4	1.1
		0.4	87.1	1.8	90.1	2.1	82.5	3.1
		1.0	92.5	1.2	96.2	0.7	80.9	1.2
3	C.I.393	0.1	92.8	9.8	88.6	9.3	81.3	7.1
		0.4	110.0	4.8	86.7	9.3	71.9	6.1
		1.0	102.7	8.3	83.1	9.2	95.1	9.9
4	C.I.ksn	0.1	82.6	9.4	106.6	9.5	89.9	8.6
		0.4	113.5	3.3	111.6	7.4	87.8	9.5
		1.0	100.0	8.6	82.9	6.3	107.2	7.1
5	C.I.184	0.1	103.9	8.5	116.9	6.3	109.3	6.1
		0.4	109.8	8.3	115.5	1.2	84.9	6.4
		1.0	75.6	7.7	76.5	7.8	91.1	6.7
6	C.I.ob-2	0.1	101.5	7.8	89.3	9.4	86.1	8.7
		0.4	113.3	2.2	102.3	7.3	103.0	4.8
		1.0	103.6	9.7	78.9	8.3	107.2	7.1
7	C.I.351	0.1	89.7	2.7	103.4	1.7	85.2	0.8
		0.4	97.8	2.9	115.8	2.3	73.8	9.6
		1.0	110.8	1.9	111.3	6.6	81.4	4.0
8	C.I.90	0.1	94.1	7.0	116.8	3.0	81.7	4.6
		0.4	97.0	2.4	114.8	3.3	73.7	9.5
		1.0	113.9	5.1	95.8	6.6	78.4	4.0
9	C.I.85	0.1	102.0	8.2	103.4	3.6	93.5	8.1
		0.4	108.1	5.2	113.5	3.2	87.0	8.6
		1.0	112.7	2.5	99.7	3.1	97.7	4.3
10	C.I.71	0.1	88.3	3.0	101.9	7.3	80.4	5.2
		0.4	114.4	2.7	112.3	4.7	71.7	8.1
		1.0	108.5	3.7	114.7	1.3	72.5	2.7
11	C.I.113	0.1	96.4	6.6	100.6	7.5	96.7	8.4
		0.4	105.7	4.3	113.8	3.2	90.2	8.2
		1.0	111.8	5.0	101.5	2.5	95.6	3.4

### 2.5.3 实际样品测定

应用建立的方法检测市场上采集的24份现制茶饮,结果发现,有4份样品检出C. I. 393,浓度范围为0.10~0.18 mg/kg,其余均未检出。

### 3 结论

本研究优化了前处理条件,比较了不同溶剂的提取效率,选择70%DMF(含1%三乙胺)作为提取溶剂;探讨了超声温度、超声时间以及提取次数对实验的影响,在50℃的条件下超声40 min,对于大部分奶茶和果茶可以达到最佳的提取效果,对于残渣较多的咖啡类样品,可以采用2次提取;加入适量的硫酸锌和亚铁氰化钾作为沉淀剂,采用空白基质配制工作曲线,改善基质效应,外标法定量;优化仪器条件,采用乙腈-0.2%氨水溶液梯度洗脱,正、负离子同时扫描,MRM模式,11种FWAs可以达到较好的准确度和精密性。

综上,本次研究采用超高效液相色谱-串联质谱法,建立了同时检测奶茶、果茶和咖啡等现制茶饮中11种荧光增白剂的方法,操作简单,线性良好,准确高效,适用于大批量检测,为现制茶饮的日常安全监管提供方法支持。本次实验也存在一定的局限性,一是现制茶饮配方成分差异较大,在实际工作中找到适用于所有茶饮的空白基质相对困难,可能需要针对不同基质,配制对应的基质曲线来满足定量需求;二是在前处理方面可以进行优化,尽量减少基质效应,这也是今后研究工作的一个方向。

### 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 染料名词术语: GB/T 6687—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.  
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Glossary of dyestuff terms: GB/T 6687—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [2] WU Q, HE B W, GUO R Y, et al. Fluorescent whitening agents in Baiyangdian Lake in North China: Analysis, occurrence, distribution and ecological risk assessment[J]. Environmental Pollution, 2021, 291: 118235.
- [3] GU Y X, YANG J Q, PAN S Y, et al. Determination of fluorescent whitening agents in cosmetics and liquid detergent by high-performance liquid chromatography with diode array detector in tandem with fluorescence detector[J]. Journal of Cosmetic Science, 2018, 69(4): 279-291.
- [4] 张虹艳, 石晓峰, 王小乔, 等. 面膜中荧光增白剂的透皮吸收特性及对皮肤刺激性的实验研究[J]. 日用化学工业, 2022, 52(3): 322-327.
- [5] ZHANG H Y, SHI X F, WANG X Q, et al. Study on transdermal absorption and skin irritation of fluorescent whitening agents in fa.C.I.393[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2022, 52(3): 322-327.
- [6] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准: GB 9685—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.  
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standard Standard for the Use of Additives for Food Contact Materials and Articles: GB 9685—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [7] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触用纸和纸板材料及制品: GB 4806.8—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.  
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standard Food Contact Paper and Paperboard Materials and Articles: GB 4806.8—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [8] European Union. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food[Z]. 2011-1-14.
- [9] 杨阳. 基于SCP范式的现制茶饮行业竞争策略比较分析——以喜茶和奈雪的茶为例[J]. 全国流通经济, 2022(16): 16-19.  
YANG Y. Comparative analysis of competition strategies in the tea drinks industry based on SCP paradigm: a case study of Hey Tea and Nayuki[J]. China Circulation Economy, 2022(16): 16-19.
- [10] 江勋, 杨学军, 汪胜, 等. 现制茶饮质量安全风险分析与对策探讨[J]. 食品安全导刊, 2022(32): 32-36, 41.  
JIANG X, YANG X J, WANG S, et al. Risk Analysis and Countermeasures of Quality and Safety of Fresh Tea[J]. China Food Safety Magazine, 2022(32): 32-36, 41.
- [11] 周湘娟, 钱微君, 金美菊, 等. 液相色谱-串联质谱法测定纺织品中8种荧光增白剂[J]. 印染, 2023, 49(7): 77-80.  
ZHOU X J, QIAN W J, JIN M J, et al. Determination of eight fluorescent whitening agents in the textiles by LC-MS/MS[J]. China Dyeing & Finishing, 2023, 49(7): 77-80.
- [12] 高玲, 刘芸, 王毅谦, 等. HPLC-MS/MS法测定化妆品中七种荧光增白剂[J]. 分析试验室, 2020, 39(5): 546-549.  
GAO L, LIU Y, WANG Y Q, et al. Detection of seven fluorescent whitening agents in cosmetics by HPLC-MS/MS[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2020, 39(5): 546-549.
- [13] ZHOU W L, DING L, CEHNG Y H, et al. Application of an improved hollow fiber liquid phase microextraction technique coupled to LC-MS/MS to studying migration of fluorescent whitening agents from plastic food contact materials[J]. Food Additives & Contaminants, 2022, 39(7): 1337-1347.
- [14] 何智恒, 徐嵘, 林君峰, 等. 基于紫外光谱等吸收偏离校正的三波长法检测纸品中可迁移荧光增白剂的含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(6): 1758-1762.  
HE Z H, XU R, LIN J F, et al. Tri-Wavelength UV Spectroscopy Method by Figuring out the Isobestic Points Shift for the Determination of Fluorescent Whitening Agents in Paper Products[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40

- (6): 1758-1762.
- [14] 李响丽, 段海波, 李超, 等. 荧光分光光度法测定餐巾纸中荧光增白剂特定迁移量[J]. 中国造纸学报, 2018, 33(1): 45-49. LI X L, DUAN H B, LI C, et al. Determination of SpeC. Ific migration of fluorescent whitening agent in napkin by fluorescence spectrometry [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2018, 33(1): 45-49.
- [15] 晏栖云, 张为民. 毛细管电泳-串联非接触电导法检测纺织物中6种荧光增白剂[J]. 印染, 2023, 49(3): 68-71. YAN X Y, ZHANG W M. Detection of six fluorescent whitening agents in textiles by capillary electrophoresis and series non-contact conductance [J]. China Dyeing & Finishing, 2023, 49(3): 68-71.
- [16] 汤娟, 周佳, 钱凯, 等. 超高效液相色谱法同时测定纺织品中18种荧光增白剂[J]. 色谱, 2018, 36(7): 670-677. TANG J, ZHOU J, QIAN K, et al. Simultaneous determination of 18 fluorescent whitening agents in textiles by ultra performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(7): 670-677.
- [17] 罗忻, 王振聚, 谢堂堂, 等. 基于高分辨质谱技术的儿童口罩中荧光增白剂非靶向筛查鉴定[J]. 分析化学, 2021, 49(11): 1926-1936. LUO X, WANG Z J, XIE T T, et al. Non-target screening and identification of fluorescent whitening agents in children masks based on high resolution mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2021, 49(11): 1926-1936.

## 《中国食品卫生杂志》2024年征稿征订启事

《中国食品卫生杂志》创刊于1989年,由中华人民共和国国家卫生健康委员会主管,中华预防医学会、中国卫生信息与健康医疗大数据学会共同主办,刊号:ISSN 1004-8456/CN 11-3156/R,邮发代号:82-450,月刊,国内公开发行人。本刊是2008、2011、2017、2020、2023版中文核心期刊,中国科学引文数据库核心刊(C刊),中国科技核心期刊,中国精品科技期刊。中国知网(CNKI)全文收录。2023年版影响因子1.862,在预防医学领域影响力指数排名第17(17/84)。曾连续多年获得中华预防医学会优秀期刊一等奖。

**刊登范围:**食品卫生领域的科研方法及成果,检验检测技术(包括化学分析技术、微生物检验技术、毒理学方法),有毒有害物质的监测、评估、标准的研究,监督管理措施及方法,应用营养等。

**主要栏目:**专家述评、论著、研究报告、实验技术与方法、监督管理、调查研究、食品安全标准及监督管理、风险监测、风险评估、应用营养、食源性疾病、综述及国际标准动态。

**刊发周期:**审稿通过后一般在2个月左右刊出。对具有创新性的优秀论文开通绿色通道,加急审稿、优先发表。

### 欢迎投稿 欢迎订阅

投稿网址: <http://www.zgspws.com>

订 阅:2024年《中国食品卫生杂志》。每期定价40元,全年480元。

订阅方式可以通过以下:

- 1、杂志官方网站订阅(详情见官网 [www.zgspws.com](http://www.zgspws.com)、可咨询购买过刊)。
- 2、通过邮局订阅,邮发代号82-450。
- 3、通过杂志淘宝店,微信公众号线上购买(详情请扫描以下二维码关注)。

地 址:北京市朝阳区广渠路37号院2号楼802室

《中国食品卫生杂志》编辑部

电 话:010-52165596 邮政编码:100021 E-mail: [spws462@163.com](mailto:spws462@163.com)



杂志公众号



杂志淘宝店



杂志微店