

实验技术与方法

高效液相色谱-线性离子阱质谱法测定辣椒制品中23种工业染料

李鹏^{1,2}, 李晓丽^{1,3}, 苗虹¹, 赵云峰¹, 吴永宁¹(1. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100021; 2. 中国农业大学动物医学院, 北京 100193;
3. 西南大学动物科技学院, 重庆 400715)

摘要:目的 建立辣椒酱和辣椒面中23种违禁工业染料的高效液相色谱-线性离子阱质谱(HPLC-LIT-MS)测定方法。方法 样品经乙腈超声提取,目标化合物在梯度洗脱程序下经RP-Amide色谱柱分离后,采用HPLC-LIT-MS进行二级质谱选择反应监测(SRM)模式进行测定。结果 辣椒酱和辣椒面基质中23种工业染料添加水平为0.3、0.6和1.2 mg/kg时,回收率分别为73.9%~133.3%和77.2%~128.4%,检出限(LODs)为0.5~56.0 μg/kg,定量限(LOQs)为2.0~186.0 μg/kg。结论 该方法快速简便,精密度和准确度均满足辣椒酱和辣椒面中23种工业染料的痕量分析要求。对73份辣椒制品进行检测,两份样品检出罗丹明B、碱性橙和苏丹红IV。

关键词:高效液相色谱-线性离子阱质谱(HPLC-LIT-MS); 工业染料; 辣椒面; 辣椒酱; 非法添加物; 食品安全
中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2012)05-0430-06

Simultaneous determination of 23 industrial dyes in capsicum products by liquid chromatography-linear ion trap mass spectrometry

Li Peng, Li Xiaoli, Miao Hong, Zhao Yunfeng, Wu Yongning

(China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective To develop a method of high performance liquid chromatography-linear ion trap mass spectrometry (HPLC-LIT-MS) for the determination of 23 industrial dyes in chili sauce and chili powder. **Methods** Samples were ultrasonically extracted with acetonitrile. The LC separation was performed on a RP-Amide column with gradient elution and the mass spectrometric acquisition was carried out under the mode of selected reaction monitoring (SRM). **Results** The average recoveries of 23 industrial dyes fortified in chili sauce and chili powder at 0.3, 0.6 and 1.2 mg/kg were in the range of 73.9%-133.3% and 77.2%-128.4%, respectively. The limits of detection (LODs) were 0.5-56.0 μg/kg and the limits of quantification (LOQs) were 2.0-186.0 μg/kg. **Conclusion** The method is suitable for quantitative and qualitative detection of 23 industrial dyes in chili sauce and chili powder with advantages of fast, simple, precise and accurate. Rhodamine B, Chrysoidin and Sudan red IV were detected in 2 out of 73 chili products collected in local markets of Beijing.

Key words: High performance liquid chromatography-linear ion trap mass spectrometry (HPLC-LIT-MS); industrial dyes; chili powder; chili sauce; illegal additions; food safety

近年来,许多不法商贩为追逐个人利益,向食品中肆意违法添加工业染料,严重危害公众健康^[1-5]。为保障消费者健康,自2008年以来,全国打击违法添加非食用物质和滥用食品添加剂专项整治领导小组陆续发布了六批《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单》,其中包括苏丹红、罗丹明B、酸性橙II、碱性嫩黄等违

禁使用于食品中的工业染料。因此为防止及监测工业染料在食品中的滥用,必需建立快速准确的检测方法,以保障食品安全及消费者健康。

目前食品中违禁工业染料常用的检测方法主要是高效液相色谱法^[6-7]和液相色谱-质谱联用法^[8-11]。本工作简化前处理方法,样品经乙腈溶液提取后,直接采用高效液相色谱-线性离子阱质谱(HPLC-LIT-MS)对23种工业染料进行测定,大大提高了分析效率,在一定程度上实现了快速检测。

收稿日期:2012-05-30

基金项目:北京市自然科学基金(7082065)

作者简介:李鹏 男 博士生 研究方向为食品安全 E-mail:
Peng.li0615@gmail.com

通信作者:苗虹 女 研究员 研究方向为食品安全 E-mail:
miaohong0827@163.com

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

LTQ 液相色谱-质谱联用仪, Sigma3K-15 离心

机, Milli-Q 超纯水器。

苏丹红 I (纯度 90.0%)、苏丹红 II (纯度 88.0%)、苏丹红 III (纯度 96.0%)、苏丹红 IV (纯度 92.0%)、苏丹红 7B (纯度 91.0%)、苏丹红 G (纯度 98.0%)、苏丹黄 (纯度 99.0%)、苏丹橙 G (纯度 73.0%)、苏丹蓝 2 (纯度 99.0%)、甲苯胺红 (纯度 68.0%)、对位红 (纯度 95.5%)、分散蓝 106 (纯度 87.0%)、分散黄 3 (纯度 30.0%)、分散橙 3 (纯度 90.5%)、分散红 1 (纯度 94.0%)、分散蓝 124 (纯度 70.0%)、分散橙 37 (纯度 90.0%)、分散橙 11 (纯度 93.7%) 和酸性橙 II (纯度 94.0%) 购自 Dr. Ehrenstorfer 公司; 罗丹明 B (纯度 99.0%)、碱性橙 (纯度 85.0%) 和间胺黄 (纯度 98.0%) 购自 Acros 公司; 亚甲基蓝 (纯度 98.5%) 购自 TCI (上海) 公司。乙腈和甲酸 (纯度 98.0%) 为色谱纯, 氯化钠为分析纯, 辣椒面和辣椒酱样品均购自超市。

23 种违禁工业染料混合标准溶液的配制: 分别准确称取 10.0 mg 的标准品 (按纯度标示折算) 于 100 ml 容量瓶中, 用乙腈溶解并定容至刻度, 制成 100 mg/L 单标准储备液。分别吸取 400 μ l 上述 23 种单标准储备液于 10 ml 容量瓶中, 用已经定容至刻度, 摇匀, 制成 4.0 mg/L 混合标准工作液, -18°C 以下储存, 备用。

1.2 HPLC-LIT-MS/MS 条件

HPLC 条件: Supelco Ascentis Express RP-Amide 色谱柱 (150 mm \times 2.1 mm, 2.7 μ m); 柱温: 30°C ; 电喷雾正离子模式 [ESI(+)] 下, 流动相: 乙腈 (A) 和含 0.1% 甲酸的水 (B); 梯度洗脱: 0 ~ 10 min, 5% A ~ 100% A; 10 ~ 20 min, 100% A ~ 90% A; 20 ~ 25 min 90% A ~ 5% A; 流速: 0.15 ml/min; 自动进样器进样量 10 μ l; 电喷雾负离子模式 [ESI(-)] 下, 流动相: 乙腈 (A) 和水 (B); 梯度洗脱: 0 ~ 1 min, 20% A ~ 100% A; 1 ~ 7 min, 100% A ~ 100% A; 7 ~ 7.5 min 100% A ~ 20% A; 流速: 0.2 ml/min; 自动进样器进样量 10 μ l。

质谱条件: 电喷雾正离子源 [ESI(+)]; 喷雾电压为 4.5 kV; 毛细管电压 35 V; 棱镜电压 70 V; 鞘气流速 35 arb; 辅助气流速 15 arb; 毛细管温度 350°C ; 扫描方式: 正离子二级质谱选择反应监测 (SRM); 电喷雾负离子源 [ESI(-)]; 毛细管电压 -37 V; 棱镜电压 -93 V; 其他同正离子源; 扫描方式: SRM。

1.3 样品前处理

称取约 1.0 g (精确至 0.001 g) 辣椒面或辣椒酱样品于 50 ml 塑料离心管内, 加入 10 ml 乙腈, 涡旋混匀 30 s, 超声萃取 20 min, 静置分层, 于 4°C 下 8 000 r/min 离心 10 min, 转移上清液 (乙腈层) 于另一

50 ml 刻度管内。残渣重复提取一次, 合并两次上清液, 定容至 20 ml。提取液中加入 2.5 ml 水和约 0.5 g 氯化钠, 于 -20°C 冷冻 2 h, 取出后于 4°C 下 8 000 r/min 离心 5 min, 取乙腈层中 1.0 ml 上清液过 0.22 μ m 有机滤膜后注入液相色谱质谱仪进行测定。

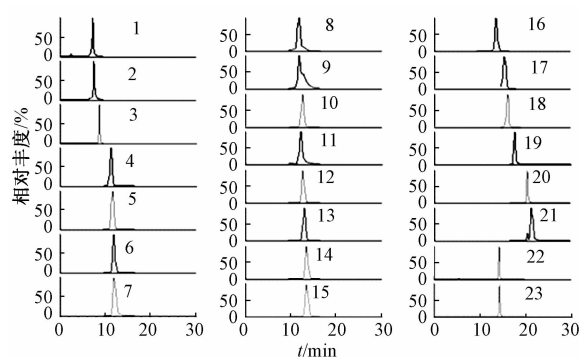
称取约 1.0 g (精确至 0.001 g) 空白基质样品, 按上述提取过程进行处理, 得到的空白基质提取液用于配制基质匹配工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 色谱-质谱条件优化

本试验采用流动注射质量浓度为 200 μ g/L 的单标准化合物对 23 种化合物的具体质谱参数分别进行优化, 结果见表 1。其中 21 种化合物采用 ESI(+) 模式, 2 种化合物采用 ESI(-) 模式。参考欧盟 2002/657/EC 指令^[12] 的规定, 采用低分辨质谱进行确证分析时需要 4 分, 而且规定每个母离子为 1 分, 每个子离子为 1.5 分。23 种化合物均满足确证检测方法的规定。

在流动相中加入 0.1% (体积分数) 甲酸可以增加化合物在正离子检测模式下的电离效率, 促进 [M + H⁺] 离子生成, 因此正离子检测模式下测定的 21 种化合物以 0.1% 甲酸水溶液和乙腈作为流动相, 优化梯度洗脱条件。相应地, 负离子模式测定的 2 种化合物则以乙腈和水为流动相梯度洗脱分离。为了使所有监测化合物都有足够的数据采集点数, 确保 SRM 色谱峰的真实性和灵敏度, 方法中将 21 种正离子扫描分为 5 个扫描时间段。23 种工业染料标准溶液的 SRM 色谱图见图 1。



1: 亚甲基蓝; 2: 碱性橙; 3: 罗丹明 B; 4: 分散蓝 106; 5: 分散橙 3; 6: 分散红 1; 7: 分散蓝 124; 8: 分散橙 11; 9: 分散黄 3; 10: 分散橙 37; 11: 苏丹橙 G; 12: 苏丹黄; 13: 对位红; 14: 苏丹红 G; 15: 甲苯胺红; 16: 苏丹红 I; 17: 苏丹红 II; 18: 苏丹蓝 2; 19: 苏丹红 III; 20: 苏丹红 7B; 21: 苏丹红 IV; 22: 酸性橙 II; 23: 间胺黄

图 1 23 种工业染料标准溶液的 SRM 色谱图 (每种染料浓度为 60 μ g/kg)

Figure 1 Chromatograms of 23 industrial dyes in acetonitrile in SRM mode (fortified level 60 μ g/kg)

表1 HPLC-LIT-MS法主要质谱条件参数

Table 1 Main parameters of the mass-spectrometry obtained by the method of HPLC-LIT-MS

化合物	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	碰撞能量 (%)	二级子离子 (m/z)
ESI(+)				
亚甲基蓝	7.25	284	44	269;274
碱性橙	7.41	213	33	77;196
罗丹明 B	8.64	443	45	399;413
分散蓝 106	11.24	336	22	178;206
分散橙 3	11.59	243	30	122;140
分散红 1	11.90	315	30	134;284
分散蓝 124	11.92	378	22	220;177
分散橙 11	11.78	238	43	223;160
分散黄 3	11.85	270	26	122;149
分散橙 37	12.62	392	23	351;375
苏丹橙 G	12.24	215	27	198;187
苏丹黄	12.71	226	33	211;134
对位红	13.01	294	24	277;251
苏丹红 G	13.45	279	25	248;262
甲苯胺红	13.47	308	22	291;156
苏丹红 I	13.65	249	25	232;173
苏丹红 II	15.45	277	24	260;120
苏丹蓝 2	16.23	351	30	294;281
苏丹红 III	17.73	353	26	197;248
苏丹红 7B	20.54	380	19	183;157
苏丹红 IV	21.31	381	26.5	224;183
ESI(-)				
酸性橙 II	14.29	327	36	171;247
间胺黄	14.37	352	35	156;324

2.2 样品前处理方法优化

23种工业染料的化学性质差异较大,有酸性、

中性和碱性,有极性和非极性,但均微溶于辣椒酱和辣椒面中。试验采用 HLB 柱和 C₁₈ 柱对 23 种工业染料进行净化,但苏丹类染料在 HLB 柱上保留过强,亚甲基蓝、碱性橙、罗丹明 B 和分散类染料在 C₁₈ 柱上保留过强,变换洗脱溶剂仍无法将上述化合物洗脱,导致回收率偏低,故无法同时对 23 种染料进行富集和净化。试验中选择对 23 种染料均有溶解能力的乙腈做提取液,采用液-液萃取方法提取取得了较好的效果。

2.3 线性试验和检出限

为降低基质效应对待测化合物定性和定量准确度的影响,采用空白辣椒面和辣椒酱基质提取后的溶液配制不同基质匹配系列标准溶液。23 种工业染料的浓度分别为 7.5、15、30、60、120 和 240 μg/L。将系列标准溶液分别进样,以目标化合物的浓度为横坐标,相应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线。具体结果:线性良好,两种基质测得的标准曲线相关系数均大于 0.99。

以 0.3 mg/kg 空白加标样品的响应为基准进行计算,3 倍信噪比对应的浓度为检出限 (LOD), 10 倍信噪比对应的浓度为定量限 (LOQ)。23 种工业染料在辣椒酱和辣椒面基质中的 LOD 为 0.5 ~ 56.0 μg/kg, LOQ 为 2.0 ~ 186.0 μg/kg。具体结果见表 2。

表2 辣椒酱和辣椒面中 23 种违禁工业染料的检出限 (LODs)、定量限 (LOQs)、线性方程和相关系数 (r)

Table 2 LODs, LOQs, regression equation and regression coefficient of 23 industrial dyes in chili sauce and chili powder

化合物	辣椒酱				辣椒面			
	线性方程	相关系数 (r)	LOD (μg/kg)	LOQ (μg/kg)	线性方程	相关系数 (r)	LOD (μg/kg)	LOQ (μg/kg)
亚甲基蓝	y = 4187.39 + 2854.91x	0.9992	19.0	48.0	y = 4404.38 + 2283.86x	0.9995	3.0	17.0
碱性橙	y = 4425.44 + 1486.5x	0.9999	7.0	15.0	y = -88.0577 + 1406.5x	0.9999	2.0	16.0
罗丹明 B	y = 232592 + 77921.5x	0.9996	0.5	2.0	y = 236938 + 73535.2x	0.9994	0.1	2.0
分散蓝 106	y = -55185.9 + 6198.84x	0.9927	2.0	6.0	y = -24294.5 + 3020.95x	0.9981	38.0	167.0
分散橙 3	y = -47280.5 + 5913.1x	0.9941	7.0	29.0	y = -18185.1 + 3088.2x	0.9961	10.0	87.0
分散红 1	y = -63821.1 + 16269.2x	0.9971	4.0	16.0	y = -57457.2 + 13491x	0.9976	2.0	14.0
分散蓝 124	y = 9829.52 + 7351.08x	0.9946	5.0	16.0	y = 10793.2 + 4798.74x	0.9976	7.0	38.0
分散橙 11	y = -2576.62 + 241.571x	0.9970	48.0	151.0	y = 28.3701 + 64.4815x	0.9960	49.0	214.0
分散黄 3	y = -25943.8 + 3737.72x	0.9988	11.0	20.0	y = 9078.18 + 1987.96x	1.0000	4.0	22.0
分散橙 37	y = 6524.17 + 1899.47x	0.9984	22.0	59.0	y = 7868.86 + 610.511x	0.9993	27.0	79.0
苏丹橙 G	y = 7628.95 + 2489.42x	0.9956	27.0	56.0	y = -45931.8 + 6359.57x	0.9990	4.0	21.0
苏丹黄	y = -33119.2 + 29481x	0.9973	10.0	23.0	y = -70052.3 + 6956.68x	0.9979	17.0	38.0
对位红	y = 445.195 + 366.356x	0.9977	73.0	186.0	y = -2918.23 + 160.366x	0.9971	12.0	53.0
苏丹红 G	y = -103966 + 11992.6x	0.9981	7.0	19.0	y = -38537 + 4529.53x	0.9992	9.0	42.0
甲苯胺红	y = 32651.9 + 18606.6x	0.9799	13.0	29.0	y = -45406.9 + 4928.34x	0.9956	33.0	173.0
苏丹红 I	y = -58964.3 + 3686.92x	0.9977	26.0	59.0	y = -48906.2 + 4016.7x	0.9970	2.0	8.0
苏丹红 II	y = -84985.9 + 7555.65x	0.9956	7.0	15.0	y = -4582.49 + 1165.7x	0.9980	56.0	182.0
苏丹蓝 2	y = -316246 + 121998x	0.9973	10.0	25.0	y = 618098 + 61708.9x	0.9942	0.5	2.0
苏丹红 III	y = 6908.76 + 511.319x	0.9961	51.0	133.0	y = 4272.16 + 503.047x	0.9978	31.0	133.0
苏丹红 7B	y = -36241.8 + 12914.5x	0.9989	8.0	18.0	y = -243269 + 24560x	0.9985	1.0	3.0
苏丹红 IV	y = 4009.4 + 1802.33x	0.9998	5.0	12.0	y = 3402.29 + 1205.75x	0.9998	15.0	32.0
间胺黄	y = -6763.31 + 1706.43x	0.9979	5.0	10.0	y = -7305.24 + 1702.59x	0.9994	4.0	8.0
酸性橙 II	y = -22057.6 + 4016.02x	0.9997	4.0	9.0	y = -16106.6 + 4390.47x	0.9991	5.0	12.0

2.4 加标回收试验

向空白辣椒酱和空白辣椒面基质中添加混合标准溶液,基于文献报道及笔者在监测食品中违法添加非食用工业染料工作中的经验,工业染料滥用 在辣椒制品中的污染浓度一般较高(在 mg/kg 水平),因此本试验添加水平分别为 0.3、0.6、1.2 mg/kg。按上述试验方法进行处理与测定。每个浓度水平取 6 份样品进行试验,计算平均加标回收率及相对标准偏差(RSD%)。23 种工业染料在辣椒酱和辣椒面基质中的平均加标回收率分别为 73.9% ~ 133.3% 和 77.2% ~ 128.4%,相对标准偏差分别为 2.5% ~ 14.1% 和 1.4% ~ 14.9%,具体结果见表 3 和表 4。以平均加标回收率表示方法的准确度,以平均加标回收率的 RSD% 表示方法的精密度。从加标回收实验结果可以看出该方法的准确度及精密度均符合痕量分析要求。

表 3 辣椒酱加标回收试验结果

Table 3 Results of blank chili sauce fortified experiments(%)

化合物	添加水平					
	0.3 mg/kg		0.6 mg/kg		1.2 mg/kg	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
亚甲基蓝	77.2	2.7	77.7	3.2	83.1	2.8
碱性橙	73.9	8.6	79.3	4.3	76.5	4.8
罗丹明 B	85.4	2.5	97.9	3.1	100.6	3.8
分散蓝 106	133.3	3.3	111.6	9.1	100.3	6.6
分散橙 3	119.7	7.4	80.4	6.1	111.5	7.8
分散红 1	84.1	3.7	85.7	11.0	86.8	5.8
分散蓝 124	75.8	9.6	85.7	8.0	100.3	11.1
分散橙 11	124.5	12.0	100.8	11.6	108.6	7.0
分散黄 3	129.2	9.4	77.9	11.7	122.3	12.7
分散橙 37	120.5	10.7	98.6	9.0	122.7	11.9
苏丹橙 G	85.7	11.5	94.7	13.9	75.8	8.3
苏丹黄	105.4	5.4	90.8	10.4	98.6	8.7
对位红	79.2	9.0	75.0	10.5	86.6	11.8
苏丹红 G	116.2	4.9	90.1	14.0	98.7	11.1
甲苯胺红	89.4	9.7	86.5	13.8	94.8	14.0
苏丹红 I	111.3	9.1	113.6	6.6	90.4	8.6
苏丹红 II	110.1	11.1	85.8	13.5	84.2	10.9
苏丹蓝 2	125.9	12.6	120.0	12.9	104.7	8.1
苏丹红 III	79.3	5.1	87.4	4.4	82.1	10.1
苏丹红 7B	83.9	14.1	82.0	10.8	82.2	11.2
苏丹红 IV	76.5	6.8	76.2	6.1	74.4	3.1
间胺黄	111.5	5.0	122.3	5.2	120.3	3.6
酸性橙 II	115.8	5.7	128.8	7.7	125.2	3.6

2.5 样品测定

采用已建立的方法对 73 份从超市购买的辣椒制品(63 份辣椒酱和 10 份辣椒面)进行检测,具体结果见表 5。其中 1 份辣椒酱样品检出罗丹明 B 和

表 4 辣椒面加标回收试验结果

Table 4 Results of blank chili powder fortified experiments(%)

化合物	添加水平					
	0.3 mg/kg		0.6 mg/kg		1.2 mg/kg	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
亚甲基蓝	78.0	14.1	81.7	10.7	77.2	13.5
碱性橙	87.7	9.3	89.0	7.0	87.6	6.5
罗丹明 B	77.4	5.2	90.3	6.2	95.8	5.0
分散蓝 106	117.7	11.6	93.3	9.0	108.1	9.5
分散橙 3	95.8	6.9	104.2	4.6	88.3	5.8
分散红 1	80.1	10.8	91.4	9.1	86.0	8.7
分散蓝 124	84.6	9.4	110.7	9.1	87.9	8.0
分散橙 11	128.4	12.1	122.4	14.9	124.9	13.8
分散黄 3	94.9	6.2	101.7	4.1	89.3	8.1
分散橙 37	99.6	4.9	94.4	6.0	99.8	7.8
苏丹橙 G	86.8	8.5	83.1	8.0	87.2	10.7
苏丹黄	117.7	13.0	99.7	12.4	119.2	11.3
对位红	104.8	7.2	103.5	8.6	108.2	9.1
苏丹红 G	102.8	10.8	86.0	12.7	98.3	12.4
甲苯胺红	108.0	13.9	94.8	12.0	100.6	11.8
苏丹红 I	107.5	10.7	99.9	12.0	98.4	11.0
苏丹红 II	91.9	12.1	81.9	13.7	88.5	14.7
苏丹蓝 2	86.7	13.2	107.9	14.9	97.3	10.0
苏丹红 III	90.7	8.3	91.3	11.0	80.3	13.1
苏丹红 7B	80.0	9.9	87.4	10.4	80.5	12.2
苏丹红 IV	106.3	7.7	100.4	5.8	98.0	7.1
间胺黄	85.6	1.4	82.7	2.2	80.1	3.1
酸性橙 II	107.1	9.7	89.9	11.8	83.7	13.3

表 5 73 份辣椒酱和辣椒面样品检测结果

Table 5 Detection results of 73 chili powder and chili sauce samples(mg/kg)

样品	碱性橙	罗丹明 B	苏丹红 IV
阳性辣椒酱	-	1.3	7.4
阳性辣椒面	19.0	2.2	-
其他样品	均未检出 23 种工业染料		

注: - 低于检出限。

苏丹红 IV,1 份辣椒面样品检出碱性橙和罗丹明 B,其余样品均未检出这 23 种工业染料。从辣椒制品的检测结果可见,食品中滥用工业染料的情况仍然存在,因此必需建立快速、准确、可靠的食品中违禁色素的检测方法。图 2 为阳性辣椒面样品的选择反应监测色谱图。图 3 为阳性辣椒酱样品的选择反应监测色谱图。

3 结论

由上述试验结果可见,本方法的精密度和准确度均满足痕量分析要求,同时也满足食品中违禁添加的工业染料的定性要求。

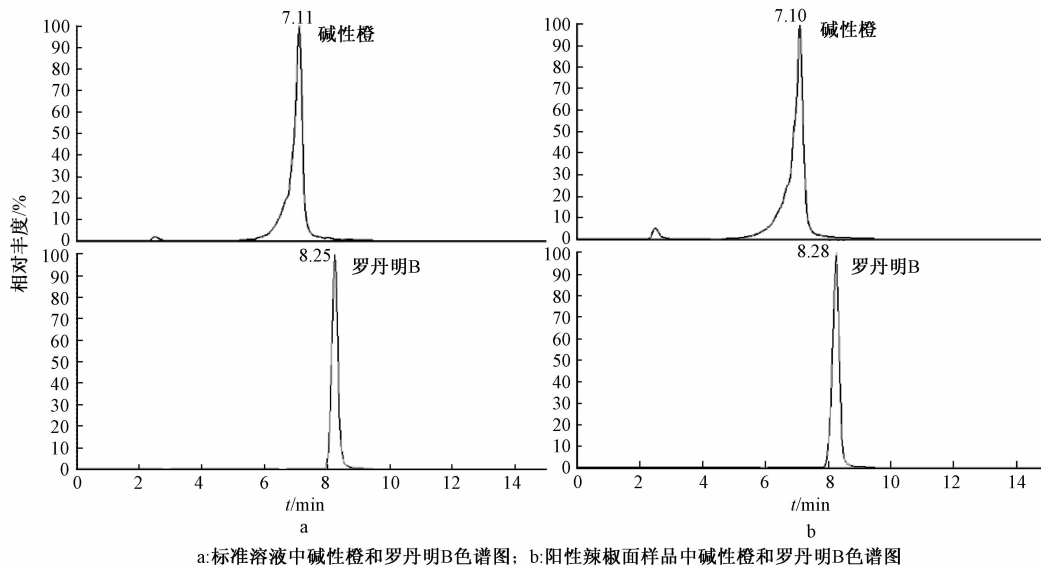


图2 阳性辣椒面样品选择反应监测色谱图

Figure 2 Chromatograms of positive chili powder in SRM mode

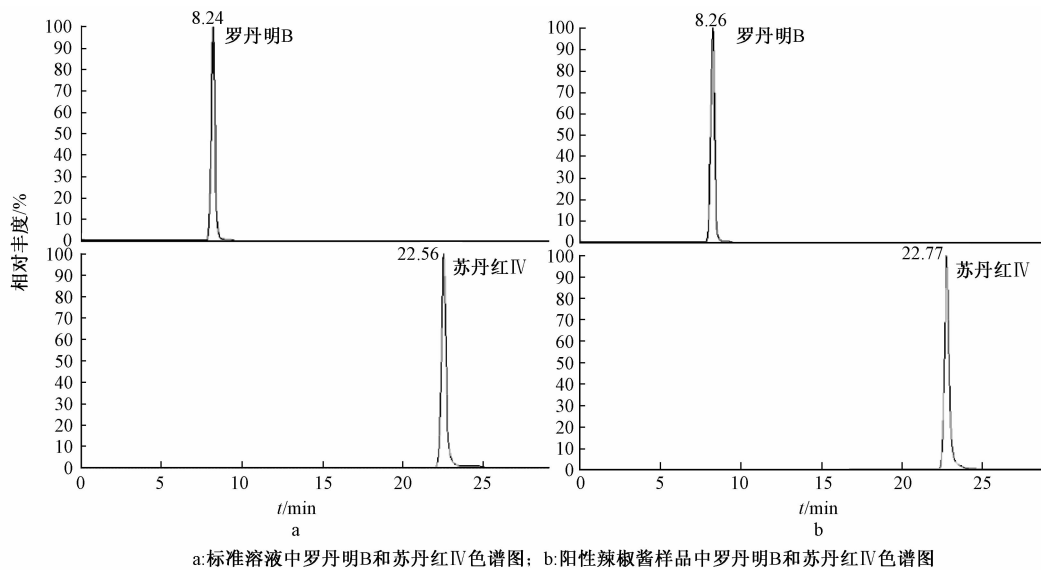


图3 阳性辣椒酱样品选择反应监测色谱图

Figure 3 Chromatograms of positive chili sauce in SRM mode

参考文献

[1] HOU X L, LI Y G, GAO S J, et al. Analysis of para red and sudan dyes in egg yolk by UPLC-MS-MS [J]. Chromatographia, 2010, 71: 135-138.

[2] 黄百芬, 铁晓成, 钱欣, 等. 固相萃取-高效液相色谱荧光检测法测定染色虾米中的碱性玫瑰精含量 [J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(1): 17-19.

[3] 林钦. 高效液相色谱法同时测定豆制品种的碱性橙和碱性嫩黄 O 染料 [J]. 色谱, 2007, 25(5): 776-777.

[4] 金玉娥, 孙丕, 沈红, 等. 食品中违禁色素橙黄 II 和酸性间胺黄的 HPLC 测定研究 [J]. 上海计量测试, 2006, 33(4): 19-21.

[5] 赵志磊, 吴广臣, 李小亭, 等. 固相萃取-HPLC 测定食品中皂黄的含量 [J]. 食品科技, 2008, 33(6): 204-206.

[6] CAL N R, VILARINO L J M, MARTINEZ F G, et al. High-performance liquid chromatography analysis of ten dyes for control

of safety of commercial articles [J]. J Chromatogr A, 2008, 1179: 152-160.

[7] ERTAS E, OZER H, ALASALVAR C. A rapid HPLC method for determination of sudan dyes and para red in red chili pepper [J]. Food Chemistry, 2007, 105: 756-760.

[8] FERRER C, ALBA F A R, FERRER I. Analysis of illegal dyes in food by LC/TOF-MS [J]. Int J Environ Anal Chem, 2007, 87: 999-1012.

[9] SUN H W, WANG F C, AI L F. Determination of banned 10 azo-dyes in hot chili products by gel permeation chromatography-liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2007, 1164: 120-128.

[10] MURTY M R V S, SRIDHARA C N, PRABHAKAR S, et al. Simultaneous quantitative determination of sudan dyes using liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2009, 115:

- 1556-1562.
- [11] CUI X Y, CHU X G, JERRY A Z, et al. Discovering sudan IV in salty eggs with LC-TOF-MS [J]. Chromatographia, 2010, 71: 139-142.
- [12] Official Journal of the European Communities. 2002/657/EC Implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results [S].

实验技术与方法

气相色谱法检测茶饮料中 4 种残留农药

傅强, 杨仁斌, 刘双双, 许爽, 谢莉

(湖南农业大学资源环境学院, 湖南 长沙 410128)

摘要:目的 建立利用固相萃取-气相色谱法同时测定茶饮料中乐果、腐霉利、哒螨灵、高效氯氰菊酯 4 种农药的分析方法。方法 考察了提取剂、固相萃取柱对检测的影响。样品采用乙腈提取, 经弗罗里硅土柱净化, 色谱柱采用 Rtx-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。结果 4 种农药的线性良好, 相关系数为 0.999 4 ~ 0.999 9, 加标回收率为 88.76% ~ 102.4%, 相对标准偏差小于 5%, 检测限在 0.001 ~ 0.01 mg/kg 之间。结论 该操作简单, 节约了时间与有机溶剂, 为饮料中多残留分析提供参考。

关键词: 茶饮料; 农药残留; 气相色谱; 食品安全

中图分类号: X384 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2012)05-0435-03

Determination of four kinds of pesticide residues in tea drinks by GC

Fu Qiang, Yang Renbin, Liu Shuangshuang, Xu Shuang, Xie Li

(College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Hunan Changsha 410128, China)

Abstract: Objective A method based on solid phase extraction (SPE) coupled with gas chromatography was established for the determination of four kinds of pesticides, dimethoate, procymidone, pyridaben and beta-cypermethrin in tea drinks. **Methods** The effects of extraction solvent, solid phase extraction on the detection were investigated. The sample was extracted with acetonitrile, purified by Florisil SPE. The column was Rtx-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm). **Results** The results showed that the method provided a good linearity for 4 kinds of pesticides with correlation coefficients of 0.9994-0.9999. The recoveries were in the range of 88.76%-102.4%, the relative standard deviations (RSDs) were less than 5.0% and the detection limits ranging from 0.001 to 0.01 mg/kg. **Conclusion** The method has the advantages of simplicity, fast and less organic solvent consuming. The method could meet the requirements for the determination, and it was a useful method for the multi-residue analysis of trace substances in drink samples.

Key words: Tea drinks; pesticide residue; gas chromatography; food safety

各种各样的饮料,以及形形色色的酒水出现在日常生活中^[1],建立一套快速准确地检测液态食品中的农药残留的分析方法,能提高食品安全质量,也方便一次完成尽可能多的农药残留的监测。关于多残留检测方法的研究主要用的是 GC/MS、

HPLC/MS 或者更高级的仪器设备检测^[2-6]。本实验采样 GC-ECD 检测茶饮料中的农药残留,是适用于大多数实验室的检测条件,选用具有代表性有机磷(乐果)、有机氯(哒螨灵、腐霉利)和拟除虫菊酯类(高效氯氰菊酯)农药作为研究对象,在现有的报道中^[7-16],这 4 种农药是选择不同的仪器、不同的检测器、不同的色谱柱进行检测,同时检测这 4 种农药的分析方法还未见报道。

收稿日期:2012-05-25

基金项目:农业部农药检定所项目(NCR11021)

作者简介:傅强 男 博士 研究方向为环境污染物检测及技术

E-mail: fuqiang0410@163.com

通信作者:杨仁斌 男 教授 研究方向为环境污染治理 E-mail:

yrb4806@ yahoo.com.cn

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

GC-2014 气相色谱仪带电子捕获检测器和 GC