

# 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

周佳\*, 禹洁, 朱书强, 邵永华, 黄韡, 祖新

(甘肃省食品检验研究院, 甘肃 兰州 730030)

**摘要:** 采用四丁基氯化铵和辛酸合成新型疏水性低共熔材料, 并以其为萃取剂建立了快速测定饮料、配制酒中 11 种有机合成色素的高效液相色谱方法。样品经水稀释, 以 200  $\mu\text{L}$  低共熔溶剂萃取后, 采用高效液相色谱-二极管阵列检测器(HPLC-DAD)检测, 外标法定量。结果表明, 11 种有机合成色素在各自的质量浓度范围内均呈良好的线性关系, 相关系数( $r^2$ )均大于 0.996, 检出限为 0.03~0.31 mg/kg, 定量下限为 0.08~1.02 mg/kg; 加标回收率为 92.6%~103%, 相对标准偏差(RSD)为 0.98%~4.3%。该方法快速、简便、精准, 适用于饮料、配制酒中有机合成色素的检测。

**关键词:** 低共熔溶剂; 有机合成色素; 绿色溶剂; 高效液相色谱

**中图分类号:** O657.5; TS207.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2019)11-1358-06

## Determination of 11 Organic Synthetic Pigments in Drink and Compound Wine by Deep Eutectic Solvent Extraction/High Performance Liquid Chromatography

ZHOU Jia\*, YU Jie, ZHU Shu-qiang, SHAO Yong-hua, HUANG Wei, ZU Xin

(Gansu Food Inspection and Research Institute, Lanzhou 730030, China)

**Abstract:** A method of high performance liquid chromatography (HPLC) with deep eutectic solvent extraction was established for the rapid determination of organic synthetic pigments in drinks and compound wines. The deep eutectic solvent was a new hydrophobic eutectic material synthesized with tetrabutyl ammonium chloride and octanoic acid. Samples were dissolved with water, then extracted with 200  $\mu\text{L}$  deep eutectic solvent, finally detected by HPLC-diode array detector (DAD) and quantified by external standard method. Results indicated that there were good linear relationships for 11 kinds of organic synthetic pigments in respective mass concentration ranges with their correlation coefficients ( $r^2$ ) all greater than 0.996. The limits of detection (LOD) and the limits of quantitation (LOQ) were in the ranges of 0.03-0.31 mg/kg and 0.08-1.02 mg/kg, respectively. The recoveries ranged from 92.6% to 103% with relative standard deviations (RSD) of 0.98%-4.3%. The method is rapid, simple and accurate, and is suitable for the determination of organic synthetic pigments in drinks and compound wines.

**Key words:** deep eutectic solvent; organic synthetic pigments; green solvent; high performance liquid chromatography

我国允许添加的有机合成色素包括新红、柠檬黄、日落黄、胭脂红、苋菜红、诱惑红、酸性红、亮蓝、靛蓝、赤藓红、喹啉黄等 11 种。其中, 喹啉黄为 2-(2-喹啉基)-茛菪基-1, 3-二酮单磺酸钠盐和 2-(2-喹啉基)-茛菪基-1, 3-二酮二磺酸钠盐的混合物, 一钠盐和二钠盐各存在 2 个同分异构体<sup>[1]</sup>, 所以喹啉黄的含量按照 4 种混合物的加和值进行计算。

有机合成色素大多由萘酚、对氨基苯磺酸化合而成, 在人体内可代谢产生强致癌性物质, 尤其是偶氮类合成色素, 进入人体后在偶氮还原酶的作用下会生成芳香胺类化合物, 并与靶细胞作用引起癌症<sup>[2-3]</sup>。研究表明, 长期摄入含有有机合成色素的食品会引起过敏症(哮喘、鼻炎等), 导致儿童出现脾

收稿日期: 2019-07-02; 修回日期: 2019-07-22

基金项目: 甘肃省科技计划重点研发项目(18YF1FA048); 甘肃省食品药品科研计划项目(2018GSFDA040)

\* 通讯作者: 周佳, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品安全分析, E-mail: henry\_zona@126.com

气暴躁、注意力下降、多动症等症状,甚至会影响其智力<sup>[4]</sup>。GB 2760-2014标准中规定了相关添加剂的使用范围及限量<sup>[5]</sup>。但受利益的驱使,超范围、超标使用有机合成色素的情况时有发生。综上,为了老百姓舌尖上的安全,检测有机合成色素是非常有必要的。目前检测有机合成色素的方法有高效液相色谱法<sup>[1,6-7]</sup>、液相色谱-串联质谱法<sup>[1,8-9]</sup>、分光光度法<sup>[10]</sup>和薄层色谱法<sup>[11]</sup>等。但上述方法存在前处理步骤繁琐、耗时长、试剂用量大、目标物损失大等缺点。

绿色溶剂作为一种环境友好的新型萃取溶剂,近年来日益受到关注。其中,低共熔溶剂(DES)是由氢键受体(季铵盐)与氢键供体(醇、酸等)通过氢键作用形成的液体混合物<sup>[12-14]</sup>。按照溶解性的不同,DES可分为亲水性和疏水性。由于其具有生物降解性、不可燃性、价廉、易制备、环境友好等特点<sup>[15]</sup>,受到了广泛应用<sup>[16]</sup>。例如,以氯化胆碱和乙二醇合成的DES萃取调味油中的酸性橙Ⅱ、碱性橙21和碱性橙22<sup>[17]</sup>;以氯化胆碱和乳酸合成的DES萃取香茶藨子叶片中总酚酸、总黄酮<sup>[18]</sup>;以氯化胆碱和甘油合成的DES萃取食用油中铅和镉<sup>[19-20]</sup>等。然而,上述研究多采用亲水性DES进行目标物萃取,并不适用于水基样品。

本研究以四丁基氯化铵和辛酸为原料合成疏水性DES,并将其作为萃取溶剂,建立了饮料、配制酒中新红、柠檬黄等11种有机合成色素的高效液相色谱-二极管阵列检测(HPLC-DAD)分析方法。与传统方法相比,本方法操作步骤更简单、检测损失更少、目标物种类更多。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与材料

四辛基氯化铵、四甲基氯化铵、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(上海成捷化学有限公司)。标准品:柠檬黄、日落黄、苋菜红、胭脂红、诱惑红、酸性红、亮蓝、靛蓝、赤藓红、新红、喹啉黄(纯度>98%,德国Dr. Ehrenstorfer公司),甲醇(色谱纯,美国Fisher公司),癸酸、辛酸、水杨酸(分析纯,上海安谱实验科技股份有限公司)。去离子水由GenPure UV-TOC/UF×CAD plus超纯水机(美国赛默飞世尔科技公司)制备。

液体样品均购于当地超市。碳酸饮料、茶饮料、配制酒样品直接使用,果蔬汁饮料、蛋白饮料样品稀释10倍,离心后取上清液作为样品待测液。

### 1.2 仪器与设备

Waters 2695 高效液相色谱仪(美国沃特世公司,配DAD检测器);控温磁力搅拌器、Genius 3 涡旋仪(德国IKA公司);玻璃注射器(10 mL,上海安谱实验科技股份有限公司);液相微量进样针(10  $\mu$ L,日本岛津公司)。

### 1.3 溶液的配制

分别称取适量11种目标物的标准物质,以去离子水溶解配制成单一标准储备液(1 000  $\mu$ g/mL),并于4  $^{\circ}$ C储存备用。

分别吸取各单一标准储备液,以去离子水溶解配制成混合标准溶液,其中柠檬黄、日落黄、胭脂红、苋菜红、诱惑红、酸性红、靛蓝、赤藓红、新红、喹啉黄3(QYNa I)、喹啉黄4(QYNa II)的质量浓度为1.0  $\mu$ g/mL,喹啉黄1(QYNa<sub>2</sub> I)、亮蓝为2.0  $\mu$ g/mL,喹啉黄2(QYNa<sub>2</sub> II)为4.0  $\mu$ g/mL。

### 1.4 实验方法

1.4.1 低共熔溶剂的制备 按照表1制备低共熔溶剂,分别称取氢键供体和氢键受体于25 mL圆底烧瓶中,在40  $^{\circ}$ C油浴中加热至两种混合物变成透明澄清液体,自然冷却至室温后备用。

表1 低共熔溶剂的合成条件  
Table 1 Synthesis conditions of deep eutectic solvents

No.	Hydrogen bond acceptor	Hydrogen bond donor	Mole ratio
DES-1	Tetrabutyl ammonium chloride(四丁基氯化铵)	Octanoic acid(辛酸)	1:2
DES-2	Tetrabutyl ammonium chloride(四丁基氯化铵)	Decanoic acid(癸酸)	
DES-3	Tetramethyl ammonium chloride(四甲基氯化铵)	Decanoic acid(癸酸)	
DES-4	Tetramethyl ammonium chloride(四甲基氯化铵)	Octanoic acid(辛酸)	
DES-5	Tetraoctyl ammonium bromide(四辛基溴化铵)	Decanoic acid(癸酸)	

(续表 1)

No.	Hydrogen bond acceptor	Hydrogen bond donor	Mole ratio
DES - 6	Tetraoctyl ammonium bromide(四辛基溴化铵)	Octanoic acid(辛酸)	
DES - 7	1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride(1-乙基-3-甲基咪唑氯盐)	Octanoic acid(辛酸)	
DES - 8	1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride(1-乙基-3-甲基咪唑氯盐)	Decanoic acid(癸酸)	
DES - 9	1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride(1-乙基-3-甲基咪唑氯盐)	Salicylic acid(水杨酸)	
DES - 10	1-Hexyl-3-methylimidazolium chloride(1-己基-3-甲基咪唑氯盐)	Octanoic acid(辛酸)	
DES - 11	1-Hexyl-3-methylimidazolium chloride(1-己基-3-甲基咪唑氯盐)	Decanoic acid(癸酸)	
DES - 12	1-Hexyl-3-methylimidazolium chloride(1-己基-3-甲基咪唑氯盐)	Salicylic acid(水杨酸)	

**1.4.2 目标物的萃取** 将 200  $\mu\text{L}$  疏水性 DES 置于 10 mL 玻璃注射器中, 准确吸取 5 mL 混合标准溶液(或样品待测液)注入上述玻璃注射器, 涡旋 2 min。静置 3 min, 将油状液滴推至注射器口, 用微量进样针吸取疏水性 DES 于 2 mL 压盖离心管, 以甲醇溶解并定容至 0.5 mL, 过 0.45  $\mu\text{m}$  微孔有机滤膜后, 待测。

**1.4.3 色谱条件** 色谱柱: CAPCELL PAK MG II  $\text{C}_{18}$  色谱柱(250 mm  $\times$  4.6 mm  $\times$  5  $\mu\text{m}$ , 日本资生堂); 柱温: 35  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样体积: 10  $\mu\text{L}$ ; 检测波长: 254 nm; 流动相: A 为 0.02 mol/L 乙酸铵水溶液, B 为甲醇, 流速为 0.8 mL/min。梯度洗脱程序: 0.01 ~ 7.00 min, 20% ~ 35% B; 7.00 ~ 9.00 min, 35% ~ 80% B; 9.00 ~ 19.00 min, 80% ~ 95% B; 在 0.01 min 内线性递减至 20% B, 保持 6 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 特异性低共熔溶剂的选择

采用表 1 中合成的 12 种 DES 对 11 种目标物进行特异性吸附试验, 结果显示, DES - 6 无吸附效果; DES - 4、DES - 7 与目标物发生反应, 进而使溶液颜色消退; DES - 8、DES - 9、DES - 11 对目标物有轻微的吸附效果, 但 DES 析出并上浮; DES - 3、DES - 12 对目标物有轻微的吸附效果, 但 DES 析出并沉淀; DES - 1、DES - 2、DES - 5、DES - 10 对目标物有明显吸附, 且呈油状液体悬浮于样品中。

进一步对比了 DES - 1、DES - 2、DES - 5、DES - 10 的萃取效率, 结果表明 DES - 1 的萃取效率最佳且易于吸取, DES - 2 的萃取效率次之但不易吸取。DES - 1 的液体黏度及表面张力相对最低, 有助于提高 DES 液滴在水中的分散性, 从而提高目标物的萃取率。这是因为 DES 烷基链长度的增加会导致黏度增大, 不利于其在水中分散; 同时由于目标物均为水溶性, 按照相似相溶理论, DES 碳链越长, 则极性越弱越难萃取目标物, 因此萃取效率会下降。综上, 最终选用经四丁基氯化铵和辛酸合成的 DES - 1 作为特异性低共熔溶剂。

### 2.2 萃取容器的选择

由于 DES 多为油状液滴, 易粘附在容器壁上, 因此本实验对萃取容器进行了考察。结果显示, 以塑料注射器为萃取容器时, DES 附着于器壁上, 不利于目标物的测定。而以玻璃注射器为萃取容器时, DES 吸附目标物并凝结为油状液滴浮于上层, 易于分离测试。故选用玻璃注射器作为萃取容器。

### 2.3 低共熔溶剂用量的选择

参照 GB 2760 - 2014<sup>[5]</sup> 对有机合成色素的限量要求, 并根据实际样品中有机合成色素的含量, 考察了 DES 用量对 11 种目标物萃取效率的影响。由图 1 可知, 当 DES 的用量为 50  $\mu\text{L}$  时, 柠檬黄的萃取率达 98%; 当增加 DES 的用量至 150  $\mu\text{L}$  时, 新红、胭脂红、日落黄、亮蓝、酸性红、喹啉黄 3、赤藓红的萃取率均达 92% 以上; 增加 DES 用量至 200  $\mu\text{L}$  时, 苋菜红、靛蓝、喹啉黄 1、喹啉黄 2、诱惑红、喹啉黄 4 的萃取率均达 97%; 继续增加 DES 用量时, 11 种

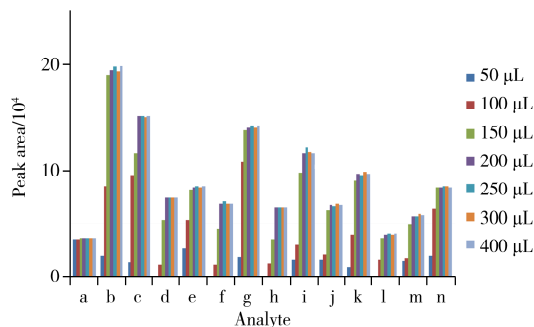


图 1 低共熔溶剂用量对 11 种目标物萃取效率的影响

Fig. 1 Effect of deep eutectic solvent amount on the extraction efficiencies of 11 analytes

a: lemon yellow; b: new red; c: amaranth; d: indigo; e: carmine; f: QYNa<sub>2</sub> I; g: sunset yellow; h: QYNa<sub>2</sub> II; i: allura red; j: brilliant blue; k: acid red; l: QYNa I; m: QYNa II; n: erythrosine

目标物的萃取率无明显增大。综上,当DES的用量为200  $\mu\text{L}$ 时,11种有机合成色素(14种待测物质)的萃取率均达97%以上,故选择DES的最佳用量为200  $\mu\text{L}$ 。

## 2.4 待测液 pH 值的影响

考虑到实际样品的 pH 值不同,如碳酸饮料、果蔬汁饮料、葡萄酒、茶饮料、蛋白饮料等的 pH 值偏酸性,饮用水的 pH 值偏中性,因此对待测液的 pH 值(pH 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0)进行了考察。采用200  $\mu\text{L}$  DES 分别萃取3 min 后进行测定,结果显示 pH 值对萃取效果的影响不大,因此不调节待测液的 pH 值。

## 2.5 涡旋时间的影响

采用200  $\mu\text{L}$  DES 对“1.3”中的混合标准溶液进行萃取并上机测试,考察不同涡旋时间(1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0、5.0 min)对目标物萃取效率的影响。萃取率的计算如下:  $X = (A_i/A_{\text{stdi}}) \times 100\%$  ( $X$ 为萃取率;  $A_i$ 为对混合标准溶液萃取后目标物的峰面积;  $A_{\text{stdi}}$ 为混合标准溶液中目标物的峰面积)。结果表明,柠檬黄、苋菜红在涡旋时间为2 min 时萃取率 > 98%,其余目标物在涡旋时间为3 min 时萃取率 > 98%,综合考虑最终选择最优涡旋时间为3 min。

## 2.6 液相色谱条件的优化

采用 GB 5009.35-2016<sup>[6]</sup>及文献<sup>[1]</sup>中的液相色谱条件对“1.3”中的混合标准溶液进行检测,11种目标物无法完全出峰,存在峰重合、峰前沿的情况。由于目标物种类多,喹啉黄还需出4个色谱峰,故将流动相流速调整为0.8 mL/min,以保证充足的色谱出峰时间。考虑到流动相梯度对目标物峰形、灵敏度的影响,对流动相梯度进行了优化,具体梯度见表2。结果显示,采用流动相梯度a时,混合标准溶液仅出10个色谱峰;采用梯度b时出12个色谱峰;采用梯度c、d、e时,均出了13个色谱峰;当改用梯度f时,14种物质均得到有效分离,且峰形尖锐,能够满足定性定量的要求。因此,本实验选择流动相梯度f。

表2 不同流动相梯度  
Table 2 Gradient of different mobile phases

Mobile phase	Flow rate (mL/min)	Gradient program							
a	0.80	$t$ (min)	0.01	5.00	8.50	10.00	19.00	19.10	25.00
		$\varphi_{\text{methanol}}$ (%)	20	35	55	80	98	20	20
b	0.80	$t$ (min)	0.01	5.00	12.00	18.00	18.10	25.00	
		$\varphi_{\text{methanol}}$ (%)	15	35	95	95	15	15	
c	0.80	$t$ (min)	0.01	5.00	8.50	10.00	19.00	19.10	25.00
		$\varphi_{\text{methanol}}$ (%)	20	30	50	20	98	20	20
d	1.00	$t$ (min)	0.01	5.00	12.00	18.00	18.10	25.00	
		$\varphi_{\text{methanol}}$ (%)	20	35	98	98	20	20	
e	0.80	$t$ (min)	0.01	6.50	7.00	10.00	19.00	19.10	25.00
		$\varphi_{\text{methanol}}$ (%)	20	35	60	80	95	20	20
f	0.80	$t$ (min)	0.01	7.00	9.00	19.00	19.01	25.00	
		$\varphi_{\text{methanol}}$ (%)	20	35	80	95	20	20	

## 2.7 方法学验证

**2.7.1 线性关系与定量下限** 用0.02 mol/L 乙酸铵水溶液-甲醇(80:20)将各单一标准储备液进行稀释,其中喹啉黄1、亮蓝的质量浓度分别为2.0、5.0、10、20、50、100 mg/L,喹啉黄2的质量浓度分别为4.0、10、20、50、100、160 mg/L,其余物质的质量浓度分别为1.0、2.0、5.0、10、20、40 mg/L,按照本方法进行测定,以峰面积对质量浓度绘制标准曲线。结果表明:11种有机合成色素均线性关系良好,相关系数均大于0.996(见表3)。

向空白样品中添加混合标准溶液,在最佳条件下进行测定,根据3倍信噪比( $S/N=3$ )计算检出限(LOD),10倍信噪比( $S/N=10$ )计算定量下限(LOQ),测得11种有机合成色素的检出限为0.03~0.31 mg/kg,定量下限为0.08~1.02 mg/kg(见表3)。

**2.7.2 回收率与相对标准偏差** 采用碳酸饮料进行加标实验,向空白碳酸饮料样品中添加3个水平的

14 种目标物质的单一标准储备液, 其中喹啉黄 1 和亮蓝的加标水平为 0.50、5.00、10.0 mg/kg, 喹啉黄 2 为 1.00、10.0、20.0 mg/kg, 其余目标物质的加标水平均为 0.25、2.50、5.00 mg/kg。按照“1.4”进行测定, 每个水平平行测定 3 次。由表 3 可知, 11 种有机合成色素的回收率为 92.6%~103%, 相对标准偏差(RSD)为 0.98%~4.3%, 能满足分析要求。

表 3 11 种有机合成色素的线性关系、检出限、定量下限、回收率及相对标准偏差

Table 3 Linear relations, LODs, LOQs, recoveries and relative standard deviations of 11 organic synthetic pigments

Analyte	$r^2$	Linear range (mg/L)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Added (mg/kg)	Recovery (%)	RSD (%)
Lemon yellow(柠檬黄)	0.999 7	1.0~40	0.07	0.22	0.25, 2.50, 5.00	95.3, 94.3, 96.6	2.6, 3.1, 2.0
New red(新红)	0.999 6	1.0~40	0.03	0.10	0.25, 2.50, 5.00	95.8, 98.8, 94.9	1.6, 1.2, 2.2
Amaranth(苋菜红)	0.998 6	1.0~40	0.04	0.13	0.25, 2.50, 5.00	96.8, 92.6, 95.3	2.5, 2.2, 2.1
Indigo(靛蓝)	0.998 5	1.0~40	0.07	0.23	0.25, 2.50, 5.00	97.7, 101, 95.6	0.98, 2.2, 4.0
Carmine(胭脂红)	0.999 7	1.0~40	0.06	0.21	0.25, 2.50, 5.00	97.5, 95.8, 98.2	2.3, 2.5, 3.7
QYNa <sub>2</sub> I(喹啉黄 1)	0.999 3	2.0~100	0.15	0.51	0.50, 5.00, 10.0	101, 97.2, 95.5	3.0, 2.4, 2.1
Sunset yellow(日落黄)	0.999 8	1.0~40	0.04	0.13	0.25, 2.50, 5.00	95.2, 96.2, 98.7	3.3, 2.1, 3.2
QYNa <sub>2</sub> II(喹啉黄 2)	0.999 6	4.0~160	0.31	1.02	1.00, 10.0, 20.0	93.5, 94.6, 97.5	2.4, 2.0, 2.8
Allura red(诱惑红)	0.996 3	1.0~40	0.03	0.08	0.25, 2.50, 5.00	103, 99.0, 97.6	2.5, 4.1, 3.2
Brilliant blue(亮蓝)	0.999 7	2.0~100	0.13	0.44	0.50, 5.00, 10.0	96.3, 98.9, 95.6	2.1, 1.9, 3.2
Acid red(酸性红)	0.998 9	1.0~40	0.04	0.15	0.25, 2.50, 5.00	96.2, 94.3, 93.1	2.9, 3.3, 3.1
QYNa I(喹啉黄 3)	0.999 7	1.0~40	0.10	0.34	0.25, 2.50, 5.00	98.5, 93.8, 97.4	2.1, 2.3, 3.4
QYNa II(喹啉黄 4)	0.998 7	1.0~40	0.07	0.25	0.25, 2.50, 5.00	93.6, 93.2, 94.7	2.2, 2.6, 3.5
Erythrosine(赤藓红)	0.998 6	1.0~40	0.06	0.19	0.25, 2.50, 5.00	94.5, 100, 98.5	2.9, 3.6, 4.3

## 2.8 实际样品检测

采用本方法对购自兰州市超市的碳酸饮料(5 份)、茶饮料(5 份)、果蔬汁饮料(10 份)、蛋白饮料(5 份)、配制酒(5 份)进行测定, 每个样品平行测定 5 份。结果表明, 有 2 份碳酸饮料、1 份果蔬汁饮料、2 份蛋白饮料、2 份配制酒检出有机合成色素, 茶饮料未检出。按照阳性样品中有机合成色素的种类及含量添加相应的单一标准储备液, 进行加标回收实验, 回收率为 92.4%~103% (见表 4)。

表 4 实际样品的含量及加标回收率

Table 4 Contents and recoveries of actual samples

Sample	Analyte	Content(mg/kg)	Added(mg/kg)	Recovery(%)
Sodas 1#(碳酸饮料 1#)	Amaranth	19.82	20.00	98.6
	Carmine	20.29	20.00	96.6
Sodas 2#(碳酸饮料 2#)	Lemon yellow	29.64	30.00	103
	Sunset yellow	9.25	10.00	95.3
Fruit and vegetable juice blends 1# (果蔬汁饮料 1#)	Lemon yellow	15.64	20.00	93.2
	Brilliant blue	5.23	10.00	92.4
Protein drink 1#(蛋白饮料 1#)	Carmine	10.25	10.00	92.6
Protein drink 2#(蛋白饮料 2#)	Lemon yellow	12.67	10.00	93.1
Compound wine 1#(配制酒 1#)	Carmine	26.41	50.00	95.0
Compound wine 2#(配制酒 2#)	Quinoline yellow	26.19	50.00	96.8

图 2 分别为阳性样品(碳酸饮料 2#)与 11 种有机合成色素标准品的色谱图, 其中喹啉黄 = 喹啉黄 1 + 喹啉黄 2 + 喹啉黄 3 + 喹啉黄 4。

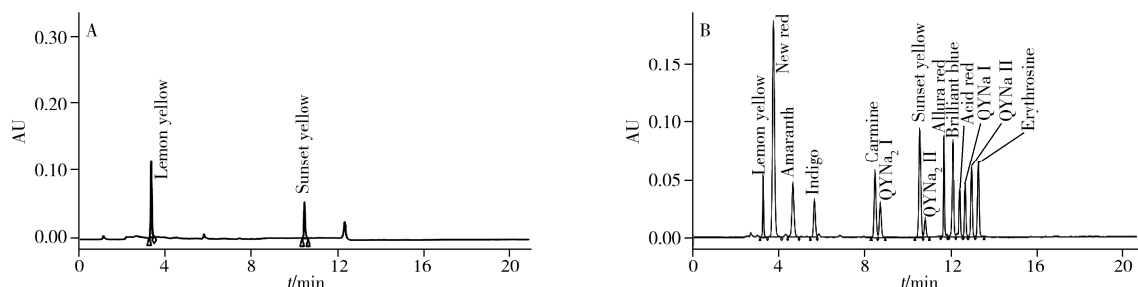


图 2 阳性样品(A)与 11 种有机合成色素标准品(B)的色谱图

Fig. 2 Chromatograms of the positive sample(A) and the standard of 11 organic synthetic pigments(B)

## 2.9 与传统方法的对比

将本文方法与 GB 5009.35-2016<sup>[6]</sup> 方法进行比较, 结果显示, 本方法具有耗时短、试剂友好、成本低、可检测的目标物数量多等特点(见表5)。

表5 本文方法与传统方法的对比

Table 5 Comparison between the method in this paper and the traditional method

Method	Test time	Reagent types and volume	Number of experimental vessels	Volatility	Cost	Amount of analytes
[6]	240 min	6, 176 mL	16	Yes	High	7
This method	40 min	2, 0.7 mL	6	No	Low	11

## 3 结 论

本文以四丁基氯化铵和辛酸为原料合成了新型的疏水性低共熔溶剂, 将其作为萃取溶剂, 建立了快速、高效、同时检测饮料、配制酒样品中11种有机合成色素的 HPLC-DAD 法。结果表明, 11种有机合成色素的检出限为 0.03~0.31 mg/kg, 定量下限为 0.08~1.02 mg/kg, 回收率为 92.6%~103%, 相对标准偏差为 0.98%~4.3%。本方法操作简单、回收率高、快速高效、目标物多, 可以广泛应用于饮料、配制酒中有机合成色素的检测。

### 参考文献:

- [1] DBS 32/012-2016. Food Safety Local Standard. Determination of Quinoline Yellow in Foods—HPLC, HPLC-MS/MS. Local Standards of the People's Republic of China(食品安全地方标准 食品中喹啉黄的检测 高效液相色谱法、液相色谱-质谱/质谱法. 中华人民共和国地方标准).
- [2] Zhao X Y, Li W S, Peng X B, Zhang W L, Wang X C, Chen X Y. *Food Nutr. China*(赵晓燕, 李维生, 彭晓蓓, 张文玲, 王宪昌, 陈相燕. 中国食物与营养), **2014**, 20(6): 10-12.
- [3] Li P F. *The Merchandise and Quality*(李鹏飞. 商品与质量), **2011**, (3): 9.
- [4] Li Q L, Tian J. *Food Ind.*(李巧玲, 田晶. 食品工业), **2017**, 38(11): 268-271.
- [5] GB 2760-2014. National Food Safety Standard. Standards for the Use of Food Additives. National Standards of the People's Republic of China(食品安全国家标准 食品添加剂使用标准. 中华人民共和国国家标准).
- [6] GB 5009.35-2016. National Food Safety Standard. Determination of Synthetic Colorants in Foods. National Standards of the People's Republic of China(食品安全国家标准 食品中合成着色剂的测定. 中华人民共和国国家标准).
- [7] Sha O, Zhu X S, Feng Y L, Ma W X. *Food Chem.*, **2015**, 174: 380-386.
- [8] Gao H G, Gong W J, Zhao Y G. *Anal. Sci.*, **2015**, 31: 205-210.
- [9] Li X Q, Zhang Q H, Ma K, Li M, Guo Z. *Food Chem.*, **2015**, 182: 316-326.
- [10] Turak F, Ozgur M U. *J. Chem.*, **2013**, Article ID 127847, 9 pages.
- [11] Zhang L T, Wang H, Wang L J, Kuang L H, Zhang H J, Fu X H. *Food Ind.*(张兰天, 王红, 王利军, 匡林鹤, 张会军, 付晓华. 食品工业), **2014**, 35(8): 238-242.
- [12] Abbott A P, Capper G, Davies D L, Rasheed R K, Tambyrajah V. *Chem. Commun.*, **2003**, 9(1): 70-71.
- [13] Abbott A P, Capper G, Davies D L, Rasheed R K. *Inorg. Chem.*, **2004**, 43(11): 3447-3452.
- [14] Abbott A P, Boothby D, Capper G, Davies D L, Rasheed R K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2004**, 126(29): 9142-9147.
- [15] Yu Y G, Lu X M, Zhou Q, Dong K, Yao H W, Zhang S J. *Chem. - Eur. J.*, **2008**, 14(35): 11174-11182.
- [16] Tang B K, Zhang H, Kyung H R. *J. Sep. Sci.*, **2015**, 38(6): 1053-1064.
- [17] Liu H Q, Chen M T, Wang W D, Lin X B, Xiao Z E, Li Y, Du Y G. *Chin. J. Anal. Lab.*(刘慧强, 陈美婷, 王伟达, 林晓冰, 肖泽恩, 李芸, 杜业刚. 分析实验室), **2018**, 37(8): 932-936.
- [18] Du W W. *Study on Extraction and Biological Activity of Total Phenols and Flavonoids from Ribes Odoratum Wendl. Leaves*. Harbin: Northeast Forestry University(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. 哈尔滨: 东北林业大学), **2016**.
- [19] Bai F, Hua C, Li J, Xiong S. *Mod. Chem. Ind.*(白芳, 华超, 李静, 熊帅. 现代化工), **2017**, 37(2): 20-24.
- [20] Zhu S Q, Sun S K, Zhou J, Zhang H X. *J. Instrum. Anal.*(朱书强, 孙世琨, 周佳, 张海霞. 分析测试学报), **2019**, 38(6): 755-760.

(责任编辑: 丁 岩)