DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250916008
引用格式: 倪瑞敏, 周宏霞, 王秀丽, 等. 高效液相色谱-串联质谱法快速测定榴莲中 11 种黄色工业染料[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(5): 271–279.
NI RM, ZHOU HX, WANG XL, *et al*. Rapid determination of 11 kinds of yellow industrial dyes in *Durio zibetuinus* Murr by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(5): 271–279. (in Chinese with English abstract).

高效液相色谱-串联质谱法快速测定榴莲中 11 种黄色工业染料

倪瑞敏[1,2*], 周宏霞[1,2], 王秀丽[1,2], 张梅超[1,2], 张玉洁[1,2]

(1. 威海市食品药品检验检测研究院, 威海 264200;
2. 威海市食品药品质量评价与技术研究重点实验室, 威海 264200)

摘 要: 目的 建立高效液相色谱-串联质谱法快速测定榴莲中碱性嫩黄等 11 种黄色工业染料的分析方法。**方法** 榴莲果肉样品经 80%乙腈水溶液超声提取, 榴莲果皮样品经乙腈超声提取, 均用 60 mg N-丙基乙二胺硅烷化硅胶净化。采用 Agilent Poroshell 120 EC-C_{18} (3.0 mm×100 mm, 2.7 μm)色谱柱分离, 以甲醇-0.1%甲酸水为流动相进行梯度洗脱, 由电喷雾正离子扫描和多反应监测模式下的高效液相色谱-串联质谱法进行检测, 外标基质标准曲线法定量。**结果** 在 0.2~10.0 ng/mL 质量浓度范围内, 11 种工业染料的线性相关系数(r)为 0.99346~0.99996, 线性关系较好。检出限为 1.0 μg/kg, 定量限为 2.0 μg/kg。在榴莲基质中分别进行 1、3、10 倍定量限的 6 组平行加标实验, 11 种工业染料的回收率为 74.6%~99.3%, 相对标准偏差为 1.1%~14.3%。**结论** 该方法操作简便, 结果准确, 适用于对榴莲中 11 种黄色工业染料的快速筛查与定量分析, 可为食品安全监管提供技术支持。

关键词: 高效液相色谱-串联质谱法; 工业染料; 榴莲

Rapid determination of 11 kinds of yellow industrial dyes in *Durio zibetuinus* Murr by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

NI Rui-Min[1,2*], ZHOU Hong-Xia[1,2], WANG Xiu-Li[1,2], ZHANG Mei-Chao[1,2], ZHANG Yu-Jie[1,2]

(1. *Weihai Institute for Food and Drug Control*, *Weihai* 264200, *China*; 2. *Weihai Key Laboratory of Food and Drug Quality Evaluation and Technical Research*, *Weihai* 264200, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid determination method for 11 kinds of yellow industrial dyes including auramine O and so on in *Durio zibetuinus* Murr by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** *Durio zibetuinus* Murr pulp samples were extracted by ultrasound with 80% acetonitrile aqueous solution, *Durio zibetuinus* Murr peel samples were extracted by ultrasound with acetonitrile, purified with 60 mg ethylenediamine-N-propyl silanized silica gel. The analytes were separated by Agilent Poroshell 120 EC-C_{18}

收稿日期: 2025-09-16
第一作者/*通信作者: 倪瑞敏(1991—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 1311039188@qq.com

(3.0 mm×100 mm, 2.7 μm) chromatographic column with methanol-0.1% formic as mobile phase by gradient elution. The determination was carrried out by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry in electrospray positive ion scanning and multi-reaction monitoring mode, and quantified by external standard matrix standard curve method. **Results** The linear correlation coefficients (r) of 11 kinds of industrial dyes were 0.99346–0.99996 within the range of 0.2–10.0 ng/mL, indicating a good linear relationship. The limits of detection were 1.0 μg/kg, and the limits of quantitation were 2.0 μg/kg. The recoveries of 11 kinds of industrial dyes ranged from 74.6% to 99.3% and the relative standard deviations were 1.1% to 14.3% at 6 kinds of parallel spiked tests with limits of quantitation of 1, 3 and 10 times for *Durio zibetuinus* Murr substrate. **Conclusion** This method is easy to operate, accurate in results, and suitable for rapid screening and quantitative analysis of 11 kinds of yellow industrial dyes in *Durio zibetuinus* Murr, providing technical support for food safety supervision.

KEY WORDS: high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; industrial dyes; *Durio zibetuinus* Murr

0 引 言

榴莲因其较高的营养价值和独特的口感深受大众喜爱。我国榴莲主要依赖于进口，是世界上最大的榴莲进口国，2024 年榴莲进口量达 1492.59 万 t，同比增长 72.86%，进口金额高达 497.40 亿元[1]。部分不法商家为使榴莲呈现诱人的金黄色，掩盖未成熟果皮瑕疵或受损伤的表皮变色从而提高销量，在利益的驱动下，非法使用工业染料对榴莲进行染色。工业染料在榴莲中的非法添加已成为影响全球榴莲贸易的重大食品安全问题。2024 年底至 2025 年初，中国海关在进口泰国榴莲中检测出碱性嫩黄的工业染料，自 2025 年 1 月 10 日起实施新规，要求所有出口至中国的榴莲每批都必须附有碱性嫩黄的检测报告[2]。工业染料大多是以苯、萘、甲苯等芳烃类化学产品为原料，经过硝化、磺化等一系列有机化学反应合成的化学品，具有一定的毒性[3]。工业染料主要用于非食品领域，如纺织品、皮革染色，长期食用含有工业染料的食品，可能会引起肝脏和肾脏的损伤、神经系统损伤、生殖和发育毒性等，我国严禁在食品中添加工业染料[4–6]。

目前，工业染料的检测技术主要有高效液相色谱法[7–9]、液相色谱-串联质谱法[10–12]等。钟丽琪等[7]采用超高效液相色谱法同时测定食品中 16 种工业染料，检出限为 0.26~0.88 mg/kg，检测时间为 27 min，根据保留时间定性，可能存在杂质干扰造成偏差。黄伟蓉等[13]利用高效液相色谱-串联质谱法测定熟肉中 8 种工业染料，根据离子丰度比进行定性，定量限为 0.1~2.5 μg/kg，检测时间为 16 min。由此可见，高效液相色谱法定性效果差，且灵敏度不高。液相色谱-串联质谱法检测时间更短、检出限更低，定性更加准确。目前检测食品中工业染料的国家标准主要是高效液相色谱法，并且所检测的工业染料种类较少，尚未有同时检测榴莲中 11 种黄色工业染料的国家标准。所报道的文献对工业染料的检测分析大部分集中在豆制品[14–16]、调味料[17–19]、水产品[20–22]、肉制品[23–24]等领域，但是这些基质与榴莲差别较大且工业染料的种类不同，无法完全适用于榴莲中工业染料的检测。并且很多文献所使用的前处理方法需要使用固相萃取柱[25–26]，如余晓琴等[11]使用 EMR-Lipid 小柱净化，操作烦琐，检验周期较长，成本较高。因此为实现对榴莲品质安全的监管，建立榴莲中的工业染料快速高效分析方法尤为重要。

本研究建立一种高效液相色谱-串联质谱法快速测定榴莲中 11 种黄色工业染料的分析方法，为榴莲中工业染料进行快速筛查与定量分析提供方法参考。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器与试剂

20 批榴莲采购自当地批发市场。榴莲果皮取出带刺外壳 5 mm 左右厚度约 400 g，切成小块状后粉碎均匀，冷冻保存。果肉去核约 400 g，均质后冷冻保存。

AB SCIEX QTRAP 6500 高效液相色谱质谱联用仪(美国 AB SCIEX 公司)；Agilent Poroshell 120 EC-C_{18} 色谱柱(3.0 mm×100 mm, 2.7 μm，美国安捷伦科技公司)；Kinetex C_{18} 柱(2.1 mm×100 mm, 2.6 μm)、Kinetex EVO-C_{18} 柱(2.1 mm×100 mm, 2.6 μm)(北京艾杰尔科技有限公司)；Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} 柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm，美国沃特世公司)；Practuml102-1CN 电子天平(感量 0.01 g)、Comfort II 超纯水机(德国赛多利斯公司)；5804R 高速冷冻离心机(德国艾本德公司)；V4DS025 涡旋振荡器(德国 IKA 公司)；KQ5200E 超声波清洗器(昆山美美超声仪器有限公司)。

乙腈、甲醇(色谱纯，美国赛默飞世尔科技公司)；甲酸(色谱纯，天津市大茂化学试剂厂)；N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、十八烷基硅烷(C_{18})(宁波鸿谱实验科技有限公司)；0.22 μm 微孔滤膜(天津市津腾实

验设备有限公司); 苏丹橙 G (CAS 号: 2051-85-6)、二甲基黄(CAS 号: 60-11-7)、分散橙 11 (CAS 号: 82-28-0)、分散橙 3 (CAS 号: 730-40-5)、二乙基黄(CAS 号: 2481-94-9)、碱性嫩黄(CAS 号: 2465-27-2)、分散黄 3 (CAS 号: 2832-40-8)、碱性橙 21 (CAS 号: 3056-93-7)、分散橙 1 (CAS 号: 2581-69-3)、碱性橙 22 (CAS 号: 4657-00-5)、分散橙 37 (CAS 号: 13301-61-6)标准物质(质量浓度均为 100 mg/L, 天津阿尔塔科技有限公司)。

1.2　实验方法

1.2.1　前处理方法

分别称取 1 g 榴莲果肉和果皮样品(精确至 0.01 g), 置于 50 mL 离心管中, 其中, 榴莲果肉样品加入 5 mL 80%乙腈水溶液, 榴莲果皮样品加入 5 mL 乙腈, 均拧紧盖子并涡旋混匀 1 min, 超声提取 20 min, 6000 r/min 离心 5 min。取上清液 1.5 mL 置于 10 mL 离心管中, 加入 60 mg PSA 进行净化, 涡旋振荡 1 min, 6000 r/min 离心 5 min, 取上清液经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后, 待上机检测。

1.2.2　标准溶液配制

准确移取上述 11 种工业染料标准溶液 500 μL 于 50 mL 容量瓶中, 以乙腈为溶剂定容至刻度, 配制成质量浓度为 1 μg/mL 的混合标准品储备液, –18 ℃保存。

1.2.3　液相色谱条件

色谱柱: Agilent Poroshell 120 EC-C_{18} 色谱柱(3.0 mm×100 mm, 2.7 μm); 流动相: A 相为 0.1%甲酸水溶液, B 相为甲醇, 梯度洗脱条件见表 1; 流速 0.3 mL/min; 柱温 35 ℃; 进样量 5 μL。

1.2.4　质谱条件

离子源类型: 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI); 扫描模式: 正离子扫描; 采集模式: 多反应监测; 离子源温度: 550 ℃; 离子电喷雾电压: 5000 V; 雾化气压力: 0.300 MPa; 辅助加热气压力: 0.300 MPa; 气帘气压力: 22 kPa; 定性离子对、定量离子对见表 2。

表 1　流动相的梯度洗脱条件

Table 1　Gradient elution conditions of mobile phase

时间/min	0.1%甲酸水溶液/%	甲醇/%
0.00	80	20
4.00	50	50
5.00	30	70
8.00	5	95
12.00	5	95
12.50	80	20
14.00	80	20

1.3　数据处理

使用 Analyst® 软件对原始数据进行采集, 使用 MultiQuant 3.0.2 软件对原始数据进行定性和定量分析, 使用 Microsoft Excel 2010 软件分析计算数据以及制作图表。

2　结果与分析

2.1　质谱条件的优化

采用电喷雾质谱蠕动泵直接进样的方式, 将质量浓度为 20 ng/mL 的 11 种工业染料混合标准溶液注入离子源, 选择正离子模式扫描, 进行一级质谱分析, 获得母离子相关参数; 然后进行二级质谱扫描子离子, 获得定性离子和定量离子, 并对离子对的参数进行优化。具体质谱参数见表 2。

2.2　色谱条件的优化

2.2.1　色谱柱的选择

考察 Kinetex C_{18} 柱(2.1 mm×100 mm, 2.6 μm)、Kinetex EVO-C_{18} 柱(2.1 mm×100 mm, 2.6 μm)、Agilent Poroshell 120 EC-C_{18} 柱(3.0 mm×100 mm, 2.7 μm)、Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} 柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)等 4 种不同型号的色谱柱对 11 种工业染料的分离效果。

表 2　11 种工业染料质谱参数

Table 2　Mass spectrum parameters of 11 kinds of industrial dyes

序号	化合物名称	保留时间/min	母离子(*m*/*z*)	子离子(*m*/*z*)	碰撞能/V	去簇电压/V
1	苏丹橙 G	7.20	215.1	93.1*, 198.2	24, 20	30
2	二甲基黄	8.86	226.0	77.1*, 120.1	24, 37	30
3	分散橙 11	7.51	238.1	164.7*, 181.4	42, 42	30
4	分散橙 3	7.24	243.2	122.1*, 75.1	23, 51	30
5	二乙基黄	9.60	254.2	77.0*, 134.1	27, 35	30
6	碱性嫩黄	5.00	268.1	147.0*, 107.0	39, 40	30
7	分散黄 3	7.35	270.0	107.1*, 150.0	27, 22	30
8	碱性橙 21	5.55	315.1	270.1*, 299.9	50, 34	30
9	分散橙 1	9.08	319.3	169.0*, 122.0	34, 29	30
10	碱性橙 22	6.51	391.1	376.0*, 220.0	41, 38	30
11	分散橙 37	8.71	392.1	351.0*, 133.2	32, 46	30

注: *为定量离子。

结果表明: Kinetex EVO-C_{18}柱无法实现对碱性嫩黄、碱性橙 21 的有效保留，利用 Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} 柱进行分离时碱性橙 21 和碱性橙 22 峰形较宽，Agilent Poroshell 120 EC-C_{18}柱和 Kinetex C_{18}柱均能实现对 11 种工业染料的有效分离，但是各个化合物在 Agilent Poroshell 120 EC-C_{18}柱上的响应值要大于 Kinetex C_{18}柱，保留效果更佳，因此选择 Agilent Poroshell 120 EC-C_{18}柱(3.0 mm×100 mm, 2.7 μm)。

2.2.2 流动相的选择

考察乙腈-0.1%甲酸水、乙腈-2 mmol/L 乙酸铵、乙腈-水、乙腈-0.1%甲酸水(含 2 mmol/L 乙酸铵)、甲醇-0.1%甲酸水、甲醇-2 mmol/L 乙酸铵、甲醇-水、甲醇-0.1%甲酸水(含 2 mmol/L 乙酸铵)等 8 种流动相组合对 11 种工业染料的分离效果。结果表明: 以乙腈作为流动相的有机相时，苏丹橙 G 的峰有分叉现象。甲醇-水为流动相时，分散橙 1 的峰形不佳，峰形较宽。以甲醇-2 mmol/L 乙酸铵和甲醇-0.1%甲酸水(含 2 mmol/L 乙酸铵)为流动相时，苏丹橙 G 的峰前 30 s 处有较强的干扰峰出现。以甲醇-0.1%甲酸水为流动相时，经梯度优化，进样后开始走梯度斜坡，有利于 11 种化合物更好地分离，且保留效果好，峰形及响应值均优于其他流动相组合。因此选择甲醇-0.1%甲酸水为流动相，经 Agilent Poroshell 120 EC-C_{18}柱(3.0 mm×100 mm, 2.7 μm)分离，优化后的各个离子色谱图如图 1 所示。

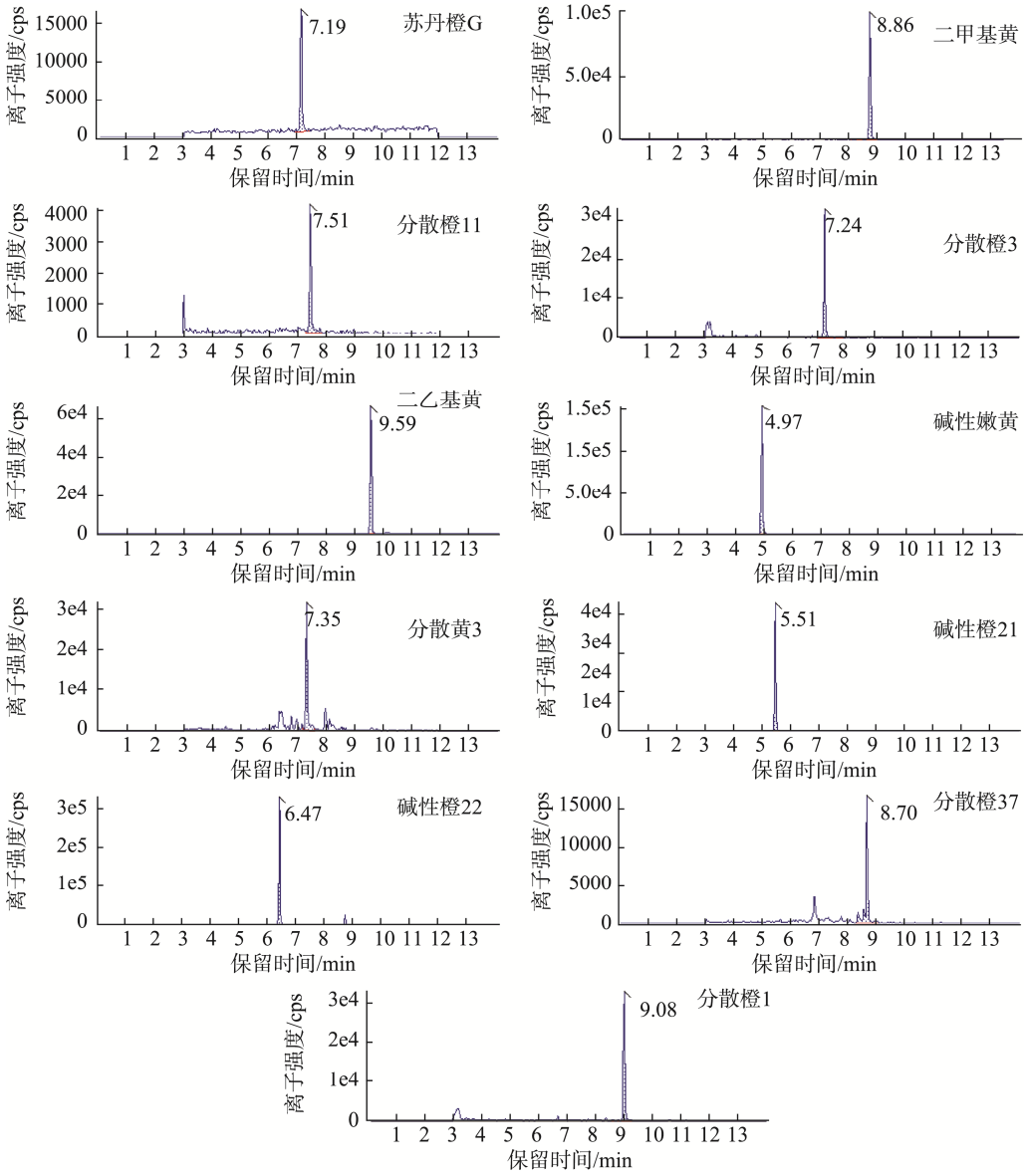


图 1 加标浓度为 4 μg/kg 的榴莲肉中 11 种工业染料的定量离子色谱图

Fig.1 Quantitative ion chromatogram of 11 kinds of industrial dyes in *Durio zibetuinus* Murr with a spiked concentration of 4 μg/kg

2.3　前处理条件的优化

2.3.1　提取溶剂的选择

目前在豆制品、肉制品、水产品和调味料中工业染料的检测研究报道中, 主要采用甲醇、乙腈、无水乙醇、正己烷为提取溶剂[27–29]。但是考虑到无水乙醇和正己烷作为提取溶剂, 需要经氮吹、复溶后方可上机, 无法满足快速检测的需要。因此优先考察乙腈、甲醇、乙腈+甲醇(1:1, *V*:*V*)、80%乙腈水溶液、80%甲醇水溶液、乙腈+甲醇+水(2:2:1, *V*:*V*:*V*)对提取率的影响。

向空白榴莲果肉和果皮中分别加入 10 μg/kg 的 11 种工业染料混合物, 考察上述 6 种提取试剂的提取效果, 结果见图 2。在榴莲果皮基质中, 采用乙腈作为提取溶剂时, 11 种化合物的回收率最高, 均能达到 70%以上, 采用其他 5 种提取溶剂时, 仅对苏丹橙 G、碱性嫩黄、碱性橙 21、分散橙 3 的提取效果较好, 回收率可达 70%以上, 其他 7 种化合物的回收率均比较低, 仅为 30.8%~68.7%。其原因可能是苏丹类染料、分散染料和碱性染料大部分都是强疏水性, 甲醇极性更强, 乙腈的中等极性更能有效溶解这些强疏水性目标化合物。因此选择乙腈作为提取溶剂。

在榴莲果肉基质中采用 80%乙腈水溶液提取时, 11 种化合物的提取效果均较好, 回收率为 70.6%~110.5%, 可能是因为榴莲果肉质地绵密、黏度较大, 工业染料易与样品紧密结合, 乙腈-水混合液有助于基质分散, 使提取试剂更有效地渗透到样品颗粒内部, 覆盖整个表面, 从而增加了提取试剂与待测化合物的相互作用强度, 使目标化合物更充分地被提取。因此选择 80%乙腈水溶液作为提取试剂。

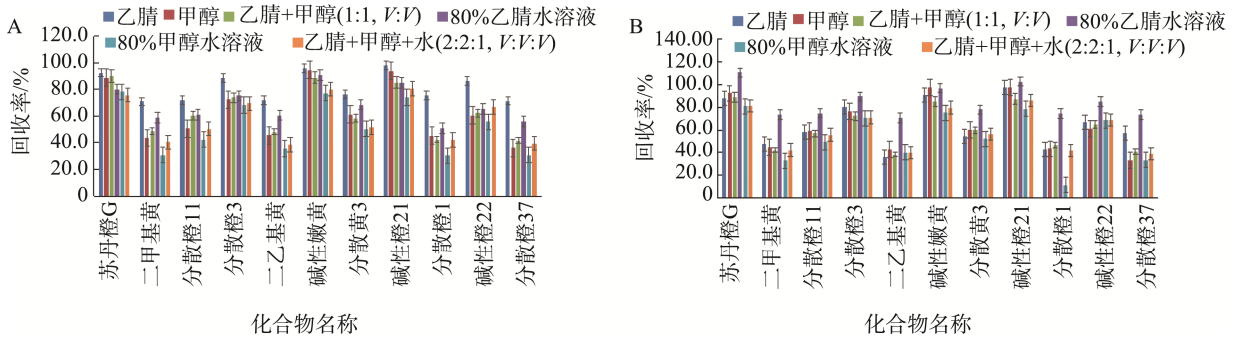


图 2　提取溶剂对果皮(A)和果肉(B)中 11 种工业染料回收率的影响(n=3)

Fig.2　Effects of extraction solvent on recovery rates of 11 kinds of industrial dyes in peel (A) and pulp (B) (n=3)

2.3.2　超声时间的选择

考察不同超声时间对 11 种工业染料回收率的影响, 超声时间分别设置为 10、20、30、40 min。结果见图 3, 10~20 min 时, 11 种工业染料的回收率随超声时间的增加而增加, 超过 20 min 时, 随着超声时间的增加, 各个目标化合物的回收率基本不变。从节约时间成本考虑, 超声时间设置为 20 min。

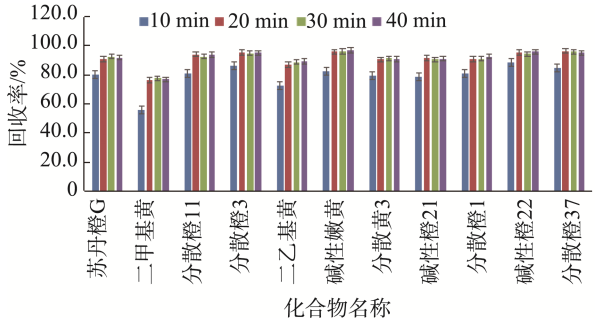


图 3　不同超声时间对 11 种工业染料回收率的影响(n=3)

Fig.3　Effects of different ultrasound times on recovery rates of 11 kinds of industrial dyes (n=3)

2.3.3　净化条件的选择

榴莲中含有糖分、膳食纤维、脂肪和蛋白质等多种成分, 会产生基质效应, 影响提取效果, 因此需要选择合适的净化条件来去除杂质, 改善提取效果。常用去除杂质的吸附剂包括 PSA、C_{18}、石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)。PSA 通过其表面的氨基官能团(-NH_2)与样品中的糖类、有机酸、脂肪酸等极性杂质相互作用而去除杂质。C_{18} 主要用于吸附脂肪、蛋白质等含长碳链的非极性杂质。GCB 主要去除色素。张燕等[30]在工业染料的检测研究中报道加入 GCB 后, 不仅会去除天然色素, 还会吸附部分检测的目标物, 从而导致目标物的回收率有所降低。因此考虑采用 PSA、C_{18} 进行净化。分别考察加入 20、40、60、80、100 mg 的 PSA 和 20、40、60、80、100 mg 的 C_{18} 净化效果。结果见图 4, 提取液中加入 C_{18} 后, 大部分目标化合物的回收率会随 C_{18} 含量的增加而降低, 其中分散橙 1、碱性橙 21、碱性嫩黄和碱性橙 22 的回收率大幅度降低, 这 4 种目标化合物的回收率分别为由 0 添加时的 79.8%、90.6%、90.2%、83.5%降低到 55.0%、66.6%、62.3%、44.6%。分析原因可能是由于 C_{18} 作为一种非选择性吸附剂与所有含碳氢键的化合物都存在一定的作用力, 所检测的目标化合物分子疏水性强, 含有长烷基链和芳香环, 易被 C_{18} 强烈吸附。提取液中加入 PSA 后, 11 种工业染料的回收率均有不同程度的提高, 其中苏丹橙、二甲基黄和分散橙的回收率显著提高, 在添加量为 60 mg 时, 回收率最高, 并且所检测的 11 种目标化合物的回收率均能达到 70%~110%。因此选择加入 60 mg PSA 进行净化。

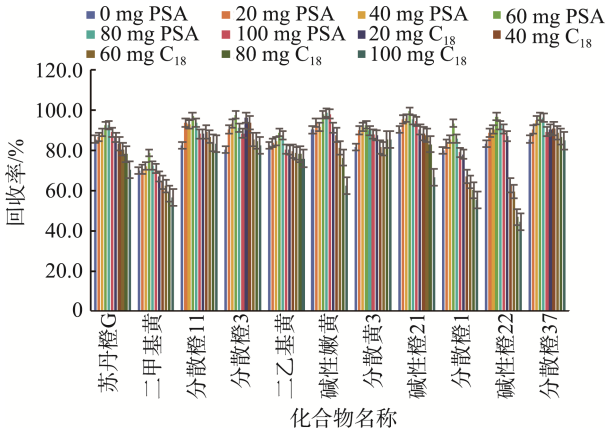


图 4 不同净化剂对 11 种工业染料回收率的影响(n=3)

Fig.4 Effects of different purification agents on recovery rates of 11 kinds of industrial dyes (n=3)

2.4 基质效应的评价分析

基质效应是指样品中除目标分析物以外的其他成分对目标物检测的干扰[31]，需要评估基质效应，以便保证检测结果的准确性。一般采用相同浓度的基质标准工作液(A)与溶剂标准工作液(B)的峰面积的相对比值来评价基质效应[32]。基质效应>100%时，称为具有基质增强作用；基质效应<100%时称为具有基质抑制作用。|基质效应–1|≤20%，称为有较弱的基质效应；若 20%<|基质效应-1|≤50%，称为有中等强度的基质效应；若|基质效应–1|>50%，则称为有较强的基质效应。在榴莲基质中添加 10 μg/kg 的 11 种工业染料混合物，按照 1.2.1 的步骤进行前处理以考察基质效应，结果见表 3。结果表明，榴莲对 11 种工业染料均有不同程度的基质效应。对碱性橙 22 有基质增强效应，对其他 10 种工业染料有基质抑制效应。对分散橙 1、二甲基黄、分散橙 37 具有中等强度的基质效应，对其他 8 种工业染料具有较弱的基质效应。因此，在检测过程中要降低基质效应的影响，提高检测的准确度，采用基质匹配标准曲线法定量。

表 3 11 种工业染料在榴莲中的基质效应

Table 3 Matrix effects of 11 kinds of industrial dyes in *Durio zibetuinus* Murr

序号	化合物名称	(基质效应–1)/%	
		榴莲果肉	榴莲果皮
1	苏丹橙 G	–6.8	–8.9
2	二甲基黄	–32.3	–45.6
3	分散橙 11	–6.6	–9.5
4	分散橙 3	–11.4	–15.8
5	二乙基黄	–13.6	–12.2
6	碱性嫩黄	–2.4	–3.6
7	分散黄 3	–8.9	–10.6
8	碱性橙 21	–12.5	–8.8
9	分散橙 1	–48.6	–40.5
10	碱性橙 22	2.6	3.8
11	分散橙 37	–41.3	–40.2

2.5 方法评价分析

2.5.1 标准曲线、检出限与定量限

将空白样品按照 1.2.1 的方法进行前处理，得到空白样品基质提取液，用空白样品基质提取液稀释标准品配制质量浓度为 0.2、0.5、1.0、5.0、10.0 ng/mL 的系列混合标准溶液。以目标化合物的质量浓度为横坐标(X, ng/mL)，以定量离子的峰面积(Y)为纵坐标，制作标准曲线。结果表明：11 种工业染料在 0.2~10.0 ng/mL 质量浓度范围内表现出良好的线性关系，相关系数(r)为 0.99346~0.99996。在空白榴莲果肉和果皮基质分别进行加标实验，在添加水平为 1.0 μg/kg 时，11 种工业染料在榴莲果肉和果皮基质中信噪比(S/N)均大于 3，在添加水平为 2.0 μg/kg 时，11 种工业染料在榴莲果肉和果皮基质中信噪比(S/N)均大于 10，表明 11 种工业染料的检出限可达到 1.0 μg/kg，定量限可达到为 2.0 μg/kg，满足实验要求，具体结果见表 4。

表 4 11 种工业染料的线性方程、相关系数(r)、检出限和定量限

Table 4 Linear equations, correlation coefficients (r), limits of detection and limits of quantitation of 11 kinds of industrial dyes

序号	化合物名称	线性方程		相关系数(r)	
		榴莲果肉	榴莲果皮	榴莲果肉	榴莲果皮
1	苏丹橙 G	Y=4.05073e5X+4.82203e4	Y=2.16358e5X+6.75862e4	0.99977	0.99978
2	二甲基黄	Y=1.90589e6X+5.38267e4	Y=1.54261e6X+6.33568e4	0.99983	0.99985
3	分散橙 11	Y=6.96613e4X+2152.37388	Y=6.13586e4X+3162.271502	0.99900	0.99346
4	分散橙 3	Y=4.12899e5X+24089.86497	Y=3.99658e5X+30196.21047	0.99987	0.99897
5	二乙基黄	Y=1.10270e6X+6.24507e4	Y=1.085298e6X+7.21534e4	0.99875	0.99880
6	碱性嫩黄	Y=2.23196e6X+1.53485e5	Y=2.068916e6X+1.62826e5	0.99871	0.99722
7	分散黄 3	Y=4.42055e5X+3.25176e4	Y=4.125861e5X+1.269864	0.99996	0.99679
8	碱性橙 21	Y=6.66824e5X+4.08826e4	Y=5.99582e5X+6.27165e4	0.99952	0.99489
9	分散橙 1	Y=6.46187e5X+2541.99631	Y=6.32455e5X+3658.89752	0.99953	0.99890
10	碱性橙 22	Y=3.76277e6X+1.91245e5	Y=3.056175e6X+2.032136e5	0.99977	0.99630
11	分散橙 37	Y=2.63361e5X+15643.26268	Y=2.25310e5X+23156.15296	0.99973	0.99656

2.5.2　方法回收率和精密度

以空白榴莲肉和果皮为基质, 分别进行 1、3、10 倍定量限的加标实验, 每个加标水平进行 6 组平行实验, 按照 1.2.1 进行前处理, 按照 1.2.3 和 1.2.4 设置仪器检测条件, 计算方法的回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。具体结果见表 5, 11 种工业染料在榴莲中 3 个加标水平的平均回收率为 74.6%~99.3%, RSDs 为 1.1%~14.3%, 结果表明所建立的方法回收率和精密度均满足相应的检测要求。

2.6　样品检测结果

使用本研究所建立的方法, 检测市售 20 批榴莲中 11 种黄色工业染料, 结果均未检出。并且没有发现有干扰峰阻碍目标化合物的检测。

表 5　11 种工业染料的平均回收率和 RSDs (*n*=6)

Table 5　Average recovery rates and RSDs of 11 kinds of industrial dyes (*n*=6)

序号	化合物名称	加标量/(μg/kg)	平均回收率/%		RSDs/%	
			榴莲果肉	榴莲果皮	榴莲果肉	榴莲果皮
1	苏丹橙 G	2	75.1	80.6	12.1	10.6
		6	85.7	88.5	3.8	3.5
		20	90.1	92.2	3.2	2.9
2	二甲基黄	2	75.6	76.8	8.8	8.0
		6	78.2	80.2	2.5	3.1
		20	80.6	85.6	2.4	2.5
3	分散橙 11	2	85.7	88.2	10.2	9.8
		6	82.7	90.5	3.7	4.2
		20	87.6	92.6	5.5	4.9
4	分散橙 3	2	83.0	80.5	6.4	7.2
		6	86.5	88.2	4.4	5.0
		20	92.2	94.6	2.4	3.2
5	二乙基黄	2	75.3	74.6	11.1	10.8
		6	87.2	80.1	4.6	4.2
		20	85.0	88.2	6.2	5.6
6	碱性嫩黄	2	83.5	80.5	3.1	4.5
		6	87.1	86.2	1.1	2.3
		20	95.7	93.8	1.6	1.9
7	分散黄 3	2	87.4	88.6	4.7	5.2
		6	86.8	90.2	8.6	9.2
		20	88.2	92.6	6.9	6.2
8	碱性橙 21	2	79.3	78.6	3.9	4.2
		6	90.9	88.5	2.5	2.9
		20	93.9	92.1	2.3	2.5
9	分散橙 1	2	81.1	80.6	13.6	12.8
		6	86.8	85.3	5.0	4.8
		20	93.4	91.5	3.5	4.0
10	碱性橙 22	2	83.2	84.5	5.7	6.8
		6	80.3	89.2	1.7	3.6
		20	93.3	92.8	4.6	1.5
11	分散橙 37	2	79.5	80.6	14.3	12.6
		6	99.3	95.6	13.6	10.8
		20	97.3	96.8	4.7	5.2

3 结 论

本研究通过对榴莲果肉样品用 80%乙腈水溶液超声提取，榴莲果皮样品用乙腈超声提取，均用 60 mg PSA 净化，外标基质标准曲线法降低基质效应，经高效液相色谱-串联质谱法检测，建立了一种快速测定榴莲中碱性嫩黄等 11 种黄色工业染料的定性定量分析方法。与已发表的检测工业染料的文献相比，如余小琴等[11]、闵宇航等[12]用超高效液相色谱-串联质谱法同时检测肉制品、豆制品、水产品和调味品中的工业染料，本方法针对榴莲果肉和果皮基质，特异性更强，更快速便捷、结果更准确、稳定更性高，对大批量快速检测榴莲中 11 种黄色工业染料提供了技术支持，可实现对榴莲中黄色工业染料的日常监测以及应对突发的食品安全事故。

参考文献

[1] 来泽森, 荣渝虹, 李紫玉, 等. 国内榴莲产业发展现状、挑战与建议[J]. 热带农业科技, 2025, 48(3): 27–31.
LAI ZS, RONG YH, LI ZY, *et al.* Current status, challenges, and recommendations for the development of the domestic durian industry [J]. Tropical Agricultural Science & Technology, 2025, 48(3): 27–31.

[2] 食品伙伴网. 碱性嫩黄检测仍未放宽, 泰国东部榴莲出口量面临腰斩[EB/OL]. (2025-05-07) [2025-08-15]. http://exim.foodmate.net/news/2025/05/715974.html
Food Partner Network. The alkaline tender yellow test has not been relaxed yet, and the export volume of durians from eastern Thailand is facing a 50% cut [EB/OL]. (2025-05-07) [2025-08-15]. http://exim.foodmate.net/news/2025/05/715974.html

[3] 钟丽琪. 食品中合成着色剂的检测方法研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021.
ZHONG LQ. Detection methods of synthetic colorants in food [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.

[4] MOHAMM ED, AHMED FM, SHERI F, *et al*. Toxic effects of chronic exposure to dyes among workers of synthetic textile industries [J]. The Egyptian Journal of Hospital Medicine, 2019, 74(4): 744–751.

[5] 王宏伟, 刘素丽, 赵梅, 等. 食品中非法添加工业染料危害的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(1): 1–7.
WANG HW, LIU SL, ZHAO M, *et al.* Research progress on the harm of illegal addition of industrial dyes in food [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(1): 1–7.

[6] 丁晓明. 食品中多种违禁工业染料的同时检测及其应用研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
DING XM. Simultaneous determina and application research of industrial dyes in food [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014.

[7] 钟丽琪, 曹进, 钱和, 等. 高效液相色谱法测定食品中可能掺杂的 16 种工业染料[J]. 食品科学, 2021, 42(22): 305–310.
ZHONG LQ, CAO J, QIAN H, *et al*. Determination of 16 illegally added industrial dyes in foods by high performance liquid chromatography [J]. Food Science, 2021, 42(22): 305–310.

[8] 梁锋, 徐文泱, 赵红清, 等. 食品中红 2G、二甲基黄、二乙基黄工业染料的同时测定[J]. 食品与机械, 2020, 36(8): 62–66, 81.
LIANG F, XU WY, ZHAO HQ, *et al.* The simultaneous determination of red 2G, methul yellow and diethyl yellow in food [J]. Food & Machinery, 2020, 36(8): 62–66, 81.

[9] 郭永辉, 赵连兴, 柯泽华, 等. 高效液相色谱法测定食品中着色剂和工业染料[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(17): 259–263, 270.
GUO YH, ZHAO LX, KE ZH, *et al.* Determination of colorants and industrial dyes in food by high performance liquid chromatography [J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(17): 259–263, 270.

[10] SABREUB H, MOHAMED, ALYAA IS, *et al.* Evaluation of different Sudan dyes in egyptian food samples utilizing liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Food Analytical Methods, 2021, 14(10): 1–13.

[11] 余晓琴, 闵宇航, 刘斯琪, 等. QuEChERS EMR-Lipid 净化结合超高效液相色谱-串联质谱法快速测定食品中非法添加工业染料[J]. 食品科学, 2024, 45(16): 268–283.
YU XQ, MIN YH, LIU SQ, *et al.* Rapid determination of illegal addition of industrial dyes in foods by QuEChERS using EMR-Llipid sorbent combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science, 2024, 45(16): 268–283.

[12] 闵宇航, 刘斯琪, 余晓琴, 等. SPE-UPLC-MS/MS 同时测定食品中 24 种酸性工业染料[J]. 食品工业科技, 2024, 45(1): 284–294.
MIN YH, LIU SQ, YU XQ, *et al.* Simultaneous determination of 24 acid industrial dyes in food by solid phase extraction-ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(1): 284–294.

[13] 黄伟蓉, 张朋杰, 张宪臣, 等. HPLC-MS/MS 法测定熟肉中生物碱和工业染料[J]. 食品工业, 2019, 40(10): 339–343.
HUANG WR, ZHANG PJ, ZHANG XC, *et al.* Determination of alkaloids and industial dyestuffs in cooked meat by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food Industry, 2019, 40(10): 339–343.

[14] 张宇轩, 王小团, 胡依婷, 等. QuEChERS 提取结合 QTrap 液质联用法定性分析市售豆皮中的 5 种非法添加工业染料[J]. 广东化工, 2025, 52(11): 127–129.
ZHANG YX, WHANG XN, HU YT, *et al.* Qualitative detection of five illegally added industrial dyes in soy products [J]. Guangdong Chemical Industry, 2025, 52(11): 127–129.

[15] 田云飞, 王银辉, 李龙宣, 等. 液相色谱-串联质谱法测定豆制品中碱性橙 2[J]. 酿酒, 2025, 52(2): 64–68.
TIAN YF, WANG YH, LI LX, *et al.* Determination of basic orange 2 in soybean products by LC-MS/MS [J]. Liquor Making, 2025, 52(2): 64–68.

[16] 冯辉. 豆制品中 11 种非法添加工业染料的检测方法研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2020.
FENG H. Study on detection methods of 11 kinds of illegally added industrial dyes in bean products [D]. Ningbo: Ningbo University, 2020.

[17] 余文琴, 肖昭竞, 冉宗勤, 等. 低共熔溶剂液液微萃取高效液相色谱法检测调味油中 6 种工业染料[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(23): 7573–7580.
YU WQ, XIAO ZJ, RAN ZQ, *et al.* Determination of 6 kinds of industrial dyes in flavoured oil by deep eutectic solvent liquid-liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(23): 7573–7580.

[18] 王小贺, 吕卓, 袁磊, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速检测香辛

料中 13 种偶氮类工业染料[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(4): 194–202.
WANG XH, LV Z, YUAN L, *et al*. Rapid detection of 13 kinds of azo industrial dyes in spices by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(4): 194–202.

[19] SHAN Z, JIE Y, JING Z, *et al*. Determination of 23 dyesin chili powder and paste by high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Food Analytical Methods, 2012, 5(5): 1018–1026.

[20] 周佳, 刘子溱, 王丽君, 等. 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[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(5): 1538–1544.
ZHOU J, LIU ZZ, WANG LJ, *et al*. 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 [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(5): 1538–1544.

[21] 张海琪, 梁丽军, 何中央, 等. 水产品中碱性嫩黄 O 残留量的液相色谱-串联质谱测定[J]. 质谱学报, 2010, 31(1): 48–52.
ZHANG HQ, LIANG LJ, HE ZY, *et al*. Determination of auramine O in fishery products by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2010, 31(1): 48–52.

[22] CHEN SB, LI S, FANG KY, *et al*. Rapid determination of 93 banned industrial dyes in beverage, fish, cookie using solid-supported liquid-liquid extraction and ultra high-performance liquid chromatography quadrupole orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2022(15): 388.

[23] 刘瑜, 张柏瑀, 毕孝瑞, 等. 超高效液相色谱-四极杆串联离子阱复合质谱法测定肉制品中非法添加的碱性工业染料[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(16): 6343–6348.
LIU Y, ZHANG BY, BI XR, *et al*. Determination of illegally added basic industrial dyes in meat products by ultra performance liquid chromatography-quadrupole tandem ion trap combined mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(16): 6343–6348.

[24] 范赛, 张楠, 刘平, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测熟肉制品中 10 种工业染料残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(13): 4177–4184.
FAN S, ZHANG N, LIU P, *et al*. Determination of 10 industrial dyes in cooked meat products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(13): 4177–4184.

[25] 刘丽英, 王锋, 曾德唯, 等. 超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法同时测定火锅底料中 10 种工业染料[J]. 现代预防医学, 2021, 48(13): 2424–2430.
LIU LY, WANG F, ZENG DW, *et al*. Simultaneous determination of 10 industrial dyes in hotpot condiment by ultra-high performance liquid chromatography -triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Modern Preventive Medicine, 2021, 48(13): 2424–2430.

[26] 陈林, 温家欣, 吴霞, 等. 改良 QuEChERS 技术结合液相色谱-串联质谱联用法同时快速检测辣椒制品中 14 种非法添加工业染料[J]. 食品科学, 2017, 38(8): 296–302.
CHEN L, WEN JX, WU X, *et al*. Rapid simultaneous determination of 14 adulterated industrial dyes in chilli products by a modified QuEChERS method coupled with LC-MS/MS [J]. Food Science, 2017, 38(8): 296–302.

[27] 牛瑜琦, 马晓斐, 李挥, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定辣椒红色素中 9 种非食用色素[J]. 食品科学, 2020, 41(10): 311–316.
NIU YQ, MA XF, LI H, *et al*. Rapid determination of nine inedible pigments in capsanthin QuEChERS coupled with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science, 2020, 41(10): 311–316.

[28] LIU WG, LIU J, ZHANG YC. Simultaneous determination of 20 disperse dyes in foodstuffs by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2019, 30(1): 125183.

[29] 路勇, 渠岩, 冯楠, 等. 超高效液相色谱-串联四极杆质谱法快速筛查食品中的 45 种工业染料[J]. 食品科学, 2012, 33(6): 176–180.
LU Y, QU Y, FENG N, *et al*. Rapid screening of 45 industrial dyes in foods by ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2012, 33(6): 176–180.

[30] 张燕, 舒平, 张妮妮, 等. QuEChERS 前处理高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品中 6 种工业染料[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(7): 2790–2797.
ZHANG Y, SHU P, ZHANG NN, *et al*. Simultaneous determination of 6 kinds of industrial dyes in food using QuEChERS sample preparation and high performance liquid chromatography-tradem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(7): 2790–2797.

[31] 刘畅. 高效液相色谱-串联质谱法测定 10 种果蔬基质中 42 种农药的基质效应研究[J]. 农药科学与管理, 2025, 46(3): 43–47, 55.
LIU C. Study on matrix effects of 42 pesticides in 10 fruit and vegetable matrices determined by high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Pesticide Science and Administration, 2025, 46(3): 43–47, 55.

[32] 王秀丽, 周宏霞, 张梅超, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(1): 127–136.
WANG XL, ZHOU HX, ZHANG MC, *et al*. Simultaneous determination of 11 kinds of caine anesthetics and 3 kinds of metabolites in aquatic products by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(1): 127–136.

(责任编辑: 韩晓红　安香玉)