

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. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021060010

LIN Zihao, MAO Xinwu, ZHOU Qingqiong, et al. Simultaneous Determination of 85 Acid Synthetic Pigments in Sauce by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(5): 270-279. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021060010

· 分析检测 ·

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

林子豪¹, 毛新武¹, 周庆琼¹, 崔世博², 陈羽中¹, 戚平^{1,*}, 钱振杰¹, 曾玮³

(1. 广州市食品检验所, 广东广州 511400;

2. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510641;

3. 沃特世科技(上海)有限公司, 上海 201203)

摘要:建立了测定调味酱中 85 种酸性合成色素的液相色谱串联质谱高通量筛查方法。样品经甲醇提取, C₁₈ 净化后, 用水进行稀释, 液相色谱串联质谱多反应监测模式测定, 外标法定量。结果表明, 85 种酸性合成色素在 10~1000 ng/mL 的浓度范围内均呈良好的线性关系, 相关系数均大于 0.99, 方法检出限为 8.08~885.2 μg/kg, 定量限为 26.94~2950.7 μg/kg。在 3 个不同加标水平下, 平均回收率在 70.2%~116.5%, RSD 为 0.1%~15.0%。测定了市售的番茄酱、辣椒酱等 50 批次样品, 在 2 批次样品中筛查出酸性红 13、酸性橙 II 等禁止使用的色素。该方法通用性强、检测对象范围较广、分析时间短、灵敏度高, 适用于调味酱中 85 种酸性合成色素的分析测定。

关键词:酸性合成色素, 液相色谱串联质谱, 调味酱, 高通量

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)05-0270-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021060010

本文网刊:



Simultaneous Determination of 85 Acid Synthetic Pigments in Sauce by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

LIN Zihao¹, MAO Xinwu¹, ZHOU Qingqiong¹, CUI Shibo², CHEN Yuzhong¹, QI Ping^{1,*},
QIAN Zhenjie¹, ZENG Wei³

(1. Guangzhou Institute for Food Control, Guangzhou 511400, China;

2. School of Food Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

3. Waters Technologies (Shanghai) Ltd., Shanghai 201203, China)

Abstract: A high-throughput liquid chromatography tandem mass spectrometry method was developed for the determination of 85 acid synthetic pigments in sauce. The acid synthetic pigments were extracted with methanol, purified with C₁₈ and diluted with water. Subsequently, the sample was analyzed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry under multiple reaction monitoring (MRM) mode, and quantified by external standard method. The results showed that the method had a good linearity in the range of 10~1000 ng/mL which correlation coefficients were greater than 0.99. The detection limit of the method was 8.08~885.2 μg/kg, and the quantitative limit was 26.94~2950.7 μg/kg. The average recoveries of synthetic pigments from spiked samples ranged from 70.2% to 116.5%, and the relative standard deviations were between 0.1% and 15.0%. This method was applied to analyze 50 batches of sauce such as tomato sauce and chili sauce, acid red 13 and acid orange II were screened out. The method has strong universality, wide range of detection objects, short analysis time and high sensitivity. It is suitable for the determination of 85 acid synthetic pigments in sauce.

收稿日期: 2021-06-02

基金项目: 广州市产学研重大民生项目(2014J4100196); 国家市场监督管理总局科技计划项目(2020MK129); 广州市市场监督管理局科技项目(2021kj49); 广东省自然科学基金面上项目(2021A1515010015); 国家自然科学基金青年基金项目(21605028); 广州市产学研协同创新重大项目(201704020024); 广东省药品监督管理局科技创新项目(2019TDB04)。

作者简介: 林子豪(1990-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品安全, E-mail: lzh050618@163.com。

*** 通信作者:** 戚平(1981-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品安全, E-mail: gzsp2000@163.com。

Key words: acid synthetic pigments; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; sauce; high-throughput

合成色素着色力强、价格便宜、稳定性好^[1],常用于食品中色泽的增强。但合成色素主要以苯、甲苯等工业原料,经磺化、偶氮化等一系列有机反应制得,进入人体吸收后会在体内分解成潜在的致癌物质,对人体造成不同程度的伤害^[2]。合成色素按结构可以分为偶氮类、芳甲烷类、蒽醌类、杂环类、菁类、靛类等^[3]。自 2008 年以来,我国陆续发布了 1~5 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》,公布了部分非食用色素名单。根据 GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[4],我国仅允许使用日落黄等 11 种酸性合成色素,并规定了使用限量。国际《食品添加剂通用法典标准》规定了食品中仅允许使用胭脂红、赤藓红、日落黄、苋菜红、坚牢绿、亮蓝、靛蓝、诱惑红等 8 种酸性合成色素^[5]。但合成色素种类繁多,不法商人在非食用色素的使用上层出不穷,给食品安全带来隐患^[6-7]。

目前,合成色素的监督检测主要关注苏丹红^[8]、罗丹明^[9]等碱性非食用色素以及胭脂红、日落黄等酸性可食用色素^[10-11],酸性非食用色素的监测存在盲区。酸性色素检测方法的现有报道主要有液相色谱法^[12-16]和液相色谱串联质谱法^[17-23]。液相色谱法在面对调味酱等复杂基质样品时容易受到天然色素的干扰,液相色谱串联质谱法特异性强、灵敏度高,适用于复杂基质样品中酸性合成色素的高通量检测。本研究以调味酱为研究对象,优化色谱、质谱条件和前处理方法,建立 85 种酸性合成色素的液相色谱串联质谱筛查方法,为合成色素的监管提供技术支撑保障。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

甲醇、乙腈、甲酸铵、乙酸铵 色谱纯,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜 上海安谱科学仪器有限公司;喹啉黄(纯度 99.50%)、偶氮玉红(纯度 92%)、酸性红 60、酸性橙 10、日落黄(纯度 90%)、铬变素 2R、铬变素 2B、酸性黄 17、滂酰洋红 2B(纯度 93.0%)、酸性红 13、酸性红 17、荧光素钠、滂酰紫 6R、酸性红 265(纯度 95.0%)、酸性红 87(纯度 90.0%)、酸性红 52、酸性紫 49、酸性紫 34、酸性红 9、酸性红 88、酸性红 92(纯度 85.0%)、酸性红 94、酸性红 151、直接黄 8、酸性橙 6、酸性绿 50、酸性蓝 92、酸性绿 16、酸性橙 20、二甲苯青 FF、藏花橙 G、酸性绿 9、酸性橙 17、酸性蓝 83、酸性蓝 90、酸性绿 27(纯度 75.0%)、酸性黑 1(纯度 97.0%)、酸性黄 36(纯度 98.0%) 日本 TCI 公司;酸性红 44、酸性红 66(纯度 60%)、刚果红(纯度 98.0%)、酸性红 71、丽春红 3R、酸性黄 9(纯度 95%)、酸性紫 7(纯度 40%)、酸

性红 50(纯度 60%)、酸性橙 8(纯度 65%)、酸性蓝 113(纯度 50%) 美国 Sigma 公司;酸性紫 3、甲基橙(纯度 98.0%)、酸性绿 A(纯度 97.0%)、酸性红 289、酸性兰 27(纯度 98%)、酸性蓝 3 德国 CNW 公司;柠檬黄(纯度 90.0%)、新红(纯度 92.0%)、靛蓝(纯度 89%)、坚牢绿(纯度 94.9%)、胭脂红 SX(纯度 90.5%)、酸性蓝 1(纯度 100.0%)、酸性黄 11(纯度 74.6%)、酸性紫 9(纯度 72.0%)、酸性蓝 62(纯度 91.6%)、酸性橙 II(纯度 94%) 德国 Dr.Ehrenstorfe GmbH 公司;酸性红 33、酸性绿 41、食品红 105 美国 IL 公司;酸性棕 14(纯度 98%)、颜料红 49(纯度 98%) 上海 damas-beta 公司;酸性蓝 7、乙基曙红 美国 Chemservice 公司;溶剂蓝 37 美国 Santa Cruz 公司;酸性黑 210 上海麦克林生化科技有限公司;苋菜红(浓度 0.5 mg/mL)、胭脂红(浓度 0.5 mg/mL)、亮蓝(浓度 0.5 mg/mL) 中国计量科学研究院;诱惑红(浓度 1.0 mg/mL)、赤藓红(浓度 1.0 mg/mL) 北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司;酸性红 26(纯度 96.0%)、色酚黄 S、食品黑 1(纯度 96.0%)、酸性红 1(纯度 98.0%)、橙黄 IV(批号:BCBJ7871V)、酸性红 73(纯度 97.0%) 美国 FLUKA 公司;酸性蓝 41(纯度 98%) 上海金锦乐实业有限公司;番茄酱、辣椒酱等 50 批次样品 购自广州市某几十个大型超市和生产企业。

Waters Xevo TQ-S 超高效液相色谱-串联质谱仪 美国 Waters 公司;M37610-33CN 旋涡振荡混合器 美国 Thermo Fisher Scientific 公司;BSA2202S 电子天平 德国 Sartorius 公司;Allegra X-30R 冷冻离心机 美国贝克曼库尔特公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制 柠檬黄、酸性红 33、食品黑 1、溶剂蓝 37、酸性黑 210、酸性绿 9、酸性红 289、酸性绿 41、酸性紫 34、颜料红 49、酸性红 92、酸性红 94、食品红 105、酸性蓝 83、酸性蓝 90 等 15 种化合物:准确称取 0.05 g 标准品,用甲醇溶解并定容至 10 mL,得到 5.0 mg/mL 的标准储备液;移取适量各标准品溶液,用甲醇稀释,得到浓度为 100.0 mg/L 的混合标准中间液 1。

其余化合物:准确称取 0.05 g 标准品,用甲醇溶解并定容至 50 mL,得到 1.0 mg/mL 的标准储备液;移取适量各标准品溶液,用甲醇稀释,得到浓度为 10.0 mg/L 的混合标准中间液 2。

1.2.2 样品前处理 准确称取 2.00 g 样品(精确至 0.01 g)放置于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 甲醇,于旋涡振荡混合器上涡旋 5 min,以 10000 r/min 离心 5 min,转移上清液;残渣用 10 mL 甲醇重复提取一次,合并上清液。取 2 mL 上清液置于 5 mL 离心管中,加入 200 mg C_{18} 净化剂,旋涡 1 min 后,10000 r/min

离心 5 min, 得到提取液 1(以 1 g 为基准, 样品稀释 10 倍)。吸取 1 mL 提取液 1, 用水稀释至 10 mL, 得到提取液 2(以 1 g 为基准, 样品稀释 100 倍), 过膜后待测^[24]。

1.2.3 实验条件

1.2.3.1 色谱条件 色谱柱: ACQUITY UPLC HSS T3 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm); 柱温: 40 ℃; 进样体积: 2 μL; 流速: 0.4 mL/min; 流动相 A 为 5 mmol/L 乙酸铵水溶液, 流动相 B 为甲醇; 梯度: 0~1 min, 2%B; 1~15 min, 2%~95%B; 15~18 min, 95%B; 18~21 min, 95%~2%B^[25]。

1.2.3.2 质谱条件 离子化模式: ESI; 电喷雾离子源温度为 150 ℃; 多反应监测模式; 毛细管电压为 2.5 kV; 脱溶剂气温度为 500 ℃; 脱溶剂气流量为 1000 L/h; 锥孔气流量为 150 L/h; 碰撞气(氩气)压力为 0.05 MPa^[26]。

1.3 数据处理

方法重复性及回收率试验均做 6 次重复试验, 采用 Excel 2016 进行数据整理、分析, 仪器数据采集软件为 MassLynx 4.1, 数据分析软件为 TargetLynx 3.12。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的优化

分别配制浓度为 1.0 μg/mL 的各化合物标准溶液, 仪器进样自动优化各化合物母离子、子离子、碰撞能量、锥孔电压等参数, 各优化参数见表 1。由于酸性色素为多钠钾盐化合物, 在负离子模式下响应较好, 离子峰类型均表现为 $[M-mNa/K+nH]^{(m-n)-}$, 电荷数从 1~4 不等。对于一钠和二钠盐化合物, 除杂环类的二钠盐外, 离子峰类型表现为失去所有的钠; 对于三钠或以上盐化合物, 离子峰类型表现为失去所有的钠后加上一个氢离子。

表 1 85 种酸性色素的质谱参数

Table 1 MS/MS parameters of 85 acid pigments

序号	化合物	结构类别	离子峰类型	母离子(m/z)	子离子(m/z)	去簇电压(V)	碰撞能量(V)	保留时间(min)
1	柠檬黄	偶氮类	$[M-3Na+H]^{2-}$	197.9	106.0 [*] /79.9	50	20/25	2.99
2	酸性黄9	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	177.6	171.0 [*] /156.0	30	15/15	3.00
3	新红	偶氮类	$[M-3Na+H]^{2-}$	271.5	172.0 [*] /182.3	20	15/30	3.20
4	苋菜红	偶氮类	$[M-3Na+H]^{2-}$	268.0	142.2 [*] /228.3	10	35/15	3.51
5	靛蓝	靛类	$[M-2Na]^{2-}$	209.9	155.8 [*] /177.7	40	20/15	3.95
6	色酚黄S	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	313.0	233.0 [*] /296.0	50	20/20	4.01
7	酸性紫 3	偶氮类	$[M-Na]^{-}$	438.1	318.0 [*] /254.0	20	25/35	4.32
8	胭脂红	偶氮类	$[M-3Na+H]^{2-}$	268.0	206.2 [*] /79.8	20	10/40	4.43
9	酸性红 60	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	276.0	165.7 [*] /151.2	20	20/20	4.52
10	喹啉黄	菁类	$[M-2Na]^{2-}$	215.2	183.4 [*] /161.7	40	15/20	5.02
11	酸性橙10	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	203.0	150.3 [*] /145.1	10	10/30	5.09
12	酸性红33	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	210.5	157.9 [*] /79.9	10	10/20	5.11
13	日落黄	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	202.9	171.1 [*] /206.1	30	15/25	5.27
14	酸性橙 6	偶氮类	$[M-Na]^{-}$	293.1	171.2 [*] /156.2	50	20/30	5.58
15	食品黑1	偶氮类	$[M-4Na+H]^{3-}$	388.6	185.2 [*] /291.1	20	35/25	5.59
16	酸性紫7	偶氮类	$[M-2H]^{2-}$	260.0	158.2 [*] /171.5	30	15/20	5.72
17	铬变素2R	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	211.2	158.7 [*] /80.0	10	15/25	5.91
18	铬变素2B	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	233.6	158.4 [*] /126.7	20	15/20	6.08
19	酸性红1	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	231.4	179.2 [*] /158.1	30	10/15	6.14
20	酸性黄17	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	252.0	170.8 [*] /107.1	40	15/30	6.29
21	诱惑红	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	225.2	217.8 [*] /136.2	30	10/30	6.38
22	酸性绿50	芳甲烷类	$[M-Na]^{-}$	553.3	510.9 [*] /495.8	50	25/40	6.82
23	蒽醌洋红2B	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	246.8	179.1 [*] /158.1	10	15/20	6.85
24	酸性蓝 92	偶氮类	$[M-3Na+H]^{2-}$	313.5	273.5 [*] /297.0	40	10/20	7.20
25	溶剂蓝37	偶氮类	$[M-3Na+H]^{2-}$	313.4	273.5 [*] /297.2	40	15/10	7.20
26	酸性红13	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	227.9	207.2 [*] /207.0	30	15/25	7.41
27	酸性红44	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	227.9	150.3 [*] /145.3	10	10/30	7.49
28	酸性红26	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	216.8	143.1 [*] /150.5	20	15/15	7.60
29	偶氮玉红	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	227.9	170.2 [*] /221.2	30	20/15	7.86
30	坚牢绿	芳甲烷类	$[M-2Na]^{2-}$	381.1	170.1 [*] /340.9	10	40/15	7.94
31	酸性红17	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	228.1	150.6 [*] /136.6	10	15/25	8.05
32	亮蓝	芳甲烷类	$[M-2Na]^{2-}$	373.2	170.2 [*] /333.2	50	35/15	8.09
33	胭脂红SX	偶氮类	$[M-2Na]^{2-}$	217.2	170.2 [*] /80.0	30	15/20	8.15
34	荧光素钠	杂环类	$[M-2Na+H]^{-}$	330.9	286.9 [*] /285.2	40	20/35	8.22

续表 1

序号	化合物	结构类别	离子峰类型	母离子(m/z)	子离子(m/z)	去簇电压(V)	碰撞能量(V)	保留时间(min)
35	酸性绿16	芳甲烷类	[M-Na] ⁺	593.2	469.3 [*] /513.1	50	45/30	8.24
36	酸性橙 20	偶氮类	[M-Na] ⁺	326.8	170.7 [*] /247.2	40	25/20	8.27
37	溴酞紫 6R	偶氮类	[M-2Na] ²⁺	236.0	158.5 [*] /126.7	40	10/20	8.28
38	丽春红3R	偶氮类	[M-2Na] ²⁺	223.9	136.6 [*] /150.2	30	20/15	8.30
39	二甲苯青FF	芳甲烷类	[M-Na] ⁺	515.2	435.3 [*] /406.1	50	30/35	8.39
40	甲基橙	偶氮类	[M-Na] ⁺	304.0	156.2 [*] /288.2	30	30/30	8.74
41	酸性红265	偶氮类	[M-2Na] ²⁺	294.2	235.1 [*] /157.2	10	10/15	8.97
42	酸性红73	偶氮类	[M-2Na] ²⁺	255.2	150.3 [*] /241.3	10	10/10	9.02
43	酸性蓝1	芳甲烷类	[M-Na] ⁺	543.1	419.2 [*] /463.3	40	45/35	9.03
44	酸性红50	杂环类	[M-Na] ⁺	529.2	405.0 [*] /449.0	20	40/35	9.13
45	酸性绿A	芳甲烷类	[M-K] ⁺	571.4	491.4 [*] /79.8	30	15/40	9.26
46	酸性红87	杂环类	[M-2Na+H] ⁺	642.7	518.8 [*] /440.9	10	25/30	9.33
47	酸性棕 14	偶氮类	[M-2Na] ²⁺	287.9	221.0 [*] /247.9	40	15/15	9.44
48	酸性红66	偶氮类	[M-2Na] ²⁺	511.1	156.2 [*] /276.1	10	45/25	9.45
49	酸性黑1	偶氮类	[M-2Na] ²⁺	285.0	163.9 [*] /239.2	30	15/10	9.52
50	刚果红	偶氮类	[M-2Na] ²⁺	325.1	152.3 [*] /81.0	20	20/30	9.53
51	酸性蓝3	芳甲烷类	[M-Na] ⁺	559.3	479.0 [*] /435.0	20	30/45	9.53
52	酸性红52	杂环类	[M-Na] ⁺	557.3	433.0 [*] /80.0	20	45/40	9.56
53	酸性橙II	偶氮类	[M-Na] ⁺	326.9	170.7 [*] /156.2	30	30/30	9.57
54	藏花橙 G	偶氮类	[M-Na] ⁺	326.9	206.8 [*] /235.2	20	25/20	9.61
55	酸性黑210	偶氮类	[M-2K] ²⁺	429.4	284.2 [*] /317.0	50	20/15	9.81
56	橙黄IV	偶氮类	[M-Na] ⁺	352.0	155.9 [*] /79.9	20	30/45	9.96
57	酸性绿 9	芳甲烷类	[M-Na] ⁺	701.3	170.2 [*] /260.2	20	45/40	9.99
58	赤藓红	杂环类	[M-2Na+H] ⁺	834.9	662.8 [*] /536.9	50	35/30	10.11
59	酸性橙8	偶氮类	[M-Na] ⁺	340.8	184.6 [*] /169.8	40	20/35	10.17
60	酸性黄11	偶氮类	[M-Na] ⁺	357.2	236.8 [*] /207.8	20	20/35	10.18
61	酸性蓝7	芳甲烷类	[M-Na] ⁺	667.6	561.0 [*] /481.0	10	40/40	10.24
62	酸性黄36	偶氮类	[M-Na] ⁺	351.7	155.6 [*] /79.7	40	25/45	10.25
63	酸性红71	偶氮类	[M-2Na] ²⁺	269.0	136.7 [*] /209.8	20	25/15	10.49
64	酸性红289	杂环类	[M-Na] ⁺	653.2	572.1 [*] /79.8	30	40/45	10.62
65	酸性紫49	芳甲烷类	[M-Na] ⁺	710.4	169.6 [*] /260.1	10	45/45	10.76
66	酸性绿41	蒽醌类	[M-2Na] ²⁺	304.1	79.9 [*] /264.1	10	25/15	10.78
67	酸性紫9	杂环类	[M-Na] ⁺	589.3	185.2 [*] /544.1	50	40/40	10.79
68	酸性蓝41	蒽醌类	[M-Na] ⁺	464.1	369.9 [*] /400.0	50	45/35	10.85
69	酸性紫 34	蒽醌类	[M-Na] ⁺	577.3	497.2 [*] /417.1	40	25/40	10.97
70	酸性红 9	偶氮类	[M-Na] ⁺	377.2	220.8 [*] /205.8	40	25/35	10.98
71	酸性兰27	蒽醌类	[M-Na] ⁺	421.2	80.0 [*] /341.1	30	35/25	11.03
72	酸性红 88	偶氮类	[M-Na] ⁺	377.1	221.1 [*] /142.7	30	30/25	11.09
73	酸性橙 17	偶氮类	[M-Na] ⁺	355.0	207.1 [*] /206.5	20	30/40	11.16
74	颜料红49	偶氮类	[M-Na] ⁺	377.1	269.2 [*] /206.1	50	25/20	11.22
75	酸性红92	杂环类	[M-2Na+H] ⁺	784.7	658.7 [*] /660.3	30	30/30	11.31
76	酸性蓝62	蒽醌类	[M-H] ⁺	399.1	315.7 [*] /225.1	50	35/45	11.47
77	乙基曙红	杂环类	[M-K] ⁺	674.7	520.6 [*] /646.5	20	35/30	11.47
78	酸性红94	杂环类	[M-2Na+H] ⁺	972.7	674.7 [*] /737.4	30	35/40	11.73
79	食品红105	杂环类	[M-2Na+H] ⁺	972.7	674.8 [*] /892.6	40	40/30	11.73
80	酸性蓝 83	芳甲烷类	[M-2Na] ²⁺	802.5	170.0 [*] /602.3	30	65/45	11.91
81	酸性蓝 90	芳甲烷类	[M-2Na] ²⁺	830.3	170.0 [*] /644.3	50	70/45	12.08
82	酸性蓝113	偶氮类	[M-2Na] ²⁺	317.4	155.9 [*] /80.0	40	35/35	12.27
83	酸性红151	偶氮类	[M-Na] ⁺	430.8	274.6 [*] /155.7	10	25/40	12.35
84	直接黄8	偶氮类	[M-Na] ⁺	506.9	344.8 [*] /318.1	40	25/35	12.43
85	酸性绿27	蒽醌类	[M-2Na] ²⁺	330.2	79.7 [*] /308.2	10	30/25	12.63

注: *代表定量离子。

2.2 色谱条件的优化

由于酸性色素多为极性较强的离子型化合物,

因此在流动相中添加适量的缓冲盐能有效增强化合物的保留效果并改善峰型^[27]。考察了 100 ng/mL 的

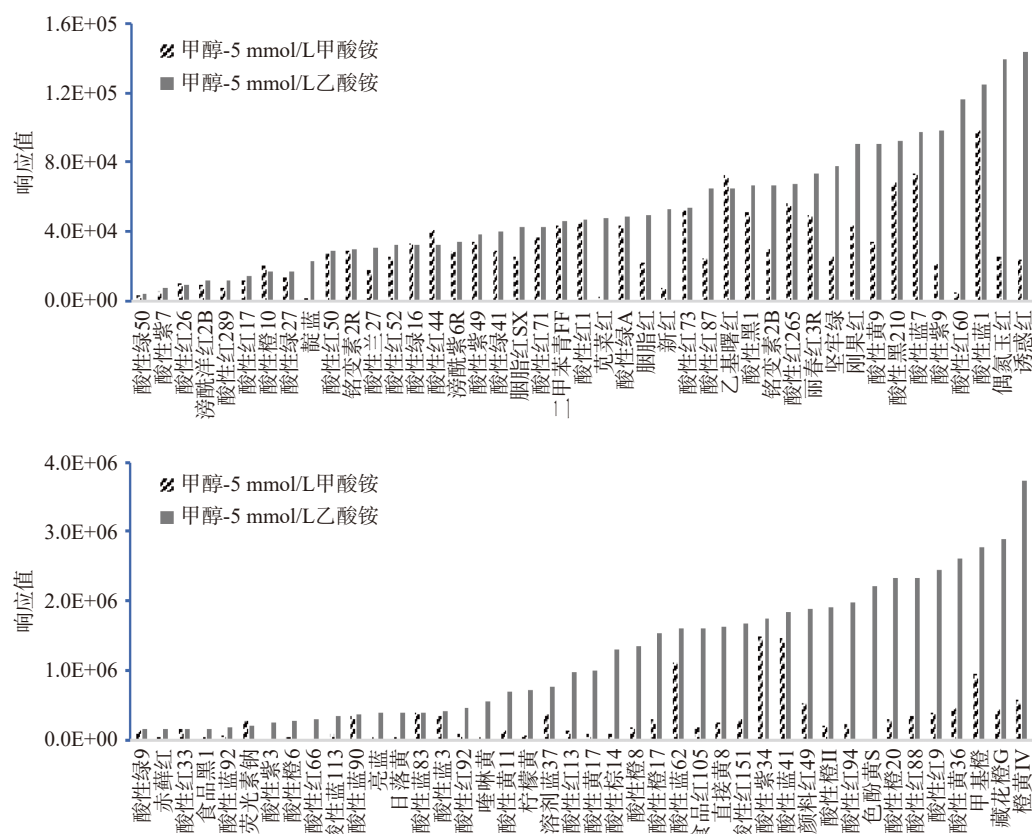


图1 两种流动相的化合物响应值比较

Fig.1 Comparison of response between two mobile phase

标准溶液在甲醇-5 mmol/L 乙酸铵和甲醇-5 mmol/L 甲酸铵两种流动相体系下各化合物的响应情况,结果表明,大部分化合物在甲醇-5 mmol/L 乙酸铵的流动相体系下色谱峰响应较高(见图1),因此,本研究采用甲醇-5 mmol/L 乙酸铵作为流动相。85种酸性色素的总离子流图如图2所示。

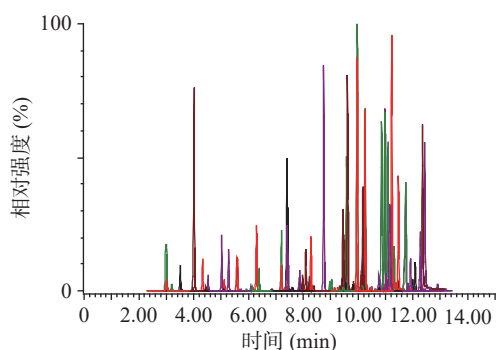


图2 85种酸性色素的总离子流图

Fig.2 TIC chromatogram of 85 acid pigments

以保留时间最小的柠檬黄为对象,考察了1、2、4、6、8、10 μL 等不同进样量对色谱峰峰型的影响,结果如图3所示。当进样量在4 μL 以上时,色谱峰开始出现明显的分叉,表现出较强的溶剂效应。因此,本研究选择2 μL 作为进样量。

2.3 前处理方法的优化

由于调味酱基质复杂,样品提取后,提取液中含有大量的共提取物,在质谱测定时共流出,使待测物

的信号发生增强或减弱,因此需要对基质效应进行消除。当基质效应控制在-20%~20%的范围内时^[28],可以认为基质效应较弱,基本不影响样品定量。消除基质效应常见的方法有配制基质标准、采用内标法定量等。但由于食品种类繁多,配制基质标准需要耗费大量的时间;色素品种较多内标物较少,难以对所有色素进行覆盖。因此,本研究在保证灵敏度的前提下,采用增大提取液稀释倍数的方式降低基质效应。分别以提取液1和提取液2作溶剂配制标准曲线,采用计算公式 $(B/A-1) \times 100$ 计算基质效应,其中B为基质曲线斜率,A为相应的溶剂曲线斜率。结果发现,当稀释倍数为100倍时,基质效应有了明显的下降(图4),同时100倍稀释也减少了溶剂效应的干扰。

2.4 方法学评估

将85种色素混合标准溶液配制成系列浓度(柠檬黄、酸性红33、食品黑1、溶剂蓝37、酸性黑210、酸性绿9、酸性红289、酸性绿41、酸性紫34、颜料红49、酸性红92、酸性红94、食品红105、酸性蓝83、酸性蓝90线性范围为100~1000 ng/mL,其余为10~100 ng/mL,以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标作校正曲线,结果如表2所示。以信噪比(S/N=3)计算85种色素的检出限,检出限在8.08~885.2 $\mu\text{g/kg}$ 之间,定量限在26.94~2950.7 $\mu\text{g/kg}$ 之间。按照实验测定步骤,选取空白基质,以高(25/2.5 mg/kg)、中(10/1.0 mg/kg)、低(5/0.5 mg/kg)

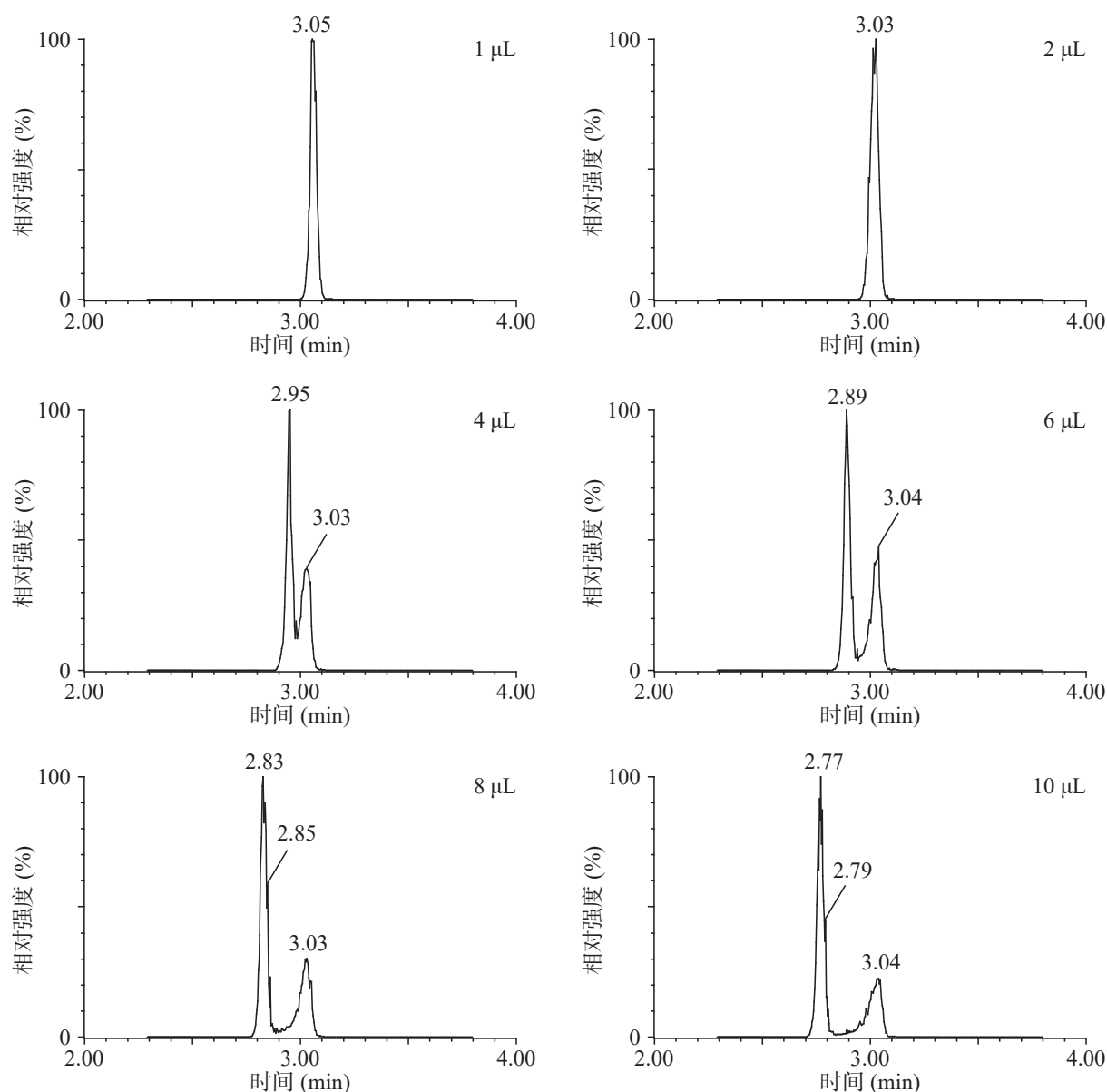


图 3 不同进样量对柠檬黄色谱峰的影响

Fig.3 Influence of different injection volume on tartrazine

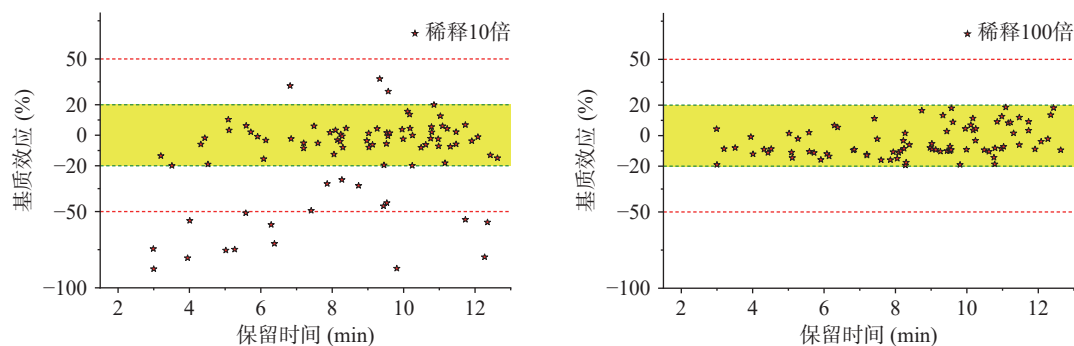


图 4 稀释 10 倍与稀释 100 倍基质效应比较

Fig.4 Comparison of matrix effect between diluted 10 times and 100 times

3 个浓度水平进行加标回收试验。结果表明, 85 种酸性色素的回收率为 70.2%~116.5%, 相对标准偏差为 0.1%~15.0%。该方法回收率和重复性良好, 满足日常检测需求。

2.5 实际样品检测

按照实验方法, 对市售的番茄酱、辣椒酱等样品共计 50 批次进行检测, 在 2 批次样品中筛查出酸性红 13、酸性橙 II 等禁止使用的色素(见表 3), 但含量

表2 85种酸性色素的线性范围、相关系数、检出限、定量限和回收率

Table 2 Linear range, correlation coefficients (r), limits of detections (LODs), limits of quantification (LOQs) and recoveries of 85 acid pigments

化合物	线性范围 (ng/mL)	线性方程	相关系数 (r)	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	定量限 ($\mu\text{g/kg}$)	低浓度		中浓度		高浓度	
						回收率 (%)	相对标准 偏差(%)	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
柠檬黄	100~1000	$y=419.75342x+13293.96176$	0.9904	152.49	508.31	115.8	4.9	107.3	2.4	106.4	3.1
酸性黄9	10~100	$y=1165.76324x+849.26566$	0.9967	38.15	127.16	101.6	1.1	113.1	0.8	92.7	3.3
新红	10~100	$y=586.84034x-560.03503$	0.9936	30.80	102.65	88.0	3.6	90.9	2.9	72.9	12.2
苋菜红	10~100	$y=562.21137x-924.83450$	0.9906	14.08	46.93	93.3	1.6	93.8	1.1	83.3	4.9
靛蓝	10~100	$y=134.05458x-255.30849$	0.9924	65.82	219.38	77.8	5.9	76.1	3.3	79.0	8.5
色酚黄S	10~100	$y=21827.42298x-4475.72304$	0.9947	10.46	34.88	90.6	4.2	106.6	0.4	94.7	2.4
酸性紫3	10~100	$y=3271.87798x+904.34590$	0.9988	14.90	49.67	101.7	2.9	103.8	11.6	82.2	13.6
胭脂红	10~100	$y=558.85611x-494.82490$	0.9980	29.42	98.06	104.1	1.5	97.3	4.7	87.0	11.1
酸性红60	10~100	$y=1199.9715x-213.73797$	0.9993	22.53	75.09	94.2	1.7	89.6	5.4	83.3	7.7
喹啉黄	10~100	$y=6247.77427x-3947.52115$	0.9996	26.97	89.90	107.6	0.1	101.5	0.2	93.3	6.5
酸性橙10	10~100	$y=160.59832x-184.67970$	0.9973	45.78	152.59	91.4	10.5	98.4	8.6	104.8	11.6
酸性红33	100~1000	$y=169.90660x-1126.83787$	0.9982	622.48	2075.0	94.8	0.3	93.2	0.1	93.3	5.9
日落黄	10~100	$y=4253.86766x-5537.11732$	0.9961	27.76	92.54	98.8	5.9	99.1	0.1	98.4	1.8
酸性橙6	10~100	$y=2865.52589x-961.02528$	0.9996	11.05	36.82	92.4	2.9	106.5	10.2	100.6	2.4
食品黑1	100~1000	$y=174.87205x-901.71077$	0.9989	793.66	2645.5	71.4	9.7	80.7	0.9	73.4	7.2
酸性紫7	10~100	$y=67.41726x+73.80884$	0.9973	140.76	469.22	112.3	10.0	98.8	10.8	107.7	7.6
铬变素2R	10~100	$y=240.13601x+200.63802$	0.9987	114.39	381.29	98.8	11.0	100.6	9.8	110.5	10.5
铬变素2B	10~100	$y=801.04175x+76.55551$	0.9997	45.49	151.65	78.9	4.6	114.5	0.1	108.2	4.4
酸性红1	10~100	$y=481.16256x-116.68974$	0.9975	47.48	158.27	93.0	4.3	96.2	5.4	93.8	6.1
酸性黄17	10~100	$y=10635.01818x-11012.86251$	0.9964	12.16	40.52	89.9	0.2	94.8	0.5	95.8	9.2
诱惑红	10~100	$y=1766.55337x-2259.23950$	0.9914	36.94	123.13	90.4	1.4	91.5	1.6	78.7	11.3
酸性绿50	10~100	$y=55.32164x+27.40617$	0.9975	98.82	329.42	110.1	12	106	11.6	94.4	13.2
蒽醌洋红2B	10~100	$y=99.85972x+13.80873$	0.9935	143.85	479.50	95.3	1.3	98.3	9.5	103.7	8.4
酸性蓝92	10~100	$y=1620.34499x-3042.96129$	0.9939	49.02	163.39	89.1	9.1	85.6	2.5	72.1	11.8
溶剂蓝37	100~1000	$y=878.57610x-21684.12771$	0.9942	338.98	1130.0	88.3	8.3	82.8	2.3	79.7	12.3
酸性红13	10~100	$y=11401.29157x+1275.58866$	0.9999	16.18	53.95	89.5	3.8	97.9	8.5	88.0	1.5
酸性红44	10~100	$y=340.45100x-211.24931$	0.9982	43.77	145.91	91.4	4.9	90.7	0.1	99.2	12.6
酸性红26	10~100	$y=105.08363x-180.38596$	0.9960	121.10	404.01	111.8	1.1	91.3	2.3	100.7	13.3
偶氮玉红	10~100	$y=1088.82710x-1714.86761$	0.9925	31.27	104.25	89.1	11.8	93.5	2.1	86.8	5.8
坚牢绿	10~100	$y=762.02013x-477.29113$	0.9933	55.39	184.62	104.5	4.4	103.3	9.1	82.6	3.4
酸性红17	10~100	$y=122.89447x-125.66492$	0.9988	131.33	437.78	103.3	13.0	79.8	5.2	109.2	7.6
亮蓝	10~100	$y=4002.75902x-4809.19018$	0.9964	40.21	134.04	94.0	3.4	111.0	13.3	93.4	2.4
胭脂红SX	10~100	$y=390.43358x+172.95286$	0.9967	63.56	211.88	95.5	10.4	109.7	2.5	105.3	7.5
荧光素钠	10~100	$y=2029.02871x+573.12887$	0.9984	41.02	136.73	98.3	0.7	101.1	6.1	104.5	0.6
酸性绿16	10~100	$y=332.49546x-98.50748$	0.9997	68.37	227.91	89.3	15.0	84	7.1	93.3	2.4
酸性橙20	10~100	$y=5475.73159x+16148.51213$	0.9906	33.92	113.05	99.5	8.5	106.3	7.1	88.2	14.5
蒽醌紫6R	10~100	$y=352.22884x-209.59916$	0.9928	100.07	333.55	94.9	14.9	95.3	2.5	94.0	6.3
丽春红3R	10~100	$y=649.50980x+125.24164$	0.9996	103.50	344.99	90.9	1.9	108.6	3.2	104.3	8.0
二甲苯青FF	10~100	$y=532.92910x-228.74751$	0.9976	48.22	160.74	94.8	12.3	100	9.1	90.6	3.4
甲基橙	10~100	$y=27680.55735x-38547.59789$	0.9969	24.59	81.98	101.6	2.5	101.8	2.2	88.7	12.2
酸性红265	10~100	$y=655.27716x-349.59825$	0.9985	97.97	326.55	99.1	1.7	94.7	0.2	87.1	7.6
酸性红73	10~100	$y=540.57088x-507.99513$	0.9938	130.44	434.80	88.5	6.7	99.1	1.4	97.5	10.1
酸性蓝1	10~100	$y=1134.63730x-1.25066$	0.9976	53.50	178.33	100.4	2.9	96	4.9	99.7	4.2
酸性红50	10~100	$y=272.27449x-252.93147$	0.9987	92.68	308.94	92.6	11.1	91	4.9	97.8	2.4
酸性绿A	10~100	$y=475.80571x+269.22426$	0.9943	94.65	315.48	102.9	7.3	108.3	7	99.9	4.7
酸性红87	10~100	$y=595.30367x+99.95480$	0.9970	73.26	244.21	91.8	1.5	96.1	1.8	95.7	3.7
酸性棕14	10~100	$y=13524.13274x-5800.62123$	0.9973	31.36	104.54	85.3	2.2	90.5	10.1	82.5	14.6
酸性红66	10~100	$y=2623.84379x-2924.91568$	0.9969	40.01	133.37	93.4	6.1	91.1	0.6	93.1	3.6
酸性黑1	10~100	$y=553.63382x-348.03812$	0.9984	92.64	308.81	75.7	3.7	89.4	6.3	99.6	7.4
刚果红	10~100	$y=886.19997x-653.86795$	0.9943	59.73	199.11	95.5	8.4	92.4	9.1	95.9	8.3

续表 2

化合物	线性范围 (ng/mL)	线性方程	相关系数 (r)	检出限 (μg/kg)	定量限 (μg/kg)	低浓度		中浓度		高浓度	
						回收率 (%)	相对标准 偏差(%)	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
酸性蓝3	10~100	y=4209.58253x-702.33371	0.9984	24.19	80.62	94.2	3.3	104.1	3.7	99.1	5.3
酸性红52	10~100	y=332.13625x+284.76560	0.9968	133.15	443.83	110.5	14.3	104	0.2	96.5	4.1
酸性橙II	10~100	y=15472.87341x-563.41077	0.9998	19.57	65.24	101.0	0.3	90.8	2.7	92.4	4.8
藏花橙 G	10~100	y=28399.43170x-8085.22028	0.9993	14.53	48.43	100.3	3.6	91.8	2.1	92.5	8.6
酸性黑210	100~1000	y=80.90117x+1616.49951	0.9940	885.20	2950.7	75.9	7.6	97.5	12.2	101.0	7.6
橙黄IV	10~100	y=39978.93219x-67914.83647	0.9956	8.35	27.85	106.1	7.1	101.2	8.7	92.5	9.4
酸性绿 9	100~1000	y=146.35189x+1097.94132	0.9991	375.80	1252.6	111.0	1.1	107.9	12.7	100.1	10.1
赤藓红	10~100	y=1531.56882x-1493.63090	0.9983	57.14	190.47	88.3	1.1	93.1	7.8	93.5	0.9
酸性橙8	10~100	y=14245.34852x-10143.37898	0.9995	25.33	84.43	92.7	3.1	94.0	9.1	84.6	5.3
酸性黄11	10~100	y=7268.14346x+11675.66549	0.9970	42.53	141.77	115	12.6	106.5	0.7	94.4	2.8
酸性蓝7	10~100	y=1054.13872x-1135.91525	0.9977	52.37	174.55	88.5	2.6	92.4	6.9	88.6	1.1
酸性黄36	10~100	y=29665.55767x-57181.71917	0.9969	12.42	41.40	99.5	7.8	96.2	6.5	89.6	11.5
酸性红71	10~100	y=366.12316x-104.30076	0.9981	113.57	378.57	90.0)	8.3	93.1	0.2	91.1	3.2
酸性红289	100~1000	y=13.41741x+169.59362	0.9975	815.37	2717.9	72.7	9.6	110.7	13	98.9	6.8
酸性紫49	10~100	y=400.58787x-98.38858	0.9994	55.09	183.62	70.2	5	72.5	13.1	76.7	1.8
酸性绿41	100~1000	y=31.05411x-1080.29451	0.9910	685.35	2284.5	116.5	1.4	100.6	2.7	84.7	5.2
酸性紫9	10~100	y=1055.91180x-351.69408	0.9976	37.24	124.14	102.3	2.4	97.2	1.5	85.5	3.4
酸性蓝41	10~100	y=16662.06544x-19926.57491	0.9987	15.42	51.39	97.4	2.1	96.7	6.1	81.5	8.1
酸性紫 34	100~1000	y=1813.20031x-8926.37811	0.9994	105.25	350.84	95.9	0.7	99.2	7.6	94.4	1.1
酸性红 9	10~100	y=22862.36142x-66680.38419	0.9914	11.53	38.44	96.8	4.1	87.3	1.9	80.5	5.4
酸性兰27	10~100	y=288.12016x-288.95028	0.9982	82.08	273.61	95.5	14.2	88.5	1.4	84.1	0.4
酸性红 88	10~100	y=20945.35351x-15778.83872	0.9968	16.14	53.81	97.2	2.1	101.9	14.9	87.2	5.2
酸性橙 17	10~100	y=16014.50483x-15196.82310	0.9969	21.33	71.10	99.0	3.2	100.9	12.9	93.5	10.6
颜料红49	100~1000	y=1777.76946x-30821.06732	0.9948	172.49	574.98	94.2	0.1	92.4	6.8	87.4	6.3
酸性红92	100~1000	y=501.20203x+2656.97264	0.9997	146.80	489.34	98.9	4.9	108.1	1.2	95.0	3.7
酸性蓝62	10~100	y=14656.86894x+2177.11205	0.9982	17.18	57.28	88.5	7.4	97.2	1.8	80.9	5.7
乙基曙红	10~100	y=335.87537x-709.10966	0.9908	140.95	469.82	87.0	7.3	84.4	0.3	73.9	3.7
酸性红94	100~1000	y=2125.56345x+29066.92700	0.9984	118.53	395.12	99.6	0.9	109.1	0.8	99.8	1.6
食品红105	100~1000	y=1719.19175x+25320.78291	0.9985	86.47	288.22	98.3	1.1	108.7	1.1	101.4	0.6
酸性蓝 83	100~1000	y=401.35032x+2870.96522	0.9974	153.22	510.75	73.3	9.7	74.5	10.3	79.3	5.9
酸性蓝 90	100~1000	y=361.75519x-5443.64145	0.9942	58.25	194.18	87.4	7.2	92.2	2.2	93.0	2.1
酸性蓝113	10~100	y=3235.11512x-4630.72122	0.9944	139.41	464.71	92.2	9.9	90.9	3.1	80.7	5.3
酸性红151	10~100	y=15980.74614x-8516.41801	0.9975	10.97	36.57	100.4	2.5	98.3	2.9	87.7	6.9
直接黄8	10~100	y=15608.60549x-17626.54950	0.9983	8.08	26.94	98.0	0.1	93.5	1.7	88.4	11.4
酸性绿27	10~100	y=200.28220x-312.59313	0.9917	63.13	210.42	96.4	5.2	90.1	7.7	99.5	13.1

表 3 调味酱筛查结果

Table 3 Screening result of sauce

样品名称	禁用色素	含量(μg/kg)	可食用色素	含量(μg/kg)
草莓果酱	酸性红13	21.5	胭脂红	3982
			柠檬黄	539
巧克力调味酱	酸性橙II	30.7	胭脂红	5650
			日落黄	5650

较低,推测是使用了工艺较差的可食用色素作为原料。

3 结论与讨论

本实验采用液相色谱结合质谱法对调味酱中 85 种酸性合成色素进行检测,优化了流动相、进样量等色谱条件以及质谱条件,采用增大稀释倍数的方式降低基质效应,建立了一个快速简便的通用型分析方法。与现有固相萃取方法相比^[10-11],本方法采用

QuEChERS 净化技术,操作较简便;与其他高通量分析方法相比^[20-23],本方法通过优化前处理方法,减少配制基质曲线的步骤,在日常监督检测时可提高检测效率。本方法通用性强,检测对象范围较广,分析时间短,灵敏度高,为食品中合成色素的监管提供强有力的技术保障。

参考文献

[1] 栗有志,刘俊,李艳美,等.固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定枸杞中 9 种红色合成色素[J].分析科学学报,2016,32(6):846-850. [SU Youzhi, LIU Jun, LI Yanmei, et al. Determination of 9 red synthetic pigments in Chinese wolfberry by solid-phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2016, 32(6): 846-850.]

[2] 胡江涛,刘兴睿,何成艳,等.固相萃取-高效液相色谱法同时测定食品中 16 种禁限用色素[J].食品安全质量检测学报,2019,

- 10(19): 6456–6462. [HU Jiangtao, LIU Xingrui, HE Chengyan, et al. Simultaneous determination of 16 prohibited pigments in food by solid phase extraction and high performance liquid chromatography[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(19): 6456–6462.]
- [3] 戚平, 刘佳, 毛新武, 等. 食品中色素检测的研究进展[J]. 食品与机械, 2018, 34(11): 167–173. [QI ping, LIU Jia, MAO Xinwu, et al. Progresses on the detection of the food colours[J]. Food & Machinery, 2018, 34(11): 167–173.]
- [4] GB 2760-2014. 食品安全国家标准食品添加剂使用标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014. [GB 2760-2014. National standard for food safety, standard for use of food additives[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.]
- [5] 戚平. 食品和环境水中合成色素的高通量筛查及快速检测技术研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014. [QI Ping. High-throughput screening and fast analytical technology of synthetic colors in foods and environment[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.]
- [6] 白洋, 潘城, 任小英, 等. 高效液相色谱法检测食品中8种直接染料和6种合成色素[J]. 分析科学学报, 2020, 36(4): 567–571. [BAI Yang, PAN Cheng, REN Xiaoying, et al. Simultaneous determination of 8 kinds of direct dyes and 6 kinds of synthetic pigments in food by high performance liquid chromatography[J]. Journal of Analytical Science, 2020, 36(4): 567–571.]
- [7] 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 Xiaolei, LIU Tao, LIN Zhaosheng, et al. Determination of 8 kinds of synthetic pigments in teas by high performance liquid chromatography and risk analysis[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(23): 8874–8879.]
- [8] 曹美萍, 朱青, 徐苗, 等. 固相萃取-超高效液相色谱法同时测定辣椒制品中非法添加苏丹红染料[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(12): 4750–4758. [CAO Meiping, ZHU Qing, XU Miao, et al. Simultaneous determination of Sudan dyes illegally added into chili products by solid-phase extraction-ultra performance liquid chromatography[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(12): 4750–4758.]
- [9] 薛昆鹏, 金小青, 余冲, 等. 固相萃取-高效液相色谱-荧光法测定辣椒制品中罗丹明B[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(6): 2376–2380. [XUE Kunpeng, JIN Xiaoqing, YU Chong, et al. Determination of Rhodamine B in pepper products by solid phase extraction-high performance liquid chromatography-fluorescence detector[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7(6): 2376–2380.]
- [10] 曾楚莹, 王露, 黎秀娟, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定食品基质中5种不同合成红色着色剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(5): 1342–1345. [ZENG Chuying, WANG Lu, LI Xi-juan, et al. Determination of 5 kinds of different synthetic red colorants in food substrates by solid phase extraction-high performance liquid chromatography[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(5): 1342–1345.]
- [11] 刘谦, 李熙, 吴新欣, 等. 高效液相色谱法同时测定复杂食品基质中8种合成色素的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2017, 53(6): 639–696. [LIU Qian, LI Xi, WU Xinxin, et al. Simultaneous determination of 8 kinds of synthetic colorants in complex food matrix by HPLC[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(6): 639–696.]
- [12] QI P, ZENG T, WEN Z, et al. Interference-free simultaneous determination of Sudan dyes in chili foods using solid phase extraction coupled with HPLC-DAD[J]. Food Chemistry, 2011, 125: 1462–1467.
- [13] QI P, LIN Z, LI J, et al. Development of a rapid, simple and sensitive HPLC-FLD method for determination of rhodamine B in chili-containing products[J]. Food Chemistry, 2014, 164: 98–103.
- [14] ZHU Y, ZHAO B, XIAO R, et al. Simultaneous determination of 14 oil-soluble synthetic dyes in chilli products by high performance liquid chromatography with a gel permeation chromatography clean-up procedure[J]. Food Chemistry, 2014, 145: 956–962.
- [15] MATHIALAGAN S, MANDAL B K, LING Y C. Determination of synthetic and natural colorants in selected green colored foodstuffs through reverse phase-high performance liquid chromatography[J]. Food Chemistry, 2019, 278(25): 381–387.
- [16] BONAN S, FEDRIZZI G, MENOTTA S, et al. Simultaneous determination of synthetic dyes in foodstuffs and beverages by high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector[J]. Dyes and Pigments, 2013, 99: 36–40.
- [17] QI P, LIN Z, CHEN G, et al. Fast and simultaneous determination of eleven synthetic color additives in flour and meat products by liquid chromatography coupled with diode-array detector and tandem mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2015, 181: 101–110.
- [18] HU Z, QI P, WANG N, et al. Simultaneous determination of multiclass illegal dyes with different acidic-basic properties in foodstuffs by LC-MS/MS via polarity switching mode[J]. Food Chemistry, 2020: 309.
- [19] 林子豪, 戚平, 周庆琼, 等. 液相色谱-串联质谱内标法同时测定调味品中11种工业染料[J]. 现代食品科技, 2017, 33(7): 301–307. [LIN Zihao, QI Ping, ZHOU Qingqiong, et al. Simultaneous determination of eleven industrial dyes in sauces by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using internal standard method[J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(7): 301–307.]
- [20] 林慧, 徐春祥, 刘成志, 等. 液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱快速筛查食品中违禁着色剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(4): 1389–1396. [LIN Hui, XU Chunxiang, LIU Chengzhi, et al. Rapid screening of banned pigments in food by liquid chromatography tandem quadrupole time of flight mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(4): 1389–1396.]
- [21] PIATKOWSKA M, JEDZINIAK P, ZMUDZKI J. Multiresidue method for the simultaneous determination of veterinary medicinal products, feed additives and illegal dyes in eggs using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2016, 197: 571–580.
- [22] LI J, DING X, LIU D, et al. Simultaneous determination of eight illegal dyes in chili products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B, 2013,

942-943; 46-52.

[23] 张慧敏, 刘志, 李兆杰, 等. 高分辨质谱法快速筛查肉制品中 28 种着色剂[J]. 中国食品学报, 2020, 20(7): 229-236. [ZHANG Huimin, LIU Zhi, LI Zhaojie, et al. Rapid screening of 28 kinds of colorant in meat product by high resolution mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(7): 229-236.]

[24] 周庆琼, 林子豪, 曾羲, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法同时测定调味品中 49 种工业染料[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(13): 3385-3395. [ZHOU Qingqiong, LIN Zihao, ZENG Xi, et al. Simultaneous determination of 49 kinds of industrial dyes in sauces by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on QuEChERS[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(13): 3385-3395.]

[25] 王丽娟, 柯润辉, 安红梅, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定葡萄酒中甜味剂、防腐剂和色素[J]. 酿酒科技, 2019, 1: 120-125. [WANG Lijuan, KE Runhui, AN Hongmei, et al. Simultaneous determination of sweeteners, preservatives and pigments in grape wine by HPLC-MS/MS[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2019, 1: 120-125.]

[26] 王萍亚, 周勇, 戴意飞, 等. 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱法快速筛查水产品中 28 种酸性合成色素[J]. 色谱, 2015, 33(8): 822-829. [WANG Pingya, ZHOU Yong, DAI Yifei, et al. Rapid screening of 28 acidic artificial dyes in fishery products by ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(8): 822-829.]

[27] 朱振宝, 张亚莉, 贾玮, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道离子阱质谱测定植物提取物中的 7 种合成色素[J]. 食品科学, 2017, 38(24): 196-201. [ZHU Zhenbao, ZHANG Yali, JIA Wei, et al. Determination of 7 artificial dyes in plant extracts by ultra-performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbit trap high-resolution mass spectrometry[J]. Food Science, 2017, 38(24): 196-201.]

[28] YOGENDRARAJAH P, POUCKE C V, MEULENAER B D, et al. Development and validation of a QuEChERS based liquid chromatography tandem mass spectrometry method for the determination of multiple mycotoxins in spices[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1297: 1-11.