

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

林 慧, 徐春祥, 刘成志, 颜春荣*

(江苏省食品药品监督检验研究院, 南京 210008)

摘 要: **目的** 建立一种快速筛查食品中违禁着色剂的液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱(liquid chromatography-tandem quadrupole time of flight mass spectrometry, LC-QTOF-MS)检测方法。**方法** 收集 102 种着色剂名称、CAS 号、中性分子式、结构式等信息并录入到 PCDL 软件中。配制相应着色剂溶液后, 在 MS 模式下采集一级谱图数据。确认一级质谱数据后, 在 Targeted MS/MS 模式下给予目标离子 10~60 eV 的碰撞能, 获取二级谱图数据。**结果** 本研究建立了 102 种着色剂(其中可食用色素 16 种、违禁工业染料 86 种)的一级和二级质谱谱库, 同时分离了 8 组相近中性分子量着色剂。**结论** 该方法快速、准确、灵敏, 适合筛查食品中未知违禁添加的着色剂并可以快速分离定量。

关键词: 违禁着色剂; 快速筛选; 液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱法

Rapid screening of banned pigments in food by liquid chromatography-tandem quadrupole time of flight mass spectrometry

LIN Hui, XU Chun-Xiang, LIU Cheng-Zhi, YAN Chun-Rong*

(Jiangsu Institute for Food and Drug Control, Nanjing 210008, China)

ABSTRACT: **Objective** To establish a method for rapid screening of banned pigments in food by liquid chromatography-tandem quadrupole time of flight mass spectrometry (LC-QTOF-MS). **Methods** Information about 102 kinds of pigments was collected with regard to name, CAS number, neutral molecular formula and structure formula. Following that, the results were entered into the PCDL software. After the corresponding coloring solutions were prepared, the primary mass spectrum data of the solutions were obtained under the mode of MS. With the primary mass spectrum data confirmed, the target ions were given collision energy ranging from 10~60 eV under the mode of targeted MS/MS to acquire the secondary mass spectrum data. **Results** The primary and secondary mass spectrum spectral libraries were established for 102 kinds of pigments (including 16 kinds of edible pigments and 86 kinds of banned industrial dyes). Meanwhile, 8 groups of pigments with similar neutral molecular weights were separated. **Conclusion** The proposed method is rapid, accurate and sensitive, which is suitable for screening of the unknown banned pigments in food and rapid separation and quantitation of the pigments.

KEY WORDS: banned pigment; rapid screening; liquid chromatography-tandem quadrupole time of flight mass spectrometry

基金项目: 江苏省质量技术监督局科技项目(KJ112501)、南京市科技计划项目(201608004)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Quality and Technical Supervision Bureau of Jiangsu Province (KJ112501) and Science and Technology Plan Project of Nanjing (201608004)

*通讯作者: 颜春荣, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: jsspyan@163.com

*Corresponding author: YAN Chun-Rong, Senior Engineer, Jiangsu Institute for Food and Drug Control, NO. 6, Beijingxi Road, Gulou District, Nanjing 210008, China. E-mail: jsspyan@163.com

1 引言

食品中的着色剂原指食用色素,目前通常允许添加使用的食品色素包括食用天然色素与食用合成色素 2 类。大量研究报告指出,几乎所有的合成色素都不能向人体提供营养物质,甚至某些合成色素还会危害人体健康^[1]。世界各国不仅在色素对人体健康影响方面做了大量调查和研究,而且在食用色素的管理、合成色素的使用方面均有严格的规定,多种合成色素已被禁止或严格限量使用^[2]。我国对在食品中添加合成色素也有严格的限制。但事实上,在巨大的经济利益的驱使下,我国食品中色素的超标、超范围使用现象屡禁不止。更有甚者,把工业染料等作为食用色素添加到食品中去。例如 2003 年的“苏丹红”事件引起了全世界对色素安全的重视。随后质检总局又查出不法分子用工业颜料炒制“铅铬绿茶”,还有媒体曝光出豆腐中掺杂致癌性“王金黄”、黑墨汁染出毒木耳、酸性橙染色熟食制品、酸性罗丹明 B 染色美容虾米、上海染色馒头、火锅底料中添加罗丹明 B 等事件^[3],给食品企业和市场造成了较大恐慌。根据《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》,发现其中有 7 种常见工业染料,分别是碱性嫩黄 O、碱性橙 II、酸性橙 II、苏丹红、玫瑰红 B、美术绿和孔雀石绿^[4]。工业染料如此盛行,主要原因是价格便宜、着色强、稳定性强,并且不易检出。而这些工业染料通常用于皮毛制品、纤维制品、陶瓷制品染色,具有高毒、高残留及致畸、致癌、致突变等“三致”副作用^[5]。

目前我国现有的标准方法能够检测的着色剂以及违禁染料只有 20 多种,还有一定数量的着色剂和违禁染料缺乏相应检测标准,检测机构也难以提供一一应对各着色剂品种的检测方法^[7]。这导致食品监管中因缺乏依据而不能处理的现象时有发生。目前国内外测定着色剂的种类集中于可食用色素以及几种被发现的违禁添加工业染料^[8-14],且尚无对大批量着色剂进行建库筛查方法的研究^[15]。仅有赵延胜等^[16]采用液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱同时测定了奶酪中 29 种着色剂以及王建凤等^[17]采用高效液相色谱-飞行时间质谱快速筛查粮食及肉制品中的 28 种工业染料。李诗言等^[18]采用液相色谱-四极杆飞行时间质谱法快速筛查与确证中华鳖中未知着色剂,其着色剂双谱库共建有 43 种色素,而建立 100 种以上着色剂质谱数据库在国内外尚未见报道。基于液相色谱串联四极杆飞行时间质谱的高分辨性的特性,结合我国目前食品安全现状,本研究选取了 102 种违禁添加着色剂进行快速筛查,其中可食用色素 16 种、食品中违禁工业染料 86 种(包括酸性染料、碱性染料、直接染料、分散染料、活性染料和媒介染料等)。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Agilent 1200 RRLC 型高效液相色谱仪-串联 6530

型四极杆飞行时间质谱,Mass Hunter 色谱工作站及 PCDL 软件自建有着色剂质谱图数据库(美国 Agilent 公司);XS-205DU 型电子分析天平(美国梅特勒-托利多公司)。

102 种着色剂对照品信息详见表 1。

表 1 102 种着色剂对照品
Table 1 Details of 102 kinds of pigments

序号	名称	纯度	来源	检出限 (μg/mL)
1	杨梅红	>98%	TCI	0.1
2	核黄素	>98%	Sigma	0.01
3	胭脂虫红	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.1
4	降红木素	>98%	ChromaDex	0.01
5	姜黄素	>98%	上海晶纯试剂有限公司	0.01
6	喹啉黄	97.10%	Dr.Ehrenstorfer	0.1
7	亮蓝	0.5 mg/mL	国家标准物质研究中心	0.1
8	靛蓝	99%	Dr.Ehrenstorfer	0.1
9	胭脂红	0.5 mg/mL	国家标准物质研究中心	0.01
10	苋菜红	0.5 mg/mL	国家标准物质研究中心	0.01
11	赤藓红	99%	Dr.Ehrenstorfer	0.1
12	诱惑红	80%	Dr.Ehrenstorfer	0.1
13	酸性红	99%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
14	柠檬黄	0.5 mg/mL	国家标准物质研究中心	0.1
15	日落黄	0.5 mg/mL	国家标准物质研究中心	0.01
16	新红	92%	Dr.Ehrenstorfer	0.1
17	维多利亚蓝 BO	>98%	TCI	0.01
18	亚甲基蓝	>70%	TCI	0.01
19	维多利亚蓝 R	>98%	Chem Service	0.1
20	耐尔蓝 B	>98%	TCI	0.1
21	甲苯胺蓝 O	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.1
22	维多利亚蓝 B	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.1
23	苏丹蓝 2	99%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
24	分散蓝 FFR	24%	Dr.Ehrenstorfer	0.1
25	分散蓝 CR	100%	Dr.Ehrenstorfer	0.1
26	二甲苯蓝	>95%	国药集团化学试剂有限公司	0.1
27	专利蓝 V	41%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
28	专利蓝 A	>98%	Aldrich	0.01
29	考马斯亮蓝 R250	>80%	国药集团化学试剂有限公司	0.01
30	考马斯亮蓝 G250	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.01
31	酸性深蓝 5R	50%	Aldrich	0.01
32	锡利翠蓝 GL	>98%	TCI	0.1

续表 1				
序号	名称	纯度	来源	检出限 (μg/mL)
33	依来铬蓝 SE	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.01
34	铬天青 S	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.1
35	雷玛唑亮蓝	pure	Acros Organics	0.01
36	天青 I	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.01
37	碱性菊橙	>98%	Acros Organics	0.01
38	阳离子橙 G	>98%	Aldrich	0.01
39	阳离子橙 R	>98%	TCI	0.01
40	苏丹橙 G	98.80%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
41	苏丹 II	91.60%	AccuStandard	0.01
42	分散橙 5R	80%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
43	分散橙 GR	90%	Dr.Ehrenstorfer	0.1
44	分散橙 SG	91.50%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
45	分散橙 B	90%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
46	分散橙 76	96%	Dr.Ehrenstorfer	0.1
47	分散橙 REL	91%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
48	分散橙 149	94%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
49	橙黄 II	87%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
50	橙黄 G	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.01
51	橙黄 I	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.01
52	甲基橙	>98%	上海申鹤化学品有限公司	0.01
53	二甲酚橙	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.1
54	橙黄 IV	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.01
55	罗丹明 6G	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.01
56	中性红	>98%	上海三爱思试剂有限公司	0.01
57	副品红	>98%	上海试剂三厂	0.01
58	苏丹红 G	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.01
59	苏丹红 7B	89%	Dr.Ehrenstorfer	0.1
60	苏丹 III	100%	AccuStandard	0.01
61	苏丹 IV	89%	AccuStandard	0.1
62	油红 O	>75%	国药集团化学试剂有限公司	0.01
63	分散红 B	97.50%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
64	分散红 FF3B	87%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
65	对位红	pure	Acros Organics	0.1
66	甲苯胺红	68%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
67	甲基红	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.1
68	玫瑰桃红 R	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.1

续表 1				
序号	名称	纯度	来源	检出限 (μg/mL)
69	丽春红 2R	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.1
70	曙红 Y	>98%	温州东升化工试剂厂	0.1
71	虎红	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.1
72	刚果红	98.5%	Dr.Ehrenstorfer	0.1
73	甲酚红	>80%	上海试剂三厂	0.1
74	核固红	>90%	国药集团化学试剂有限公司	0.1
75	苯酚红	98%	国药集团化学试剂有限公司	0.1
76	碱性嫩黄 O	86%	Sigma	0.01
77	茜素黄 GG	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.01
78	二甲基黄	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.01
79	苏丹 I	99.70%	AccuStandard	0.01
80	分散黄 2R	80%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
81	分散黄 G	>98%	AccuStandard	0.01
82	分散金黄 E-3RL	99%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
83	灿烂黄	>80%	国药集团化学试剂有限公司	0.1
84	荧光素	>98%	天津市化学试剂研究所	0.01
85	灿烂绿	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.01
86	孔雀石绿	98%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
87	亚甲基绿	>98%	Sigma	0.01
88	透明绿 5B	98%	TCI	0.01
89	吡喃酮	>85%	TCI	0.1
90	基尼绿 B	>98%	TCI	0.1
91	亮磨绿	>98%	TCI	0.1
92	Erio 绿 B	>98%	TCI	0.1
93	固绿 FCF	>98%	TCI	0.1
94	甲基紫	>98%	天津市科密欧化学试剂	0.01
95	结晶紫	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.01
96	乙基紫	>98%	WALDECK	0.01
97	罗丹明 B	92%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
98	碱性品红	>98%	上海试剂三厂	0.1
99	荧光紫 B	100%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
100	分散棕 3G	50.30%	Dr.Ehrenstorfer	0.01
101	依来铬黑 T	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.1
102	苏丹黑 B	>98%	国药集团化学试剂有限公司	0.01

甲醇、乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); 甲酸、乙酸、乙酸铵(色谱纯, 阿拉丁公司); 实验室用水为 Milli-Q 超纯水。

2.2 试验方法

2.2.1 溶液配制

标准储备溶液配制: 精确称取各标准品适量溶于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇配制成质量浓度为 1 mg/mL 的标准储备液。

标准工作溶液配制: 分别吸取不同体积各标准储备溶液, 用甲醇逐级稀释成质量浓度为 0.01、0.05、0.1、0.5、1 和 5 μg/mL 的标准工作溶液。

2.2.2 液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱条件

(1) 色谱条件

流动相: 正离子模式: 0.1%甲酸水溶液(A)-乙腈(B) (50:50, V:V); 负离子模式: 0.1%乙酸水溶液(A)-乙腈(B) (50:50, V:V); 流速: 0.3 mL/min; 进样量: 5 μL。

(2) 质谱条件

离子源: Jet stream ESI (electrospray ionization)源; 喷嘴电压: 1000 V; 毛细管电压: 3500 V; 碰撞电压: 130 V; 锥孔电压: 65 V; 干燥气温度: 50 ℃; 干燥气流速: 5 L/min; 雾化器压力: 45 psi; 鞘气温度: 350 ℃; 鞘气流速: 11 L/min。

质谱采集模式 MS 模式, 质谱采集范围为 100~1100 m/z; 采集速率为 2 spectra/s。质谱采集模式 Target-MS/MS 模式, 质谱采集范围为 100~1100 m/z; 采集速率为 2 spectra/s; 碰撞能为 10~60 eV。MS 响应绝对阈值为 200;

MS/MS 响应绝对阈值为 10。各化合物具体碰撞能参数详见表 2。

2.2.3 样品制备

称取 5 g(精确至 0.01 g)均匀粉碎样品, 于 50 mL 聚四氟乙烯具塞离心管中; 准确加入 10 mL 甲醇和 10 mL 正己烷, 涡旋 5 min, 放入离心机中, 以 5000 r/min 离心 5 min; 取上清液 2 mL 移入 2.5 mL 离心管中, 放入高速离心机中, 以 12000 r/min 离心 2 min。移取上清液于进样小瓶中, 必要时适当用甲醇稀释。

3 结果与分析

3.1 质谱数据库建立与优化

质谱数据库的建立分为一级质谱数据库的建立和二级质谱数据库的建立。

一级质谱数据库的建立以收集预收入数据库化合物信息为前提。首先, 将收集到的化合物名称、CAS 号、中性分子式、结构式等信息录入到 PCDL 软件中的编辑化合物信息条目下。然后, 将收集到的建库化合物标准品按照 2.2.1 方法配制好, 按照 2.2.2 色谱条件和质谱条件在 MS 模式下采集一级谱图数据。最后, 判别与收集中性分子量信息是否一致, 若一致则一级质谱数据库建立完毕。各化合物一级质谱详细信息参见表 2。

表 2 102 种着色剂质谱参数
Table 2 Mass spectrometric parameters of 102 kinds of pigments

序号	名称	化学式	分子量	模式	准分子离子形式	母离子 (m/z)	碰撞能 (eV)	子离子(m/z)
1	杨梅红	C ₂₀ H ₁₀ N ₂ Na ₄ O ₁₃ S ₄	617.9379	-	M-4Na+4H	616.9299	10, 20, 30	588.9331, 382.9204, 301.9553
2	核黄素	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₆	376.1383	+		377.1445	10, 20, 30	359.1325, 243.0865, 172.0861
3	胭脂虫红	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₃	492.0904	-		491.0843	10, 20, 30	447.0828, 357.0537, 299.0525
4	降红木素	C ₂₅ H ₃₀ O ₄	394.2144	+		395.2184	5, 10, 20	363.1912, 145.1001, 119.0849
5	姜黄素	C ₂₁ H ₂₀ O ₆	368.126	+		369.1333	5, 10, 20	285.1091, 177.0533, 145.0274
6	喹啉黄	C ₁₈ H ₉ NNa ₂ O ₈ S ₂	432.9926	-	M-2Na+2H	431.9849	30, 40, 50	352.0209, 288.0611, 272.0665
7	亮蓝	C ₃₇ H ₃₄ N ₂ Na ₂ O ₉ S ₃	748.1583	-	M-2Na+2H	747.1510	40, 50, 60	561.1119, 260.0498, 170.0032
8	靛蓝	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂	421.9879	-	M-2Na+2H	420.9802	20, 30, 40	341.1022, 261.0660, 217.0763
9	胭脂红	C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃	537.9811	-	M-3Na+3H	536.9739	10, 20, 30	508.9657, 429.0090, 301.9551
10	苋菜红	C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃	537.9811	-	M-3Na+3H	536.9728	20, 30, 40	457.0148, 316.9657, 237.0091
11	赤藓红	C ₂₀ H ₆ I ₄ Na ₂ O ₅	835.655	-	M-2Na+2H	834.6487	30, 40, 50	662.7434, 536.8475, 126.9042
12	诱惑红	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂	452.0348	-	M-2Na+2H	451.0258	20, 30, 40	371.0685, 234.9936, 206.9985
13	酸性红	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	458.0242	-	M-2Na+2H	457.0160	10, 20, 30	377.0588, 221.0144, 170.0240
14	柠檬黄	C ₁₆ H ₉ N ₄ Na ₃ O ₉ S ₂	468.0046	-	M-3Na+3H	466.9971	5, 10, 20	423.0061, 197.9862, 172.0069
15	日落黄	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	408.0086	-	M-2Na+2H	407.0010	20, 30, 40	327.0429, 206.9988, 155.9878
16	新红	C ₁₈ H ₁₂ N ₃ Na ₃ O ₁₁ S ₃	544.9869	-	M-3Na+3H	543.9792	20, 30, 40	358.9761, 316.9660, 295.0142
17	维多利亚蓝 BO	C ₃₃ H ₄₀ ClN ₃	477.3144	+	M-HCl	478.3230	30, 40, 50	434.2587, 390.1961, 285.1378
18	亚甲基蓝	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	283.1143	+	M-HCl	284.1214	30, 40, 50	268.0904, 252.0589, 225.0473
19	维多利亚蓝 R	C ₂₉ H ₃₂ ClN ₃	421.2518	+	M-HCl	422.2595	30, 40, 50	393.2187, 301.1695, 272.1304
20	耐尔蓝 B	C ₂₀ H ₂₀ ClN ₃ O	317.1528	+	M-HCl	318.1601	30, 40, 50	275.0968, 260.0942, 246.0746
21	甲苯胺蓝 O	C ₁₅ H ₁₆ ClN ₃ S	269.0987	+	M-HCl	270.1066	30, 40, 50	254.0747, 227.0627, 212.0397

续表 2

序号	名称	化学式	分子量	模式	准分子离子形式	母离子 (<i>m/z</i>)	碰撞能 (eV)	子离子(<i>m/z</i>)
22	维多利亚蓝 B	C ₃₃ H ₃₂ ClN ₃	469.2518	+	M-HCl	470.2598	30, 40, 50	454.2273, 349.1692, 334.1524
23	苏丹蓝 2	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₂	350.1994	+		351.2073	10, 20, 30	307.1439, 294.1363, 251.0819
24	分散蓝 FFR	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃	296.1161	+		297.1238	10, 20, 30	265.0962, 252.0883, 235.0829
25	分散蓝 CR	C ₁₄ H ₁₇ N ₅ O ₃ S	335.1052	+		336.1131	5, 10, 20	206.1281, 178.1220, 147.1035
26	二甲苯蓝	C ₂₇ H ₃₁ N ₂ NaO ₆ S ₂	544.1702	-	M-Na+H	543.1649	30, 40, 50	463.2034, 419.1410, 79.9574
27	专利蓝 V	C ₂₇ H ₃₁ N ₂ O ₇ S ₂ ·1/2Ca	560.1651	-	M-1/2Ca+H	559.1573	30, 40, 50	479.1995, 435.1364, 79.9575
28	专利蓝 A	C ₃₇ H ₃₅ N ₂ NaO ₆ S ₂	668.2015	-	M-Na+H	667.1937	30, 40, 50	561.1157, 481.1562, 375.0796
29	考马斯亮蓝 R250	C ₄₅ H ₄₄ N ₃ NaO ₇ S ₂	803.2699	-	M-Na+H	802.2627	40, 50, 60	602.2101, 260.0504, 170.0037
30	考马斯亮蓝 G250	C ₄₇ H ₄₈ N ₃ NaO ₇ S ₂	831.3012	-	M-Na+H	830.2944	40, 50, 60	644.2586, 260.0510, 170.0037
31	酸性深蓝 5R	C ₃₂ H ₂₁ N ₅ Na ₂ O ₆ S ₂	637.109	-	M-2Na+2H	636.0982	30, 40, 50	451.0959, 325.0499, 297.0441
32	锡利翠蓝 GL	C ₃₂ H ₁₄ CuN ₈ Na ₂ O ₆ S ₂	734.993	-	M-2Na+2H	733.9862	40, 50, 60	670.0073, 266.7974, 92.9278
33	依来铬蓝 SE	C ₁₆ H ₉ ClN ₂ Na ₂ O ₉ S ₂	473.9595	-	M-2Na+2H	472.9522	10, 20, 30	317.9505, 253.9891, 174.0319
34	铬天青 S	C ₂₃ H ₁₃ Cl ₂ Na ₃ O ₉ S	537.9892	-	M-3Na+3H	536.9846	10, 20, 30	518.9727, 502.9712, 474.9800
35	雷玛唑亮蓝	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ Na ₂ O ₁₁ S ₃	484.0399	-	M-2Na+2H-H ₂ SO ₄	483.0347	30, 40, 50	419.0715, 392.0475, 328.0855
36	天青 I	C ₁₄ H ₁₄ ClN ₃ S	255.083	+	M-HCl	256.0904	20, 30, 40	246.0579, 230.0262, 214.0542
37	碱性菊橙	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₄	212.1062	+	M-HCl	213.1131	10, 20, 30	121.0631, 94.0529, 77.0389
38	阳离子橙 G	C ₂₃ H ₂₃ ClN ₂	314.1783	+	M-HCl	315.1852	10, 20, 30	300.1615, 285.1380, 144.0802
39	阳离子橙 R	C ₂₈ H ₂₇ ClN ₂	390.2096	+	M-HCl	391.2170	10, 20, 30	376.1923, 361.1681, 220.1111
40	苏丹橙 G	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂	214.0742	+		215.0815	5, 10, 20	198.0735, 122.0233, 93.0573
41	苏丹 II	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O	276.1263	+		277.1334	5, 10, 20	260.1280, 156.0438, 121.0882
42	分散橙 5R	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₂	318.1117	+		319.1190	20, 30, 40	181.1075, 168.0875, 122.0231
43	分散橙 GR	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂	242.0804	+		243.0874	10, 20, 30	122.0233, 92.0296, 75.0232
44	分散橙 SG	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂	237.079	+		238.0862	20, 30, 40	223.0617, 195.0667, 165.0690
45	分散橙 B	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O	352.1324	+		353.1398	10, 20, 30	260.0802, 93.0333, 77.0386
46	分散橙 76	C ₁₇ H ₁₅ Cl ₂ N ₅ O ₂	391.0603	+		392.0675	10, 20, 30	351.0392, 149.0222, 133.0878
47	分散橙 REL	C ₁₇ H ₁₅ Br ₂ N ₅ O ₂	478.9593	+		479.9654	40, 50, 60	440.9353, 133.0873, 105.0569
48	分散橙 149	C ₂₅ H ₂₆ N ₆ O ₃	458.2066	+		459.2148	5, 10, 20	417.1657, 399.1559, 197.0935
49	橙黄 II	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S	328.0518	-	M-Na+H	327.0443	10, 20, 30	170.9983, 155.9879, 93.0345
50	橙黄 G	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	408.0086	-	M-2Na+2H	407.0005	10, 20, 30	301.8549, 221.9981, 79.9610
51	橙黄 I	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S	328.0518	-	M-Na+H	327.0447	10, 20, 30	247.0864, 170.9888, 107.0373
52	甲基橙	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	305.0834	-	M-Na+H	304.0770	10, 20, 30	289.0513, 155.9880, 59.0125
53	二甲酚橙	C ₃₁ H ₂₉ N ₂ Na ₃ O ₁₃ S	672.1625	-	M-3Na+3H	671.1570	5, 10, 20	538.1178, 132.0329
54	橙黄 IV	C ₁₈ H ₁₄ NaN ₃ O ₃ S	353.0834	-	M-Na+H	352.0764	20, 30, 40	288.1139, 155.9887, 79.9612
55	罗丹明 6G	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	442.2564	+	M-HCl	443.2332	30, 40, 50	415.2004, 386.1615, 341.1638
56	中性红	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄	252.1375	+	M-HCl	253.1449	30, 40, 50	237.1125, 222.0897, 210.1013
57	副品红	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃	287.1422	+	M-HCl	288.1488	30, 40, 50	195.0905, 168.0796, 151.0534
58	苏丹红 G	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	278.1055	+		279.1140	30, 40, 50	156.0436, 123.0675, 108.0440
59	苏丹红 7B	C ₂₄ H ₂₁ N ₅	379.1797	+		380.1872	5, 10, 20	183.0906, 169.0752, 142.0645
60	苏丹 III	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O	352.1324	+		353.1389	10, 20, 30	197.0947, 156.0434, 77.0389
61	苏丹 IV	C ₂₄ H ₂₀ N ₄ O	380.1637	+		381.1709	10, 20, 30	225.1247, 143.0486, 91.0544
62	油红 O	C ₂₆ H ₂₄ N ₄ O	408.195	+		409.2022	10, 20, 30	252.1484, 105.0696, 79.0537
63	分散红 B	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₃	314.1379	+		315.1446	10, 20, 30	255.0871, 134.0961, 122.0234
64	分散红 FF3B	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₃	268.0848	+		269.0920	20, 30, 40	254.0676, 226.0723, 169.0751
65	对位红	C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ₃	293.08	+		294.0871	5, 10, 20	277.0840, 156.0437, 108.0442
66	甲苯胺红	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₃	307.0957	+		308.1025	5, 10, 20	291.0993, 156.0441, 128.0492
67	甲基红	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	269.1164	+		270.1237	10, 20, 30	252.1125, 181.0864, 153.0692
68	玫瑰桃红 R	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	458.0242	-	M-2Na+2H	457.0151	5, 10, 20	377.0589, 301.9551, 194.0048

续表 2

序号	名称	化学式	分子量	模式	准分子离子形式	母离子 (<i>m/z</i>)	碰撞能 (eV)	子离子(<i>m/z</i>)
69	丽春红 2R	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	436.0399	-	M-2Na+2H	435.0325	20, 30, 40	355.0743, 301.9549, 194.0043
70	曙红 Y	C ₂₀ H ₆ Br ₄ Na ₂ O ₅	643.7105	-	M-2Na+2H	642.7023	20, 30, 40	520.7831, 440.8732, 78.9293
71	虎红	C ₂₀ H ₂ Cl ₄ I ₄ Na ₂ O ₅	971.4992	-	M-2Na+2H	970.4900	20, 30, 40	890.5141, 672.6839, 126.9041
72	刚果红	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	652.1199	-	M-2Na+2H	651.1083	40, 50, 60	221.0147, 158.0372, 80.9659
73	甲酚红	C ₂₁ H ₁₈ O ₅ S	382.0875	+		383.0948	10, 20, 30	287.1058, 275.0367, 152.9997
74	核固红	C ₁₄ H ₈ NNaO ₇ S	335.01	-	M-Na+H	334.0007	10, 20, 30	254.0452, 226.0512, 183.0456
75	苯酚红	C ₁₉ H ₁₄ O ₅ S	354.0562	-		353.0491	30, 40, 50	195.0412, 93.0348, 79.9579
76	碱性嫩黄 O	C ₁₇ H ₂₂ ClN ₃	267.1735	+	M-HCl	268.1812	20, 30, 40	252.1491, 147.0912, 122.0958
77	茜素黄 GG	C ₁₃ H ₈ N ₃ NaO ₅	287.0542	+	M-Na+H	288.0620	5, 10, 20	270.0504, 228.2320, 122.0233
78	二甲基黄	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	225.1266	+		226.1347	10, 20, 30	211.1123, 121.0879, 77.0389
79	苏丹 I	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O	248.095	+		249.1028	5, 10, 20	232.0983, 156.0439, 93.0573
80	分散黄 2R	C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₅	275.0542	+		276.0608	10, 20, 30	229.0593, 259.0575, 183.0660
81	分散黄 G	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	269.1164	+		270.1244	5, 10, 20	150.0781, 122.0596, 107.0601
82	分散金黄 E-3RL	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O	302.1168	+		303.1249	10, 20, 30	181.0741, 105.0440, 77.0386
83	灿烂黄	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ Na ₂ O ₈ S ₂	580.0723	-	M-2Na+2H	579.0621	30, 40, 50	458.0217, 378.0648, 79.9577
84	荧光素	C ₂₀ H ₁₂ O ₅	332.0685	+		333.0760	30, 40, 50	287.0705, 231.0802, 202.0774
85	灿烂绿	C ₂₇ H ₃₄ N ₂ SO ₄	384.2565	+	M-H ₂ SO ₄	385.2641	30, 40, 50	341.2012, 297.1386, 241.1006
86	孔雀石绿	C ₂₃ H ₂₅ N ₂ ·C ₂ H ₄ O ₄	328.1939	+	M-C ₂ H ₄ O ₄	329.2016	30, 40, 50	313.1696, 208.1116, 165.0093
87	亚甲基绿	C ₁₆ H ₁₇ ClN ₄ O ₂ S	328.0994	+	M-HCl	329.1069	10, 20, 30	312.1033, 268.0903, 240.0711
88	透明绿 5B	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O ₂	418.1681	+		419.1746	20, 30, 40	404.1508, 328.1196, 105.0335
89	吡啶酮	C ₁₆ H ₇ Na ₃ O ₁₀ S ₃	457.9436	-	M-3Na+3H	456.9345	20, 30, 40	376.9760, 297.0201, 233.0590
90	基尼绿 B	C ₃₇ H ₃₅ N ₂ NaO ₆ S ₂	668.2015	-	M-Na+H	667.1916	30, 40, 50	587.2331, 497.1871, 170.0034
91	亮磨绿	C ₃₇ H ₃₄ ClN ₂ NaO ₆ S ₂	703.1698	-	M-Na+H	701.1514	30, 40, 50	621.1912, 531.1457, 170.0031
92	Erio 绿 B	C ₃₁ H ₃₃ N ₂ NaO ₆ S ₂	594.1858	-	M-Na+H	593.1759	30, 40, 50	513.2175, 469.1551, 425.0920
93	固绿 FCF	C ₃₇ H ₃₄ N ₂ Na ₂ O ₁₀ S ₃	764.1532	-	M-2Na+2H	763.1399	30, 40, 50	683.1039, 577.1057, 170.0036
94	甲基紫	C ₂₄ H ₂₈ ClN ₃	357.2205	+	M-HCl	358.2260	30, 40, 50	342.1940, 237.1351, 221.1056
95	结晶紫	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl·9H ₂ O	371.2361	+	M-9H ₂ O-HCl	372.2447	30, 40, 50	356.2126, 340.1813, 235.1227
96	乙基紫	C ₃₁ H ₄₂ ClN ₃	455.33	+	M-HCl	456.3391	30, 40, 50	412.2755, 368.2124, 263.512
97	罗丹明 B	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	442.2256	+	M-HCl	443.2354	30, 40, 50	413.1861, 399.1704, 355.1083
98	碱性品红	C ₂₀ H ₂₀ ClN ₃ ·4H ₂ O	301.1579	+	M-4H ₂ O-HCl	302.1658	30, 40, 50	286.1343, 209.1071, 195.0912
99	荧光紫 B	C ₂₁ H ₁₅ NO ₃	329.1052	+		330.1125	20, 30, 40	312.1004, 238.0485, 106.0648
100	分散棕 3G	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ N ₄ O ₄	432.0159	+		433.0234	20, 30, 40	402.0025, 356.9685, 197.0486
101	依来铬黑 T	C ₂₀ H ₁₂ N ₃ NaO ₇ S	439.0474	-	M-Na+H	438.0445	10, 20, 30	280.9874, 217.0259, 142.0305
102	苏丹黑 B	C ₂₉ H ₂₄ N ₆	456.2062	+		457.2149	20, 30, 40	246.1028, 194.0834, 142.0648

二级质谱数据库的建立如下。首先,在一级质谱数据确认的情况下,将标准品工作溶液按照 2.2.2 色谱条件和质谱条件,在 Targeted MS/MS 模式下给予目标离子 10~60 eV 的碰撞能,获取二级谱图数据,各化合物二级质谱详细信息参见表 2。其次,将二级质谱信息导入到 PCDL 软件中的谱图编辑栏目下。最后,所有化合物二级质谱数据录入完毕,则整个着色剂化合物质谱数据库建立完毕。

在建库过程中,预先分析各化合物的结构信息,分析质谱离子源模式,有助于提高建库效率。当某化合物在正负离子模式下均有较强响应时,可同时录入正负模式下的质谱信息。由于部分化合物质谱响应较低,要注意适当提

高流动相有机相比例,或提高分析物进样浓度。102 种着色剂检出限值见表 1。

3.2 质谱数据库中相似中性分子量化化合物的分离

着色剂质谱数据库建立完毕后,研究发现有部分化合物中性分子量十分接近。为区分这类化合物,本研究继续对这类化合物进行了分离,总结为 8 组化合物,见表 3。

8 组化合物分别单独混合进行摸索分离条件,最终其分析质谱条件如下:

Jet stream ESI 源;喷嘴电压为 1000 V,毛细管电压为 3500 V,碰撞电压为 130 V,锥孔电压为 65 V;干燥气温度为 350 ℃;干燥气流速为 5 L/min;雾化器压力为 45

psi; 鞘气温度为 350 ℃; 鞘气流速为 11 L/min; 质谱采集模式 MS 模式, 质谱采集范围为 100~600 m/z; 采集速率为 2 spectra/s。

色谱条件如下: 色谱柱: Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ Narrow-Bore (2.1mm×150mm, 5μm); 柱温: 30 ℃; 流速: 0.2 mL/min; 进样量: 5 μL; 流动相: A 组 0.1%甲酸/乙腈(40:60, V:V); B 组 0.1%甲酸, 10 mmol/L 乙酸铵/乙腈

(40:60, V:V); C 组 10 mmol/L 乙酸铵/乙腈(70:30, V:V); D 组 0.1%甲酸/乙腈(25:75, V:V); E 组 10 mmol/L 乙酸铵/乙腈(90:10, V:V); F 组 0.1%甲酸, 10 mmol/L 乙酸铵/乙腈(40:60, V:V); G 组 10 mmol/L 乙酸铵/乙腈(75:25, V:V); H 组 10 mmol/L 乙酸铵/乙腈梯度洗脱, 0~5 min, 乙腈 10%, 5~10 min, 乙腈 10%~100%, 10~15 min, 乙腈 100%。各组分离提取离子图谱见图 1。

表 3 相似分子量化合物信息表
Table 3 Details of compounds of similar molecular mass

组别	名称	CAS 号	结构式	中性分子量	模式	母离子	子离子
A	甲苯胺蓝 O	92-31-9	C ₁₅ H ₁₆ ClN ₃ S	269.0987		270.1066	254.0747, 227.0627, 212.0397
	甲基红	493-52-7	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	269.1164	+	270.1237	252.1125, 181.0864, 153.0692
	分散黄 G	2832-40-8	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	269.1164		270.1244	150.0781, 122.0596, 107.0601
B	分散红 B	2872-52-8	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₃	314.1379		315.1446	255.0871, 134.0961, 122.0234
	阳离子橙 G	3056-93-7	C ₂₃ H ₂₃ ClN ₂	314.1783	+	315.1852	300.1615, 285.1380, 144.0802
C	橙黄 II	633-96-5	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S	328.0518		327.0443	170.9983, 155.9879, 93.0345
	橙黄 I	523-44-4	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S	328.0518	-	327.0447	247.0864, 170.9888, 107.0373
D	苏丹 III	85-86-9	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O	352.1324		353.1389	197.0947, 156.0434, 77.0389
	分散橙 B	6253-10-7	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O	352.1324	+	353.1398	260.0802, 93.0333, 77.0386
E	日落黄	2783-94-0	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	408.0086		407.0010	327.0429, 206.9988, 155.9878
	橙黄 G	1936-15-8	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	408.0086	-	407.0005	301.8549, 221.9981, 79.9610
F	罗丹明 6G	989-38-8	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	442.2564		443.2332	415.2004, 386.1615, 341.1638
	罗丹明 B	81-88-9	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	442.2256	+	443.2354	413.1861, 399.1704, 355.1083
G	酸性红	3567-69-9	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	458.0242		457.0160	377.0588, 221.0144, 170.0240
	玫瑰桃红 R	5858-33-3	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	458.0242	-	457.0151	377.0589, 301.9551, 194.0048
H	胭脂红	2611-82-7	C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃	537.9811		536.9739	508.9657, 429.0090, 301.9551
	苋菜红	915-67-3	C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃	537.9811	-	536.9728	457.0148, 316.9657, 237.0091
	铬天青 S	1667-99-8	C ₂₃ H ₁₃ Cl ₂ Na ₃ O ₉ S	537.9892		536.9846	518.9727, 502.9712, 474.9800

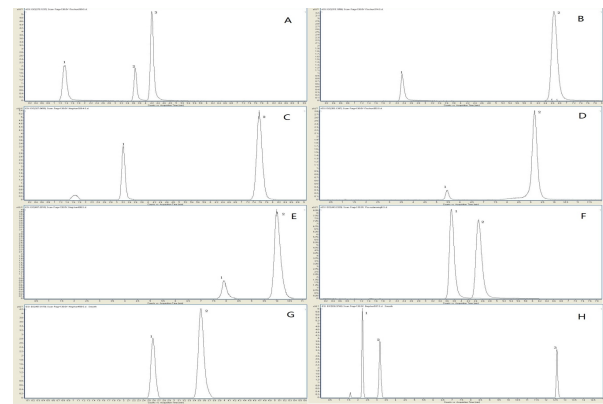


图 1 各组分离提取离子图

Fig. 1 The extract ion chromatograms of each group
A: ①甲苯胺蓝 O ②甲基红 ③分散黄 G; B: ①阳离子橙 G ②分散红 B; C: ①橙黄 I ②橙黄 II; D: ①苏丹 III ②分散橙 B; E: ①日落黄 ②橙黄 G; F: ①罗丹明 B ②罗丹明 6G; G: ①酸性红 ②玫瑰桃红 R; H: ①苋菜红 ②胭脂红 ③铬天青 S
A: ①toluidine blue O ②methyl red ③disperse yellow G; B: ①astrazon orange G ②disperse red B; C: ①orange I ②orange II; D: ①sudan III ②disperse orange B; E: ①sunset yellow FCF ②orange G; F: ①rhodamine B ②rhodamine 6G; G: ①acid red ②bordeaux red; H: ①amaranth ②cochineal red A ③chrome azurol S

3.3 实际样品筛查

用本方法对牛肉、黑花生等样品进行筛查, 结果发现某熟牛肉中刚果红的含量达到 6.32 mg/kg。

4 结 论

本研究采用液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱建立了 102 种着色剂化合物的一级和二级质谱数据库, 该技术和数量上达到了国际领先水平。同时, 本研究利用色谱的高分离能力以及现代质谱的高分辨率分离了 8 组相近中性分子量化合物, 从而达到快速筛查未知违禁添加着色剂并分离定量的目的。本研究可为保障食品着色剂安全使用提供有效的技术支持。

参考文献

[1] 朱海英, 黄万琪. 食品安全法背景下合成色素的问题及对策[J]. 现代医药卫生, 2011, 27(8): 1259-1261.
Zhu HY, Huang WQ. On synthetic pigment problems and countermeasures in background of food safety law [J]. J Mod Med Health, 2011, 27(8): 1259-1261.

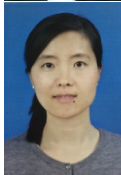
- [2] 刘洋. 食品中着色剂的研究进展[J]. 内蒙古科技与经济, 2014, 31(13): 18–20.
Liu Y. Research progress on the food colorant [J]. Inner Mongolia Sci Technol Econ, 2014, 31(13): 18–20.
- [3] 郑月明, 国伟, 聂雪梅, 等. 食品中违禁添加的非食用色素检测技术综述[J]. 中国农学通报, 2012, 28(9): 222–228.
Zheng YM, Guo W, Nie XM, *et al.* Research on detection methods of inedible pigment illegally added to food [J]. Chin Agric Sci Bull, 2012, 28(9): 222–228.
- [4] 李娜, 李晓丽, 苗虹. 食品中违禁色素检测方法的研究进展[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(2): 185–189.
Li N, Li XL, Miao H. Progress on detection methods for banned dyes in food [J]. Chin J Food Hyg, 2012, 24(2): 185–189.
- [5] 聂雪梅, 储晓刚, 孙惠杰, 等. 欧盟食品中染料使用情况的研究[J]. 食品工业科技, 2010, 4: 392–398.
Nie XM, Chu XG, Sun HJ, *et al.* Study on the use of dyes in EU food [J]. Sci Technol Food Ind, 2010, 4: 392–398.
- [6] GB 2760-2011 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].
GB 2760-2011 National food safety standard Standard for uses of food additives [S].
- [7] 黎路, 黄晓晶. 食品中着色剂的检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(1): 142–147.
Li L, Huang XJ. Research progress on the detection method of food colorant [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(1): 142–147.
- [8] 伊雄海, 邓晓军, 杨惠琴, 等. 液相色谱-串联质谱法检测食品中的多种易滥用着色剂[J]. 色谱, 2011, 29(11): 1062–1069.
Yi XH, Deng XJ, Yang HQ, *et al.* Determination of commonly abused dyes in food by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2011, 29(11): 1062–1069.
- [9] 胡青, 林媛, 张魁, 等. 超高效液相色谱-三重串联四级杆质谱法测定乌梅中 19 种深色染色色素[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(8): 2448–2456.
Hu Q, Lin Y, Zhang S, *et al.* Detection of 19 dark pigments illegally added in Mumu Fructus by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(8): 2448–2456.
- [10] 张杉. 高效液相色谱-质谱联用技术测定豆制品中 7 种违禁色素的残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(3): 921–926.
Zhang S. Determination of 7 kinds of prohibited pigment residues in bean products by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(3): 921–926.
- [11] Ping Q, Zi HL, Gui YC. 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 Chem, 2015, 181(15): 101–110.
- [12] Feng F, Zhao YS, Wei Y, *et al.* Highly sensitive and accurate screening of 40 dyes in soft drinks by liquid chromatography– electrospray tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr B, 2011, 879(20): 1813–1818.
- [13] 冯月超, 贾丽, 何亚荟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定粮食及肉制品中的 24 种工业染料[J]. 色谱, 2013, 31(10): 1021–1027.
Feng YC, Jia L, He YH, *et al.* Simultaneous determination of 24 industrial dyes in grain and meat products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(10): 1021–1027.
- [14] 冯月超, 何亚荟, 王建凤, 等. 固相萃取-液质联用法同时测定食品中 11 种禁用工业染料 [J]. 食品科学, 2013, 34(24): 174–177.
Feng YC, He YH, Wang JF, *et al.* Simultaneous determination of 11 industrial dyes in foods by solid phase extraction ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2013, 34(24): 174–177.
- [15] 洪红, 戚平, 刘冬豪, 等. 食品中违禁色素种类及高通量检测技术进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(8): 2448–2456.
Hong H, Qi P, Liu DH, *et al.* Progress on high throughput detection technology for banned dyes in food [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(8): 2448–2456.
- [16] 赵廷胜, 杨敏莉, 张峰, 等. 液相色谱/四级杆-飞行时间质谱法筛查奶酪中 29 中禁用和限用合成色素[J]. 色谱, 2011, 29(7): 631–636.
Zhao YS, Yang ML, Zhang F, *et al.* Screening method for 29 forbidden or limited synthetic pigments in cheese by liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2011, 29(7): 631–636.
- [17] 王建凤, 冯月超, 贾丽, 等. 高效液相色谱-飞行时间质谱快速筛查粮食及肉制品中工业染料[J]. 分析实验室, 2013, 32(10): 67–71.
Wang JF, Feng YC, Jia L, *et al.* Fast screening industrial dyes in foods and meat by liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2013, 32(10): 67–71.
- [18] 李诗言, 王扬, 周凡, 等. 液相色谱-四极杆飞行时间质谱法快速筛查与确证中华鳖中未知着色剂[J]. 色谱, 2015, 33(12): 1251–1256.
Li SY, Wang Y, Zhou F, *et al.* Rapid screening and confirmation of non-target pigment in Chinese softshell turtle by liquid chromatography coupled to time of flight mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2015, 33(12): 1251–1256.

(责任编辑: 姚 菲)

作者简介



林 慧, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: lh_szjy@163.com



颜春荣, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: jsspyan@163.com