

食品多组分添加剂及非法添加物的 HPLC—HRMS 广谱筛查

Wide-scope screening of multiple and illegal additives in foods by high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry

张帆^{1,2} 颜鸿飞^{2,3} 戴洁云³ 吴波³
ZHANG Fan^{1,2} YAN Hong-fei^{2,3} DAI Jie-yun³ WU Bo³
黄志强^{2,3} 张莹^{2,3} 王美玲^{2,3}
HUANG Zhi-qiang^{2,3} ZHANG Ying^{2,3} WANG Mei-ling^{2,3}

(1. 长沙环境保护职业技术学院, 湖南 长沙 410004; 2. 湖南省检验检疫科学技术研究院, 湖南 长沙 410004;
3. 湖南出入境检验检疫局, 湖南 长沙 410004)

(1. Changsha Environmental Protection College, Changsha, Hunan 410004, China;
2. Hunan Academy of Science and Technology for Inspection and Quarantine, Changsha, Hunan 410004, China;
3. Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:采用离子阱飞行时间串联质谱(LCMS-IT-TOF)技术对葡萄酒、果汁等饮料中多组分添加剂和禁用染料进行快速筛查和确证。构建了合成色素、甜味剂、禁用染料等 41 种化合物的精确分子质量数和多级质谱碎片离子数据库。样品经甲醇—水(体积比 1:1)稀释后,以 C₁₈ 色谱柱(150 mm × 4.6 mm, 5 μm)分离,甲醇和 2 mmol/L 乙酸铵为流动相梯度洗脱。筛查检出限为 0.005~1.000 mg/kg。在 3 个添加浓度下平均回收率 41.2%~114.1%,相对标准偏差(RSD)为 4.3%~16.4%。利用精确质量数和数据库中质谱图的检索匹配度实现快速筛查;结合保留时间、同位素丰度和多级特征碎片离子对目标化合物进行确证。该方法具有简便快速、准确、灵敏度高等优点,同时可实现无标准物质的情况下,较短时间内完成对食品中可能存在的添加剂和非法添物进行筛查检测,缩短检测时间,提高检测效率。

关键词:食品;添加剂;非法添加物;筛查;高分辨质谱

Abstract: A method was developed screening, confirming and quantifying multiple additives and banned dyes in wine, juice and other beverages by liquid chromatography-ion trap-time of flight tandem mass

spectrometry (LC-MS-IT-TOF). The accurate and multiple-stage mass spectrometry database of 41 compounds was established. The analytes in samples were diluted with water-methanol (v/v). In the chromatographic analysis, target compounds were separated on a C₁₈ column (150 mm × 4.6 mm, 5 μm) with the gradient elution using the mobile phases of methanol and 2 mM ammonium acetate. The results showed that the limits of detection were 0.005~1.0 mg/kg. The method validation was carried out at three spiking levels, and the recoveries were 41.2%~114.1%, with the relative standard deviations (RSDs) of 4.3%~16.4%. The screening of analytes was performed by precision mass matching and library searching. The retention time, isotopic abundance and multiple-stage ion mass spectral was employed in this confirmation. This method is simple, fast, credible and highly sensitive and can be applied to screening both multiple and illegal additives in foods without reference standards, reducing the analytical time and improving detection efficiency.

Keywords: foods; additives; illegal additives; screening; high resolution mass spectrometry

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划课题资助(编号: 2012BAK08B01);粮油深加工与品质控制湖南省 2011 协同创新项目资助

作者简介:张帆,女,长沙环境保护职业技术学院讲师,博士。

通讯作者:王美玲(1979—),女,湖南出入境检验检疫局高级工程师,博士。E-mail: wangmeiling819@126.com

收稿日期:2016-06-01

食品添加剂种类繁多,包括着色剂、防腐剂、抗氧化剂、甜味剂、水分保持剂、稳定剂等。食品中限用色素常用的检测方法主要有分光光度法^[1]、液相色谱法^[2]、液相色谱/质谱联用^[3]和毛细管电泳法^[4-5]。对于防腐剂和抗氧化剂的检测技术目前主要有液相色谱法^[6-7]、气相色谱^[8]、离子色谱法^[9]、薄层色谱法、红外光谱法以及色谱—质谱联用^[10]技

术。甜味剂的检测有气相色谱法^[11]和液相色谱法^[12]以及气相色谱/质谱联用法和液相色谱/质谱联法^[13]。

中国现有的检测标准和文献方法所能覆盖的食品添加剂品种和范围有限,尤其是要对待测物进行准确的定性分析和定量分析需要在获得待测物的标准物质的条件下才能进行,不能同时筛查食品中不含特定目标物的多组分添加剂和非法添加物,因此很难通过技术手段对不法商贩的违法行为进行检测。离子阱飞行时间串联质谱(LCMS-IT-TOF)兼具离子阱和高分辨飞行时间质谱的检测能力,能够进行分子量的精确测定,同时还能提供多级质谱碎片离子信息,使被测化合物的筛查和确证更加简便化^[14]。

本研究系统拟建立 41 种食品添加剂和非法添加物的多级质谱高分辨质谱数据库。采用离子阱飞行时间串联质谱技术建立食品中多组分添加剂的快速筛查和确证技术平台。通过检索匹配待测化合物的精确质量数,实现食品中多组分添加剂和非法添加物的快速筛查,并使用待测物的二级、三级特征碎片离子进行确证。对于已有标准物质的目标化合物可同时进行定性识别和准确定量;对无标准品的未知添加物可进行分子式预测和结构鉴定。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

10 种食用合成色素(苋菜红、新红、柠檬黄、日落黄、胭脂红、赤藓红、亮蓝、亮黑、喹啉黄、偶氮玉红)标准物:纯度均大于 $\geq 95\%$,德国 Dr. 公司;

10 种甜味剂(安赛蜜、糖精钠、甜蜜素、三氯蔗糖、阿斯巴甜、甘草酸单铵盐、阿力甜、纽甜、甜菊糖苷、抗坏血酸葡萄糖苷)标准物:纯度均大于 $\geq 95\%$,德国 CNW 公司;

21 种禁用工业染料(萘酚黄、橙黄 G、酸性紫 7、酸性红 2G、酸性绿 50、坚牢绿、酸性红 26、丽春红 SX、酸性绿 5、丽春红 3R、荧光素钠、酸性红 87、酸性黑、酸性蓝 1、酸性红 52、专利蓝 V 钙盐、酸性绿 9、酸性橙 I、酸性红 88、酸性紫 43)标准物:纯度均大于 $\geq 95\%$,美国 sigma 公司;

甲醇、乙腈:色谱纯,德国默克公司;

其余试剂均为分析纯;

试验用水为超纯水:美国 Millipore 公司。

1.1.2 主要仪器

液相色谱—离子阱—飞行时间串联质谱:LCMS-IT-TOF 型,配 LC MS solution V 3.6 工作站,日本岛津公司;

涡旋混匀器:SK-1 型,常州澳华仪器有限公司;

高速离心机:Sigma 2-16P 型,德国 Sigma 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 标准工作溶液配制 准确称取 10.0 mg(精确至 0.000 1 g)标准品置于 10 mL 棕色容量瓶中,用超纯水配制定容至刻度,使标准储备液浓度约 1.0 mg/mL,4 ℃下避光保存。每次试验前用超纯水对述标准储备液进行稀释,配制不同浓度的混合标准工作溶液。

1.2.2 样品前处理 移取 1.0 mL 液体试样于 10 mL 容量

瓶中,用甲醇—水(体积比 1:1)稀释并定容至刻度,取上清液 12 000 r/min 离心 5 min 后,上机供测试。

1.2.3 色谱条件 色谱柱:Agilent SB- C₁₈ 柱(4.6 mm×150 mm,5 μ m);流动相 A:2 mmol/L 乙酸铵水溶液,流动相 B:甲醇;梯度洗脱程序:0~8 min,10% B~50% B;8~15 min,50% B~95% B;15~20 min,95% B;20.1~26 min,10% B。柱温为 30 ℃;进样体积为 10 μ L,流速:0.5 mL/min。

1.2.4 质谱条件 离子源:ESI 负离子扫描;扫描范围:MS1 m/z 200~400,MS2 m/z 50~400,MS3 m/z 50~400;CDL 温度:200 ℃;加热模块温度:200 ℃;干燥气体压力:100 kPa;雾化气流速:1.5 L/min;离子源电压:—3.5 kV;检测器电压:1.6 kV;质量数校准方法:自动调谐优化电压,外标法校准质量数。高分辨数据采集系统为 LC-MS solution V 3.6。

2 结果与分析

2.1 前处理条件的优化

为减少待测目标物在提取和净化过程中的损失,用甲醇—水(体积比 1:1)稀释后,直接进样。通过加标回收试验发现:水溶性化合物中,尼龙过滤器对水溶性色素具有较强的吸附作用,滤膜上留有颜色,回收率严重偏低。混合纤维素酯对色素也有一定吸附作用,但回收率降低;聚醚砜过滤器对大部分色素吸附作用最小,对赤藓红虽有一定的吸附作用,但损失率达到 50% 以上。因此采用不过过滤器,提取液在 12 000 r/min 高速离心 5 min 后,取上清液直接进样。

2.2 色谱—质谱条件优化

2.2.1 色谱条件的选择 待测水溶性着色剂和工业染料大部分为酸性化合物,为了获得较高的仪器灵敏度通常采用负离子模式。由于在待测的着色剂分子结构中存在易离子化的磺酸根基团,当试验过程中选择乙酸铵溶液为流动相时,可有效促进目标物在色谱柱上的保留和分离,改善化合物峰形,增强质谱响应,并使多组分得到良好分离。同时考察了乙酸铵的浓度对添加剂信号强度的影响,选用的乙酸铵的浓度分别为 0,1,2,5,10,20 mmol/L。结果表明,当流动相中不加入乙酸铵或乙酸铵浓度较低时,这些目标化合物的色谱峰形在样品及环境的 pH 值影响下,离子化效果不理想,同时质谱响应也较弱;当在流动相中加入 2 mmol/L 的乙酸铵后,质谱响应信号变得比较理想;随着乙酸铵浓度的不断增大,溶液中的离子强度也相应增大,但各待分析物的信号强度反而下降,特别是酸性紫 7、酸性绿 9、胭脂红、柠檬黄、赤藓红、苋菜红等色素的信号下降尤为明显,此现象说明流动相中缓冲盐浓度过大对目标化合物的电离有抑制作用,使质谱信号响应值降低。此外,长期使用过高浓度的缓冲盐,容易在色谱分离时使色谱柱中出现盐析,造成管路堵塞,柱子分离效果降低。同时试验还考察了 2 mmol/L 乙酸铵和 2 mmol/L 乙酸铵—甲酸、2 mmol/L 乙酸铵—乙酸缓冲体系的影响,结果表明,在负离子模式下,流动相中不宜添加甲酸或乙酸,因酸性条件不利于离子化。综合考虑,本研究采

用 2 mmol/L 的乙酸铵—甲醇溶液作为流动相。

2.2.2 质谱条件的选择 对于水溶性化合物,合成色素或酸性工业染料中由于分子结构中含有 Na(或 Ca),其中的 Na 离子(或 Ca 离子)在进行负离子模式电离过程中首先丢失,形成带一个或多个电荷的分子离子峰 $[M-nNa+mH]^{-}(n-m)^{-}$ 。如柠檬黄为 $[M-3Na+H]^{2-}$,荧光素钠为 $[M-2Na+H]^{-}$,诱惑红为 $[M-2Na]^{2-}$ 。质谱图中主要观察到 $[M-H]^{-}$ 、 $[M-2H]^{2-}$ 离子峰,更高价态分子离子较少见。阿斯巴甜、三氯蔗糖、甜菊糖苷、纽甜等含有 OH,易失去 H^{+} ,形成 $[M-H]^{-}$ 离子。甜蜜素、糖精钠和安赛蜜,含 Na^{+} 或 K^{+} ,在失去所有 Na^{+} 或 K^{+} 后,无位点或部分位点与 H^{+} 结合,最终形成 $[M-nNa(K)+mH]^{-}(n-m)^{-}$ 离子。待测目标物的加合离子类型,精确质量数理论值、精确质量数测定值、质量误差以及多级碎片离子信息见表 1。同分异构体(精确分子质量数相同的化合物)经液相分离后能通过保留时间和多级特征碎片离子进行区分。

2.3 基质效应

基质抑制效应普遍存在各类质谱分析技术中,大多数情况下难以彻底消除。由于本方法前处理步骤简单,对葡萄酒、饮料等液体样品,直接用甲醇—水(体积比 1:1)稀释进样,没有进行更多的净化步骤。因此需考察基质效应的影响。本研究采用提取后添加法对基质效应进行评价,基质效应按式(1)计算。试验结果表明,葡萄酒和果汁基质经稀释后直接进样,所产生的基质效应不是特别明显,回收率均在可接受的范围内。

$$ME = \frac{Am}{AS}, \tag{1}$$

式中:

ME——基质效应;

Am——样品基质提取后添加的信号峰面积平均值;

AS——标准品溶液的质谱信号峰面积平均值。

2.4 定性筛查及确证

在试验优化的条件下,对实际样品进行分析,所获得的高分辨质谱数据,通过 MetID solution 筛查软件,根据化合物的精确质量数进行自动匹配定性筛查,初步判为阳性结果,再经多级谱图扫描,同时,检索自建的质谱数据库,再通过化合物的二级或三级特征碎片离子与标准数据库的匹配度进行确证。由于本筛查方法是一个开放的体系,可以增加待测目标物的分子式,精确质量数和保留时间的数据库,只需要一次进样,即可完成所有化合物的筛查。综上所述,本筛查方法能够在不需要标准物质的情况下对 41 种食品添加剂和非法添加物进行有效筛查,并利用二级质谱库对其结构进行确认。图 1、2 分别为阿巴斯甜阳性样品的提取离子流图和多级质谱图。

2.5 线性范围、定性筛查检出限

根据筛查化合物的响应强弱,配制一系列不同浓度的混合标准工作溶液进行分析,以各待测组分的峰面积(X)对质量浓度(Y)绘制标准曲线,得到各待测组分的线性回归方程和线性相关系数,外标法定量。由于高分辨率质谱的提取精

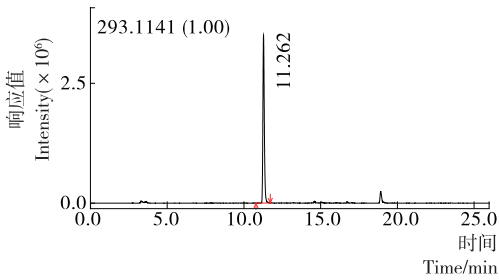


图 1 阿斯巴甜提取离子流图

Figure 1 The extracted ion chromatogram of Aspartame

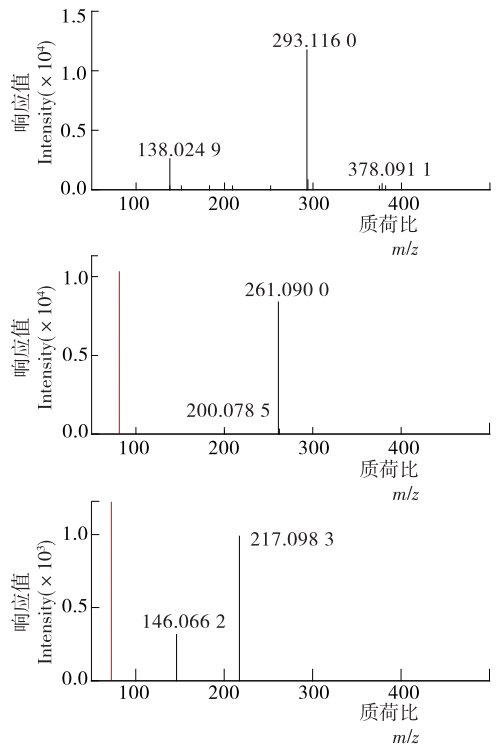


图 2 阿斯巴甜的多级质谱图

Figure 2 The multi-level spectrum of Aspartame

确质量数的色谱图噪声很小,方法检出限根据美国国家环境保护局(EPA)推荐方法获得,即制备一份相对浓度较低的加标样品,重复进样 7 次后,然后根据测试值的标准偏差来确定方法的检出限(MDL)。线性范围、相关系数、检出限(MDL)见表 2。

2.6 方法回收率及精密度

以阴性样品进行了添加回收试验,3 个浓度水平都平行测定 6 次,计算添加回收率和相对标准偏差。试验结果(见表 2)表明,41 种化合物在低、中、高 3 个加标水平的回收率在 41.2%~114.1%,相对标准偏差(RSD)在 4.3%~16.4%。

2.7 实际样品筛查及检出率结果

为了评价该方法的实用性,随机从超市及流动市场个体商贩处购买了果汁类、碳酸型饮料、葡萄酒、糖果等 25 份样品进行筛查,筛查结果显示,绝大部分饮料中的合成色素、甜味剂、防腐剂均在 GB 2760—2014 标准要求范围之内,个别样品超出限量要求,例如 1 个果汁样品中的柠檬黄检出结果为 0.15 g/kg,1 个果汁样品中检出含有甜菊糖苷,而标签则

表 1 41 种化合物的分子式、保留时间、精确质量数、主要碎片离子

Table 1 The Formula, retention time, accurate mass and the main fragment ions of 41 compounds

化合物名称	加合离子	m/z		质量误差/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	保留时间/ min	m/z	
		理论值	测量值			二级碎片离子	三级碎片离子
抗坏血酸葡萄糖苷	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	337.077 6	337.076 2	−4.2	2.610	277.054 7	157.015 1
柠檬黄	$[\text{M}-3\text{Na}+\text{H}]^{2-}$	232.994 5	232.992 5	−8.6	3.024	211.001 1	170.997 8
新红	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	271.486 2	271.485 6	−2.2	3.045	231.509 6	178.988 8
苋菜红	$[\text{M}-3\text{Na}+\text{H}]^{2-}$	267.983 3	267.983 8	1.9	3.064	228.006 0	206.007 8
安赛蜜	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	161.986 7	161.988 0	8.0	4.368	82.033 1	—
胭脂红	$[\text{M}-3\text{Na}+\text{H}]^{2-}$	267.983 3	267.982 7	−2.2	5.152	206.006 4	79.958 9
糖精钠	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	181.991 7	181.992 1	2.2	5.629	105.964 2	69.583 2
萘酚黄	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	312.977 2	312.977 8	1.9	6.170	233.021 0	173.026 1
亮黑	$[\text{M}-4\text{Na}+2\text{H}]^{2-}$	388.491 1	388.492 9	4.6	6.430	379.483 4	339.508 1
喹啉黄	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	215.489 0	215.489 3	1.4	6.710	183.517 8	161.527 3
橙黄 G	$[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^{-}$	407.001 3	407.002 4	2.7	7.345	301.954 1	237.993 2
日落黄	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	202.997 0	202.996 4	−2.8	7.353	171.004 6	107.047 5
甜蜜素	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	178.054 3	178.055 7	7.9	7.629	79.962 1	—
酸性紫 7	$[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^{-}$	521.044 2	521.043 8	−0.8	7.695	358.980 0	—
诱惑红	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	225.010 1	225.009 4	−3.1	8.601	217.498 9	203.498 6
酸性红 2G	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	231.507 8	231.506 6	−5.2	8.678	178.987 8	157.970 9
酸性绿 50	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	553.110 9	553.111 8	1.6	9.651	473.155 2	443.120 1
三氯蔗糖	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	395.007 3	395.009 0	4.3	10.361	359.030 1	—
坚牢绿	$[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^{-}$	763.145 9	763.150 9	6.6	10.535	683.180 2	603.234 1
酸性红 26	$[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^{-}$	435.032 6	435.033 5	2.1	10.687	355.075 0	337.066 9
丽春红 SX	$[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^{-}$	435.032 6	435.031 5	−2.5	10.687	355.074 4	198.024 6
偶氮玉红	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	457.017 0	457.018 9	4.2	10.758	377.059 9	297.102 6
亮蓝	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	373.071 9	373.071 2	−1.9	10.794	333.093 0	170.007 8
酸性绿 5	$[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^{-}$	373.071 9	373.074 1	5.9	10.797	341.087 3	170.007 7
阿斯巴甜	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	293.114 1	293.115 2	3.8	11.263	261.088 5	217.098 3
丽春红 3R	$[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^{-}$	449.048 3	449.045 2	−6.9	11.511	369.088 5	351.084 1
荧光素钠	$[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^{-}$	331.061 2	331.058 6	−7.9	12.567	287.073 8	243.086 5
酸性黑	$[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^{-}$	571.034 7	571.033 2	−2.6	12.636	507.070 9	357.041 5
酸性红 87	$[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^{-}$	646.699 3	646.697 7	−2.5	12.627	522.782 3	441.869 2
酸性蓝 1	$[\text{M}-\text{Na}]^{-}$	543.162 9	543.159 9	−5.5	12.700	463.204 6	419.142 6
甘草酸单铵盐	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	821.396 5	821.394 0	−3.0	12.968	351.055 2	193.036 3
阿力甜	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	330.149 3	330.150 7	4.2	13.105	312.139 3	295.113 7
酸性红 52	$[\text{M}-\text{Na}]^{-}$	557.142 2	557.137 4	−8.6	13.213	477.182 3	433.117 5
酸性蓝 3 钙盐	$[\text{M}-0.5\text{Ca}+\text{H}]^{-}$	559.157 8	559.156 3	−2.7	13.238	479.199 6	435.137 2
赤藓红	$[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^{-}$	834.647 8	834.648 2	0.5	13.274	662.745 1	507.848 4
酸性绿 9	$[\text{M}-\text{Na}]^{-}$	701.155 2	701.159 3	5.8	13.479	621.195 0	260.048 9
酸性橙 I	$[\text{M}-\text{Na}]^{-}$	327.044 5	327.043 4	−3.4	13.861	171.003 0	107.044 1
酸性红 88	$[\text{M}-\text{Na}]^{-}$	377.060 2	377.060 7	1.3	15.035	221.015 8	157.054 2
酸性紫 43	$[\text{M}-\text{Na}]^{-}$	409.054 7	409.054 1	−1.5	15.171	328.096 5	310.085 7
纽甜	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	377.208 2	377.209 8	4.2	15.677	345.181 0	230.158 8
甜菊糖苷	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	803.370 3	803.366 6	−4.6	16.150	641.313 1	479.262 2

表 2 葡萄酒中 41 种化合物的线性范围、相关系数、检出限、平均回收率及相对标准偏差

Table 2 Linear ranges, correlation coefficients (r^2), method detection Limit (MDL), average recoveries and RSDs of 41compounds in wine ($n=6$)

化合物名称	线性范围/ (ng · mL ⁻¹)	r^2	添加水平/ (mg · kg ⁻¹)	平均回 收率/%	RSD/%	MDL/ (mg · kg ⁻¹)
抗坏血酸葡 糖苷	1~100	0.990	0.05	86.0	5.9	0.010
			1.00	79.5	13.8	
			2.00	80.2	8.9	
			0.50	44.0	9.7	
柠檬黄	10~500	0.989	1.00	66.1	11.2	0.200
			2.00	65.2	14.1	
			0.50	50.9	9.2	
新红	10~500	0.992	1.00	65.5	13.1	0.200
			2.00	71.2	13.6	
			0.50	50.0	10.5	
苋菜红	25~500	0.994	1.00	62.1	9.8	0.400
			2.00	61.2	16.4	
			0.50	55.7	10.0	
胭脂红	10~500	0.993	1.00	63.0	12.6	0.200
			2.00	77.8	9.2	
			0.05	82.0	6.4	
安赛蜜	1~100	0.998	1.00	86.1	9.3	0.010
			2.00	104.1	12.2	
			0.05	47.7	9.0	
糖精钠	1~100	0.999	1.00	61.5	9.4	0.010
			2.00	63.6	11.5	
			0.50	62.1	5.5	
萘酚黄	10~200	0.997	1.00	66.8	9.9	0.100
			2.00	62.8	6.3	
			0.50	44.8	6.0	
亮黑	10~500	0.991	1.00	61.4	11.2	0.100
			2.00	91.4	9.2	
			0.50	41.2	12.1	
喹啉黄	10~500	0.997	1.00	54.6	8.5	0.200
			2.00	69.1	10.0	
			0.50	80.0	13.7	
橙黄 G	10~200	0.993	1.00	70.5	11.8	0.100
			2.00	82.7	9.6	
			0.05	59.6	8.8	
日落黄	5~100	0.994	1.00	65.9	12.6	0.050
			2.00	78.4	8.1	
			0.05	69.2	11.8	
甜蜜素	2~100	0.994	1.00	71.3	10.3	0.020
			2.00	88.2	9.0	
			1.00	107.4	11.4	
酸性紫 7	100~1 000	0.993	2.00	106.5	9.4	1.000
			5.00	109.5	11.6	
			0.05	60.2	8.7	
诱惑红	1~100	0.995	1.00	69.7	12.0	0.020
			2.00	73.3	11.3	

续表 2

化合物名称	线性范围/ (ng • mL ⁻¹)	<i>r</i> ²	添加水平/ (mg • kg ⁻¹)	平均回 收率/%	RSD/%	MDL/ (mg • kg ⁻¹)
酸性红 2G	20~500	0.998	0.50	97.5	10.2	0.200
			1.00	113.7	9.8	
			2.00	111.1	11.8	
酸性绿 50	20~500	0.999	0.50	103.5	12.0	0.200
			1.00	95.1	9.7	
			2.00	102.5	10.6	
三氯蔗糖	3~100	0.994	0.05	70.7	4.3	0.030
			1.00	94.7	8.4	
			2.00	87.9	6.1	
坚牢绿	20~500	0.998	0.50	77.9	6.5	0.200
			1.00	93.1	8.0	
			2.00	114.1	12.2	
酸性红 26	10~500	0.992	0.50	95.5	8.5	0.100
			1.00	96.8	6.3	
			2.00	96.3	12.4	
丽春红 SX	10~500	0.999	0.50	59.5	11.9	0.100
			1.00	63.8	9.5	
			2. 00	64.9	10.4	
偶氮玉红	20~500	0.998	0.50	91.7	8.2	0.200
			1.00	97.1	5.7	
			2.00	101.3	12.5	
亮 蓝	10~500	0.991	0.50	55.9	7.7	0.100
			1.00	69.6	8.7	
			2.00	75.6	6.5	
酸性绿 5	10~500	0.998	0.50	55.6	12.1	0.100
			1.00	72.5	10.3	
			2.00	89.0	8.6	
阿斯巴甜	1~100	0.993	0.05	67.7	13.6	0.010
			1.00	80.2	8.0	
			2.00	94.5	6.4	
丽春红 3R	10~500	0.994	0.50	92.5	4.4	0.100
			1.00	95.7	12.1	
			2.00	93.1	10.0	
荧光素钠	5~500	0.998	0.05	51.6	9.3	0.050
			1.00	87.6	9.9	
			2.00	88.0	6.3	
酸性红 87	25~500	0.995	0.50	74.5	10.9	0.250
			1.00	92.4	7.5	
			2.00	93.3	11.1	
酸性黑	25~1 000	0.995	0.50	64.3	10.8	0.250
			1.00	90.3	9.0	
			2.00	88.4	11.2	
酸性蓝 1	10~500	0.990	0.50	80.2	9.1	0.100
			1.00	85.3	9.9	
			2.00	104.4	10.8	

续表 2

化合物名称	线性范围/ (ng·mL ⁻¹)	<i>r</i> ²	添加水平/ (mg·kg ⁻¹)	平均回 收率/%	RSD/%	MDL/ (mg·kg ⁻¹)
甘草酸单铵盐	50~1 000	0.995	0.50	95.3	7.0	0.500
			1.00	107.4	6.2	
			2.00	88.7	4.4	
			0.05	95.5	9.3	
阿力甜	1~100	0.999	1.00	102.2	8.5	0.010
			2.00	101.2	6.6	
			0.05	90.6	10.5	
			1.00	87.8	9.8	
酸性红 52	3~100	0.991	1.00	87.8	9.8	0.030
			2.00	110.6	11.3	
			0.05	89.6	12.6	
			1.00	89.5	9.2	
酸性蓝 3 钙盐； 专利蓝 V 钙盐	5~500	0.993	1.00	89.5	9.2	0.050
			2.00	99.6	10.5	
			0.50	66.2	11.8	
			1.00	79.9	11.0	
赤藓红	50~1 000	0.996	1.00	79.9	11.0	0.500
			2.00	85.0	5.8	
			0.50	48.5	7.3	
			1.00	53.7	11.4	
酸性绿 9	25~1 000	0.999	1.00	53.7	11.4	0.250
			2.00	70.3	10.1	
			0.05	74.2	10.7	
			1.00	88.0	11.5	
酸性橙 I	1~100	0.998	1.00	88.0	11.5	0.010
			2.00	102.9	9.3	
			0.05	61.1	12.0	
			1.00	82.4	8.4	
酸性红 88	0.5~10	0.993	1.00	82.4	8.4	0.005
			2.00	92.5	11.2	
			0.05	71.2	9.2	
			1.00	75.1	9.4	
酸性紫 43	5~100	0.997	1.00	75.1	9.4	0.050
			2.00	95.8	6.6	
			0.05	96.9	5.4	
			1.00	97.5	8.4	
纽甜	1~100	0.999	1.00	97.5	8.4	0.050
			2.00	102.5	9.7	
			0.50	53.5	6.3	
			1.00	51.8	8.6	
甜菊糖苷	10~500	0.994	1.00	51.8	8.6	0.100
			2.00	68.8	11.9	

宣称不含甜味剂。禁用工业染料未有检出,需进一步扩大筛查范围和样品种类。

3 结论

本研究构建了合成色素、甜味剂、禁用染料等 41 种化合物数据库,建立了葡萄酒、果汁等饮料中多组份添加剂和禁用染料的快速筛查和确证方法。该方法适用于以筛查为目的定性分析。方法简便快速、准确、灵敏度高,成功应用于实际样品的筛查分析。即使在缺少标准物质的情况下,也可通过精确质量数对未知化合物进行快速筛查,并使用多级特征碎片离子进行确证。

参考文献

[1] 景顺杰,李建晴. 分光光度法直接测定饮料中的柠檬黄和胭脂红[J]. 山西大同大学学报:自然科学版, 2007, 23(3): 22-24.
[2] 王冬妍,杨晓丽,李兴权,等. 高效液相色谱法测定黄桃罐头中的 8 种合成着色剂[J]. 理化检验:化学分册, 2010, 46(9):

1 034.
[3] 李帮锐,冯家力,潘振球,等. 高效液相色谱—质谱/质谱联用法测定饮料中的人工合成色素[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(4): 579-581.
[4] 王丽芳,丁晓静,解娜,等. 毛细管电泳法测定糖果及调制酒中 10 种人工合成色素[J]. 食品科学, 2014, 35(14): 145-150.
[5] XUE Yong, CHEN Na, LUO Chun-ying, et al. Simultaneous determination of seven preservatives in cosmetics by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance capillary eletrophoresis [J]. Anal Methods, 2013(5): 2 391-2397.
[6] 张继红,周兴旺,杨代明,等. 油脂及油炸食品中四种抗氧化剂的同时测定[J]. 食品与机械, 2010, 26(3): 79-82.
[7] KAMANKESH M, MOHAMMADI A, TEHRANI Z M, et al. Dispersive liquid-liquid chromatography for determination of benzoate and sorbate in yogurt drinks and method optimization by central composite design [J]. Talanta, 2013, 109: 46-51.

(下转第 62 页)

[13] LUO Xiao-hu, WANG Ren, WANG Li, et al. Effect of ozone treatment on aflatoxin B₁ and safety evaluation of ozonized corn [J]. Food Control, 2014, 37(3): 171-176.

[14] DIAO En-jie, HOU Han-xue, CHEN Bin, et al. Ozonolysis efficiency and safety evaluation of aflatoxin B₁ in peanuts [J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 55: 519-525.

[15] SKALICKA M, MAKOOVA Z, KORENEKOVA B. The influence of aflatoxin B₁ on activity of alkaline phosphatase and body weight of broiler chicks [J]. Trace Elements and Electrolytes, 2000, 17(3): 142-146.

[16] NAGUIB K M, HASSAN N S, EL-NEKEETY A A, et al. Safety use of ozone gas in the degradation of aflatoxin in tobacco and prevention its toxicity in rats [J]. Toxicology Letters, 2011, 205S: S144.

[17] OZER J, RATNER M, SHAW M, et al. The current state of serum biomarkers of hepatotoxicity [J]. Toxicology, 2008, 245(3): 194-205.

[18] ADEDARA I A, OWUMI S E, UWAIFO A O, et al. Aflatoxin B₁ and ethanol co-exposure induces hepatic oxidative damage in mice [J]. Toxicology and Industrial Health, 2010, 26(10): 717-724.

[19] DEVENDRAN G, BALASUBRAMANIAN U. Biochemical

and histopathological analysis of aflatoxin induced toxicity in liver and kidney of rat [J]. Asian Journal of Plant Science and Research, 2011, 1(4): 61-69.

[20] HARVEY R, KUBENA L, HUFF W, et al. Effects of treatment of growing swine with aflatoxin and T-2 toxin [J]. American Journal of Veterinary Research, 1990, 51(10): 1 688-1 693.

[21] NETKE S P, ROOMI M W, TSAO C, et al. Ascorbic acid protects guinea pigs from acute aflatoxin toxicity [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 1997, 143(2): 429-435.

[22] OBUSEH FA, JOLLY PE, YI Jiang, et al. Aflatoxin B₁ albumin adducts in plasma and aflatoxin M₁ in urine are associated with plasma concentrations of vitamins A and E [J]. International Journal for Vitamin and Nutrition Research, 2010, 80(6): 355-368.

[23] TURNER P C, LOFFREDO C, KAFRAWY S E, et al. Pilot survey of aflatoxin-albumin adducts in sera from Egypt [J]. Food Additives and Contaminants Part A-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2008, 25(5): 583-587.

[24] SAAD MMM, ABDEL-FATTAH SM. A food additive formula to minimize the negative effects due to ingesting aflatoxins(s) contaminated food [J]. Saudi Society for Food & Nutrition, 2008, 3(1): 31-40.

(上接第 37 页)

为微波烟支密度分布检测仪的进一步优化提供了一定的理论参考, 相关结论如下: ① 微波烟支密度分布检测仪能够很好地反映烟支整体平均密度情况, 但对于烟支内部密度分布尤其是起始位置和接装纸位置检测结果误差较大; ② 建立了密度测量值与填充长度关系模型, 该模型适用于预测介质未完全填充时密度测量值的变化情况, 减小微波腔厚度在理论上能够提高设备的检测精度; ③ 接装纸尤其是含金属接装纸会造成检测结果偏大, 金属环越宽影响越大, 使用空白接装纸能够有效降低测量误差。

参考文献

[1] 赵同林, 李兵役, 田兴友, 等. 烟支密度与烟支重量、吸阻、硬度及标准偏差的关系 [J]. 烟草科技, 2005(4): 13-15.

[2] 李金学, 高尊华, 杨帆, 等. 烟支内烟丝分布对卷烟质量的影响 [J]. 烟草科技, 2004(8): 11-12, 15.

[3] 容秀英. 影响烟支端部落丝量的因素研究 [J]. 机电工程技术, 2014, 43(6): 260-263.

[4] 王耀. 卷烟燃吸中掉火头现象原因分析及解决方案 [J]. 金田, 2013(10): 438-439.

(上接第 48 页)

[8] 刘红河, 陈卫, 康莉, 等. 气相色谱法同时测定食品中 3 种抗氧化剂 [J]. 现代预防医学, 2006, 33(12): 2 307

[9] 陈志涛, 张睿, 郑香平, 等. 离子色谱法测定葡萄酒中的山梨酸和苯甲酸的含量 [J]. 理化检验: 化学分册, 2015, 51(12): 1 658-1 660.

[10] 向俊, 徐建双, 毛丽秋. 液相微萃取/气相色谱—质谱法分析食品中的防腐剂和抗氧化剂 [J]. 分析科学学报, 2010, 26(2): 187-190.

[5] 卢智远, 孙文权, 吴志刚, 等. 烟支湿度与密度检测的微波谐振腔传感器研究 [J]. 传感技术学报, 2007, 20(5): 1 030-1 033.

[6] 邱晖, 彭金辉, 黄铭, 等. 微波谐振腔微扰技术快速检测烟丝含水率 [J]. 烟草科技, 2008(6): 38-40.

[7] 高洁, 田军民, 王杨, 等. 基于 DSP 的微波烟支密度在线检测系统 [J]. 烟草科技, 2010(11): 22-24, 35.

[8] 汪功明. 基于微波检测技术的卷烟机烟支重量控制系统设计 [J]. 食品与机械, 2015, 31(6): 113-116.

[9] 唐军, 周冰, 唐丽, 等. 一种定量评价烟支密度分布均匀性的方法: 中国, CN104165822A [P]. 2014-11-26.

[10] 邓来红, 廖旭东, 卢彦华, 等. 微波水分仪在烟支密度测量中的应用 [J]. 中国新技术新产品, 2010(1): 16-17.

[11] 申晓锋, 李华杰, 王锐亮, 等. 烟丝结构与卷烟单支重量和烟支密度及其稳定性的灰色关联分析 [J]. 中国烟草学报, 2009, 15(6): 23-26.

[12] 周博, 王欣林, 朱龙, 等. 烟支重量和密度对加香加料表达效果的影响研究 [J]. 西南农业学报, 2016, 29(4): 970-975.

[13] 国家烟草专卖局. GB/T 16447—2004 烟草及烟草制品 调节和测试的大气环境 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[14] 国家烟草专卖局. 卷烟工艺规范 [M]. 北京: 中央文献出版社, 2003: 69-78.

[11] 宋瑞霞, 谢翔燕. 毛细管气相色谱法测定食品中的甜蜜素 [J]. 食品研究与开发, 2008, 29(1): 128-130.

[12] 杨柳桦, 王林, 孙成均. 高效液相色谱法测定保健食品和饮料中的阿斯巴甜 [J]. 分析试验室, 2007, 26(7): 79-80.

[13] 嵇超, 冯峰, 陈正行, 等. 高效液相色谱—串联质谱法测定葡萄酒中的 5 种人工合成甜味剂 [J]. 色谱, 2010, 28(8): 749-753.

[14] 王美玲, 戴洁芸, 成婧, 等. 分散固相萃取/高效液相色谱—离子阱飞行时间高分辨质谱法对纺织品中全氟化合物的快速筛查和确证 [J]. 分析测试学报, 2016, 35(3): 257-263.