

超高效液相色谱 – 串联质谱法同时测定中药中 29 种合成着色剂

朱日然, 韩相宁, 张亚楠, 朱青*

(山东中医药大学附属医院, 济南 250011)

摘要 目的: 建立采用超高效液相色谱 – 串联质谱 (UPLC-MS/MS) 同时测定中药材及饮片中 29 种合成着色剂的方法。**方法:** 中药材以 70% 乙醇为提取溶剂进行超声提取, 离心后取上清液以 Acquity TM UPLC BEH C₁₈ 色谱柱 (1.7 μm , 2.1 mm $\times$ 100 mm) 进行分离, 以 0.02 mol $\cdot$ L⁻¹ 醋酸铵溶液和甲醇为流动相进行梯度洗脱, 流速为 0.2 mL $\cdot$ min⁻¹。采用电喷雾离子源进行正离子模式监测, 选择反应监测模式 (SRM) 用于定量分析。**结果:** 在相应的浓度范围内, 29 种色素的质量浓度与峰面积呈良好的线性关系, $r \geq 0.95$; 检测下限在 0.1~0.26 ng 之间; 平均回收率范围为 86.3%~116.3%, 方法的相对标准偏差为 0.61%~3.76%。**结论:** 该方法分析速度快, 灵敏度高, 检测的色素种类较为全面, 可用于中药材中非法染色的筛查。

关键词: 超高效液相色谱 – 串联质谱 (UPLC-MS/MS); 中药材; 快速筛查; 合成染色剂

中图分类号: R 917

文献标识码: A

文章编号: 0254-1793 (2018) 06-1029-07

doi: 10.16155/j.0254-1793.2018.06.16

Simultaneous determination of 29 synthetic colorants in Chinese herbal pieces by UPLC-MS/MS

ZHU Ri-ran, HAN Xiang-ning, ZHANG Ya-nan, ZHU Qing*

(Affiliated Hospital of Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250011, China)

Abstract Objective: To establish a method for simultaneous determination of 29 kinds of synthetic colorants in Chinese herbal medicine by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods:** Chinese herbal medicine was extracted with ultrasonic by 70% ethanol. Supernatant liquid was collected after centrifugation and separated on Waters Acquity TM UPLC BEH C₁₈ chromatographic column (1.7 μm , 2.1 mm $\times$ 100 mm). 0.02 mol $\cdot$ L⁻¹ ammonium acetate and methanol were used as mobile phase to elute at 0.2 mL $\cdot$ min⁻¹; Selective-reaction monitoring (SRM) scanning was employed for quantification with switching electrospragion source polarity in positive mode. **Results:** There was a good linear relationship between the mass concentration of 29 pigments and the peak area in the corresponding concentration range ($r \geq 0.95$). The detection limit was between 0.1 and 0.26 ng. The average recovery range was 86.3%–116.3%. The relative standard deviation of the method was 0.61%–3.76%. **Conclusion:** This analysis method has high efficiency and high sensitivity, and detection of pigment types is more comprehensive. Therefore, it can be used for the screening of illegal dyeing in Chinese herbal medicines.

* 通信作者 Tel: (0531) 68617411; E-mail: zhuqing123@126.com

第一作者 Tel: (0531) 68617988; E-mail: zhuriran@163.com

Keywords: ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); Chinese herbal medicine; rapid screening; synthetic colorants

中药材、中药饮片非法染色掺假的现象在国内普遍存在,主要包括(1)将其他物质染色后掺入冒充中药材或饮片;(2)将药材劣品或不合格药材及饮片经过染色,更改外观以冒充高品质药材^[1-3]。目前已发现有染色掺假的中药材、中药饮片有几十种,大部分染色剂都有毒性,它们对人体均可造成不同程度的危害。目前,国内外已有的检测染色剂的文献报道绝大多数是针对食品中的染色剂,而对于中药材中的染色剂,特别是多种色素,同时检测却少有研究报道^[4-5]。2012年,国家食品药品监督管理局针对染色比较普遍的中药发布了关于色素补充检验通知(即《中药材及中药饮片药品检验补充检验方法和检验项目批准件》),但该通知仅涉及金胺O、柠檬黄、胭脂红、日落黄等10多种色素的检测,对非法使用标准之外的合成着色剂无能为力,因此建立中药材及饮片中合成着色剂的高通量筛查方法十分必要^[6-10]。

本研究建立了超高效液相色谱-电喷雾电离串联质谱(LC-ESI-MS/MS)同时测定中药材及饮片中29种合成着色剂的分析方法。该方法确定了色素的质谱检测条件以及各色素的最佳检测模式、母离子以及定性、定量离子等质谱信息,并结合色谱数据将色素分段进行考察,检验灵敏度高,选择性和重复性均较好,各项性能指标满足合成着色剂检测的要求。

1 仪器与试剂

Agilent 1290 Infinity 超高压液相色谱仪(6490 Triple Quad LC/MS、ESI源,美国安捷伦公司),ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(1.7 μm, 2.1 mm × 100 mm; 填料:十八烷基硅烷键合硅胶; Waters公司); Milli-Q 超纯水机(Millipore有限公司); Mettler Toledo MS 电子天平; KQ-500DE 型数控超声仪(昆山市超声仪器有限公司)。

金橙 I(国药集团化学试剂有限公司,批号 F20110711)、金橙 II(阿拉丁试剂有限公司,批号 D1205024)、金橙 IV(国药集团化学试剂有限公司,批号 F20121210)、橙黄 G(国药集团化学试剂有限公司,批号 F20120311)、甲基橙(国药集团化学试剂有限公司,批号 20070815)、罗丹明 B(阿拉丁试剂有限公司,批号 D120502)

剂有限公司,批号 D120502)、碱性橙 2(德国 CNW 试剂有限公司,批号 6A15G020)、碱性橙 21(德国 CNW 试剂有限公司,批号 1C46K025)、碱性橙 22(德国 CNW 试剂有限公司,批号 6A16G050)、酸性红 73(TCI 试剂有限公司,批号 BTGGK-PG)、柠檬黄(批号 30117)、日落黄(批号 91001)、亮蓝(批号 20115)、靛蓝(批号 10825)均购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司;苏丹红 I(批号 SB05-266-2012, 1 mg · mL⁻¹)、苏丹红 II(批号 SB05-267-2012, 1 mg · mL⁻¹)、苏丹红 III(批号 SB05-268-2012, 1 mg · mL⁻¹)、苏丹红 IV(批号 SB05-269-2012, 1 mg · mL⁻¹)由农业部环境保护科研监测所提供、诱惑红(批号 GBW(E)100164, 1 mg · mL⁻¹)、赤藓红(批号 GBW(E)100164, 1 mg · mL⁻¹)、胭脂红(批号 GBW(E)100004a, 1 mg · mL⁻¹)、苋菜红(批号 GBW(E)100002a, 1 mg · mL⁻¹)、新品红(批号 111955-201301)、808 猩红(批号 111940-201201)均由国家药品标准物质中心提供。

甲醇(HPLC级,04DG3H,霍尼韦尔贸易有限公司),乙酸铵(LC/MS, 120294, Fisher 科技有限公司),水为 Millipore 超纯水,其余试剂均为分析纯。

中药材及饮片:红花、丹参、枸杞、血竭、朱砂、五味子、酸枣仁、黄芩、黄连、蒲黄、黄柏、槲寄生、延胡索、青黛、女贞子、山茱萸、何首乌(制)、生地黄、熟地黄、均购自亳州药材市场,经山东中医药大学田景振教授鉴定。

2 方法

2.1 标准溶液的制备 分别精密称取各固体色素对照品约 0.100 0 g,用甲醇定容至 100 mL,制成约 1 000 mg · L⁻¹ 的单标储备液,4 °C 条件下保存。取上述各单标储备液,诱惑红、赤藓红、胭脂红、苋菜红对照品溶液及苏丹红 I - IV 对照品溶液各 1 mL 置于 50 mL 量瓶中,加甲醇定容,摇匀,作为混合对照品溶液。

2.2 供试品溶液的制备^[11-12] 取待测药材(饮片)粉碎,取约 2.0 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密加入 70% 甲醇水溶液 10 mL,称定,超声处理(功率 250 W,频率 100 kHz) 20 min,放冷至室温,再称定,用 70% 甲醇水溶液补足减失的量,摇匀,用微孔滤膜(0.45 μm)滤过,取续滤液即得。

2.3 液相色谱-串联质谱条件 色谱条件: 采用 Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(1.7 μm, 2.1 mm × 100 mm), 流动相 A 为 0.02 mol · L⁻¹ 醋酸铵溶液, B 为甲醇; 梯度洗脱(0~6 min, 90%A → 70%A; 7~15 min, 70%A → 55%A; 16~20 min, 55%A → 40%A; 21~25 min, 40%A → 10%A; 21~25 min, 10%A), 流速 0.2 mL · min⁻¹, 柱温 35 °C。质谱条件: 正离子电喷雾离子化(ESI⁺) 选择反应监测, 干燥气流温度 200 °C, 干燥气流流速 14 L · min⁻¹, 喷雾器压力 0.14 MPa, 鞘气温度 250 °C, 鞘气流速 11 L · min⁻¹, 毛细管电压 3.0 kV, 喷嘴电压 1.5 kV, Vcap 电压 5.0 kV。

3 结果与讨论

3.1 提取条件的优化^[13] 比较了乙醇、甲醇、水 3 种提取溶媒及其不同比例的溶液, 结果表明 70% 甲醇水提取率最高; 以 70% 甲醇水为提取溶媒, 比较了 3 种不同的提取方法: 加热回流提取法、微波提取法、

超声提取法, 结果超声提取法操作简便, 提取率略高于前 2 种提取方法; 采用超声提取法, 分别考察了加入 10、20、30 mL 70% 甲醇水的提取效果, 结果表明 70% 甲醇水 20、30 mL 的色素提取量无差异, 故选择 70% 甲醇水 20 mL 进行提取; 采用超声法, 加入 70% 甲醇水 20 mL, 又分别考察了提取 10、15、20、25、30、40 min 的提取效果, 结果表明多数品种 20 min 后, 延长提取时间, 提取量无差异, 且容易提取出检测色素外的其他成分, 故选择 20 min 作为提取时间。

3.2 质谱条件的优化^[14-15] 分别在正离子和负离子模式下对各色素单一对照溶液进行全扫描, 选出合适的电离方式及母离子; 在确定 ESI 离子监测模式后, 分别以分子离子为母离子, 对其子离子进行全扫描, 选取丰度较强及干扰较小的 2 个子离子分别作为定量离子和定性离子; 以选择反应监测(SRM)方式, 优化了目标化合物二级质谱的碰撞能量等质谱分析参数, 结果详见表 1。

表 1 合成着色剂质谱信息

Tab. 1 MS/MS parameters for the 29 synthetic colorants

序号 (No.)	成分 (component)	相对分子质量 (relative molecular mass)	电离方 式 (mode)	时间 (period) /min	前体离子 (precursor ion) m/z	定性离子 (qualitative ion) m/z	定量离子 (quantitative ion) m/z	碰撞能量 (collision energy)/eV
1	柠檬黄(tartrazine)	426	(+)	1~3	469.2	451.0	200.0	20
2	苋菜红(amaranth)	518	(+)	1~3	539.2	223.0	521.0	20
3	靛蓝(indigotin)	610	(+)	1~3	423.0	342.0	233.0	35
4	胭脂红(carmine)	509	(+)	3~4.7	539.2	223.0	158.0	15
5	日落黄(sunset yellow)	483	(+)	4.7~7.5	409.3	236.0	173.0	20
6	橙黄 G(orange G)	493	(+)	4.7~7.5	409.0	391.0	316.0	15
7	阿洛拉红 AC(Allura red AC)	510	(+)	4.7~7.5	453.3	217.0	202.0	20
8	亚甲蓝(methylene blue)	625	(+)	7.5~9	284.2	268.7	240.6	40
9	依来馨红(erioglaucine)	624	(+)	9~11	749.2	306.1	458.2	50
10	偶氮玉红(azorubine)	519	(+)	9~11	459.0	223.3	158.1	20
11	橙色 I(orange I)	475	(+)	9~11	329.1	156.9	108.9	20
12	灿烂黄(brilliant yellow)	405	(+)	11~12	581.0	283.3	133.1	30
13	甲基橙(methyl orange)	456	(+)	12~14	306.1	120.0	157.0	30
14	新品红(new fuchsin)	548	(+)	14~16	330.0	223.0	300.1	40
15	金胺 O(auramine O)	436	(+)	14~16	268.3	147.1	252.2	30
16	灿烂红(brilliant Crocein)	500	(+)	16~17	513.0	196.0	121.0	30
17	碱性橙 21(basic Orange 21)	471	(+)	17~18	315.3	300.3	270.1	30
18	金橙 II(orange II)	484	(+)	18~21	329.2	128.0	156.0	20
19	赤藓红(erythrosin)	530	(+)	21~22.8	836.6	582.9	328.9	60
20	皂黄(metanil yellow)	418	(+)	21~22.8	354.1	169.1	109.0	30

表 1(续)

序号 (No.)	成分 (component)	相对分子质量 (relative molecular mass)	电离方 式 (mode)	时间 (period) /min	前体离子 (precursor ion) <i>m/z</i>	定性离子 (qualitative ion) <i>m/z</i>	定量离子 (quantitative ion) <i>m/z</i>	碰撞能量 (collision energy)/eV
21	碱性橙 22 (basic orange 22)	491	(+)	22.8~23.8	391.3	376.3	361.1	35
22	罗丹明 B (rhodamine B)	548	(+)	22.8~23.8	443.3	399.3	355.1	50
23	二甲基黄 (dimethyl yellow)	420	(+)	23.8~27	226.2	120.1	133.0	30
24	对位红 (Para red)	484	(-)	23.8~27	292.0	122.1	137.9	25
25	苏丹 I (sudan I)	478	(+)	23.8~27	249.1	232.0	128.2	25
26	808 猩红 (808 Scarlet)	500	(+)	23.8~27	368.2	275.2	219.2	15
27	苏丹 II (sudan II)	495	(+)	23.8~27	277.1	121.0	106.0	20
28	苏丹 III (sudan III)	507	(+)	23.8~27	353.2	197.0	155.7	25
29	苏丹 IV (sudan IV)	518	(+)	23.8~27	381.2	224.0	106.1	30

3.3 线性关系、回收率、精密度和检测下限 以峰面积 Y 为纵坐标,各化合物的含量 X 为横坐标,建立标准曲线,29种合成着色剂线性关系均良好,线性方程和相关系数见表2,线性范围为0.19~27.3 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;方法的检测下限为0.1~0.26 ng。采用标

准添加法,选择未检出色素的空白样品,分别添加0.02 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的29种色素混合对照品溶液1 mL,平行测定6次,回收率及精密度数据见表3,平均回收率范围为86.3%~116.3%,方法的相对标准偏差为0.61%~3.8%。

表 2 合成着色剂的线性范围内,回归方程,相关系数和检出下限 ($n=5$)

Tab. 2 Linear ranges, equation of calibration, correlation coefficients, and detection limits of synthetic colorants studied

序号 (No.)	成分 (component)	回归方程 (equation of regression)	r	线性范围 (linear range) /($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	检测下限 (LOD)/ng
1	柠檬黄 (tartrazine)	$Y=391.17X+20.219$	0.999 6	0.22~22	0.11
2	苋菜红 (amaranth)	$Y=71.575X+142.97$	0.997 0	0.2~20	0.10
3	靛蓝 (indigotin)	$Y=409.03X+396.28$	0.954 7	0.2~20	0.10
4	胭脂红 (carmine)	$Y=99.915X+11.58$	0.998 6	0.2~20	0.20
5	日落黄 (sunset yellow)	$Y=79.223X+5.827 6$	0.999 4	0.26~26	0.26
6	橙黄 G (orange G)	$Y=92.32X+39.615$	0.990 6	0.2~20	0.20
7	阿洛拉红 AC (Allura red AC)	$Y=87.719X+54.438$	0.990 7	0.2~20	0.20
8	亚甲蓝 (methylene blue)	$Y=18.553X+4.261 5$	0.989 8	0.2~20	1.00
9	依来瞿红 (eriglaucine)	$Y=163.58X+7.011 8$	0.998 3	0.2~20	0.20
10	偶氮玉红 (azorubine)	$Y=132.14X-1.262$	0.999 9	0.2~20	0.20
11	橙色 I (orange I)	$Y=238.72X+2.869 8$	0.999 9	0.23~23	0.23
12	灿烂黄 (brilliant yellow)	$Y=88.534X-3.605 1$	1.000 0	0.19~18.8	0.19
13	甲基橙 (methyl orange)	$Y=247.92X-6.598 1$	0.999 9	0.27~26.8	0.27
14	新品红 (new fuchsin)	$Y=207.61X-19.08$	0.999 9	0.23~23	0.23

表 2(续)

序号 (No.)	成分 (component)	回归方程 (equation of regression)	r	线性范围 (linear range) $/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	检测下限 (LOD)/ng
15	金胺 O (auramine O)	$Y=266.65X+59.164$	0.988 8	0.27~27.3	0.27
16	灿烂红 (brilliant Crocein)	$Y=239.7X-8.545\ 3$	1.000	0.11~11	0.11
17	碱性橙 21 (basic Orange 21)	$Y=181.87X-12.802$	0.999 9	0.19~19	0.19
18	金橙 II (orange II)	$Y=296.92X-6.699\ 5$	0.999 9	0.24~24	0.24
19	赤藓红 (erythrosin)	$Y=146.28X-12.162$	0.999 5	0.2~20	0.20
20	皂黄 (metanil yellow)	$Y=199.83X-12.767$	0.999 8	0.26~25.8	0.26
21	碱性橙 22 (basic orange 22)	$Y=404.23X-27.29$	0.999 6	0.23~23	0.12
22	罗丹明 B (rhodamine B)	$Y=145.48X-1.271\ 4$	1.000 0	0.22~22	0.22
23	二甲基黄 (dimethyl yellow)	$Y=802.78X+15.208$	0.999 1	0.25~25	0.13
24	对位红 (Para red)	$Y=56.707X+5.084\ 4$	0.996 9	0.2~20	0.20
25	苏丹 I (sudan I)	$Y=181.94X-7.409\ 8$	0.999 9	0.2~20	0.20
26	808 猩红 (808 Scarlet)	$Y=22.596X+1.817\ 1$	0.998 1	0.2~20	0.20
27	苏丹 II (sudan II)	$Y=53.634X-2.406\ 9$	0.999 8	0.2~20	0.20
28	苏丹 III (sudan III)	$Y=35.616X+9.069\ 7$	0.991 7	0.2~20	0.20
29	苏丹 IV (sudan IV)	$Y=45.884X+3.963\ 9$	0.998 0	0.2~20	0.20

表 3 日内和日间精密度和回收率 ($n=6$)

Tab. 3 Intra-day and inter-day precisions and recoveries

序号 (No.)	成分 (component)	日内 (intra-day)		日间 (inter-day)	
		回收率 (recovery)/%	RSD/%	回收率 (recovery)/%	RSD/%
1	柠檬黄 (tartrazine)	97.8	1.2	90.3	3.7
2	苋菜红 (amaranth)	103.4	1.5	108.2	1.6
3	靛蓝 (indigotin)	98.7	0.59	95.3	1.3
4	胭脂红 (carmin)	107.2	0.75	105.3	3.7
5	日落黄 (sunset yellow)	104.2	0.67	107.4	1.4
6	橙黄 G (orange G)	113.9	0.98	114.3	1.2
7	阿洛拉红 AC (Allura red AC)	96.1	1.0	97.3	0.87
8	亚甲蓝 (methylene blue)	99.7	1.4	95.3	2.6
9	依来碧红 (eriglaucine)	105.3	1.0	104.8	1.8
10	偶氮玉红 (azorubine)	98	2.3	90.4	3.8
11	橙色 I (orange I)	106.7	1.6	104.2	1.9
12	灿烂黄 (brilliant yellow)	102.1	1.9	105.9	2.2
13	甲基橙 (methyl orange)	106.2	0.66	113.6	0.77
14	新品红 (new fuchsin)	114.6	0.55	108.4	1.4
15	金胺 O (auramine O)	97.6	1.4	90.2	1.4
16	灿烂红 (brilliant Crocein)	95.3	1.0	101.6	1.3

表 3(续)

序号 (No.)	成分 (component)	日内 (intra-day)		日间 (inter-day)	
		回收率 (recovery) /%	RSD/%	回收率 (recovery) /%	RSD/%
17	碱性橙 21 (basic Orange 21)	99.1	0.99	112.6	1.4
18	金橙 II (orange II)	112.7	0.45	106.7	0.63
19	赤藓红 (erythrosin)	103.3	0.48	108.4	0.97
20	皂黄 (metanil yellow)	88.1	0.59	86.3	1.0
21	碱性橙 22 (basic orange 22)	105.8	0.77	102.1	1.4
22	罗丹明 B (rhodamine B)	112.7	0.49	116.3	1.4
23	二甲基黄 (dimethyl yellow)	98.8	1.2	104.5	1.6
24	对位红 (Para red)	103.6	1.0	107.9	0.98
25	苏丹 I (sudan I)	99.1	0.89	96.4	2.6
26	808 猩红 (808 Scarlet)	110.3	1.2	107.2	1.4
27	苏丹 II (sudan II)	98.4	1.4	96.1	2.7
28	苏丹 III (sudan III)	102.2	0.78	98.6	1.4
29	苏丹 IV (sudan IV)	99.9	0.98	103.5	0.61

3.4 样品的测定 应用本方法对 30 批市售红花、血竭、朱砂、延胡索等样品进行测定,结果果检表 4。

表 4 阳性样品 UPLC-MS/MS 检验结果

Tab. 4 Test results of positive samples

样品名称 (sample name)	色素种类 (pigment type)	含量 (content) (mg · kg ⁻¹)
血竭 (dragon's blood)	苏丹 (sudan) I	3.5
	苏丹 (sudan) IV	2.1
	苏丹 (sudan) I	5.9
	苏丹 (sudan) II	2.6
朱砂 (Cinnabar)	胭脂红 (carmin)	5.1
	碱性橙 21 (basic Orange 21)	4.3
	胭脂红 (carmin)	6.2
藏红花 (Saffron)	日落黄 (sunset yellow)	3.3
	橙黄 G (orange G)	4.2
延胡索 (Rhizoma Corydalis)	金胺 O (auramine O)	6.8

4 结论

本文建立了采用 UPLC-MS/MS 法同时测定中药材及饮片可能添加的 29 种合成着色剂,在 30 min 内即完成了对各化合物的分析测定。该方法前处理简单,灵敏度高,线性关系、准确度和精密度等均满足

方法学指标要求。与液相色谱方法相比,进一步提高了方法的准确性和灵敏度,检测的色素种类较为全面,有效地提高了检测速度和检测通量,可为监测中药材中非法染色提供强有力的技术支持^[16]。

参考文献

- [1] 石思佳,宋桂英,张继,等. 中药饮片的染色鉴别[J]. 北京中医药, 2011, 30(9): 698
SHI SJ, SONG GY, ZHANG J, *et al.* Staining identification of Chinese herbal medicine pieces[J]. Beijing J Tradit Chin Med, 2011, 30(9): 698
- [2] 张春艳,李国辉,李庆和,等. 市场上常见伪劣饮片品种的归类分析[J]. 天津中医药, 2013, 30(6): 365
ZHANG CY, LI GH, LI QH, *et al.* Classification and analysis on common shoddy prepared herbal medicine in markets[J]. Tianjin J Tradit Chin Med, 2013, 30(6): 365
- [3] 饶伟文,蒋玲,赵纯玉,等. 几种染色掺假中药的化工染料鉴定[J]. 药物分析杂志, 2007, 27(11): 1742
RAO WW, JIANG L, ZHAO CY, *et al.* Identification of chemical industry dyes in adulteration of Chinese medicinal materials[J]. Chin J Pharm Anal, 2007, 27(11): 1742
- [4] 吴云燕,孙雪妮. 中药饮片染色现象不容忽视[J]. 中草药, 2001, 32(8): 752
WU YY, SUN XN. The staining of Chinese herbal medicine should not be neglected[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2001, 32(8): 752
- [5] 胡浩彬. 当前中药材和中药饮片三大制假方法分析[J]. 药学与

- 临床研究, 2012(3): 261
- HU HB. Analysis of three methods of counterfeiting in Chinese medicinal herbs and prepared herbs[J]. *Pharm Clin Res*, 2012(3): 261
- [6] 聂晶, 齐兴娟. 食用合成色素研究动态[J]. *中国食品卫生杂志*, 2002, 14(1): 58
- NIE J, QI XJ. Research trends of edible synthetic pigment[J]. *Chin J Food Hyg*, 2002, 14(1): 58
- [7] 洪祥奇, 张杨. 薄层色谱测定食品中苏丹红染料方法的探讨[J]. *中国卫生检验杂志*, 2006, 16(11): 1330
- HONG XQ, ZHANG Y. A method for determination of Sudan dyes in food by thin layer chromatography[J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2006, 16(11): 1330
- [8] 郑娟, 邹耀华. HPLC-PDA 法检测蒲黄和黄连中十种非法添加色素[J]. *中国卫生检验杂志*, 2011, 21(5): 1078
- ZHENG J, ZOU YH. Determination of ten colouring agents in Pollen Typhae and pollen typhae with HPLC-PDA[J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2011, 21(5): 1078
- [9] 梁选革, 张若燕, 刘莉丽, 等. HPLC 法测定红花注射液中色素金橙 II[J]. *中国药事*, 2012, 26(2): 137
- LIANG XG, ZHANG RY, LIU LL, *et al.* Determination of orange II in Honghua injection by HPLC[J]. *Chin Pharm Aff*, 2012, 26(2): 137
- [10] 薛虎寅, 尹永梅, 张太昌, 等. 偶氮类合成色素检测技术的研究进展[J]. *生物技术进展*, 2012, 2(3): 171
- XUE HY, YIN YM, ZHANG TC, *et al.* Research on analysis of Azo dyes in food products[J]. *Curr Biotechnol*, 2012, 2(3): 171
- [11] 胡青, 孙健, 于泓, 等. 快速液相-四极杆串联高分辨飞行时间质谱定性测定中药中 50 种染色色素[J]. *中国药学杂志*, 2016, 51(8): 1316
- HU Q, SUN J, YU H, *et al.* Qualitative analysis of fifty pigments in traditional Chinese medicine by UHPLC/QTOF[J]. *Chin Pharm J*, 2016, 51(8): 1316
- [12] 黄何何, 张缙, 徐敦明, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定水果中 21 种植物生长调节剂的残留量[J]. *色谱*, 2014, 32(7): 707
- HUANG HH, ZHANG J, XU DM, *et al.* Determination of plant growth regulator residues in fruits by quick extraction and high performance liquid chromatography[J]. *Chin J Chromatogr*, 2014, 32(7): 707
- [13] 孙健, 冯睿, 胡青, 等. 聚酰胺固相萃取-HPLC 法同时测定中药材中 16 种合成酸性色素[J]. *中成药*, 2015, 37(5): 1031
- SUN J, FENG R, HU Q, *et al.* Simultaneous determination of sixteen synthetic acid pigments in medicinal Chinese herbs by polyamide SPE-HPLC[J]. *Chin Tradit Pat Med*, 2015, 37(5): 1031
- [14] 郑立洋, 陈娟娟, 徐继林, 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*, 2014, 32(9): 992
- ZHENG LY, CHEN JJ, XU JL, *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]. *Chin J Chromatogr*, 2014, 32(9): 992
- [15] 鄢兵, 胡海山, 张云伟, 等. 超高效液相色谱法同时测定食品中 7 种合成色素[J]. *分析科学学报*, 2014, 30(4): 525
- YAN B, HU HS, ZHANG YW, *et al.* Determination of seven synthetic pigments in puffed foods by ultra performance liquid chromatography[J]. *J Anal Sci*, 2014, 30(4): 525
- [16] 王翀, 杜明华, 仲平. UPLC 法检测明胶空心胶囊中 9 种合成着色剂[J]. *药物分析杂志*, 2016, 36(10): 1857
- WANG Y, DU MH, ZHONG P. Simultaneous detection of 9 synthetic pigments in vacant gelatin capsules by UPLC[J]. *Chin J Pharm Anal*, 2016, 36(10): 1857

(本文于 2017 年 5 月 22 日收到)