

高效液相色谱法同时检测液体食品中 6 种人工合成色素

童优芸¹, 王小宝², 王晓燕¹, 丁文慧¹

(1. 诺安检验服务有限公司, 浙江宁波 315000; 2. 宁波市产品质量检验研究院(宁波市纤维检验), 浙江宁波 315000)

摘要 [目的]通过优化高效液相色谱条件和前处理步骤,建立高效液相色谱法同时测定液体食品中柠檬黄、苋菜红、胭脂红、日落黄、亮蓝、诱惑红 6 种人工合成色素,以此提高合成色素的检测效率。[方法]试验优化了前处理方法,液体食品基质比较干净时采用直接水提取法,基质比较复杂时采用固相萃取净化法;优化了梯度洗脱程序和波长程序等仪器条件。[结果]6 种人工合成色素浓度在 5~50 $\mu\text{g/mL}$ 线性关系良好($R^2 > 0.999$);柠檬黄、苋菜红、日落黄、胭脂红、诱惑红的检出限为 0.031 25 mg/kg,亮蓝的检出限为 0.125 00 mg/kg,样品添加标准物质后平均回收率在 89.0%~100.3%,相对标准偏差(RSD)在 1.56%~3.12%。[结论]该研究可为实验室日常的人工合成色素检测提供参考。

关键词 高效液相色谱;食品;人工合成色素;仪器条件;前处理;方法优化

中图分类号 TS 207 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2022)04-0190-05

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2022.04.049



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Simultaneous Detection of Six Synthetic Pigments in Liquid Food by High Performance Liquid Chromatography

TONG You-yun¹, WANG Xiao-bao², WANG Xiao-yan¹ et al (1. Sion Inspection Service Co., Ltd., Ningbo, Zhejiang 315000; 2. Ningbo Academy of Product and Food Quality Inspection (Ningbo Fibre Inspection Institute), Ningbo, Zhejiang 315000)

Abstract [Objective] By optimizing the conditions and pretreatment steps of high performance liquid chromatography, a high performance liquid chromatography method was established for the simultaneous determination of 6 synthetic pigments of lemon yellow, amaranth, carmine, sunset yellow, brilliant blue, and allure red in liquid food, so as to improve the detection efficiency of synthetic pigments. [Method] The experiment optimized the pretreatment method. The direct water extraction method was used when the liquid food matrix was relatively clean, and the solid phase extraction purification method was used when the matrix was more complicated; the instrument conditions such as gradient elution procedure and wavelength procedure were optimized. [Result] The concentration of 6 kinds of synthetic pigments has a good linear relationship between 5–50 $\mu\text{g/mL}$ ($R^2 > 0.999$). The detection limit of lemon yellow, amaranth, sunset yellow, carmine and allure red was 0.031 25 mg/kg, and the detection limit of brilliant blue was 0.125 00 mg/kg. The average recovery rate of samples after adding standard substances was 89.0%–100.3%, the relative standard deviation (RSD) was 1.56%–3.12%. [Conclusion] This study can provide reference for the daily synthetic pigment detection in laboratories.

Key words High performance liquid chromatography (HPLC); Food; Synthetic pigments; Instrument conditions; Pretreatment; Method optimization

食用人工合成色素是通过人为化学合成的一类有机物质,由于其本身艳丽的色彩,可作为食品加工过程中的着色剂,不仅使食品具有赏心悦目的色彩,更能增加商品的价值,吸引消费者的眼光。但是,人工合成色素其本身或者次生的产物对人体产生一定的毒性,另外一些不法商贩超标、超范围使用人工合成色素的现象屡禁不止,长期过多地摄入人工合成色素会使人们的健康受到威胁^[1-3]。所以,加强食品安全的监管,提高检测技术,开发一种快速、便捷、准确的检测方法势在必行。目前,检测人工合成色素的国家标准方法主要有 GB/T 5009.35—2016《食品中合成着色剂的测定》、GB/T 5009.141—2016《食品中诱惑红的测定》、GB/T 9695.6—2008《肉制品 胭脂红着色剂测定》、GB/T 21916—2008《水果罐头中合成着色剂的测定 高效液相色谱法》、SNT 1743—2006《食品中的诱惑红、酸性红、亮蓝、日落黄的含量检测 高效液相色谱法》,所用分析手段有高效液相色谱法^[4-6]、电泳法^[7-8]、分光光度法^[9]等,主要以高效液相色谱法为主,以上方法对食品中人工合成色素测定应用或参考具有一定的价值,但同时存在一些问题,如部分标准适合单个合成色素或单种食品基质测定;采用聚酰胺吸附法过程烦琐、耗时;色谱

条件不合理导致目标峰分离度差;纸层析色谱法回收率低、检出限高、精密度差等^[10]。该试验拟在国家标准的基础上,开发一种更为简单有效的样品前处理方法,并建立一种能同时检测多种人工合成色素的检测方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂 供试样品为市售液体食品。日落黄标准溶液、柠檬黄标准溶液、胭脂红标准溶液、苋菜红标准溶液、亮蓝标准溶液、诱惑红标准溶液,浓度均为 0.500 mg/mL,中国计量科学研究院;甲醇,色谱纯,默克;甲酸,色谱纯,美国 MREDA;乙醇、氨水、乙酸铵,优级纯,国药集团化学试剂有限公司;试验用水均为超纯水(一级)。聚酰胺小柱,1 g/6 mL,博纳艾杰尔有限公司;HLB 萃取柱,6cc (200 mg),Waters 公司;色谱柱,XDB-C₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm),美国安捷伦公司。

1.2 仪器与设备 高效液相色谱仪,Agilent 1200,美国安捷伦公司;超声波,SK8200HP, KUDOS;纯水机,UPWS-1-10T,杭州永洁达净化科技有限公司;离心机, Fisher x1r, Thermo;固相萃取装置, ASE-12, 天津奥特赛恩斯仪器有限公司;氮吹仪, N-EVAP112, OA-SYS;电子天平, BS 224S, Sartorius;紫外分光光度计, Lambda 25, PrekinElmer。

1.3 仪器工作条件 色谱柱为美国安捷伦 XDB-C₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm);进样量 20 μL ;柱温 30 $^{\circ}\text{C}$;流速

作者简介 童优芸(1987—),女,浙江宁波人,工程师,从事食品质量检测工作。

收稿日期 2021-06-22;修回日期 2021-07-15

1 mL/min;流动相为甲醇-乙酸铵 0.02 mol/L^[11];流动相 pH 6~7。波长程序:0~9.5 min,检测波长 254 nm;9.5~16.0 min,检测波长 409 nm。流动相梯度洗脱程序见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program of mobile phase

时间 Time//min	甲醇 Methyl alcohol//%	乙酸铵 Ammonium acetate//%
0.00	10	90
4.65	30	70
8.00	80	20
12.00	10	90
16.00	10	90

1.4 试验方法

1.4.1 基质干净的液体样品前处理法。称取 20~40 g(精确至 0.001 g)样品,调 pH 至 6 左右,定容至 10 mL,用超声波振荡 10 min,5 000 r/min 离心 10 min,过 0.45 μm 水相滤膜,收集至样品瓶,上机。

1.4.2 基质复杂的液体样品前处理法。

1.4.2.1 提取。①饮料:称取 20~40 g(精确至 0.001 g)样品放入 100 mL 烧杯中,含二氧化碳样品加热去除二氧化碳,调 pH 至 6 左右备用。②酒类:称取 20~40 g(精确至 0.001 g)样品放入 100 mL 烧杯中,加热去除乙醇,调 pH 至 6 左右备用^[12]。③酱汁类:称取 20~40 g(精确至 0.001 g)样品放入 50 mL 离心管中,加入 20 mL 石油醚,漩涡混匀 1 min,5 000 r/min 离心 5 min,弃去石油醚上清液,加入 10 mL 1%氨水溶液,漩涡 1 min,4 000 r/min 离心 5 min,重复提取至提取液无色,合并上清液,调 pH 至 6 左右备用。

1.4.2.2 净化。先用 6 mL 甲醇、6 mL 水(pH=6~7)活化聚酰胺小柱(1 g/6 mL),加入样液,用 6 mL 水(pH=4)、6 mL 甲醇:甲酸(6:4)、6 mL 水(pH=6~7)淋洗,通入空气吹干小柱,用 6 mL 2%的氨化甲醇洗脱,洗脱液于 50 ℃氮气吹干,用水定容至 5 mL,过 0.45 μm 水相滤膜,收集至样品瓶,上机。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的优化

2.1.1 检测波长的选择。用紫外分光光度计对柠檬黄、日落黄、亮蓝、胭脂红、苋菜红、诱惑红进行 200~600 nm 波长扫描,通过分析物质的特征波长,得到各物质的最大吸收波长分别为柠檬黄 260 nm、日落黄 230 nm、苋菜红 230 nm、胭脂红 220 nm、亮蓝 410 nm、诱惑红 220 nm。除亮蓝外的 5 种人工合成色素在 250 nm 下均有较好的紫外吸收,且出峰时间比亮蓝早,所以在 0~9.5 min 紫外吸收波长设置为 254 nm,而亮蓝在 410 nm 下有较好的紫外吸收,其出峰时间在 10 min 左右,所以 9.5 min 后紫外吸收波长设置为 409 nm。6 种人工合成色素可在波长程序下有较好的响应值。

2.1.2 梯度洗脱程序的选择。GB/T 5009.35—2016《食品中合成着色剂的测定》中采用的洗脱条件,得到的色谱图中各个目标峰基本能分开,且峰形良好。但是柠檬黄和苋菜红这 2 个物质出峰时间比较接近,容易被杂质峰覆盖,进而影响定性和定量。该试验依据国标洗脱条件,并参考其他相关文献,对甲醇和乙酸铵 2 个流动相的比例进行调整,发现适当拓宽甲醇的比例范围能使各个目标峰具有更好的分离度,而且能使柠檬黄和苋菜红的出峰时间延长,有效地与杂质峰进行分离。优化条件后图谱和国标方法比较见图 1。

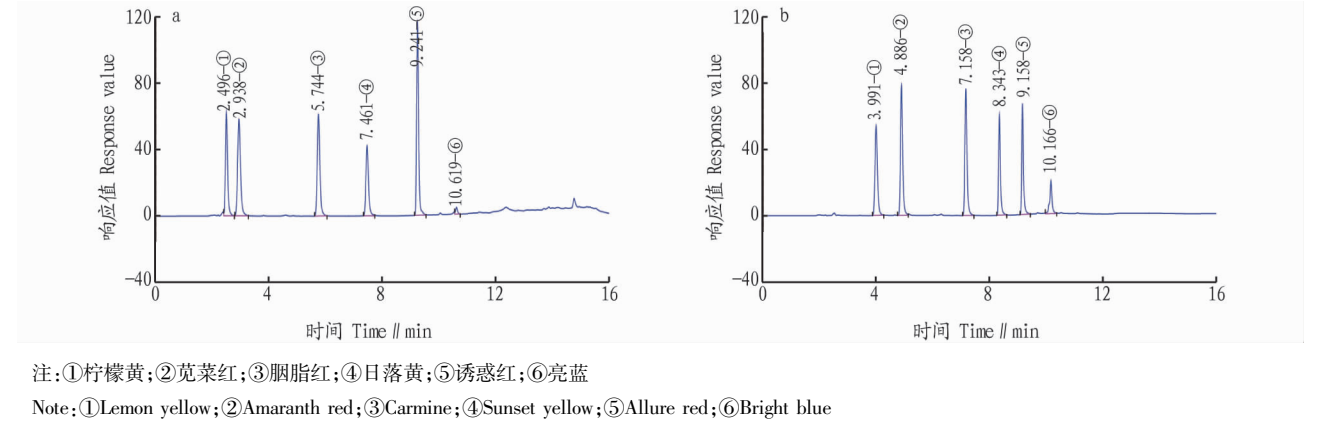


图 1 条件优化前(a)和优化后(b)图谱比较

Fig.1 Comparison of spectra before optimization(a) and after optimization(b)

2.1.3 色谱柱的选择。色谱柱是分离的核心,选择色谱柱的要求是柱效高、选择性好、分析速度快等。市售的用于 HPLC 的各种微粒填料如多孔硅胶以及以硅胶为基质的键合相、氧化铝、有机聚合物微球(包括离子交换树脂)、多孔碳等,其粒度一般为 3、5、7、10 μm 等。C₁₈ 和 C₈ 色谱柱的应用较为广泛,都属于反相色谱柱。C₈ 适合分析大分子类的物质,其对同一个物质的保留能力比 C₁₈ 柱弱,保留时间比 C₁₈ 柱早,一些物质出峰过于靠前时使用 C₈ 柱很难实现分离。C₁₈ 柱对中

等极性化合物保留最强,主要应用于羧基、脂肪酸、苯胺、甘油酯等物质的测定,对分子量较小的物质有较好的分离效果。因此,考虑合成色素的保留时间和分离度,选用 C₁₈ 柱作为此次试验的色谱分析柱。

2.1.4 流动相 pH 的选择。在其他条件固定的情况下(因为考虑到出峰时间的不一致,所以未采用波长程序),试验用柠檬酸和氨水调节乙酸铵的 pH,分别比较了 pH 为 4、6、8 时的图谱情况。结果表明(图 2),当 pH 为 4 和 8 时,均出现基线

漂移、定量不准的现象;当 pH 为 6 时,色谱图出峰良好,且呈现较好的分离度。因此,选择流动相 pH 为 6。

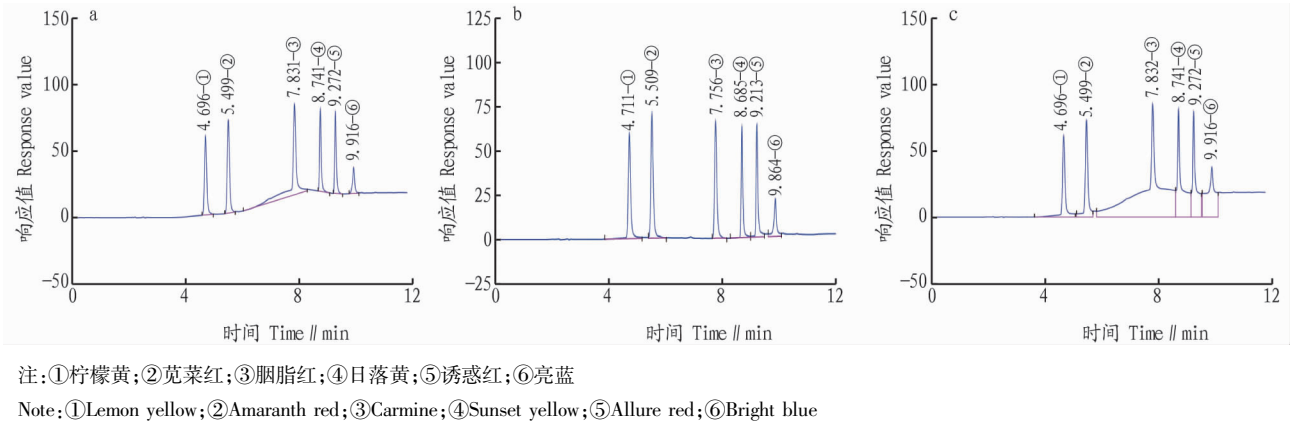


图 2 pH=4 (a)、pH=6 (b) 和 pH=8 (c) 时标准溶液色谱图

Fig.2 Chromatogram of standard solution at pH=4 (a), pH=6 (b) and pH=8 (c)

2.1.5 流速的选择。在其他条件固定的情况下(因为考虑到出峰时间的不一致,所以未采用波长程序),试验将流速依次设置为 1.0、0.8、0.6 mL/min,得到的色谱图(图 3)显示,流速减少,各个色素峰出峰时间相应延后,分离度变差。且 12~14 min 容易被杂质峰影响,因此,综合考虑保留时间、分离度等因素,最终确定流速为 1.0 mL/min。

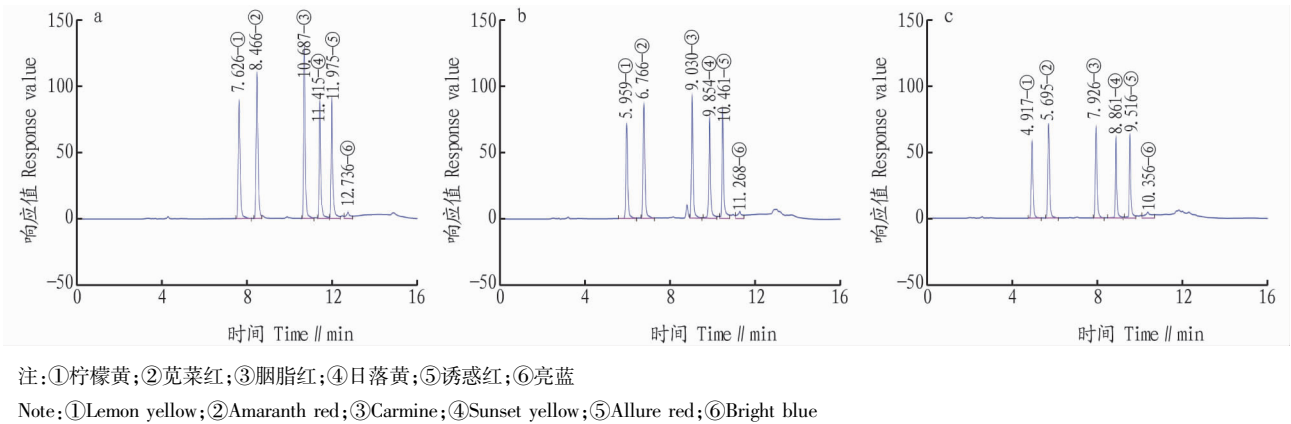


图 3 流速为 0.6 mL/min (a)、0.8 mL/min (b) 和 1.0 mL/min (c) 时标准溶液色谱图

Fig.3 Chromatograms of the standard solution when the flow rate is 0.6 mL/min (a), 0.8 mL/min (b) and 1.0 mL/min (c)

2.1.6 柱温的选择。在其他条件固定的情况下,试验将柱温设定为 20、30、40 ℃,得到的色谱如图 4 所示。结果表明柱压随着柱温的降低而升高,在柱温设置为 20 ℃时,柱压高达 18 000 kPa,长期使用会对色谱柱的寿命产生一定的影响。温度升高,各个组分的保留时间相应缩短,分离度变小,所以,综合考虑保留时间、柱压、分离度等因素,最终确定柱温为 30 ℃。

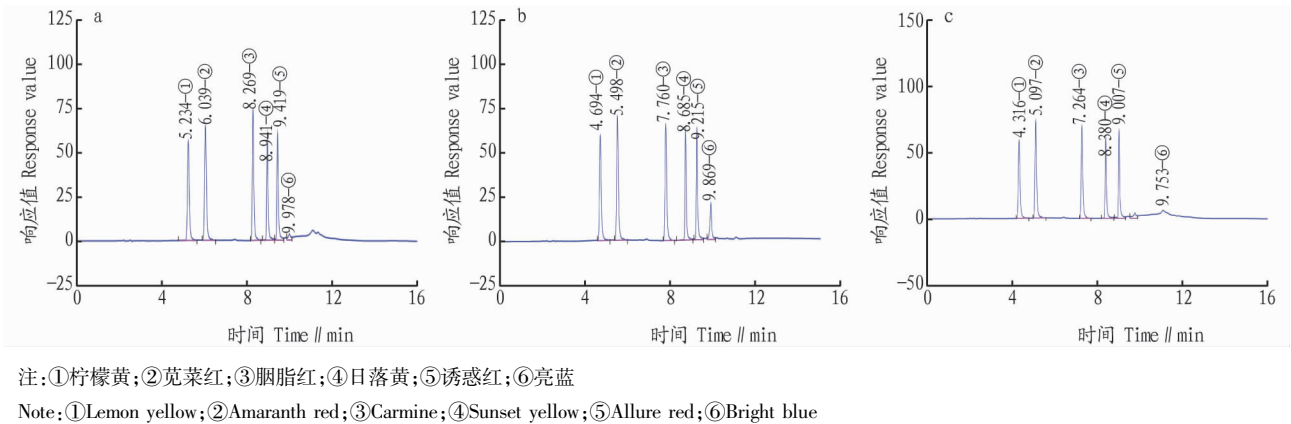


图 4 柱温 20 °C (a)、30 °C (b) 和 40 °C (c) 时标准溶液色谱图

Fig.4 Chromatograms of the standard solution when the column temperature is 20 °C (a), 30 °C (b) and 40 °C (c)

2.2 标准曲线、线性相关和检出限 准确吸取 2 mL 柠檬黄、苋菜红、胭脂红、亮蓝、日落黄标准溶液和 1 mL 诱惑红标准

溶于 10 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,配成 100 μg/mL 的混合标准储备液。再分别稀释为 5、10、15、20、25、50 μg/mL。在最佳色谱条件下从低浓度到高浓度测定各个组分的峰面积,以峰面积(Y)对浓度(X)进行线性拟合,得到 6 种人工合成色素的线性方程、决定系数,由表 2 可见,6 种

人工合成色素浓度在 5~50 μg/mL 时线性关系良好($R^2>0.999$);根据 3 倍信噪比(S/N)计算出各组分检出限,柠檬黄、苋菜红、胭脂红、日落黄和诱惑红的检出限为 0.031 25 mg/kg,亮蓝的检出限为 0.125 00 mg/kg。

表 2 6 种人工合成色素的线性范围、线性方程、决定系数和检出限
Table 2 Linear range,linear equation,determination coefficient and detection limit of 6 synthetic pigments

序号 No.	色素 Pigment	线性范围 Linear range//μg/mL	线性方程 Linear equation	决定系数 Determination coefficient (R^2)	检出限 Detection limit//mg/kg
1	柠檬黄	5~50	$y=35.808\ 46x-5.871\ 23$	0.999 93	0.031 25
2	苋菜红	5~50	$y=42.549\ 44x-5.632\ 15$	0.999 94	0.031 25
3	胭脂红	5~50	$y=39.356\ 41x-5.250\ 91$	0.999 93	0.031 25
4	日落黄	5~50	$y=26.867\ 57x-3.521\ 90$	0.999 95	0.031 25
5	诱惑红	5~50	$y=27.456\ 26x-0.261\ 911$	0.999 98	0.031 25
6	亮蓝	5~50	$y=12.071\ 98x+5.430\ 40$	0.999 89	0.125 00

2.3 样品前处理方法的优化 样品前处理步骤会影响到结果的回收率、精密度,图谱的分离效果以及目标物的定性和定量。该试验针对不同基质的液体食品,采用 2 种前处理方法,并对这 2 种方法进行优化,得到较为适宜的前处理条件。

(1)直接水提法的条件选择。适合基质较为干净的液体食品。该试验以添加有柠檬黄的市售水晶葡萄汁为例,水晶葡萄汁本身不含柠檬黄,添加量为 100、200、400 μg,定容后浓度分别为 10、20、40 μg/mL,检测浓度均在标准曲线范围内,每组添加量做 3 次平行试验。前处理过程中超声混匀时间、超声功率和离心时间均有可能影响试验结果,最后步骤中的过水系滤膜,其材料会不同程度吸附合成色素,影响图谱结果。所以,试验以超声时间、超声功率、离心时间、水相过滤膜材料类型为因素,在其他条件固定的情况下,以样品中添加柠檬黄标准品的回收率为观测结果,分析比较各个因素下的最优条件。

结果表明,随着超声提取时间的增加,回收率随之增大,超声时间 10~25 min 所得到的回收率相近,考虑前处理过程的效率性,选定超声时间为 10 min;超声功率在 30 kHz 时,回收率趋于最佳,此后增加超声功率对回收率影响较小,因此选定超声功率为 30 kHz;随着离心提取时间的增加,回收效果随之变好,在离心提取时间为 10 min 时,回收率最高,随后离心提取时间增加,回收率趋于平缓,因此选定离心提取时间为 10 min。

水系过滤膜是利用微滤技术去除合成色素提取液中不溶性成分和相对分子质量大于几十万的杂质,如淀粉、纤维素、植物胶、大分子蛋白质等。滤膜材料主要有纤维素类、聚酰胺类、聚醚砜类、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯等。试验比较了尼龙-66(CA(纤维素)、PES(聚醚砜)、PVDF(聚偏二氟乙烯)、PTFE(聚四氟乙烯)这 5 种过滤膜对合成色素的吸附作用,结果表明,尼龙-66 的吸附作用最强,PTFE 的吸附作用最弱,因此选用 PTFE 过滤,这与路勇等^[13]的报道一致。

(2)固相萃取法的条件选择。适合基质较为复杂的液体食品,通过吸附作用,能有效地分离目标物质和杂质。该试

验分别以市售的芒果汁、杨梅酒、酱汁为样品,用市售的 2 种规格型号固相萃取小柱来进行净化,以回收率和图谱情况为判断依据,来分析得到固相萃取法比较适宜的条件。第 1 种萃取柱为聚酰胺萃取柱,其填料为聚酰胺粉末(100~200 目,1 g/6 mL);第 2 种为 HLB 萃取柱,其填料为亲脂性二乙烯苯和亲水性 N-乙基吡咯烷酮单体按一定比例组成的大孔共聚物(6cc,200 mg),保留机理为反相。试验结果表明,2 种固相萃取柱对净化基质都有明显的效果,芒果汁添加 6 种人工合成色素后使用聚酰胺和 HLB 萃取柱的回收率分别为 89.2%~97.6%和 91.0%~98.9%,杨梅酒的回收率分别为 93.5%~95.8%和 89.6%~96.9%,酱汁的回收率分别为 90.7%~99.6%和 92.5%~102.3%,均符合试验要求。在价格方面,聚酰胺萃取小柱具有明显的优势,因此综合考虑检测成本,选用聚酰胺萃取小柱来净化样液。

3 结论

该研究结合 GB/T 5009.35—2016《食品中合成着色剂的测定》和 GB/T 5009.141—2016《食品中诱惑红的测定》,建立高效液相色谱法同时测定液体食品中柠檬黄、苋菜红、胭脂红、日落黄、诱惑红、亮蓝这 6 种人工合成色素,并对样品前处理方法和高效液相的仪器条件进行优化。最终确定的仪器条件:色谱柱为美国安捷伦 XDB-C₁₈(4.6 mm×250 mm,5 μm);进样量 20 μL;柱温 30 ℃;流速 1 mL/min;流动相为甲醇-乙酸铵 0.02 mol/L;流动相 pH 为 6~7。梯度洗脱程序:0~4.65 min,甲醇 10%~30%;4.65~8.00 min,甲醇 30%~80%;8~12 min,甲醇 80%~10%;12~16 min,甲醇 10%。波长程序:0~9.5 min,检测波长 254 nm;9.5~16.0 min,检测波长 409 nm。样品前处理方法:①基质简单样品采用直接水提进样法测定;②基质复杂样品采用聚酰胺固相萃取小柱净化法测定。结果表明,6 种人工合成色素浓度在 5~50 μg/mL 线性关系良好($R^2>0.999$),柠檬黄、苋菜红、日落黄、胭脂红、诱惑红的检出限为 0.031 25 mg/kg,亮蓝的检出限为 0.125 00 mg/kg,检出限均低于国家标准。

优化的方法与国家标准方法比较,从以下几个方面来分析:①优化后降低了方法检出限,GB/T 5009.35—2016《食品

中合成着色剂的测定》中柠檬黄、苋菜红、胭脂红、日落黄均为 0.5 mg/kg,亮蓝为 0.2 mg/kg^[14];GB/T 5009.141—2016《食品中诱惑红的测定》中诱惑红检出限为 25 mg/kg^[15];SNT 1743—2006《食品中的诱惑红、酸性红、亮蓝、日落黄的含量检测 高效液相色谱法》中日落黄、诱惑红测定低限为 2.5 mg/kg,亮蓝为 5.0 mg/kg^[16]。优化方法后,柠檬黄、苋菜红、日落黄、胭脂红、诱惑红的检出限为 0.031 25 mg/kg,亮蓝的检出限为 0.125 00 mg/kg,均低于国家标准水平,说明优化后色谱条件和前处理方法提高了方法的灵敏度。②优化方法后所得到的检测数据准确可靠,所得到的图谱基线噪声低,分离度好,出峰时间和杂质峰分离,定性和定量更加准确。6 种人工合成色素线性关系、决定系数以及样品加标平均回收率、相对标准偏差均满足试验要求。③优化后提高了试验效率,国标的前处理方法耗时、耗力、耗试剂,一般处理一个样品需花费 30 min;优化后的前处理过程省时快捷,且试剂使用量少,不仅提高工作效率,还减少了对身体健康的危害。④优化后的方法能同时测定 6 种人工合成色素,相比较国标方法,更适合检测机构样品量大、项目繁杂的情况。

参考文献

- [1] 吴达莘.5 类食品中滥用添加剂现状 & 分析[J].海峡预防医学杂志, 2001,7(4):52.
- [2] 徐亚新,肖海波.食品添加人工色素的危害性分析[J].中外医学研究, 2009,7(6):124.

(上接第 180 页)

- [17] 吴普著,顾观光重编.神农本草经[M].北京:人民卫生出版社,1956.
- [18] 严西亭,施澹宁,洪缉庵.得配本草[M].上海:上海科学技术出版社, 1958:37—38.
- [19] 黄宫绣.本草求真[M].北京:人民卫生出版社,1987:183—184.
- [20] 中国医学科学院药物研究所.中药志:第 1 册[M].北京:人民卫生出版社,1959:122—125.
- [21] 国家中医药管理局《中华本草》编委会.中华本草[M].上海:上海科学技术出版社,1999:392—396.
- [22] 中国药学会上海分会,上海市药材公司.药材资料汇编[M].上海:上海科学技术出版社,1959:322—324.
- [23] 王国强.全国中草药汇编[M].3 版.北京:人民卫生出版社,2014.
- [24] 倪朱谟编著,戴慎,陈仁寿,虞舜点校.本草汇言[M].北京:中医古籍出版社,2005:43—44.
- [25] 中国科学院中国植物志编辑委员会.中国植物志[M].北京:科学出版社,1999:55.
- [26] 王敏娟.北玄参与玄参的比较研究[D].西安:西北大学,2010.
- [27] 张志聪著,刘小平点校.本草崇原[M].北京:中国中医药出版社,1992: 59.
- [28] 邹澍.本经疏疏[M].上海:上海卫生出版社,1957:68.
- [29] 陈嘉谟撰,王淑民等点校.本草蒙筌[M].北京:人民卫生出版社,1988: 118—119.
- [30] 张山雷.本草正义[M].太原:山西科学技术出版社,1920:50—51.
- [31] 吴仪洛撰,朱建平,吴文清点校.本草从新[M].北京:中医古籍出版社, 2001:18—19.

- [3] 李巧玲,田晶.食用合成色素的安全性评价及对策[J].食品工业,2017, 38(11):268—271.
- [4] 李娟,张彤,龙丽.液相色谱法测定饮料中日落黄、柠檬黄和胭脂红的含量[J].绵阳师范学院学报,2021,40(5):39—44,50.
- [5] 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.
- [6] 林葵,江思华,陈秋虹,等.南宁部分地区鸡·鸭肉制品中 6 种合成色素的测定[J].安徽农业科学,2015,43(23):256—257.
- [7] 王立卫.高效毛细管电泳法测定葡萄酒中色素含量[D].保定:河北大学,2014.
- [8] 赵新颖,贾丽,周晓晶,等.毛细管电泳法同时测定糖果中 5 种人工合成色素的含量[J].现代仪器,2008,14(4):58—60.
- [9] 郭光美,李景印,李淑芳.偏最小二乘—分光光度法同时测定食品中多组分人工合成色素[J].食品工业,2014,35(10):15—17.
- [10] 张学忠,牛之端,冯雷,等.高效液相色谱法测定饮料中合成着色剂预处理方法的比较[J].食品研究与开发,2011,32(2):94—96.
- [11] 高慧,汪洋,王敏.高效液相色谱法测定熟肉制品中 5 种合成色素[J].食品研究与开发,2016,37(13):138—142.
- [12] 张璐璐,耿莉,张岩岩.食品中八种人工着色剂的测定——高效液相色谱法[J].科技与创新,2015(16):95—96.
- [13] 路勇,渠岩,冯楠,等.超高效液相色谱—串联四极杆质谱法快速筛查食品中的 45 种工业染料[J].食品科学,2012,33(6):176—180.
- [14] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.食品安全国家标准 食品中合成着色剂的测定:GB 5009.35—2016[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [15] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.食品安全国家标准 食品中诱惑红的测定:GB 5009.141—2016[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.食品中的诱惑红、酸性红、亮蓝、日落黄的含量检测 高效液相色谱法:SN/T 1743—2006[S].北京:中国标准出版社,2011.

- [32] 俞静静,陈素红,吕圭源.玄参“凉血滋阴”药效相关研究概况[J].中国实验方剂学杂志,2007,13(9):63—66.
- [33] 常敏毅.日华子诸家本草[M].宁波:宁波市卫生局,1985:24.
- [34] 刘文泰等撰,陆拯等校点.本草品汇精要[M].北京:中国中医药出版社,2013:211—212.
- [35] 卢之颐撰,冷方南,王齐南校点.本草乘雅半偈[M].北京:人民卫生出版社,1986:201.
- [36] 龚嘉俊修,吴庆丘等纂.杭州府志[M].清光绪二十四年修民国十一年.
- [37] 陈仁山,蒋森,陈思敏,等.药物出产辨(二)[J].中药与临床,2010,1(2):60—63.
- [38] 陈存仁.中国药学大辞典[M].上海:世界书局,1935:322—327.
- [39] 肖培根.新编中药志[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [40] 黄路琦,郭兰萍,詹志来.道地药材标准汇编[M].北京:北京科学技术出版社,2020:75—77.
- [41] 赵儒黄著,樊菊芬点校.本草药品实地之观察[M].福州:福建科学技术出版社,2006:87—88.
- [42] 刘芳,周小江,袁志鹰,等.基于指纹图谱结合多指标测定的玄参药材等级质量研究[J].中草药,2019,50(5):1238—1243.
- [43] 严宜昌,张丽萍,黄鹤,等.恩施玄参 GAP 生产基地的产地适应性分析[J].亚太传统医药,2009,5(9):57—59.
- [44] 陈川.药用植物玄参的栽培起源、亲缘地理及东亚玄参系统发育研究[D].杭州:浙江大学,2011.
- [45] 蔡光先,蔡萍,张水寒,等.HPLC 测定湖南道地药材玄参中哈巴俄苷的研究[J].湖南中医杂志,2006(2):86—87.
- [46] 杜素兰.饮片玄参中混淆草乌的鉴别研究[J].山西医药杂志,2004,33(3):203—204.