

食用合成色素检测技术研究进展

李明静^{1,2} 王红梅² 张志伟² 王继鹏² 刘贯勇²

(1.西北农林科技大学食品科学与工程学院 陕西 杨凌 712100; 2.双汇集团技术中心 河南 漯河 462000)

摘要: 本文论述了食用合成色素的发展、研究进展、检测技术和发展趋势。

关键词: 食用合成色素; 研究进展; 检测技术

Abstract: The research development of edible synthesized coloring matter, the development of its study, the technology of its detectment and the trend of its development are discussed in this paper.

Key words: edible synthesized coloring matter; development of study; detectment

前言

“色素”是表示存在于细胞或组织中产生颜色的正常组分,是人们堆砌相关物质感官质量评价的重要因素之一。

就食品而言,不论它的营养、风味和质构如何好,只要色泽不良,人们就不愿接受。食用色素是食品添加剂的重要组成部分,它不仅广泛应用于饮料、酒类、糕点、糖果等饮料食品,以改善其外观品质,而且也应用于医药和化妆品生产。食用色素按其来源可分为天然色素和合成色素两大类。天然色素是无害的,但是经过加工往往失去诱人的光泽,不会有多大的点缀价值;而人工合成色素虽有夺目的色彩,却多有毒性和致癌物。食用合成色素多以苯、甲苯、萘等化工产品为原料,经过磺化、硝化、偶氮化等一系列有机反应化合而成。因此,食用合成色素多为含有R-N=N-R_c键、笨环或氧杂蒽结构化合物,它们对人体存在一定的不安全性或者产生有害作用^[1,2]。与其他食品添加剂一样,食品合成色素的毒性与安全性的研究、评估、监督早已经成为一种国际化的活动。

近年来,为了加强对食用合成色素的管理,许多国家对食用合成色素的理化性质及安全性做了

深入细致的研究,明确限定了食用合成色素的使用品种、使用范围及使用量。各种检测方法也相继问世,并且日趋完善。

1 食用合成色素

合成色素问世已一百多年,开始仅用于纺织业,以后发展用于食品工业、医药和化妆品工业。人工合成色素的原料主要是煤焦油,因此通常称为煤焦油或苯胺色素。1956~1957年在罗马召开的国际抗癌会议上就指出:一些色素的硝基在人体内可能变为氨基而形成致癌物质的R-萘胺。全世界50年代至少有100多种合成色素,现已减少到60多种,近年来发现使用的品种至少25种具有致癌性。目前国际上允许使用的食用合成色素仅29种,其中最常用的只有7种(亮蓝、靛蓝、绿色3号、赤醉红、酸性红、日落黄、柠檬黄)。美国1907~1971年先后批准食用合成色素24种,至今只保留了9种,欧盟、日本均为11种。我国对合成色素的安全使用一直十分重视,至2000年止,我国批准使用的食用合成色素有21种,其中最常用的有胭脂红、苋菜红、诱惑红、柠檬黄、日落黄和亮蓝等,使用范围限于饮料、配制酒、糖果、糕点和青梅等,禁止用于肉类、鱼类水果及其制品(红肠肠衣除外)等^[3]。但是一些食品企业采用不正当竞争手段超量使用合成色素。2000年卫生部组织抽检的189份蜜饯产品中,色素指标不合格产品有24份。北京市技术监督局抽检的38种果冻食品,合格率仅为23.7%。

2 食用合成色素的检测分析技术

近年来,对食用合成色素测定方法的研究,主要有前处理的分离提取技术、纸上层析法、分光光度法、微柱法、高效液相色谱(HPLC)法、极谱法和紫外-可见吸收光谱法等,现综述如下。

项目基金:“十五”国家科技攻关重大专项,“食品安全关键技术子课题”“猪肉加工与流通安全技术应用与示范”

2.1 前处理的分离提取技术

目前国家标准方法GB/T 5009.35 - 1996 推荐的色素的吸附与解吸附方法, 花费时间长, 步骤烦琐, 易造成损失。杨义善^[4]采用离心分离法对色素进行吸附与解吸附, 方法简便快速, 精密度和准确度都能满足测定方法要求, 重现性在1.48%~2.08%, 样品加标回收率在90%~105%之间, 较国家标准方法有显著提高。

2.2 高效液相色谱法(HPLC)

HPLC 是利用聚酰胺吸附或液-液分配法提取食品中添加的合成色素制成水溶液后, 注入高效液相色谱仪进行反向色谱分离, 根据保留时间定性、峰面积定量的方法。HPLC 对食用合成色素最小检出量可达ng水平。应用HPLC法测定食用合成色素, 方法灵敏重现性好, 准确度高, 为国家标准方法的第一法。祁广建等^[5]用HyperSIL - ODS24.6 × 250mm (4 μm) 作分析柱, 以MeOH/NH₄AC7/93 为流动相, 在检测波长254nm下成功测定非法染色大米中苹果绿色素, 最小检出量为0.01mg/kg。徐春祥等^[6]将火腿肠脱脂后, 用乙醇-氨-水溶液提取色素, 溶液经浓缩后, 在酸性条件下用聚酰胺吸附, 在碱性条件下解吸附, 定容制成水溶液。以C18柱分离, 用二极管阵列检测器检测, 采用反相高效液相色谱法测定火腿肠中的食用合成色素诱惑红, 回收率为85.8%~93.7%, 测定结果的相对标准偏差为1.25%~2.39%, 线性范围为1~100mg/L, 检出限为0.5mg/kg。

2.3 薄层色谱法(TLC)

TLC 法是利用水溶性酸性合成色素在酸性条件下被聚酰胺吸附、在碱性条件下被解吸的性质, 将合成色素从食品中提出, 再用纸色谱或薄层色谱法进行分离, 并与标准比较定性、定量的方法。薄层色谱由于对被分离物质的性质没有限制, 可同时进行多个样品的分离, 并可重复测定, 可以扫描或彩色摄影永久保存; 又由于吸附剂的高效化、定量分析的仪器化和自动化, 提高了薄层色谱的分辨率及重现性, 因此气相色谱和高效液相色谱并不能完全代替薄层色谱, 在检测食用合成色素的工作中薄层色谱仍是被广泛应用的一种方法。

2.4 极谱法

极谱法有示波极谱法、导数极谱法等方法。示

波极谱法是以滴汞电极电解合成色素分析样液, 根据测量电解过程中的电流-电压特性曲线的半波电位或扩散电流进行定性或定量的方法。这种方法具有操作简便、选择性强和灵敏度高等特点。文君等^[7]应用此法测定食品中赤藓红, 在0.25mol/L 乙酸钠-1.40mol/L 乙酸(pH3.6) 缓冲液中, 赤藓红于-570mV处产生灵敏二阶导数波, 其含量与波高成正比, 最低检出浓度为0.019 μg/ml, 样品加标回收率为85.4~102.0%, RSD 在0.31~2.60%之间。

2.5 分光光度法

用分光光度法测定混合食用合成色素时, 常采用最小二乘法的多波长线性回归光度法, 但最小二乘法受异常点影响显著, 且对测量波长的位置等条件要求严格。冯江等^[8]采用稳定回归-分光光度法同时测定3组食用合成色素, 改变了最小二乘法的不足, 并取得满意的测定结果。张小吐等^[9]将具有抗异常点干扰能力的Andrews型M估计用于色素多组分混合体系的同时测定, 结果表明无论是否存在异常值, M-估计都能得到可信的结果, 是一种可以替代最小二乘法的优良参数估计方法。多波长分光光度法应用于卫生检验中的报道日益增多^[11,12], 该方法简便、快速, 易于操作, 所需仪器试剂简单, 可广泛应用于基层。

2.6 紫外-可见吸收光谱法

李必斌等^[10]根据物质对光的吸收具有选择性, 应用紫外-可见分光光度计进行吸收光谱扫描, 发现胭脂红、苋菜红、柠檬黄、日落黄和亮蓝等5种不同的食用合成色素具有不同的吸收谱图, 与标准谱图对照, 即可直观、快速地定性, 且一定浓度下峰高与含量成正比, 故可定量, 从而建立了紫外-可见吸收光谱法测定食用合成色素。该法具有操作简便、快速, 准确(标准加标回收率在96.2%~102.5%之间), 灵敏($>2.18 \times 10^4 \text{Lmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 线性范围宽, 适于基层单位的应用。

2.7 纸层析法

沈士秀等^[13]利用纸上层析法鉴别熟肉制品中红曲红天然色素掺杂胭脂红, 方法中所用设备、仪器简单, 原材料易得。以丙酮: 异戊醇: 蒸馏水(6:5:4) 作展开剂, 采用上行法展开15cm, 红曲红色素R_f值平均为0.68, 胭脂红的R_f值平均为0.32, 有较好的分离效果, 当样品中胭脂红含量 $>0.04\%$

时可清晰地检出。

2.8 微柱法

采用聚酰胺—硅胶填充的微柱法测定食用合成色素,不需特定实验环境,操作简便、快速,全程约需40min,可同时检出肉禽制品中胭脂红、柠檬黄、苋菜红和赤藓红4种色素,方法回收率为93.7%,重现性好(RSD = 2.3%),最低检出浓度为20mg/kg,且不受天然色素(红曲米)干扰^[14]。

2.9 其它方法

现在,我们在对食用合成色素的检测中,还可用导数光度法,也可以将常用的方法结合起来使用,达到最好的检测效果。随着科学的发展,精密的检测手段将会日趋完善。

3 国外食用合成色素研究进展

目前世界各国都允许一些着色剂用于食品着色,综合各方面资料,目前常用于食品着色的食品着色剂近80种,其中合成色素连色淀约30种,天然色素约40种,另外有机或无机颜料近10种。就食用合成色素的品种而言,近年来有如下变化趋势:

1) 以安全性为首要考虑因素,不断以毒性小、安全性高的品种取代毒性相对较大、安全性相对较低的品种,甚至禁用某些品种。如过去允许使用的食用合成色素苏丹黄等已因其毒性较大而被列入FAO/WHO联合食品添加剂专家委员会发布的《不安全的食品添加剂表》而已被很多国家禁用。又如美国自七十年代末禁用苋菜红而用安全性高的诱惑红取代。

2) 由于食用合成色素的开发周期长,费用高,特别是毒理学研究方面的耗时更长,费用更大,一般估计,开发一个新品种费用多达近百万美元,所以近年来除了美国于七十年代末开发诱惑红并迅速取代其他红色谱食用合成色素外,基本无其它新食用合成色素问世。

由于以上1)、2)的原因,近年来食用合成色素的品种呈减少趋势。

3) 由于色淀是用可溶性的母体染料用一定方法制成的不溶性着色剂,除保留母体染料色光鲜艳、色谱齐全等特点外,又有不易被人体吸收有良好着色力和遮盖力等性能,用安全性高的食用合成染料母体即可制得安全性高的食用色淀。有些

国家已基本上用食用色淀代替一些颜料而用于油脂、糖衣、胶姆糖中,并广泛用于药品、化妆品中。

4) 作为一种新的研究方向,现已开始用化学方法仿制、合成原来只能从动植物中提取的天然色素,如人工合成β-胡萝卜素,用生物化学新工艺制备红曲红色素等。另据报道,美国已研制出一类新的不能被人体吸收的“聚合色素”,它是将有色化合物与惰性聚合体主干相连,这种高分子化合物可对食品着色,却因分子巨大而不致被人体肠道吸收,对人体无任何影响。

4 食用合成色素的发展趋势

重点在如何提高合成色素的安全性方面。现已研究出一类新的不被人体吸收的聚合色素,其原理为:人体对物质的吸收在分子量上有一定限制,如分子量大于1000时,而无法被肠道吸收而直接排出,这样不会或大大降低其对人体的危害。美国Dynapol公司研究使某些发色团固定在某一聚合物上,使其分子量大到足以无法穿过胃肠道翻膜。该公司已研制2种分子量约3万的红色色素,一种分子量为13万的黄色聚合色素。经同位素标记试验证实几乎完全不被人体吸收,而且分别具有类似苋菜红和柠檬黄的光谱特征,其性能类似于对应的水溶性合成色素,且更稳定^[15]。

食用合成色素是一类非常重要的食品添加剂,它与人们的生活密切相关。研究开发新的食用合成色素,提高质量,降低生产成本,严格色素的卫生管理等,都需要做大量的工作。

参考文献

- [1] Collier SW, Storm JE, Bronaugh RL. Reduction of azodycs during in vitro percutaneous absorption. [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 1993, (118): 73 ~ 79.
- [2] Marmion DM. Handbook of U.S. Colorants for foods, drugs, and cosmetics. 1984.
- [3] 聂晶, 齐兴娟. 食用合成色素研究动态[J]. 中国卫生检验杂志. 2002, 14(1): 58 ~ 60.
- [4] 杨义善. 食品中人工合成色素快速分离法的改进[J]. 江苏预防医学, 1999, 10(3): 66.
- [5] 祁广建, 王熠, 沈国英, 等. 染色大米中苹果绿色素含量的HPLC测定[J]. 中国公共卫生, 2002, 18(5): 629.