

绿色食用复合色素的极谱分析

王中一 沈 园 乌鲁木齐市卫生防疫站 (830002)

绿色食用复合色素是以黄色和蓝色色素按不同比例配制而成,其中以柠檬黄和亮兰的配合更为多见。它们在极谱分析中往往因不能使用同一底液而带来诸多不便。本文对此进行了专门研究,发现在 0.35 mol/L 冰乙酸 - 0.25 mol/L 乙酸钠溶液中,靛蓝、亮蓝、柠檬黄和日落黄均能产生良好的极谱波,且具有较高的灵敏度和良好的线性关系。

1 材料与方法

1.1 仪器及测定条件 PS 2.0 型微机极谱仪,卫生部食监所中卫食品科技公司、齐齐哈尔市卫生防疫站卫防分析仪器研究所生产,极谱条件:三电极系统,起始电位 0.00 v,终止电位 - 1.00 v,一阶导数,扫描速度 250 mv/s。MP - 1 型溶出分析仪,山东电讯七厂生产,极谱条件:微机化极谱,阴极化过程,二次微分,三电极系统,起始电位 0.00v,终止电位 - 1.00 v,敲击延时 70,步延时 11,电流倍率 4 ~ 20 μ A。

1.2 试剂 底液:0.70 mol/L 冰乙酸 - 0.49 mol/L 乙酸钠溶液,取冰乙酸 40.0 mL,无水乙酸钠 40.0 g,溶于适量水后定容至 1 L。色素标准溶液:1.0 mg/mL 的水溶液。乙醇 - 氨溶液、200 g/L 柠檬酸溶液、酸性水等均按原法配制。^[1]

1.3 试样处理

饮料和酒类 取 10.0 ~ 25.0 mL,加热驱除 CO₂ 和乙醇,冷却后用 200 g/L NaOH 和 HCl (1 + 1) 校至中性,然后加蒸馏水至原体积。

表层色素类 取 5.0 ~ 10.0 g 用蒸馏水反复漂洗直至色素完全被洗脱。合并洗脱液并定容至一定体积。

水果糖和果腓类 取样 5.0 g 用水加热溶解,冷却后定容至 25.0 mL。

奶油类 取样 5.0 g 于 50 mL 离心管中,用石油醚洗涤三次,每次约 20 ~ 30 mL,用玻棒搅均,离心,弃上清液。低温挥去残留的石油醚后用乙醇 - 氨溶液溶解并定容至 25.0 mL,离心,上清液备用。

奶糖类 取样 5.0 g 溶于乙醇 - 氨溶液至 25.0 mL,离心。取上清液 20.0 mL,加水 20 mL,加热挥去约 20 mL。冷却,用 200 g/L 柠檬酸调至 pH4,加入聚酰胺粉(200 目)0.5 ~ 1.0 g,充分搅拌使色素完全吸附后,用 30 ~ 40 mL 酸性水洗入 50 mL 离心管,离心,弃上层液体。沉淀物反复用酸性水洗涤 3 ~ 4 次后,用适量酸性水洗入含滤纸的漏斗中。用乙醇 - 氨溶液洗脱色素,将洗脱液水浴蒸干,加体积分数为 70 % 的乙醇 1.0 mL,以玻棒充分研磨,用水洗入 10 mL 容量瓶并定容。

1.4 测定 取底液 5.0 mL,按不同试样的处理液加入相应量的乙醇 - 氨溶液或 70 % 的乙醇溶液后,再加水至 10.0 mL。混匀移入电解杯,插入三电极,在上述仪器条件下进行扫描,测出试剂空白的峰高。取上述已处理好样液适量(10 ~ 500 μ L),加底液 5.0 mL,加蒸馏水至 10.0 mL,混匀。移入电解杯,插入三电极,于空白相同条件下进行扫描,测出试样峰高后用校正曲线法或内标法进行定量。当疑有靛蓝存在时,为提高其灵敏度,可在 5.0 mL 底液中加入 0.5 mL 氨水,加水至 10.0 mL,混匀后上机分析。

1.5 计算 色素(g/kg 或 g/L) = $\frac{\text{试样峰高}}{\text{标准峰高}} \times \frac{\text{标准用量}(\mu\text{g})}{1000 \times 1000} \times \frac{1000}{\text{上机试样用量}(g, mL)}$

2 结果与讨论

2.1 支持电解质的选择 通过对硼酸、柠檬酸、冰乙酸、磷酸二氢钾、乙酸钠等 20 余种溶液及相关物质组合溶液的观察,发现冰乙酸 - 乙酸钠溶液对靛蓝、日落黄、柠檬黄和亮蓝均有良好的分离效果和较高的灵敏度。冰乙酸可使色素的峰电位正移,乙酸钠可使峰电位负移。当两者浓度分别为 0.35 mol/L 和 0.25 mol/L, pH 值为 4.35 时,四种色素的峰电位依次为 - 0.16、- 0.32、- 0.45、- 0.80 v(PS 2.0 型)和/、- 0.32、- 0.52、- 0.81 v(MP - 1 型)。

2.2 扫描速度的选择 当其它条件一致,单扫描极谱的峰电流与扫描速度的 1/2 次方成正比,电位扫描速度越大,峰电流越大。而扫描速度又取决于扫描时的起始电压、终止电压和扫描周期。经实验,在本文规定的仪器条件下,PS 2.0 型的扫描速度以 250 mv/s 为宜,MP - 1 型的扫描速度在 530 mv/s 时效果最佳。

2.3 色素间的影响 除日落黄与柠檬黄因峰电位较接近而相互间有一定程度干扰外,其它各色素间均无明显影响。在同一食品中日落黄与柠檬黄同时存在的情况较少,因此两者之间的干扰不会形成实质性的影响。

2.4 靛蓝的测定 测定靛蓝的底液的最佳 pH 应为中性或弱碱性,所以在 PS 2.0 型机上使用本底液时,靛蓝峰值较低,在 MP - 1 型溶出仪上由于残留电流之故,靛蓝峰被掩盖。若在本底液中加入适量氨水,靛蓝的峰电流即可明显提高,峰电位同时被右移。通过表 1 的实验,在 10.0 mL 1 + 1 底液中含有 0.5 mL 氨水,pH 为 9.30 时,靛蓝的峰高值可提高一倍。此时其峰电位为 - 0.46 v(PS 2.0 型)和 - 0.52 v(MP - 1 型)。

2.5 方法的线性关系 四种色素在 0 ~ 50 μ g 范围内均有良好的线性关系,其相关系数均在 0.999 以上。结果见表 2。

2.6 方法的稳定性 取食用果绿合成色素(上海市染料研究所生产)1%水溶液和已处理好的绿色奶油的样液,每日测峰高一次,观察 7 d,结果见表 3。*RSD* 为 0.89%~6.25%。

表 1 氨水对靛蓝峰高的影响

氨水 mL		0	0.2	0.3	0.4	0.5
PS 2.0 型	峰电位 v	- 0.15	- 0.21	- 0.39	- 0.44	- 0.46
	峰高 nA	52.40	54.11	85.30	83.01	101.61
MP - 1 型	峰电位 v	无	无	- 0.46	- 0.52	- 0.53
	峰高 nA			7.0	8.0	9.0

注:靛蓝含量:10 μ g/10mL。

表 2 方法的线性关系

nA

色素量 μ g	PS 2.0 型					MP - 1 型				
	10(5)	20(10)	30(15)	40(20)	50(25)	10(5)	20(10)	30(15)	40(20)	50(25)
靛蓝	57.79	105.95	144.23	196.62	249.79					
靛蓝 ⁽¹⁾	82.86	173.42	248.32	333.95	406.71	(4.0)	(9.0)	(13.5)	(18.0)	(22.0)
日落黄	(381.41)	(630.39)	(936.83)	(1229.96)	(1522.39)	(5.5)	(10.5)	(15.3)	(20.3)	(25.2)
柠檬黄	283.09	554.68	832.02	1081.85	1300.11	7.0	14.3	21.0	27.8	34.0
亮蓝	167.10	331.01	503.87	669.83	843.25	4.0	8.0	12.1	16.0	20.0

注:表中数据为三次测定值的平均值;(1)1 + 1 底液中含 NH_4OH 0.5 mL

表 3 方法的稳定性

nA

仪器	试样	色素			峰		高		$\bar{x}$		s	RSD %
PS 2.0	果绿色素	柠檬黄	676.12	706.38	707.44	700.53	705.96	634.83	712.26	691.83	27.82	4.02
		亮 蓝	124.39	124.99	129.06	125.52	127.12	140.08	127.35	128.36	5.41	4.21
	奶 油	柠檬黄	1142.56	1125.36	1123.24	1117.96	1110.51	1130.89	1125.24	1125.11	10.05	0.89
		亮 蓝	668.86	675.67	688.06	700.58	697.36	722.65	729.21	697.48	22.49	3.22
MP - 1	果绿色素	柠檬黄	26.3	25.3	26.5	26.0	24.8	25.5	26.3	25.8	0.6	2.33
		亮 蓝	5.0	4.9	4.9	4.6	5.3	4.3	4.8	4.8	0.3	6.25
	奶 油	柠檬黄	33.5	33.0	33.8	33.3	31.8	33.0	32.3	33.0	0.7	2.12
		亮 蓝	18.0	17.5	18.0	16.5	16.5	17.3	16.5	17.2	0.7	4.07

2.7 方法的准确度 在六份试样中加入一定量的色素,按法处理后进行回收试验,结果见表 4。回收率为 92.2%~108.0%,平均为 101.3%和 97.7%。

表 4 方法的准确度

 $\mu\text{g/g}$

试 样	色素	PS 2.0 型				MP - 1 型			
		含量	加标	回收	回收率 %	含量	加标	回收	回收率 %
水 果 糖	柠檬黄	22.04	5.00	4.78	95.6				
青豆罐头汤	柠檬黄	12.97	5.00	4.97	99.4	11.12	5.00	4.61	92.2
	亮 蓝	1.66	5.00	4.54	90.8	1.07	5.00	4.72	94.4
奶 糖	柠檬黄	9.20	5.00	4.90	98.0				
	亮 蓝	3.13	5.00	5.16	103.2				
油 榨 青 豆	柠檬黄	50.56	5.00	5.14	102.8	56.58	5.00	5.15	103.0
	亮 蓝	22.25	5.00	5.23	104.6	23.73	5.00	4.75	95.0
果 冻	柠檬黄	132.65	5.00	5.17	103.4	127.50	5.00	5.30	106.0
	亮 蓝	4.17	5.00	5.40	108.0	4.98	5.00	4.89	97.8
奶 油	柠檬黄	274.23	5.00	5.31	106.2	281.25	5.00	4.89	97.8
	亮 蓝	14.80	5.00	5.11	102.2	13.70	5.00	4.76	95.2
均 值					101.3				97.7

3 参考文献

- 1 中华人民共和国卫生部. 食品卫生检验方法理化部分. GB/ T 5009.35 —1996. 1996 —09 —01
- 2 王中一,等. 食用色素的单扫描示波极谱分析. 中国临床医药. 临床医学与护理学研究新技术(中册),1996,226 ~ 227

会议简讯

1998 年 11 月 13 日至 14 日,由国际生命科学学会(ILSI)与卫生部食品卫生监督检验所联合举办的“危险性分析与食品卫生标准国际研讨会”在北京召开。与会者包括:卫生部法规监督司、预防医学科学院、各省卫生防疫站及食检所、台湾卫生署、医科大学等单位的领导及一些知名食品及保健品企业的负责人。

会上 ILSI 的 Sue Ferenc 博士、FAO 的 Richard Dawson 博士、新西兰农业和林业部的 Steve Hathaway 博士等人就危险性分析的概念、应用及与食品安全的关系,世贸组织(WTO)对国际食品法典的影响及对中国的意义发表了讲演。卫生部食检所的张志强同志、国家出入境检验检疫局的孙伟同志论述了危险性分析在中国食品卫生标准化工作及进口食品管理中的应用。会上有关领导也作了简短发言。

危险性分析与以往人们熟悉的 HACCP(危害分析关键控制点)不同,它包括四个组成部分:危害识别、暴露评价、危害特征的描述、危险性特征的描述。危险性分析可为公共卫生决策提供科学依据,确保国内、国际食品的安全性。在本期《中国食品卫生杂志》CAC 栏目中选登会上 Dawson 博士的部分报告内容,供大家参考。

1998 年 11 月 15 日至 16 日“保健食品国际研讨会”在北京召开,会上澳大利亚联邦科学与工业研究组织的 Ivor Dreosti 教授,ILSI 的 Anderson 博士与 Roberfroid 博士就功能食品的概念、代表成分、健康声明(Health claim)发表了演说。中国卫生部食品卫生监督检验所的严卫星教授和日本的 T. Togunaga 教授分别介绍了中国、日本对保健食品的管理。中国中医研究院的李连达教授还介绍了中国传统的养生理论在保健食品开发中的应用。

卫生部有关领导出席了会议,参加大会的还有预防医学科学院、各级卫生防疫站、食品卫生监督检验所的领导及保健食品企业的负责人。

《中国食品卫生杂志》编辑部