

国内外食用色素标准的比较及检测方法的研究进展

宋丹萍¹, 张 宏^{1,2,*}, 李 琪^{2,3}

(1.四川师范大学化学与材料科学学院, 四川 成都 610068; 2.四川师范大学生命科学院, 四川 成都 610101;
3.四川师范大学植物资源开发与应用研究所, 四川 成都 610101)

摘 要:随着食品工业的发展, 国内外食品工业中大量使用食用色素作为添加剂用于改善食品的色泽。为了更好地理解食用色素的标准及分析检测状况, 本文对中国、美国、日本、欧盟和国际食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission, CAC)等主要国家和组织的食用色素标准的差异进行对比, 对分析检测方法进行总结。结果表明中国允许使用的食用色素品种比美国、欧盟和CAC的多, 多数色素允许使用的限量比欧盟限量更高。且国内外对食用色素的检测方法主要是: 高效液相色谱法、薄层色谱法、极谱法、毛细管电泳法、光度法等。目前对食品中色素的分析检测方法较多, 但对食用色素在体内的代谢分析鲜见报道。通过对食用色素的标准、分析检测方法及体内代谢几方面来阐述食用色素在食品安全和身体健康等问题中的影响。

关键词:食用色素; 使用标准; 差异对比; 分析检测

Comparison of National Standards for Edible Pigments between China and Foreign Countries and Progress on Analytical Techniques

SONG Dan-ping¹, ZHANG Hong^{1,2,*}, LI Qi^{2,3}

(1. College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China;

2. College of Life Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610101, China;

3. Development and Application Institute of Plant Resources, Sichuan Normal University, Chengdu 610101, China)

Abstract: The edible pigments have been used as additives in the food industry to improve food color. A comparative analysis of the standards for edible pigment of China, the US, Japan, the EU and the Codex Alimentarius Commission (CAC) is reported in this paper for a better understanding of these standards. In addition, the currently available analytical techniques to detect them are summarized herein. The results showed that China has approved the use of more kinds of edible pigments in foods but stipulated higher maximum allowance limits for most of the approved edible pigments than in the US, the EU and the CAC. Currently the most popular analytical techniques for assaying edible pigments at home and abroad are high performance liquid chromatography, thin layer chromatography, polarography, capillary electrophoresis, spectrophotometry, etc. Although there are so many available analytical techniques, the *in vivo* metabolism of edible pigments has seldom been reported. Furthermore, we elucidate the impact of edible pigments on food safety and physical health.

Key words: edible pigments; standard for use; difference comparison; analysis

中图分类号: TS202.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)03-0295-06

doi:10.7506/spkx1002-6630-201403058

随着人们生活水平的提高, 消费者越来越多地注重饮食健康和卫生安全, 也会更注意食品是否含有添加剂, 如食用色素、防腐剂等种类和限量。世界各国不仅在食用色素对人体健康影响方面做了大量调查和研究, 而且在食用色素的管理和使用方面均有严格的规定^[1]。近年来我国食品添加剂消费量和消费水平在不断提高, 其

中食用色素的消费量也增长很快。近日我国卫生部在官方网站发函, 拟撤销2,4-二氯苯氧乙酸等38种食品添加剂, 其中包括茶黄色素、茶绿色素、柑橘黄、黑加仑红等17种着色剂^[2]。在日趋严重的食品安全问题情况下, 食用色素本身的分析检测技术需要得到提高, 以及食用色素在人体内的代谢情况也需更多的关注。因此, 为了

收稿日期: 2013-03-16

作者简介: 宋丹萍(1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事食用色素分析检测研究。E-mail: 404582612@qq.com

*通信作者: 张宏(1965—), 女, 教授, 博士, 主要从事天然产物开发与应用研究。E-mail: Zhanghong651@aliyun.com

提高我国的食物质量和保障人民的健康,本文着重对比了食用色素在中国和日本、美国、欧盟等国家的使用情况、限量标准、分析检测方法及食用色素在体内的代谢情况,为食品安全提供参考。

1 各国(地区)食用色素的标准

1.1 联合国食品添加剂法典委员会(Codex Committee on Food Additives, CCFA)

食品添加剂法典委员会规定了食品添加剂的最大使用量、功能分类、规格和纯度及食品添加剂分析方法等相关内容^[3]。《食品添加剂通用法典标准》在1995年被采纳,目前发布的2012年版已经进行了13次修改,尚未形成最终的标准^[4]。

CAC形成标准的色素如下:核黄素(核黄素:合成;核黄素5'-磷酸钠:来自枯草芽孢杆菌的核黄素)、 β -胡萝卜素(蔬菜)、角黄素、焦糖色III(氨法)、焦糖色IV(亚硫酸氨法)、类胡萝卜素(β -胡萝卜素(合成))、 β -胡萝卜素(三孢布拉霉来源)、 β -Apo-8'-胡萝卜素醛、 β -Apo-8'-胡萝卜素酸乙酯、葡萄皮提取物、叶绿素和叶绿酸、铜络合物(叶绿素铜络盐、叶绿素铜络合物、钠盐和钾盐);胭脂虫红、胭脂红、胭脂树提取物(以红木素计)、赤藓红、日落黄、胭脂红、坚牢绿、亮蓝、靛蓝、诱惑红、氧化铁(氧化铁黑、氧化铁红、氧化铁黄)。

1.2 欧盟

欧盟食品中色素用量规定(94/36/EC)是关于欧盟在食用色素使用方面的详细规定。批准的色素目录中对所有焦油色素都限定了最大使用量,但对“天然”、“与天然等同”和“合成”的区别没有进行规定^[5]。欧盟形成标准的色素如下:二氧化钛,碳酸钙,氧化铁、氢氧化铁,铝,金,银,姜黄色素,核黄素、核黄素5'-磷酸酯,橘黄,胭脂虫红、胭脂酸红,叶绿素、叶绿酸,叶绿素铜盐,焦糖色(普通),焦糖色(苛性亚硫酸盐),焦糖色(氨法),焦糖色(亚硫酸铵法),亮黑色,植物炭黑,混合胡萝卜素、 β -胡萝卜素,胭脂树橙,辣椒提取物、辣椒红、辣椒红素,番茄红素, β -衍-8'-胡萝卜素醛, β -阿朴-8'-胡萝卜素酸乙酯,叶黄素,角黄素,甜菜红,花色苷,拉脱玉红,棕色FK(CAS: 8062-14-4),棕色HT(CAS: 4553-89-3),绿色S(CAS: 3087-16-9),专利蓝V(CAS: 3536-49-0),靛蓝,亮蓝,偶氮玉红,苋菜红,胭脂红,赤藓红,诱惑红,柠檬黄,喹啉黄,红色2G(CAS: 3734-67-6),日落黄^[6]。

铝只用作蛋糕和馅饼装饰的糖果的外部被膜;金、银只用于糖制食品的外部被膜、巧克力的装饰品和利口酒。

1.3 美国

美国联邦法典共50卷,第21卷为食品和药物行政法规。每年对美国联邦法典中的各卷进行修订,第21卷的修订一般于每年4月1日发布^[5]。色素添加剂被列为2组——需要批准的和无需批准的。合成的有机色素添加剂需要经批准,生产的每一批的样品必须提交美国食品及药物管理局检查纯度规格,其他的色素和抽提物免于批准^[7-8]。美国形成标准的色素如下:坚牢绿、 β -胡萝卜素、斑螫黄、藏红花、橙色B、二氧化钛、番茄红素提取液和浓缩剂、核黄素红辣椒粉、红辣椒油树脂、姜黄、姜黄油树脂、焦糖色、葡萄皮提取物、葡萄着色剂提取物、胭脂虫提取物、胭脂树红提取物、云母钛珠光色素、群青色、乳酸亚铁、玉米胚芽油、酵母、叶绿素铜钠、虾青素、脱水甜菜(甜菜粉)、 β -阿朴-8'-胡萝卜素醛、 β -胡萝卜素、烘烤的部分脱脂煮棉子粉、葡萄糖酸亚铁、葡萄糖提取物(脱糖葡萄花青素)、红球藻属海藻粉、水果汁、蔬菜汁、藻类干粉、胡萝卜油、橘红2号(CAS: 6358-53-8)、胭脂红、赤藓红、诱惑红、日落黄、柠檬黄、亮蓝、靛蓝、合成氧化铁^[9]。

1.4 日本

日本的食物添加剂可分为“指定的食物添加剂”,“现存的食物添加剂”,“天然调味剂原料”和“通常作为食品也可作为食物添加剂的物质”^[10]。色素在使用时应同时注明添加剂的名称和种类名称;如果添加剂名称已包括色素、合成色素字样,则可以免于注明种类名称^[5]。日本曾批准使用的合成色素有27种,已禁止使用其中的16种^[11]。日本形成标准的色素如下:指定食物添加剂中的色素:1)二氧化钛,天然色素及其他7种色素包括 β -胡萝卜素,核黄素,核黄素-5'-磷酸钠,四丁酸核黄素,叶绿素铜钠,叶绿素铁钠。2)焦油色素:胭脂红,荧光桃花(CAS: 18472-87-2),孟加拉玫瑰红(CAS: 632-68-8),酸性红(CAS: 3502-42-1),亮蓝及亮蓝铝色淀,靛蓝及靛蓝铝色淀,坚牢绿及坚牢绿铝色淀,苋菜红及苋菜红铝色淀,赤藓红及赤藓红铝色淀,诱惑红及诱惑红铝色淀,柠檬黄及柠檬黄铝色淀,日落黄及日落黄铝色淀。

既存食物添加剂中的色素:金、铝、紫草红色素、胭脂树橙提取物、竹叶色素、甜菜红、骨炭黑、可可色素、角豆色(素)、红花红(色素)、红花黄(色素)、叶绿素、叶绿酸、胭脂虫提取物、小龙虾色素、栀子蓝、栀子红、栀子黄、葡萄皮色素、红球藻色素、日本柿子色素、高粱色素、磷虾色素、紫胶色素、洋苏木色素、万寿菊色素、红曲色素、红曲黄色素、桑色素、橙色素、红辣椒色素、紫玉米色素、紫甘薯色素、紫山芋色素、紫草色素、蓝藻色素、番茄色素、植物炭

黑、植物油烟黑色素、焦糖Ⅰ（普通法）、焦糖Ⅱ（苛性亚硫酸法）、焦糖Ⅲ（氨法）、焦糖Ⅳ（亚硫酸铵法）。

通常作为食品也可作为食品添加剂的色素：美洲红覆盆子色素、红豆色素、甜菜红色素、黑加仑子色素、黑果色素、紫黑浆果色素、樱桃色素、绿藻提取物、越橘色素、酸果蔓色素、黑甜樱桃色素、接骨木果色素、欧洲黑莓色素、醋栗色素、葡萄汁色素、芙蓉色素、紫菜色素、罗甘莓色素、莫得洛黑樱桃色素、桑葚色素、李子色素、覆盆子色素、红甘蓝色素、红醋栗色素、红萝卜色素、红米色素、藏红花色素、美洲大树莓色素、墨鱼色素、草莓色素、糙莓色素、姜黄、艾蒿色素、欧洲越橘色素^[12]。

1.5 中国

《食品添加剂使用卫生标准》GB 2760—2011规定了允许使用的色素品种、使用范围及最大使用量和在各类食品中按生产需要适量使用的品种。食用色素包括有11种人工合成色素和50多种天然色素。色素的编排按照中文首字母排序，同时附有各种色素的国际编码，用于代替复杂的化学结构名称表述^[13]。中国形成标准的色素如下：二氧化钛、茶黄色素、茶绿色素、多穗柯棕、番茄红、番茄红素（合成）、柑橘黄、核黄素、黑豆红、黑加仑红、红花黄、红米红、红曲米，红曲红、花生衣红、姜黄、姜黄素、焦糖色（加氨生产）、焦糖色（普通法）、焦糖色（亚硫酸铵法）、金樱子棕、菊花黄浸膏、可可棕色、辣椒橙、辣椒红、辣椒油树脂、蓝靛果红、萝卜红、落葵红、玫瑰茄红、密蒙黄、葡萄皮红、桑椹红、沙棘黄、酸性红（又名偶氮玉红）、酸枣色、天然苋菜红、橡子壳棕、胭脂虫红、胭脂树橙（红木素，降红木素计）、杨梅红、氧化铁黑和氧化铁红、叶黄素、叶绿素铜钠盐，叶绿素铜钾盐、玉米黄、越橘红、藻蓝（淡、海水）、栀子黄、栀子蓝、植物炭黑、紫草红、紫胶红、 β -胡萝卜素、高粱红、天然胡萝卜素、甜菜红、赤藓红、靛蓝及其铝色淀、喹啉黄、亮蓝（及其铝色淀）、柠檬黄（及其铝色淀）、日落黄（及其铝色淀）、苋菜红（及其铝色淀）、胭脂红（及其铝色淀）、新红（及其铝色淀）、诱惑红（及其铝色淀）。

2012年中华共和国卫生部批准了紫甘薯色、红曲黄、 β -阿朴-8'-胡萝卜素醛^[14]的使用。

2 中国与欧盟、美国、日本食用色素的对比

由于各国的文化背景、科技水平发展情况的不同，对于食用色素的品种、适用范围、限量标准都有一定的差异。目前各国都有一定程度的采取列表规定允许使用的食用色素种类，其中美国、日本除了对个别品种有少量使用的规定外，大多数食用色素都允许按生产需要适量使用，无具体的使用限量标准^[9-12]。CAC、欧盟、中国对食用色素的使用范围非常具体详细，规定了色素的允许使用品种、使用范围以及最大使用量或残留量，同一色素在不同食品中使用限量的差别也比较大^[6-13]。在欧盟标准中，从允许使用色素的食品、不得含有色素的食品、仅可以使用某些许可色素的食品、可按适量原则和规定色素最大允许量的食品等多个层面阐述了色素的使用范围^[15]，如表1所示。中国与美国、欧盟、日本食用色素品种差异如表2所示；同一色素在中国与欧盟的限量标准差异对比如表3所示。

表2 中国与美国、欧盟、日本部分食用色素种类差异
Table 2 Comparison of the different edible pigments used in China and the US, the EU and Japan

色素名称	中国	欧盟	日本	美国
花生衣红	√	√	√	√
茶黄（绿）色素	√	√	√	√
偶氮玉红	√	√	√	√
新红	√	√	√	√
苋菜红	√	√	√	√
喹啉黄	√	√	√	√
叶绿素	√	√	√	√

注：√. 该色素允许添加；\. 该色素不允许添加。

表3 中国与欧盟部分食用色素的使用限量标准
Table 3 The limit standards for edible pigments used in China and the EU

色素名称	中国使用限量标准	欧盟使用限量标准
日落黄	0.025~0.5 g/kg	100 mg/L（部分饮料） 0.1~0.5 g/kg（其他食品）
苋菜红	0.025~0.3 g/kg	100 mg/L
柠檬黄	0.05~0.5 g/kg	100 mg/L（部分饮料） 0.1~0.5 g/kg（其他食品）
亮蓝	0.025~0.5 g/kg	100 mg/L（部分饮料） 0.1~0.5 g/kg（其他食品）
偶氮玉红	0.05 g/kg	100 mg/L（美式咖啡、苦酒）
胭脂虫红	0.05~0.6 g/kg	100 mg/L（部分饮料） 0.1~0.2 g/kg（其他食品）
胭脂红	0.025~0.5 g/kg	100 mg/L（部分饮料） 0.1~0.25 g/kg（其他食品）
诱惑红	0.025~0.3 g/kg	100 mg/L（部分饮料） 0.25 g/kg（其他食品）

表1 欧盟食用色素的使用范围
Table 1 The serviceable range of edible pigments approved by the EU

项目	饮料类	糕点类	乳制品类	肉质类	其他
不得含有色素的食品	所有瓶装水、水果汁、咖啡、茶、酒等未被提到的	面粉或含淀粉食物、面包等	牛乳、巧克力乳、发酵乳等	动物油、鱼、甲壳类、软体动物、家禽等	未加工食品、意大利面、糖、蛋类、蜂蜜、从羊中提取的黄油等
允许使用色素的食品	苹果酒、橘汁、葡萄酒、苦酒、威士忌、白兰地、朗姆酒、美式咖啡、优质白酒等	麦芽面包、果味谷物早餐食品等	黄油、人造奶油、鼠尾草奶酪、原味加工干酪、云石干酪等	腊肠、午餐肉、汉堡肉、西班牙辣香肠等	腌制蔬菜、醋、水果酱、沙锅菜、糊状青豆等
限量使用色素的食品	开胃酒、利口酒等	甜点、水果味早餐谷物等	红莱斯特干酪、美莫奶酪等	鱼卵、腌鱼、早餐香肠、汉堡肉、史特拉干酪、熏鱼等	鸡尾酒樱桃、巧克力装饰、糕点糖果等

通过对比中国与欧盟部分色素的使用限量标准,两国对食用色素都有比较严格的规定。但对于部分色素的最大使用限量,欧盟使用的限量比中国使用的限量要低,且对于色素的使用范围和种类比中国更明确、范围更小,使用限量标准的单位要比中国规范、明确。

3 食用色素的分析检测方法

色素按来源分为天然色素和人工合成色素两种,几乎所有的合成色素都不能向人体提供营养物质,某些合成色素摄入量超过一定的标准便会危害健康^[16]。在市售的蛋糕、饮料、卤制品中几乎都可以看到一种或几种食用色素的添加。近年来国内食用色素的安全问题和有关于合成色素的理化研究越来越多,为保证食品安全各种分析检测方法也相继开发以加强对食用色素的检测和管理^[17]。目前测定食用色素的常用方法有高效液相色谱法、光度法、极谱法、毛细管电泳法、薄层色谱法等。5种分析检测方法都有各自优缺点,因此本文对目前常用的5种分析检测方法进行综述对比。

3.1 高效液相色谱法

高效液相色谱法是目前比较主流的一种分析检测方法,是根据保留时间定性以及峰面积定量的方法^[18]。采用高效液相色谱法进行食用色素分析检测时,样品的前处理工作较为繁琐且要求严格,通常分为以下3种处理方式:1)肉制品:将样品粉碎混合均匀,经石油醚除去肉制品中脂肪,再采用乙醇-氨水-水溶液反复提取食用色素,水浴除去乙醇和氨水,试样溶液采用聚酰胺吸附后,将提取液浓缩后调节pH值,再定容至一定体积,经0.45 μm 滤膜过滤后待测^[19]。2)糕点类食品:利用乙醇氨溶液作为提取剂,超声提取试样溶液,经甲醇溶液洗涤,聚酰胺柱吸附后,收集溶液,调节pH值,经0.45 μm 滤膜过滤后待测^[18-20]。3)液态食品:含乳饮料将蛋白质离心沉淀驱除;碳酸饮料经加热超声驱除二氧化碳;酒类食品加热除去乙醇。采用柠檬酸溶液调pH值到6左右,经0.45 μm 滤膜过滤后待测^[18]。

食品中所含色素往往是多重组分的,对准确分析测量每种色素带来了许多不便,而高效液相色谱法对食用合成色素最小检出量可达ng水平^[21],该法目前广泛用于分析检测食品中色素的测定^[22]。郭戎等^[23]以甲醇-乙腈(50:50)为流动相对番茄红素进行测定,该法测定番茄红素操作简单,准确性高,适应性强。刘艳琴等^[20]采用高效液相色谱对糕点中胭脂红、苋菜红、诱惑红等8种色素进行分析。该法的检出限1.0 mg/L,加标回收率86.9%~105.7%,操作简单。张婉等^[24]于254 nm和629 nm波长处检测柠檬黄、苋菜红、胭脂红、日落黄、亮蓝5种色素,该法的检出限为0.03~0.10 mg/L,平均回收率

为97.4%~107.3%。王浩^[25]采用反相色谱柱测定葡萄酒中的8种人工合成色素,该方法的检出限1.0 mg/L,加标回收率98.9%~104.5%,相对标准偏差为0.89%~1.92% ($n=4$)。陈艳等^[26]以乙腈和乙酸铵为流动相,梯度洗脱,测定果冻中合成色素,该法操作简便、准确快速,提高了样品检出灵敏度。沈坚等^[27]用XDB-C₁₈色谱柱为固定相,0.01 mol/L乙酸钠和甲醇-乙腈(1:1)溶液为流动相梯度洗脱,对3种动物性食品(腊肠、蟹肉棒和熟制虾)中合成色素的进行测定,所得加标回收率在86.3%~98.8%之间。

3.2 分光光度法

分光光度法是利用物质对光的吸收具有选择性来进行定性和定量的测定^[28]。对食品中单色素的检测利用分光光度法分析比较容易,但对混合色素分析存在吸收峰叠加现象,如果不经分离直接测得,则干扰严重^[29]。

刘冷等^[30]采用紫外分光光度法同时对饮料中柠檬黄、日落黄两种食用合成色素进行测定。结果表明:饮料中柠檬黄、日落黄含量分别为0.0067 mg/mL和0.0033 mg/mL,此法精密度较好。景顺杰等^[31]采用紫外可见分光光度法同时测定了饮料中混合色素,该法操作简单。刘慧等^[32]提出一种用连续波长的紫外光谱吸光度数据对多组分合成食用色素的定量分析方法,结果表明该法稳定、准确、简便快速、实用灵活,可对色素混合物体系进行定量测定。陈春海^[33]采用双波长K系数分光光度法同时测定饮料中的日落黄和柠檬黄,对实际样品的测定表明:日落黄和柠檬黄的加标回收率分别为99.72%和94.76%。杜建中等^[34]采用单波长法对饮料中胭脂红和亮蓝进行测定,单波长法和双波长法相结合饮料中柠檬黄和日落黄等,结果显示:两种方法对样品检测快速、准确。皇甫立霞等^[35]采用主成分回归光度法解析谱峰重叠体系,并对由这3种色素合成的混合样品进行了3组分的同时测定,回收率在97%~103%范围内,结果令人满意。

3.3 极谱法

极谱法是以滴汞电极点解合成色素分析样液,产生敏感的极谱波,各种色素的还原电位不同,以此进行定性分析,根据还原电位峰高与其浓度成线性关系进行定量分析^[36]。该法适用于成分较为简单的样品,对于成分较为复杂的样品,抗干扰性差,影响食用色素在滴汞电极上产生还原波无法进行测定。

刘红等^[37]采用单扫描示波极谱法检测饮料中混合色素柠檬黄、苋菜红和胭脂红的含量,结果表明收率范围为98.5%~107.7%,RSD为0.392%~0.540%,该法获得的结果较为满意。宋新等^[38]采用示波极谱法测定了常见的苋菜红、胭脂红、日落黄、柠檬黄和亮蓝5种合成食用色素。结果表明:5种食用色素的回收率在88.16%~101.13%之间,该法测定合成食用色素灵

敏度高、精密度好。李翰楠等^[39]建立了示差脉冲极谱法测定柠檬黄,检出限为0.27 $\mu\text{g/mL}$,加标回收率在87.5%~109.6%,适合测定饮料中的色素。张以春^[40]采用极谱法测定胶囊中的食用色素,该法样品前处理简单、重复性好等特点。李金德等^[41]用示波极谱法测定了23份人工合成色素,该法简便快速,灵敏度、准确度、重现性都很好。

3.4 毛细管电泳法

毛细管电泳是以弹性石英毛细管为分离通道,以高压直流电场为驱动力,依据样品中各组分之间淌度和分配行为上的差异而实现分离的电泳分离分析方法。该法是一种高效、快速的分离技术,适用于复杂体系多组分的同时测定。

龙巍然等^[42]建立了毛细管区带电泳法测定饮料中酸性红92、靛蓝、胭脂红等10种人工合成色素。该法用于测定市售饮料样品得到满意结果,回收率在95.8%~108.7%,且简便准确,能够满足食用色素的常规检测要求。赵新颖等^[43]建立了毛细管电泳法测定糖果中5种人工合成色素的分析方法,结果表明回收率在98.5%~102.6%之间,该法简便、快速、灵敏度高、重现性好。巫素琴等^[44]采用毛细管电泳法直接分离测定饮料中日落黄、胭脂红、柠檬黄,在8 min内得到了较好的分离,用于测定市售饮料中3组分含量得到满意结果。杜建中^[45]用毛细管电泳法直接测定果冻中亮蓝、胭脂红、柠檬黄,在6 min内得到了较好的分离。用于部分市售果冻样品的测定,得到较满意结果,回收率为85%~110%。

3.5 薄层色谱法

薄层色谱是采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原理,将合成色素从食品中提取,再通过薄层色谱法进行分离后,由分光光度计进行吸光度检测,与标准比较进行定性定量的方法^[29]。

夏立娅等^[46]利用薄层色谱和薄层色谱扫描技术同时对豆制品、辣椒粉中的食用色素和非食用色素进行了测定,结果表明,该法可以有效的对辣椒面和豆制品中的柠檬黄等色素进行同时分析。丁长河等^[47]采用石油醚将辣椒粉末中色素萃取后,利用薄层色谱法将红辣椒中的苏丹I分离出来,分离效果较好。严浩英^[48]用双波长薄层扫描法分离测定5种人工合成食用色素,结果显示

5种色素分离良好,扫描分析定性可靠、定量准确,可用于食品中人工合成食用色素的检测。

3.6 各种分析方法的对比、总结

食用色素中人工合成色素被分析检测的实验较多,如柠檬黄和日落黄等色素都分别被以上5种分析检测方法检测。而5种检测方法均有各自的长处和不足,如表4所示,检出限越低和回收率越高,说明该方法越可行,以上5种分析检测方法的检出限和回收率比较见表5。食品中不止添加一种食用色素,多为混合色素,因此分析检测混合食用色素,相比较各方法的检出限和回收率,选择高效液相色谱法较为准确和适宜。

表4 5种分析方法优缺点的对比

Table 4 The advantages and disadvantages of five analytical techniques

检测方法	优点	缺点
高效液相色谱法	分离效能好、检测灵敏度高、应用范围广和操作自动化等优点	样品前处理工作繁琐、分析时间较长、成本较高等缺点
光度法	灵敏度高、选择性好、使用浓度范围广、分析成本低以及操作简便快速等优点	干扰严重、准确度相对不高等缺点
极谱法	仪器价廉、操作简单、灵敏度高、选择性好等优点	限制了测定的灵敏度、汞易挥发且有汞等缺点
毛细管电泳法	分析速度快、分离模式多、应用范围广、分离效能好等优点	制备能力差、灵敏度较低、重现性较差等缺点
薄层色谱法	操作方便、显色容易、经济实用、设备简单、现象明显、结果可靠等优点	灵敏度较低、重现性较差、精密度较差等缺点

4 食用色素的体内代谢

食用色素按照来源分为天然色素与合成色素两类。天然色素来源自然、安全性较高,但一些色素仍存在一定的安全风险,需要进行安全评价。主要包括:毒理实验、有害金属离子的含量、卫生检验^[49]。其中毒理实验是评价天然色素安全性较为科学的一种方法,天然色素的半数致死量应在基本无毒范围内^[50]。大多数合成色素主要成分是偶氮化合物,不仅不能向人体提供营养,又危害人体健康^[51]。合成色素在体内代谢生成具有强烈致癌性的物质,但评估其引起的慢性中毒风险有一定的难度,如对致癌诱变性、敏感性或致敏性的评估^[52-54]。目前癌诱变性可通过分析细菌和哺乳动物微粒体进行短期实验^[53]。Visweswaran等^[55]通过柠檬黄对大鼠睾丸的氧化应

表5 5种分析方法的检出限和回收率的对比

Table 5 Comparison of five analytical techniques on limit of detection and recovery

色素	高效液相色谱法		光谱法		极谱法		毛细管电泳法		薄层色谱法	
	检出限/(mg/L)	回收率/%	检出限/(mg/L)	回收率/%	检出限/(mg/L)	回收率/%	检出限/(mg/L)	回收率/%	检出限/(mg/L)	回收率/%
日落黄	0.083~0.10	98.9~104.5	—	96.77	—	—	0.002	107.6~108.7	0.02	74~98
柠檬黄	0.03~0.10	97.4~107.3	—	92.35	0.27	87.5~109.6	0.003	97.85~100.8	0.02	74~98
苋菜红	0.083	97.0~102.0	—	97~103	—	99.7	0.002	106.0	0.031 25	—
胭脂红	0.1	97.8~104.2	—	98.7~105.3	—	96.0	0.02	101.9	0.031 25	—
亮蓝	0.035	102.0~104.6	—	98.04~103.8	—	87.2	0.16	98.5	0.015 62	—

注:—,没有数据。

激实验, 得出柠檬黄在体内产生出自由基损害大鼠的睾丸细胞。动物实验已经确定柠檬黄对DNA有一定的诱变性^[56]。此外, 部分色素致癌诱变性的相关研究甚少, 对人类身体健康影响不明确。因此, 食用色素在体内的代谢情况需做更多的相关研究工作, 并且食品生产应尽量多使用天然无毒色素。

5 结 语

近年来, 我国在食用色素标准的制定方面取得了一定的进展, 明确规定的禁用色素种类有所增加, 并对部分色素的最大使用量做出了准确的限定, 但我国的食用色素标准与美国、日本及欧盟的标准相比还不够完善, 其中部分食用色素的标准更新周期过长且少量食用色素的最大使用量无明确规定。我国在食用色素的检测技术方面取得了进步, 但仍有不足与待完善之处。今后, 还需不断提高色素的分析检测技术, 研究更快、更准、更简便的检测技术。同时除了关注食用色素本身的分析检测外, 我们还应对食用色素在人体内代谢的分析检测方法和技术上投入更多关注, 从根本上做到食用色素的安全。

参考文献:

- [1] ZOU Tingting, HE Pingli, YASEN A, et al. Determination of seven synthetic dyes in animal feeds and meat by high performance liquid chromatography with diode array and tandem mass detectors[J]. Food Chemistry, 2013, 138(2/3): 1742-1748.
- [2] 中华人民共和国. 卫生部办公厅关于征求拟撤销2,4-二氯苯氧乙酸等38种食品添加剂意见的函[EB/OL]. (2012-4-06) [2014-01-02]. <http://www.moh.gov.cn/wsb/pzhengqyj/201204/54462.shtml>.
- [3] 张俭波, 田静. 第四十三届国际食品添加剂法典委员会(CCFA)会议进展[J]. 中国食品添加剂, 2011, 22(2): 246-251.
- [4] Codex Alimentarius Commission. CODEX GENERAL STANDARD FOR FOOD ADDITIVES[S]. Geneva Switzerland: WHO, 2012.
- [5] 邹志飞, 席静, 奚星林, 等. 国外食品添加剂法规标准介绍[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(3): 283-288.
- [6] Official Journal of the European Communities. EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL DIRECTIVE 94/36/EC[S]. Brussels: European Union, 1994.
- [7] 邹志飞, 蒲民, 李建军, 等. 各国(地区)食用色素的使用情况与对比分析[J]. 中国食品卫生杂志, 2010, 22(2): 112-121.
- [8] 刘东. 欧盟和美国的食用色素法规[J]. 山东食品科技, 2004, 6(9): 37-38.
- [9] USA Food and Drug Administration. Code of Federal Regulations[S]. Washington: The Federal Government Gazette Room, 2006.
- [10] 日本发布最新食品添加剂使用标准[J]. 饮料工业, 2011, 26(10): 50.
- [11] 凌关庭. 食品安全和食品添加剂[J]. 粮食与油脂, 2004, 18(6): 32-35.
- [12] List of designated additives[S]. Tokyo: The Japan Food Chemical Research Foundation, 2012.
- [13] 中华人民共和国卫生部. GB 2760—2011 食品添加剂使用卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [14] 中华人民共和国卫生部. 关于批准紫甘薯色素等9种食品添加剂的公告[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(4): 321.
- [15] 姚斯洁, 代汉慧, 李杏, 等. 欧盟与中国食品添加剂法规标准的对比分析[J]. 职业与健康, 2011, 27(12): 1332-1338.
- [16] 赵飞. 食用合成色素及其检测技术的研究进展[J]. 食品安全导刊, 2012, 6(增刊1): 32-33.
- [17] 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): 171-176.
- [18] 中华人民共和国卫生部. GBT 5009.35—2003 食品中合成着色剂的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [19] 陈磊. 卤制品中人工合成着色剂检测方法的探讨[J]. 淮北职业技术学院学报, 2010, 9(3): 141-142.
- [20] 刘艳琴, 王浩, 杨红梅, 等. 固定相萃取-HPLC法同时测定糕点中8种人工色素[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(2): 139-142.
- [21] 李明静, 红梅, 张志伟, 等. 食用合成色素检测技术研究进展[J]. 肉类研究, 2006(5): 29-31.
- [22] 曾泳淮, 林树昌. 分析化学仪器分析部分[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 399-430.
- [23] 郭戎, 包贝华, 邵霞, 等. HPLC法测定番茄红素提取物中番茄红素的含量[J]. 江苏科技信息, 2010, 27(12): 31-32.
- [24] 张婉, 王覃, 杜宇, 等. 超高效液相色谱法同时测定饮料中5种人工合成色素[J]. 食品科学, 2011, 32(4): 177-180.
- [25] 王浩. 固相萃取-HPLC法同时测定葡萄酒中8种人工合成色素[J]. 中国食品添加剂, 2010, 21(4): 281-285.
- [26] 陈艳, 刘思洁, 李皓. 高效液相色谱法测定果冻中合成色素[J]. 食品科学, 2007, 28(9): 487-490.
- [27] 沈坚, 傅晓, 潘旭, 等. 高效液相色谱法测定动物性食品中合成色素[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(2): 139-143.
- [28] 周宏霞, 韩喜东, 于军强, 等. 食用色素及其检测方法的研究进展[J]. 检验检疫学刊, 2009, 19(9): 74-76.
- [29] 邱会东. 食用合成色素分析方法的研究进展[J]. 食品与机械, 2006, 22(2): 102-104.
- [30] 刘冷, 李建晴, 郭芬, 等. 紫外分光光度法同时测定柠檬黄和日落黄[J]. 光谱实验室, 2007, 24(3): 423-427.
- [31] 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.
- [32] 刘慧, 胡仰栋, 孙小云. 连续波长紫外分光光度法对合成食用色素混合体系的同时定量测定[J]. 食品工业科技, 2006, 28(9): 164-166.
- [33] 陈海春. 双波长K系数分光光度法同时测定日落黄与柠檬黄[J]. 化学试剂, 2003, 25(2): 98-99.
- [34] 杜建中, 李青梅, 卢冬梅, 等. 分光光度法测定食品色素含量的研究[J]. 食品工业科技, 2011, 33(1): 300-303.
- [35] 皇甫立霞, 陈文杰, 司徒柱. 主成分回归光度法对食用色素多组分同时测定的研究[J]. 合肥工业大学学报, 1999, 22(5): 122-125.
- [36] 王慧琴, 郑大威, 林太凤, 等. 食用色素在食品中的应用及检测方法研究进展[J]. 食品工程, 2009, 34(4): 3-5.
- [37] 刘红, 曹红, 戴永强, 等. 3种食用合成色素的示波极谱法测定[J]. 农垦医学, 2003, 25(4): 233-235.
- [38] 宋新, 纪双利, 杨丽, 等. 示波极谱法在食品合成食用色素测定中的应用[J]. 中国食品卫生杂志, 2009, 21(5): 422-423.
- [39] 李翰楠, 赫春香. 示差脉冲极谱法测定柠檬黄[J]. 广州化工, 2011, 39(21): 112-114.
- [40] 张以春. 单扫描极谱法测定保健品及药品胶囊中的食用色素[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(9): 1081-1082.
- [41] 李金德, 赵明哲, 梁广杰. 示波极谱法测定食品中人工合成色素的探讨[J]. 食品开发与研究, 2004, 25(6): 107-108.
- [42] 龙巍然, 岑怡红, 王兴益, 等. 毛细管区带电泳法同时测定饮料中16种食品添加剂[J]. 色谱, 2012, 30(7): 747-751.
- [43] 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(4): 58-60.
- [44] 巫素琴, 温亚波, 邹兰, 等. 毛细管电泳法分离测定饮料中色素含量的研究[J]. 湛江师范学院学报, 2009, 30(6): 73-77.
- [45] 杜建中, 谢薇薇, 蔡泉林, 等. 毛细管电泳法直接分离测定果冻中的色素[J]. 食品科学, 2012, 33(4): 173-177.
- [46] 夏立娅, 韩媛媛, 匡林鹤, 等. 薄层色谱扫描法同时检测豆制品中碱性橙、皂黄、柠檬黄和日落黄以及辣椒粉中酸性橙II、丽春红2R和罗丹明B[J]. 分析试验室, 2010, 29(6): 15-18.
- [47] 丁长河, 钱林, 任惠华, 等. 辣椒制品中苏丹色素的薄层色谱检测方法的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(2): 244-246.
- [48] 严浩英, 张军, 李树华, 等. 五种人工合成食用色素的薄层色谱扫描分析[J]. 现代预防医学, 1997, 24(2): 192-194.
- [49] 成黎. 天然食用色素的特性、应用、安全性评价及安全控制[J]. 食品科学, 2013, 34(1): 1-8.
- [50] 陈云中. 天然色素生产及应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 7-8.
- [51] 徐富清, 李秀芹. 食用色素与人体健康[J]. 化学世界, 1999, 54(8): 446-447.
- [52] ZOLLINGER H. 色素化学有机染料和颜料的合成、性能和应用[M]. 吴祖望, 程伯柏, 张状余, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 427-429.
- [53] SCHWARZENBACH G, FLASCHKA H. Complexometric titrations[M]. 2nd ed. London: Methuen, 1969.
- [54] 朱海燕. 浅谈我国食用色素的现状与对策[J]. 内蒙古石油化工, 2011, 21(21): 47-48.
- [55] VISWESARAN B, KRISHNAMOORTHY G. Oxidative stress by tartrazine in the testis of Wistar rats[J]. Journal of Pharmacy and Biological Sciences, 2012, 2(3): 44-49.
- [56] SASAKI Y F, KAWAGUCHI S, KAMAYA A, et al. The comet assay with 8 mouse organs: results with 39 currently used food additives[J]. Mutation Research, 2002, 519: 103-109.