

# 食品中苏丹红I分析方法的改进与探索

关尔渤<sup>1,2\*</sup>, 尹燕杰<sup>2</sup>, 于国萍<sup>1</sup>

(1. 东北农业大学, 哈尔滨 150030;  
2. 哈尔滨市食品药品检验检测中心, 哈尔滨 150025)

**摘要:** **目的** 对食品中苏丹红 I 的检测方法进行探索与研究。**方法** 参照国标 GB/T 19681-2005 及欧盟标准方法, 采用 waters 2695 高效液相色谱仪对食品中苏丹红 I 进行测定。**结果** 平行进样 RSD 小于 2%, 标准曲线时相关系数能达到 0.999 以上, 平均回收率为 90.4%, 最低检出限为 0.02  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。对不同种类食品的前处理方法、标准曲线的制备、液相色谱的条件进行了改进, 并取得了一定的成效。**结论** 改进后的方法精密度高、准确度好, 完全能满足食品中苏丹红 I 的定性定量分析。

**关键词:** 高效液相色谱仪; 食品; 苏丹红 I

## Explore and improve the analytical method of Sudan red I in food

GUAN Er-Bo<sup>1,2\*</sup>, YIN Yan-Jie<sup>2</sup>, YU Guo-Ping<sup>1</sup>

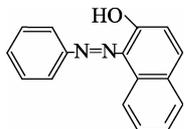
(1. Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China;  
2. Harbin Food And Drug Administration, Harbin 150025, China)

**ABSTRACT: Objective** To explore and investigate the analytical method of Sudan red I in food. **Method** According to GB/T 19681-2005 and European standard method, Sudan red I in food was determined using waters2695 high-performance liquid chromatography (HPLC). **Results** Parallel sampling RSD was less than 2%, standard curve correlation coefficient reached above 0.999, the average recovery was 90.4%, and the lowest detection limit was 0.02  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . The pretreatment method for different types of food, standard curve preparation, liquid chromatography condition was improved and certain results were achieved. **Conclusion** The improved method has high precision, good accuracy, can fully meet the qualitative and quantitative analysis of Sudan I in food.

**KEY WORDS:** high performance liquid chromatography; food; Sudan red I

## 1 引言

苏丹红 I 也称为苏丹红一号, 化学名为 1-苯基偶氮-2-萘酚, 化学结构为:  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ 。



它是一种工业用油溶性偶氮染料, 也被工业应

用中称为溶剂黄 14 或油溶黄 R。“苏丹红一号”型色素是一种人造化学制剂, 一般不溶于水, 易溶于有机溶剂, 常用于汽油、机油、鞋油和汽车蜡等工业产品的着色。研究发现, 苏丹红一号是一种用于彩色蜡、油脂、汽油、溶剂和鞋油等的增色添加剂, 还可以用于焰火礼花的着色。在日常接触的物品中, 家用的红色地板蜡或红色鞋油通常含有苏丹红一号的成分。苏丹红 I 具有致癌性, 国内外有关规定均严

\*通讯作者: 关尔渤, 硕士, 工程师。Email: geb1980@sina.com

禁在食品中使用苏丹红 I。国际癌症研究机构将苏丹红 I 归为三类致癌物,即动物致癌物,苏丹红 I 会导致鼠类患癌,它在人类肝细胞研究中也显现出可能致癌的特性。一旦被摄入人体,极易溶解在肌体组织中(如脂肪),由于其不具水溶性,因而不会在消化和循环过程中随尿液排出体外。如果长期较大剂量摄入,就会在体内累积而对肌体造成损伤或引起基因突变而致癌。苏丹红 I 还具有致敏性,可引起人体皮炎<sup>[1]</sup>。

随着我国在一些食品生产商的产品中检测到有苏丹红 I 的成分,这一问题已经引起政府部门和广大消费者的广泛关注。国家工商总局、质检总局、卫生部三部门已经联合发布公告禁止在食品中添加苏丹红 I。目前,国内仅见少量的食品中苏丹红 I 检验方法的研究报道,各种食品之间的检测方法不能通用,并且检测标准已从之前所用的欧盟标准改为现用的国标。本文主要对不同样品及不同标准在实际检测中遇到的问题 and 难点进行改进和探索。

本实验采用高效液相色谱仪对食品中苏丹红 I 进行测定。高效液相色谱仪具有高压、高速、高效和高灵敏度等特点,但大多数食品成分复杂,样品预处理比较繁琐,给液相色谱分离带来困难,杂质峰干扰较严重,色谱峰重叠,易导致错误结果。所以根据苏丹红 I 染料脂溶性的特点,常用的有机溶剂为乙腈、乙醇、甲醇、正己烷、环己烷、石油醚等,也会采用不同比例的混合溶剂。在此基础上,一些辅助萃取手段也应用于样品提取中,如超声辅助萃取。样品经溶剂提取、固相萃取净化、浓缩等前处理步骤的目的在于除去与目标物同时存在的杂质,以减少检测时的干扰,同时可以避免和减小杂质对检测仪器的污染和损伤,用高效液相色谱—紫外可见光检测器进行色谱分析,采用外标法定量<sup>[2]</sup>。

## 2 材料与方 法

### 2.1 试剂

水(纯净水)、乙腈(色谱纯)、丙酮(色谱纯、分析纯)、甲酸(分析纯)、乙醚(分析纯)、正己烷(分析纯)、无水硫酸钠(分析纯)、层析用氧化铝(中性 100 目~200 目)。

### 2.2 仪器设备

waters2695 高效系列高效液相色谱仪(配有紫外可见光检测器)、色谱柱: waters-C18(5  $\mu\text{m}$   $\times$  4.6 mm

$\times$  150 mm)、万分之一天平、十万分之一天平、超声波萃取仪、旋转蒸发仪、均质机、离心机、层析柱管: 1 m(内径) $\times$  5 cm(高)的注射器管。

### 2.3 色谱条件

色谱柱: waters-C18; 柱温: 30  $^{\circ}\text{C}$ ; 流速: 1 mL/min; 进样量 10  $\mu\text{L}$ ; 检测波长: 478 nm。流动相为: A: 0.1% 甲酸的水溶液; 乙腈(V: V, 85: 15), B: 0.1% 甲酸的乙腈溶液; 丙酮(V: V, 80: 20)。

洗脱梯度<sup>[3,4]</sup>: 0~25 min: 25% A+75% B; 25~35 min: 100% B; 35~40 min: 25% A+75% B。

### 2.4 样品的前处理及改进

#### 2.4.1 参考国标及欧标的样品处理

称取待测样品于三角瓶中,加入 30 mL 正己烷,超声 30 min,过滤,用 10 mL 正己烷洗涤残渣,至洗出液无色,合并正己烷液,用旋转蒸发仪浓缩至 5 mL 以下,慢慢加入氧化铝层析柱中,为保证层析效果,在柱中保持正己烷液面为 2 mm 左右时上样,在全程的层析过程中不应使柱干涸,用正己烷少量多次淋洗浓缩瓶,一并注入层析柱。控制氧化铝表层吸附的色素带宽宜小于 0.5 cm,待样液完全流出后,继续用正己烷洗柱,直至流出液无色,弃去全部正己烷淋洗液,用含 5% 丙酮的正己烷液洗脱至流出液无色,收集、浓缩后,用丙酮转移并定容至 5 mL,经 0.45  $\mu\text{m}$  有机滤膜过滤后待测<sup>[5]</sup>。

#### 2.4.2 对不同样品前处理的改进

上述 2.4.1 中的样品处理方法只适用于辣椒粉等粉状样品,此方法在处理其他样品如: 肉类、含水量较大样品、油状样品时并不十分理想,当处理方法进行到过氧化铝层析柱时,在固体氧化铝顶端会出现水层及油层,从而使过滤无法正常进行。经过不断尝试、探索现得到以下改良过的方法。

##### 2.4.2.1 处理肉制品或油状样品的改良方法

在处理肉制品或油状样品时将称取粉碎过的样品于三角瓶中,加入 60 mL 正己烷充分匀浆 10 min,超声 30 min,滤出清液,再以 20 mL 正己烷匀浆、过滤 2 次。合并 3 次滤液,加入 5 g 无水硫酸钠脱水,过滤后于旋转蒸发仪上蒸至 5 mL 以下,以下步骤同 2.4.1。

##### 2.4.2.2 处理辣椒酱、番茄沙司等含水量较大样品的改良方法

在在处理辣椒酱、番茄沙司等含水量较大的样

品时, 要将称取的样品于离心管中, 加水将其分散成糊状, 加入 30 mL 正己烷: 丙酮(V: V, 3: 1), 匀浆 10 min, 超声 30 min, 4000 r/min 离心 10 min, 吸出正己烷层, 于下层再加入 20 mL 正己烷匀浆、离心 2 次(4000 r/min 离心 10 min), 合并 3 次正己烷, 加入无水硫酸钠 5 g 脱水, 过滤后于旋转蒸发仪上蒸干并保持 5 min, 用正己烷溶解残渣后, 慢慢加入氧化铝层析柱中, 以下步骤同 2.4.1。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 参考国标及欧标的样品处理过程对加样回收率的影响

在使用参考国标及欧标的样品处理过程中多次做加样回收率的结果经常出现回收率偏低甚至回收率达不到 80% 的现象。下面是连续 3 次于 3 份样品中分别加入 0.1、0.3、1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的苏丹红 I 标样, 作加样回收率试验, 测定结果见表 1。

表 1 加标回收率试验结果

Table 1 Results of recovery experiments

加标浓度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	测定结果	样品中 本底浓度	回收率	平均 回收率
0.1	6472	0	74.03%	
0.3	20801	0	78.62%	77.4%
1.0	67705	0	79.53%	
0.1	6194	0	70.85%	
0.3	19944	0	75.38%	75.1%
1.0	67279	0	79.03%	
0.1	6555	0	74.98%	
0.3	19751	0	74.65%	76.6%
1.0	68224	0	80.14%	
总平均 回收率				76.4%

以上数据无法验证实验结果的成立, 所以要在样品的处理过程中查找原因。经过查找文献及不断尝试在样品处理过程中进行变化改进, 发现在使用层析用氧化铝过柱萃取净化时, 氧化铝的活性大小会影响到标准溶液的加样回收率稳定性, 同时也会引起样品的测定结果不稳定。不同厂家和不同批号氧化铝的活度有差异, 须根据具体购置的氧化铝产品略作调整, 活度的调整采用标准溶液过柱, 将 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的苏丹红 I 的标准溶液 1 mL 加到柱中, 用 5% 丙酮正己烷溶液 60 mL 完全洗脱为准, 用测定结果调整层析用氧化铝的活性。如果回收率偏低, 要将层析用氧

化铝经 105  $^{\circ}\text{C}$  干燥 2 h 以上, 并于干燥器中冷至室温, 按比例每 100 g 中加入 2 mL 水降活, 混匀后密封, 放置 12 h 后使用。经过这种改良处理得到令人满意的结果, 下面是用改进后的方法连续 3 次于 3 份样品中分别加入 0.1、0.3、1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的苏丹红 I 标样, 作加样回收率试验, 测定结果如下。

表 2 改进加标回收率试验结果

Table 2 Results of improved recovery experiments

加标浓度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	测定结果	样品中 本底浓度	回收率	平均 回收率
0.1	7694	0	88.01%	
0.3	24559	0	92.82%	91.5%
1.0	79623	0	93.53%	
0.1	7502	0	85.81%	
0.3	23629	0	89.31%	88.9%
1.0	78062	0	91.70%	
0.1	7669	0	87.72%	
0.3	23957	0	90.54%	90.7%
1.0	79964	0	93.93%	
总平均 回收率				90.4%

#### 3.2 标准曲线的测定

参考国标的标准液配制方法: 精密称取苏丹红 I 10.00 mg, 用乙醚溶解后用正己烷定容至 250 mL, 作为标准贮备液。分别吸取标准储备液 0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.6 mL, 用正己烷定容至 25 mL, 此标准系列浓度为 0、0.16、0.32、0.64、1.28、2.56  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 绘制标准曲线。在使用此方法做出的标准曲线曾出现实验结果不稳定的现象, 如平行进样 RSD 过大、绘制标准曲线时相关系数较差等。经连续 3 次进样绘制的标准曲线, 第一次方程式为  $Y=49.405X-2577.8$ ,  $r^2=0.9939$ ; 第二次方程式为  $Y=49.142X-692.09$ ,  $r^2=0.9986$ ; 第三次方程式为  $Y=47.986X-22.2$ ,  $r^2=0.9912$ 。从上面 3 个方程式及  $r^2$  看出所采用的方法绘制出的标准曲线相关系数都只能达到 0.99, 无法达到液相色谱绘制标准曲线要求的 0.999。

经过多次试验, 参考欧盟的标准液配制方法, 将国际和欧盟两者的方法及条件结合并加以改进, 现采用如下配制方法: 精密称取苏丹红 I 10.00 mg, 用乙腈溶解并定容至 250 mL, 作为标准贮备液。分别吸取标准储备液 0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.6 mL, 用乙腈定容至 25 mL, 此标准系列浓度为 0、0.16、0.32、

0.64、1.28、2.56  $\mu\text{g/mL}$ , 绘制标准曲线。得到了稳定的实验结果, 平行进样 RSD 小于 2%、绘制标准曲线时相关系数能达到 0.999 甚至于 0.9999 的良好条件。经连续 3 次进样绘制的标准曲线, 第一次方程式为  $Y=49.609X-514.94$ ,  $r^2=0.9999$ ; 第二次方程式为  $Y=50.781X-892.09$ ,  $r^2=0.9992$ ; 第三次方程式为  $Y=49.667X-463.51$ ,  $r^2=0.9997$ 。(标准曲线色谱图见

图 1)。

### 3.3 最低检出限的测定

根据空白试验得到噪音值, 按照 3 倍噪音值的大小制定仪器检出限, 最终配制浓度为 0.02  $\mu\text{g/mL}$  的苏丹红 I 标样进样, 色谱图见图 2。

由图 2 可知, 使用本方法用该仪器检测出的苏丹红 I 的最低检出限可达到 0.02  $\mu\text{g/mL}$ 。

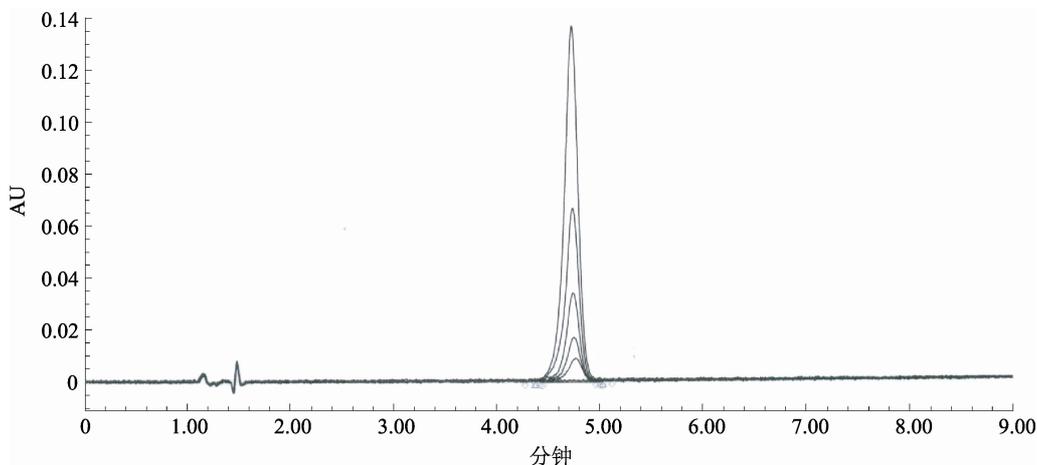


图1 标准曲线色谱图

Fig. 1 Chromatogram of standard curve

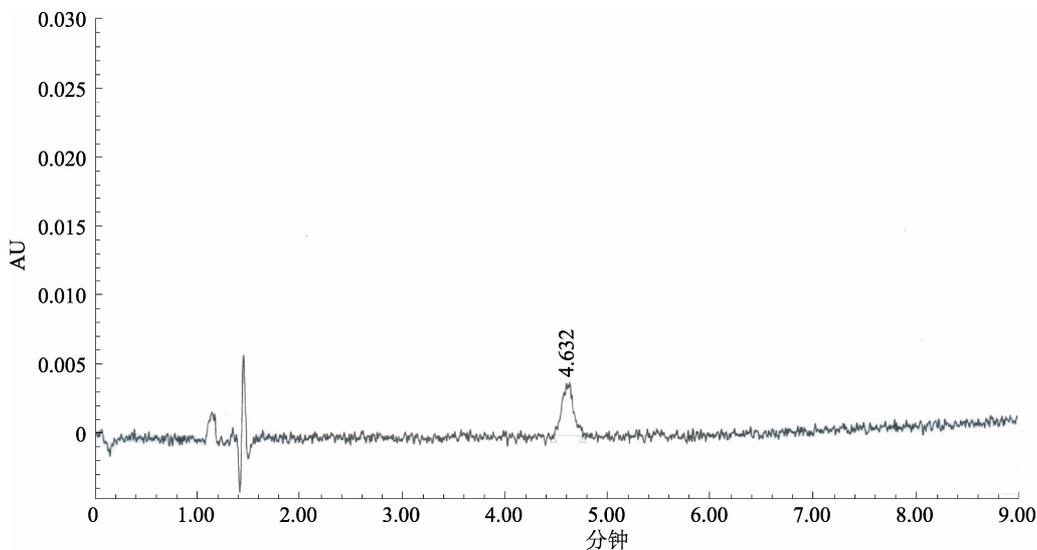


图2 浓度为 0.02  $\mu\text{g/mL}$  的苏丹红 I 标样图谱

Fig. 2 Chromatogram of standard sample of 0.02  $\mu\text{g/mL}$  tonyred

## 4 总结及展望

以上检验方法基本适用于各项食品中苏丹红的检测, 克服了单纯采用国标及欧盟标准的不足, 如定量不够精确且不适于食品成品中苏丹红的检测。相对

于欧盟标准所要求的仪器、试剂等方面较高的成本而言, 以上检验方法要求的仪器、试剂等方面的成本较低。由于本方法采用了简单的正相吸附固相萃取原理, 一次性去除了样品中红辣椒和番茄中的干扰成分, 使用目前国内已普及应用的高效液相色谱仪就可准

确完成苏丹红 I 的检测, 因此对操作的人员的水平也没有极高的要求。我国绝大部分县级技术机构都可以采用以上检验方法标准实施检测, 适用于大部分技术机构。

随着对苏丹红 I 毒性认识的深入以及人们对食品安全意识的加强, 食品中苏丹红 I 的检测将更加严格, 这将对分析方法的灵敏度提出更高的要求。同时, 食品的多样性和成分的复杂性要求分析方法能减少基质干扰; 快速、灵敏, 现场测定的方法将受到期待。新的预处理方法的应用将会更广泛。HPLC 是目前检测苏丹红 I 的主要手段, 为了实现更低的食物中苏丹红 I 检测限以及对降解产物或代谢产物的分析, 未来, 质谱检测器以及串联质谱检测器将会更多的应用于食品中苏丹红 I 的检测中。

#### 参考文献

- [1] 卫生部. 苏丹红危险性评估报告[J]. 中国食品卫生杂志, 2005,

17(3): 276-278.

- [2] 庞艳玲. 食品中苏丹红检测方法的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2008, 34(3): 114-119.
- [3] 甘源, 赵舰, 肖义夫, 等. 反相高效液相色谱法测定食品中的苏丹红 I 号[J]. 现代预防医学, 2005, 32(12): 1760-1761.
- [4] 苏小川, 黄梅, 甘宾宾, 等. 调味品辣椒粉和腌料中苏丹红 I 染料的 GC-MS 分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(9): 1073-1074.
- [5] GB/T 19681-2005, 食品中苏丹红染料的检测方法高效液相色谱法[S].

(责任编辑: 张宏梁)

#### 作者简介



关尔渤, 硕士, 工程师。  
E-mail: geb1980@sina.com

---

## “应对食品安全突发事件的管理实践”专题约稿函

近年来, 食品安全得到了国家越来越多的重视, 《中华人民共和国食品安全法》也于 2009 年颁布。但我国的食品安全问题仍较严重。2011 年出现的“染色”馒头、“瘦肉精”、“金黄色葡萄球菌”, 2012 年出现的立顿茶等多个食品安全事件, 引起了公众对食品安全问题的恐慌。在食品安全事件发生时, 亟需相关部门迅速作出反应, 用正确的知识引导公众, 并及时对违法、违规行为作出相应的处罚。

鉴于此, 本刊特别策划了“应对食品安全突发事件的管理实践”专题, 围绕食品安全突发事件发生时的应对措施、发生后的控制、相关的经验总结等问题展开讨论, 计划在 2012 年下半年出版。编辑部特向各位专家诚征惠稿, 综述、研究论文均可, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。请在 8 月 15 日前通过网站或 Email 投稿。我们将快速处理并优先发表专题论文。

#### 投稿方式:

网站: [www.chinafoodj.com](http://www.chinafoodj.com)

Email: [tougao@chinafoodj.com](mailto:tougao@chinafoodj.com)

《食品安全质量检测学报》编辑部