

常见淀粉制品中合成色素的改进测定法

吕东明*, 丁云连, 詹 晟, 冯永巍, 雷 磊

(无锡市产品质量监督检验中心, 无锡 214101)

摘 要: **目的** 确定常见淀粉制品中合成色素的测定方法。**方法** 选用不同的固液比、水浴温度、酸解时间, 确定淀粉制品中合成色素的最佳测定方法。**结果** 选用固液比 1:7, 用 20%硫酸溶液对非油炸类淀粉制品(小麦粉, 米粉)在 100 °C沸水浴中, 酸解 10~15 min, 六种常见合成色素的平均回收率: 小麦粉>68%, 米粉>74%, “过程”回收率: 小麦粉在 84%以上, 米粉(大米, 糯米)在 91%以上, 能够满足定量分析的要求。**结论** 本研究为常见淀粉类食品中色素的定量测定提供了实践指导, 为完善国标修订提供了参考。

关键词: 淀粉; 酸性水解; 回收率; 高效液相色谱; 变波长检测

Enhanced method for synthetic pigment determination in common starch products

LV Dong-Ming*, DING Yun-Lian, ZHAN Sheng, FENG Yong-Wei, LEI Lei

(Wu Xi Institute of Supervision and Testing on Product Quality, Wuxi 214101, China)

ABSTRACT: Objective To develop a detection method for synthetic pigments in starch products. **Methods** Different parameters were studied to determine the optimum condition, including ratio of solid and liquid, water bath temperature and acid hydrolysis time. **Results** The optimum condition were as follows: ratio of solid and liquid was 1:7, 20% H₂SO₄ solution was adopted for acid hydrolysis, water bath temperature was 100 °C, and the time of acid hydrolysis was 10~15min. The average recoveries of the six synthetic pigments determined in wheat flour and rice flour were >68% and >74%, respectively; the recovery rate of the process in wheat flour and rice flour (including sticky rice flour) were >84% and >91%, which met the requirement of quantitative analysis. **Conclusion** The described method offers practical guidance for synthetic pigment determination in common starch products and provides a reference for the improvement of the national standard for synthetic pigment addition.

KEY WORDS: starch; acid hydrolysis; recovery rate; high performance liquid chromatography; varied wavelength detection

世界各国对合成食用色素的品种, 使用范围, 使用量都有严格的规定, 我国目前准许使用的合成色素共有 11 种, 而在大量食用的淀粉类制品中是不允许添加合成色素的, 近年来, 不法商贩为降低成本, 以假乱真, 经常在各类淀粉制品中违法添加各类合成色素, 而合成色素都是以苯, 甲苯, 萘蒽等化工有

毒品经各种化学反应合成。大量食用会对人身体健康造成潜在危害。而 GB/T5009.1—2003 食品中合成色素的测定中不包含淀粉类制品, 对此类食品中合成色素的测定已有一定的研究^[1-8], 本研究主要是寻找更加通用的简便方法, 使常见淀粉类制品中合成色素的测定在满足一定回收率的前提下以较低的成本较

*通讯作者: 吕东明, 男, 工程师, 主要研究方向食品非法添加检测。E-mail: ldmwlm@126.com

快地获得检测结果。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

小麦粉、糯米粉、大米粉(市售一级粉); 色素标准溶液 500 mg/mL(国家标准物质中心); 20%硫酸溶液(质量浓度), 分析纯; 甲醇, 分析纯; 聚酰胺粉(200 目); 二级水; 无水乙醇-氨水-水混合溶液(7:2:1, $V:V:V$); 20%柠檬酸溶液, 分析纯; 36%乙酸溶液($V:V$), 分析纯; 饱和碳酸钠溶液, 分析纯; pH 试纸(3.8-5.4)(5.4-7.0)

1.2 仪器与设备

1200 高效液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司); 天孚电子天平 ± 0.01 g(DT-500B, 常熟市金羊砝码仪器有限公司); 数显式电热恒温水浴锅(HH-SII-2-S, 上海龙跃仪器有限公司); 高速离心机 TEC-HCOMP(CT14D, 上海天美生化仪器设备工程有限公司); 高速均质机(FLUKO, FA25 model, 上海弗鲁克流体机械制造有限公司); 3#砂芯离心试管, 10 mL。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理

在 100 mL 烧杯中称取 2 g(精确到 0.01 g)样品, 加入 0.5 mL 含 50 $\mu\text{g/mL}$ 的包含柠檬黄、苋菜红、胭脂红、日落黄、诱惑红、亮蓝六种色素的标液, 充分混合后备用。

在上述烧杯中加入一定体积的硫酸溶液, 在水浴中于一定温度下快速搅拌水解一定时间, 取出用冰水冷却至室温, 加 20 mL 纯水(二级水)稀释, 用饱和碳酸钠溶液中和至 pH=5.5, 放入水浴中加温至 60 $^{\circ}\text{C}$, 将 1 g 调成糊状的聚酰胺粉倒入样品溶液中, 搅拌片刻, 以 G3 垂融漏斗抽滤, 以 60 $^{\circ}\text{C}$ pH=4 的水洗涤 3~5 次, 用乙醇-氨水-水混合溶液解吸 3~5 次, 每次 5 mL, 收集解吸液, 残渣(含少量未水解成分)用乙醇-氨水-水混合溶液搅拌 2 次, 每次 5 mL 用高速离心机于 9000 r/min 离心 5 min, 合并清液于解吸液, 用 36%乙酸溶液调至中性, 水浴加热至近干, 加水定容至 5 mL, 经 3#砂芯离心试管过滤, 滤液经 0.45 μm PTFE 微孔滤膜过滤, 取 10 μL 在高效液相色谱仪上进行测定。

1.3.2 样品测定

样品测定参考 GB/T5009.35-2003《食品卫生检验方法理化部分(一)》食品中合成色素的检验方法。

色谱柱: Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C18 Analytical 4.6 mm $\times$ 150 mm, 5 μm ; 柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$; 流动相: 甲醇, 乙酸铵溶液(0.02 mol/L); 流速: 1 mL/min; 检测器: 二极管阵列 DAD 检测器; 梯度洗脱条件如下: 0~2 min; 甲醇 10%; 2~7 min; 甲醇从 20%~75%; 7~7.5 min; 甲醇 75%~10%; 7.5 min~; 甲醇 10%。波长测定为: 0~2.9 min; 430 nm; 2.9~7.0 min; 510 nm; 7.0~12 min; 627 nm。

2 结果与分析

2.1 方法的分离效果

由图 1 可见, 在 1.3.2 条件下, 色谱分离良好, 各色素的保留时间及检测波长为: 柠檬黄 2.441 min; 430 nm; 苋菜红 3.348 min; 510 nm; 胭脂红 5.080 min; 510 nm; 日落黄 5.673 min; 510 nm; 诱惑红 6.305 min; 510 nm; 亮蓝 7.330 min; 627 nm。

DAD1 A, Sig=430,4 Ref=off, (D:\DATA\20120210SS\DEF_L 2012-02-10 10-25-55\YP000003.D)

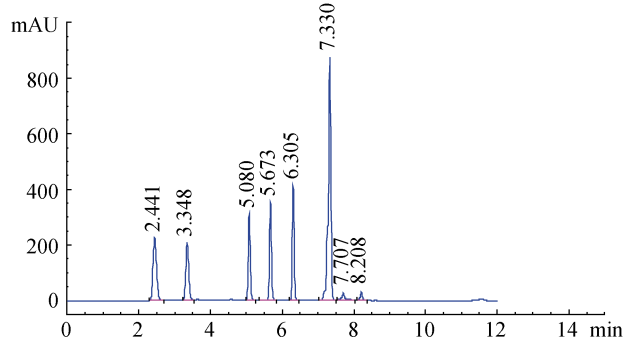
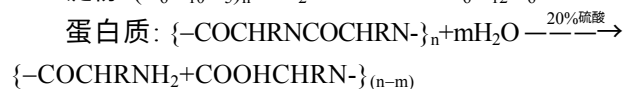
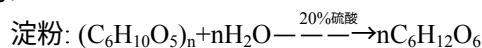


图1 各色素的液相色谱图

Fig. 1 Liquid chromatogram of different pigments

2.2 色素提取条件的选择

由于色素分子均带有磺酸基, 因此优选使用稀硫酸做酸水解剂, 本实验使用 20%的硫酸溶液。其原理为:



淀粉水解最终产物为葡萄糖, 蛋白质水解为多肽和氨基酸。

2.2.1 不同固液比对酸解结果的影响

在沸水浴中, 小麦粉加标水解 10 min 各色素的平均回收率如图 2 所示。

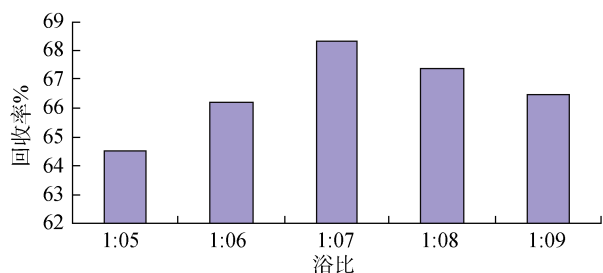


图2 不同固液比的小麦粉加标回收率

Fig. 2 The recovery of standard addition for wheat flour of different solid-liquid ratios

在固液比 1:7 以下, 回收率下降较快, 是由于蛋白质水解不完全, 对色素仍有较多吸附造成, 同时过滤较慢, 滤液中杂质较多。而固液比 1:9 以上时, 部分色素(苋菜红)分解加快, 因此选用固液比 1:7 左右为宜。

2.2.2 水浴温度对酸解结果的影响

固液比 1:7 时, 在下列不同温度下酸解 10 min 各色素的平均回收率如图 3 所示

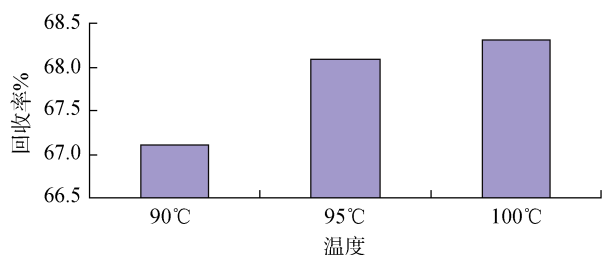


图3 不同温度下的回收率

Fig. 3 Recoveries at different temperatures

由图 3 可见, 酸解温度对回收率有一定影响, 温度低酸解慢, 时间短酸解不完全, 实际操作可采用 100℃沸水浴。

2.2.3 酸解时间对酸解结果的影响

固液比 1:7 时, 在下列不同时间下于沸水浴中酸解, 各色素的平均回收率如图 4 所示。

由图 4 可见, 酸解时间短, 酸解不彻底, 回收率较低, 10 min 后酸解时间对回收率影响不明显, 实际操作可选用 10~15 min。

2.2.4 0%酸溶液对色素标样的影响

在固液比 1:7 时, 用 2 g 葡萄糖代替样品, 于相同优化条件下加标处理, 各色素的平均回收率为 81%左右, 显示本实验的“过程”回收率大于 84%。

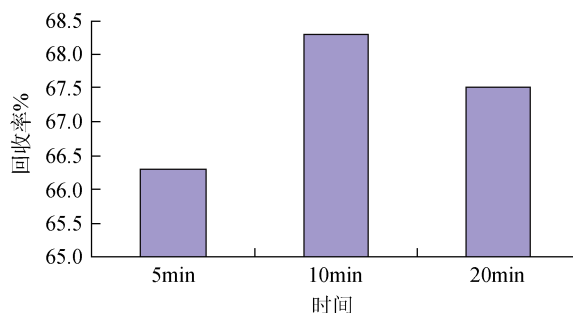


图4 不同酸解时间的回收率

Fig. 4 Recoveries at different acidolysis times

*“过程”回收率是指消除标样仿照与样品相同处理过程中所带入的变化影响而获得的样品的实际回收率。

2.2.5 糯米粉, 大米粉试材的回收率

在固液比 1:7, 沸水浴中 10 min 的优化条件下, 用糯米粉、大米粉代替小麦粉, 由于糯米粉, 大米粉中蛋白质含量稍低, 酸解进行得更彻底, 平均回收率还有所提高(平均 74%)。“过程”回收率大于 91%。

3 结论

选用固液比 1:7, 用 20%硫酸溶液对非油炸类淀粉制品(小麦粉、米粉)在 100℃的沸水浴中, 10~15 min 时间下酸解, 六种常见合成色素的平均回收率小麦粉>68%, 米粉>74%左右, “过程”回收率小麦粉在 84%以上, 米粉(糯米、大米)在 91%以上。能够满足定量分析的要求。实验后处理中没有使用甲醇-甲酸混合溶液洗涤, 是因为在可见光波长下, 杂质的干扰影响并不大, 同时, 溶液中还存在的少量未酸解多肽仍对色素有吸附作用, 在用甲醇-甲酸混合液洗涤时, 容易将其洗出(尤其是亮蓝), 而导致部分色素的回收率出现下降。实验还试用同等浓度的盐酸、磷酸及 10%, 30%硫酸等进行试验, 效果均不如本实验中 20%稀硫酸溶液回收率高。与酶解法^[1]相比, 消除了因酶的活性随(产地, 种类, 时间)等变化而造成实际测定结果的不确定度过大的状况, 因而更具推广价值, 本实验研究为常见淀粉类食品中色素的定量测定提供实践指导, 为国标修订完善提供参考。

参考文献

- [1] 符锋, 范会平, 秦学磊. 高效液相色谱法对挂面中食用合成色素的测定[J]. 食品科学, 2010, 31(18): 325-328.
- [2] GB2760-2011 食品添加剂使用卫生标准[S]
- [3] 蔡晶. 高温酸法水解制备低分子量淀粉[J]. 亚太传统医药, 2010, 6(10): 42-44

- [4] 李祥, 李运涛, 魏尚洲. 酸水解蛋白质调味液安全生产工艺研究[J]. 中国酿造, 2004, 3: 11-14
- [5] 谢连宏. 玉米面中柠檬黄和日落黄的高效液相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2008, 25(10): 922
- [6] 管敏娅, 张立义. 食品中 5 种食用合成色素高效液相色谱检测方法的探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(6): 1105-1111
- [7] 黄桔颖, 陈悦娇, 苏燕妃, 等. RP-HPLC 测定软糖中的食用合成色素[J]. 农产品加工学刊, 2009, 172(5): 70-75
- [8] 孙磊龙, 杨志华. 高效液相色谱-变换波长测定饮料中的 8 种色素[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(12): 3224-3226
- (责任编辑: 孙媛媛)

作者简介

吕东明, 男, 工程师, 主要研究方向食品非法添加检测。
E-mail: ldmwlm@126.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 10 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

Email: tougao@chinafoodj.com

《食品安全质量检测学报》编辑部