

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2020.05.015

循环伏安法快速测定饮料及果冻中柠檬黄和日落黄

A quick determination of the content of tartrazine and sunset yellow FCF in beverages and jelly by cyclic voltammetry

初红涛 于淼 陈嘉琪 姚冬

CHU Hong-tao YU Miao CHEN Jia-qi YAO Dong

苏立强 秦世丽 齐海燕

SU Li-qiang QIN Shi-li QI Hai-yan

(齐齐哈尔大学, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

(Qiqihaer University, Qiqihaer, Heilongjiang 161006, China)

摘要:以玻碳电极为工作电极、铂柱电极为对电极、饱和甘汞电极为参比电极的三电极体系,利用电化学循环伏安法对5种市售商品中的柠檬黄和日落黄含量进行测定,并对测试方法进行优化。结果表明,在0.1~0.8 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内,循环伏安曲线中的峰电流与组分浓度间呈较好的线性关系,5种样品中柠檬黄含量为4.88~6.06 mg/kg,日落黄含量为4.37~5.22 mg/kg,均低于国家限量标准。该方法对柠檬黄和日落黄的检出限分别为1.12, 1.43 mg/kg,柠檬黄与日落黄测试结果的相对标准偏差分别为2.1%, 2.3% ($n=6$),当加标浓度为2.0 mg/kg时,目标组分的加标回收率为91.5%~114.5%。

关键词:循环伏安法;峰电流;柠檬黄;日落黄

Abstract: By using a three-electrode setup consisting of a working electrode made up of glassy carbon, a counter electrode made up of platinum, and a reference electrode made up of saturated calomel, the cyclic voltammetry was utilized to measure the content of tartrazine and sunset yellow FCF in five goods sold in the market and the measurement method was optimized. The result indicated by the cyclic voltammetry curve that the peak current was linearly correlated to the analyte concentration within the range of 0.1 ~ 0.8 $\mu\text{g/mL}$. The concentration of tartrazine and sunset yellow FCF in the five samples were measured to be respectively in the range of 4.88~6.06 mg/kg and 4.37~5.22 mg/kg, which were both lower than the national standards. The Method Detection Limit (MDL) of this measurement of the concentration of tartrazine and sunset yellow FCF was 1.12 mg/kg and

1.43 mg/kg respectively. Their relative standard deviations of the test results for lemon yellow and sunset yellow were 2.1% and 2.3% ($n=6$). With satisfying accuracy, this approach featured a recovery rate of the target component ranging from 91.5% and 114.5% when the fortified level was 2.0 mg/kg.

Keywords: cyclic voltammetry; peak current; tartrazine; sunset yellow FCF

食品的颜色可以影响人的食欲,促进消化液的分泌。制作食品时,常常添加食用色素以增强颜色美感^[1-3]。天然色素安全性较好,但稳定性不好,成本较高,保质期短;而人工合成色素价格低廉、稳定性及染色性能好,备受相关行业的青睐^[4]。合成色素一般不会向人体提供营养物质,若按相关规定使用,不会对人体造成危害,但过量使用会对人体有一定的危害(包括毒性、致泻性和致癌性等)。因此食品中合成色素的问题一直备受关注^[5-7],需寻找一种快速检验出食品中色素的方法。

目前,人工合成色谱含量的检测方法主要有高效液相色谱法^[8-10]、液体核磁共振法^[11]、毛细管电泳法^[12]、分光光度法^[13-14]、极谱法^[15-16]等。其中高效液相色谱法为主要的分析方法,但该方法检测灵敏度高,前处理简单,对于复杂组分分析优势明显,但样品前处理时间较长,且操作者需具备一定的技术积累,不利于大批量简单样品的快速测定,同时所需仪器价格昂贵。相较于上述方法,循环伏安法具有操作简便、分辨率高、分析速度快、所用仪器简单等特点,十几秒钟即可完成试样溶液的图谱扫描,适合大批试样的常规分析,更适合在基层检测工作中普及应用。试验拟采用循环伏安法测定几种市售饮料和果冻中柠檬黄及日落黄含量,考察测试底液pH及底液中盐的添加对测试结果的影响,同时对方法的稳定性、

基金项目:黑龙江省自然科学基金(编号:B2015017)

作者简介:初红涛(1979—),男,齐齐哈尔大学副教授,博士。

E-mail: lange1979@163.com

收稿日期:2020-01-16

检出限、准确性进行测定,以建立循环伏安法快速检验食品中的几种合成色素的方法。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

铁氰化钾:分析纯,天津市北辰方正试剂厂;

氯化钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钠、氢氧化钠、盐酸:分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;

柠檬黄、日落黄:分析纯,上海晶纯试剂有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

电化学工作站:CHI660E型,上海辰华仪器有限公司;

pH计:FE20型,梅特勒-托利多仪器有限公司;

甘汞电极(参比电极):CHI150型,上海辰华仪器有限公司;

玻碳电极(工作电极):CHI104型,上海辰华仪器有限公司;

铂柱电极(对电极):CHI115型,上海辰华仪器有限公司。

1.2 方 法

1.2.1 电极的预处理及活化

(1) 预处理:以玻碳电极为工作电极,电极使用前依次对电极进行打磨抛光、去离子水冲洗、硝酸水溶液浸泡、乙醇浸泡、超纯水中超声处理。

(2) 活化:电极彻底清洗干净后,在 0.1 mol/L 硫酸溶液中以循环伏安法对电极进行活化。设置高电位 0.1 V,低电位 -0.1 V,电位扫描直至图形稳定;取适量铁

氰酸钾溶液于电解池中,将三电极插入电解池中,连接电化学工作站,在电势 0.6~ -0.2 V 范围内进行扫描,扫描多次使图形稳定。

1.2.2 样品预处理

(1) 液体饮料样品:准确移取 25.0 mL 样品于烧杯中,置于铸铁调温加热板,温度 60 ℃,加热驱除 CO₂,用 0.1 mol/L NaOH 和 HCl 溶液调 pH 至中性。将处理过的样品转移至 50 mL 容量瓶中,去离子水定容,备用。

(2) 果冻样品:称取 10.324 g 果冻样品置于小烧杯中,加入 15 mL 去离子水,水浴加热使其完全溶解,超声混匀,离心,过滤,取滤液,将 pH 调至中性,转移至 50 mL 容量瓶中,去离子水定容,备用。

1.2.3 检测过程 采用三电极体系(工作电极、参比电极、对电极),依次为玻碳电极、饱和甘汞电极(SCE)以及铂丝电极;以循环伏安法为测试方法,电位扫描范围 -1.5~0.6 V 以 0.1 mol/L 的磷酸盐缓冲液为底液,同时考察底液 pH 及盐的添加对测试灵敏度的影响。

1.2.4 数据处理 所有试验重复 5 次,数据结果以平均值表示,采用 Origin 8.0 软件作图。

2 结果与分析

2.1 电极活化

由图 1 可知,在硫酸溶液中经多次循环伏安扫描,得到的循环伏安(CV)图形稳定,氧化还原过程对称,说明该反应可逆;在铁氰酸钾溶液中,玻碳电极上发生了氧化还原反应,电极活化后达到使用要求。

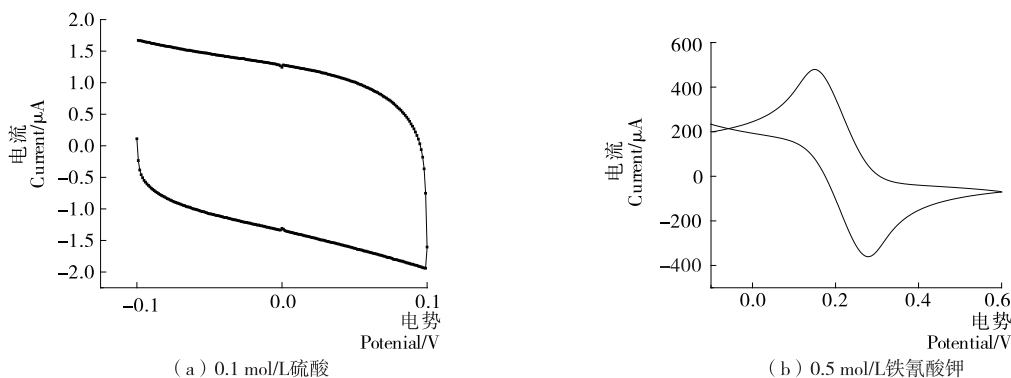


图 1 活化 CV 图

Figure 1 Cyclic voltammogram curve

2.2 底液的选择

2.2.1 最佳 pH 的确定 由图 2~5 可知,柠檬黄和日落黄的检测结果相似,均为溶液接近中性时峰电流较大,当 pH 为 6.8 时,柠檬黄、日落黄的峰电流分别为 3.74, 2.49 μA。故中性底液为较佳的测试条件。

2.2.2 添加剂的确定 由图 6~9 可知,当以 0.1 mol/L

硝酸钾为底液时,柠檬黄、日落黄对应峰电流值最大,分别为 4.23, 3.01 μA。所以选择 0.1 mol/L 硝酸钾作为底液添加剂。

2.3 实际样品的测定

在 0.1 mol/L 硝酸钾底液中,柠檬黄、日落黄的峰电流与浓度间的标准曲线方程分别为 $y = 2.8539x + 0.1469$

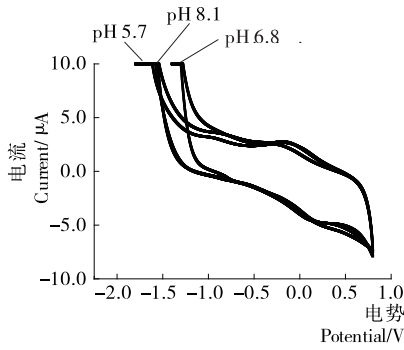


图 2 柠檬黄在不同 pH 时的 CV 图
Figure 2 Cyclic voltammograms of tartrazine with different pH value

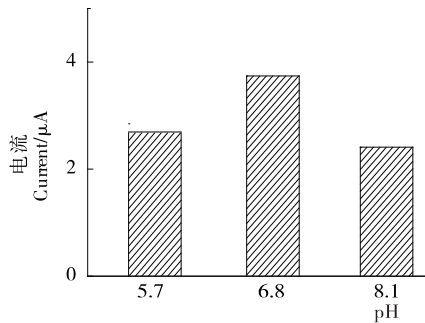


图 3 柠檬黄在不同 pH 时的的峰电流
Figure 3 Peak current of tartrazine with different pH value

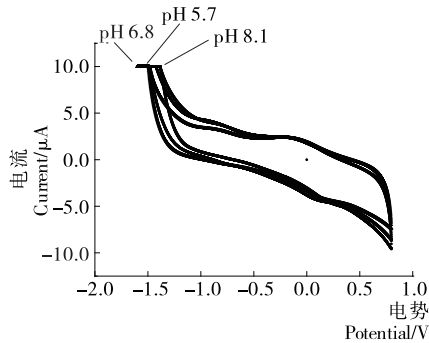


图 4 日落黄在不同 pH 时的 CV 图
Figure 4 Cyclic voltammograms of sunset yellow FCF with different pH value

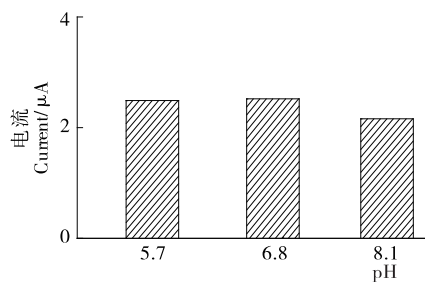


图 5 日落黄在不同 pH 时的峰电流
Figure 5 Peak current of sunset yellow FCF with different pH value

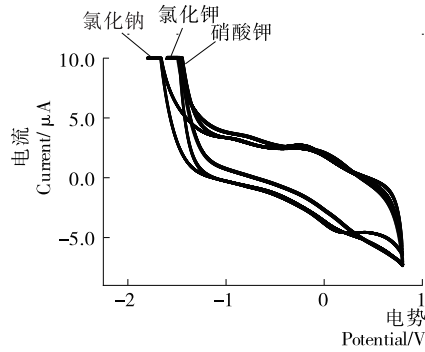


图 6 电解质溶液对柠檬黄循环伏安曲线的影响
Figure 6 The influence of electrolyte species on cyclic voltammograms for tartrazine

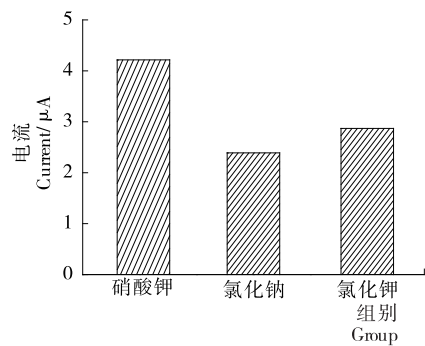


图 7 电解质溶液对柠檬黄峰电流的影响
Figure 7 The influence of electrolyte species on peak current for tartrazine

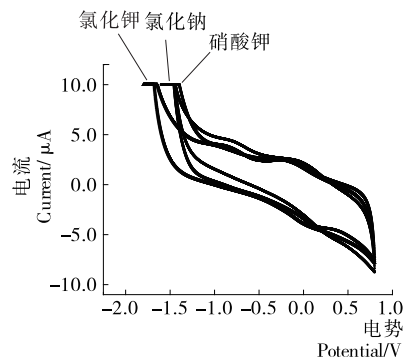


图 8 电解质溶液对日落黄循环伏安曲线的影响
Figure 8 The influence of electrolyte species on cyclic voltammograms for sunset yellow FCF

($R^2=0.9715$), $y=2.5511x+0.8341$ ($R^2=0.9767$), 当浓度为 $0.1\sim 0.8\ \mu\text{g/mL}$ 时, 峰电流与浓度呈较好的线性关系。

样品的循环伏安测试图如图 10 所示, 根据样品测得的峰电流值, 结合标准曲线方程, 经计算后得到的质量浓度如表 1 所示。

由表 1 可知, 5 种样品中柠檬黄色素含量为 $4.88\sim 6.06\ \text{mg/kg}$, 日落黄含量为 $4.37\sim 5.22\ \text{mg/kg}$ 。GB

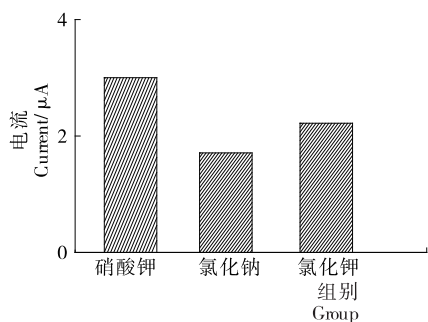


图9 电解质溶液对日落黄峰电流的影响

Figure 9 The influence of electrolyte species on peak current for sunset yellow FCF

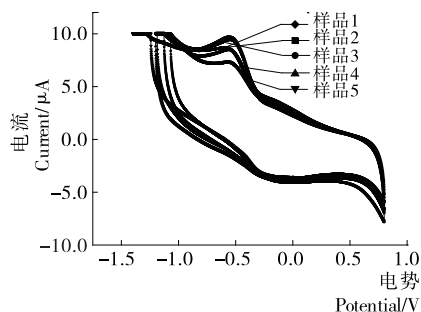


图10 样品的 CV 图

Figure 10 Cyclic voltammetric curves for sample determination

表1 5种实样的测试结果

Table 1 The actual determination data of 5 kinds sample

样品	mg/kg	
样品	柠檬黄	日落黄
样品 1(饮料)	4.88	4.63
样品 2(饮料)	5.64	4.37
样品 3(饮料)	5.20	4.84
样品 4(饮料)	5.52	4.77
样品 5(果冻)	6.06	5.22

2760—2014 中关于饮料中柠檬黄、日落黄使用的最大限量为 0.1 g/kg,关于果冻样品中柠檬黄的使用限量为 0.05 g/kg、日落黄的使用限量为 0.025 g/kg,说明 5 种样品中色素含量均符合国家标准。

2.4 方法稳定性及检测限

2.4.1 方法稳定性 由表 2 可知,柠檬黄、日落黄的相对标准差分别为 2.1%,2.3%,表明方法稳定性较好,可满足要求。

2.4.2 检出限 试验表明,柠檬黄、日落黄的检出限分别为 1.12,1.43 mg/kg。

2.5 样品加标回收率

由表 3、4 可知,当加标浓度为 2.0 mg/kg 时,柠檬黄

表 2 柠檬黄和日落黄测定的稳定性

Table 2 The stability of determination of sunset yellow FCF and tartrazine (n=6) mg/kg

试验数	柠檬黄	日落黄
1	4.65	4.43
2	4.44	4.53
3	4.41	4.31
4	4.52	4.56
5	4.56	4.41
6	4.25	4.67

RSD/%	2.1%	2.3%

表 3 柠檬黄的加标回收率

Table 3 The recovery rate of standard addition of tartrazine

样品	加标浓度/(mg·kg ⁻¹)	测定结果/(mg·kg ⁻¹)	回收率/%
1	2.0	2.05	102.5
2	2.0	2.03	101.5
3	2.0	1.86	93.0
4	2.0	2.23	111.5
5	2.0	2.14	107.0

表 4 日落黄的加标回收率

Table 4 The recovery rate of standard addition of sunset yellow FCF

样品	加标浓度/(mg·kg ⁻¹)	测定结果/(mg·kg ⁻¹)	回收率/%
1	2.0	2.01	100.5
2	2.0	2.16	108.0
3	2.0	1.83	91.5
4	2.0	1.94	97.0
5	2.0	2.29	114.5

回收率为 93.0%~111.5%,日落黄回收率为 91.5%~114.5%。

3 结论

通过循环伏安法测定了 5 种食品中柠檬黄和日落黄含量,对底液的 pH、添加剂种类及用量进行了优化,建立了快速测定食品中柠檬黄、日落黄的方法。该方法重现性好、操作简单、快速准确,仪器易于普及,避免了使用大型昂贵设备,更适合在基层检测工作中普及应用。后续可进一步提高方法的检测灵敏度及拓展合成色素的检测种类。

参考文献

- [1] 周伟娥, 凌云, 张元, 等. 食品中合成色素的前处理与检测方法研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2015(9): 150-156.
- [2] 张小曼, 马银海, 刘柱丽, 等. 无花果皮红色素微波提取及其稳定性[J]. 食品科学, 2010, 31(22): 289-292.

(下转第 98 页)

3.2 强化民、经、行、刑等部门法的系统协调

食品安全监管体系是一个社会性的体系,只有集全社会的经济、政治和人文资源才能完成,这需要一个漫长的、渐进的过程,体现在法律层面就是构建相互协调的体系和制度的过程。所以,《食品安全法》等食品安全领域的法律规定,应当与其他相关法律之间沟通协调,以尽量减少违法者规避法律的空间。对于这一点,资本主义发达国家就有了先例,即围绕“食品安全”这一主题,制定一部尽可能完善的《食品安全基本法》。如韩国在 2008 年对《食品卫生法》作出修订的同时,还与时俱进的出台了《食品安全基本法》,实现了食品安全立法和食品安全执法的基本统一,为构建科学的食品安全监管秩序奠定了法律基础。德国则选择联合企业自律、政府监督的双方力量,重申了食品企业的法律义务。

3.3 明确食品安全法律的权力、权利与责任

新修订的《食品安全法》虽然新增了食品安全委员会,这一国务院下属的统一的食品安全监管机构,同时明确规定将其日常监管权限赋予原有的食药监局(新一轮机构改革后,隶属于市场监督管理局)。该种设立在很大程度上缓解了传统的分段监管、各自为政的局面。然而,在具体实践过程中,依然困难重重。市场监督管理局、卫健委、农业农村局、税务、环保等部门之间还是分块监管。监管实践中的分块、分段监管与《食品安全法》设立的相对统一监管间,尚存在部分需要进一步明确职权和责任。此外,在食品安全法律责任部分涉及的民事、刑事以及行政责任的主体范围和责任事由,还需要再作进一步的区分与限定。

3.4 提高食品安全违法犯罪的制度惩罚成本

《食品安全法》第一百四十八条已经明确了食品安全领域内的惩罚性赔偿制度,然而实施效果并不理想。1 000 元的最低赔偿金制度,对于部分食品企业而言威慑

有限,可以考虑根据违法行为的性质设立差异化的最低赔偿金,以进一步提高违法食品企业的最低违法成本。《刑法》《侵权责任法》也可随之作出调整。在最高人民法院发布的食品安全犯罪的典型案例来看,不少严重危害生命健康的犯罪行为,在实际判决中刑期为 10 个月~15 年不等^[10]。行为人的犯罪成本同期望获利价值间存在明显差距,可从定罪和量刑两方面着手,通过数罪并罚或是限制量刑等方式提高食品企业的犯罪成本。

参考文献

- [1] 王云霞. 消费伦理的实质及其对传统伦理的超越[J]. 内蒙古民族大学学报: 社会科学版, 2009(5): 84-87.
 - [2] 杨磊. 论凯恩斯的高消费伦理思想[D]. 南昌: 江西师范大学, 2005: 8.
 - [3] MELVIN Aron Eisenberg. The principle of hadley v. baxendale[J]. California Law Review, 1992, 80(3): 563-613.
 - [4] 卢玮. 美国食品安全法制与伦理耦合研究(1906—1938)[D]. 上海: 华东政法大学, 2014.
 - [5] West Publishing Company. Corpus juris secundum; A complete restatement of the entire american law as developed by all reported cases[M]. [S.l.]: West Publishing Company, 1982: 28.
 - [6] MELVIN A Eisenberg, BRETT McDonnell. Expectation damages and the theory of overreliance[J]. Hastings Law Journal, 2003, 54(7): 1 344.
 - [7] 科斯. 企业、市场与法律[M]. 盛洪, 陈郁, 译. 上海: 格致出版社, 2009: 33.
 - [8] 郑凤田. 中国农业的“布朗综合症”[N]. 社会科学报, 2013-04-25(006).
 - [9] 卢玮. 法律伦理学视域下我国食品安全法的构建与完善[J]. 理论与改革, 2015(3): 164-167.
 - [10] 黄晓亮. 食品犯罪的行政法基础论析[J]. 法学杂志, 2019(3): 51-59.
-
- [3] 段晓嫣, 田艳, 邓放明. 火龙果色素生物活性及其提取纯化研究进展[J]. 食品与机械, 2017, 33(10): 214-219.
 - [4] 孙晓莎, 顺成. 天然食用色素的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(18): 198-201.
 - [5] 任水英, 赵建勇, 孙蕾. UPLC法同时测定“注水西瓜”中的 4 种合成色素和 2 种甜味剂[J]. 中国酿造, 2014, 33(10): 133-135.
 - [6] 戚平, 刘佳, 毛新武, 等. 食品中色素检测的研究进展[J]. 食品与机械, 2018, 34(11): 167-173.
 - [7] 孙娅娜, 朱蕾, 崔芳. 高效液相色谱法测定糕点中的柠檬黄、日落黄和亮蓝[J]. 食品科技, 2011, 36(12): 310-312.
 - [8] 杨微微, 王偈瓿, 许乾丽, 等. 高效液相色谱法测定面条中柠檬黄、日落黄含量的不确定度分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(7): 2 208-2 214.
 - [9] 张彩凌, 牛春芳, 葛兴信, 等. 高效液相色谱法测定栅藻中 5 种类胡萝卜素的含量[J]. 分析科学学报, 2016, 32(2): 269-272.
 - [10] 方晓丽. 超高效液相色谱法测定饮料中 6 种合成色素[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(18): 166-171.
 - [11] 黄文氢, 刘静. 液体核磁共振法快速检测食品中的 3 种食用合成色素[J]. 分析试验室, 2018, 37(7): 848-851.
 - [12] 陈林情, 杨昆, 苏安梅, 等. 毛细管电泳法检测饮料中的色素[J]. 分析科学学报, 2018, 34(1): 123-126.
 - [13] 李婉君, 张振宇, 朱秋芳, 等. 沸石修饰聚丙烯酰胺复合材料富集: 分光光度法测定日落黄色素[J]. 山东化工, 2017, 46(6): 73-76.
 - [14] 郭光美. 紫外分光光度法同时测定食品中多组分人工合成色素[J]. 食品科技, 2014, 39(9): 324-327.
 - [15] 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.
 - [16] 魏小平, 王强, 刘荣芬, 等. 单扫描示波极谱法测定食品中禁用色素苏丹红 I [J]. 理化检验: 化学分册, 2008, 44(8): 719-721.

(上接第 83 页)