

# 高效液相色谱法快速检测食品中苏丹红的含量

曹丽芬, 姚黎霞, 何良兴, 茹巧美 (浙江省杭州市余杭区农产品监测中心, 浙江杭州 311119)

**摘要** [目的] 建立快速检测食品中苏丹红(苏丹红 I、II、III、IV) 含量的高效液相色谱法, 简化样品的前处理, 降低成本, 缩短仪器检测时间。[方法] 选用 Athena C<sub>18</sub>-XDB 色谱柱(4.6 mm × 150.0 mm, 3.5 μm), 以乙腈水溶液和乙腈丙酮溶液为流动相进行等度洗脱, 通过二极管阵列检测器检测食品中苏丹红。[结果] 该方法检测线性良好, 相关系数  $R \geq 0.999 1$ , 检出限为 0.01 mg/L, 相对标准偏差( $n = 10$ ) 为 0.9% ~ 2.0%, 回收率为 90% ~ 96%。[结论] 该法具有较高的准确度和精密性, 适用于食品中苏丹红含量的测定。

**关键词** 高效液相色谱; 苏丹红; 食品

中图分类号 S509.9 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2014)05-01532-02

## High Performance Liquid Chromatographic Method for Rapid Determination of Sudan in Food

CAO Li-fen et al (Agricultural Products Monitoring Center in Yuhang District of Hangzhou City, Hangzhou, Zhejiang 311119)

**Abstract** [Objective] A analytical method was established to determine Sudan (Sudan I, II, III, IV) content in food by high performance liquid chromatography (HPLC) with simplified sample pre-treatment, reduced cost and shorten instrument detection time. [Method] The Sudan were separated on an Athena C<sub>18</sub>-XDB column (4.6 mm × 150.0 mm, 3.5 μm) by isocratic elution using acetonitrile water solution and acetonitrile acetone solution as mobile phase, and analyzed with a diode-array detector. [Result] The method showed a good linear relationship with correlation coefficient of more than 0.999 1. The limit of detection (LOD) was 0.01 mg/L, the relative standard deviation ( $n = 10$ ) was between 0.9% - 2.0%, and the recovery rate was between 90% - 96%. [Conclusion] The method has a high accuracy and precision, which is suitable for analyzing the Sudan content in food.

**Key words** High performance liquid chromatography (HPLC); Sudan; Food

苏丹红是偶氮苯类人工色素, 属于工业染料, 主要用于油、蜡、鞋等的增光着色。苏丹红及其代谢产物具有致癌性, 世界卫生组织早就明文规定禁止苏丹红作为食品添加剂, 我国在食品添加剂使用标准<sup>[1]</sup>中也禁止使用苏丹红。但由于苏丹红价格低廉、颜色鲜艳、不易褪色<sup>[2]</sup>, 一些不法商贩将其添加到食品中, 极大地危害消费者的健康。

国内外报道的苏丹红检测方法主要有气相色谱-质谱联用法<sup>[3]</sup>、高效液相色谱法<sup>[4-6]</sup>、液相色谱-质谱法<sup>[7-8]</sup>、薄层层析法<sup>[9]</sup>等, 有些由于仪器和试剂昂贵难以普及。目前我国检测苏丹红(苏丹红 I、II、III、IV) 的国标方法为 GB/T19681-2005<sup>[10]</sup>, 该方法为高效液相色谱法, 需用氧化铝过柱, 并经过多次浓缩提取, 重复性和回收率都不太理想, 同时该方法采用梯度洗脱, 检测耗时长。笔者在该方法的基础上进行优化, 以期建立一套快速准确的食品中苏丹红的分析方法, 便于在实际工作中应用。

## 1 材料与与方法

**1.1 材料** 主要仪器: Agilent 1200 高效液相色谱仪配有四元泵、DAD 紫外检测器和自动进样器, 安捷伦科技有限公司; KQ5200 超声波清洗仪, 昆山市超声仪器有限公司; ML204/02 分析天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; CT14RD 台式低速冷冻离心机, 上海天美科学仪器有限公司; Milli-Q 超纯水处理器, 美国 Millipore 公司。主要试剂: 标准品为苏丹红 I、苏丹红 II、苏丹红 III、苏丹红 IV, 纯度  $\geq 87\%$ ; 甲醇、乙醇、丙酮、正己烷、乙醚, HPLC 级。

**1.2 色谱条件** 色谱柱: Athena C<sub>18</sub>-XDB 分析柱(4.6 mm × 150.0 mm, 3.5 μm); 流动相: 溶剂 A 为 0.1% 甲酸的水溶液: 乙腈 = 85:15, B 为 0.1% 甲酸的乙腈溶液: 丙酮 = 80:20;

流速 1 ml/min; 进样量 10 μl; DAD 紫外检测器; 检测波长 478 nm。

**1.3 标准溶液配制** 分别称取苏丹红 I、II、III、IV 各 10.0 mg (按实际含量折算), 用乙醚溶解后用正己烷定容至 250 ml, 配制成标准储备液。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, 配制成 0、0.16、0.32、0.64、1.28、2.56 mg/L 标准溶液, 经 0.45 μm 的水系滤膜过滤后, 按“1.2”的色谱条件进样分析。

**1.4 样品前处理** 将样品剪碎, 称取 10~20 g (准确至 0.01 g) 样品于离心管中, 加入 10~30 ml 5% 丙酮的正己烷液, 3 000 r/min 离心 10 min, 过滤, 再用 10 ml 5% 丙酮的正己烷液洗涤数次, 合并滤液, 于旋转蒸发仪上蒸至 5 ml 以下, 用正己烷转移并定容至 5 ml, 经 0.45 μm 有机滤膜过滤后待测。

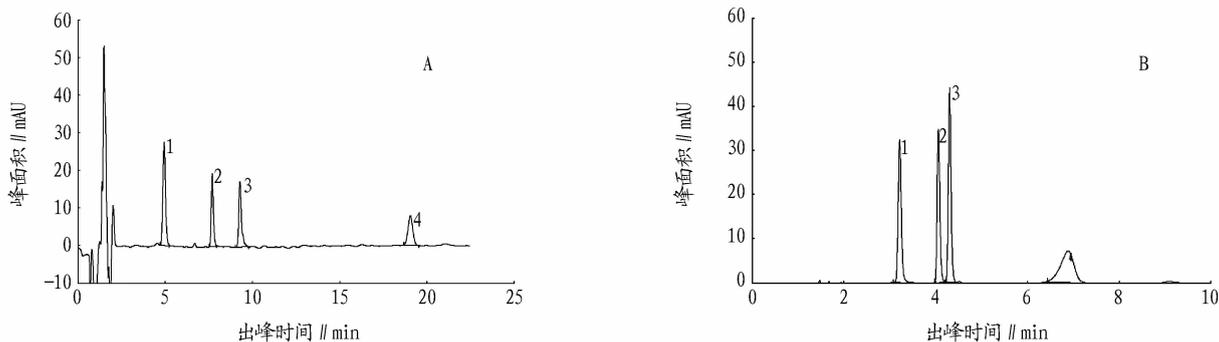
## 2 结果与分析

### 2.1 色谱条件的选择

**2.1.1 波长的选择。** 该试验采用二极管阵列检测器, 可在紫外-可见波长范围内对被分离组分扫描获得其吸收光谱。该试验分别对苏丹红 I、II、III、IV 在波长 200~700 nm 进行光谱扫描和参考其他文献, 发现在波长 478 nm 处均有较高的灵敏度, 故选定 478 nm 为检测波长。

**2.1.2 流动相的优化。** 采用国标方法 GB/T19681-2005 检测, 苏丹红 I、II、III、IV 保留时间分别在 4.936、7.689、9.275、19.039 min, 且该方法用的是梯度洗脱, 加上稳定柱子所需时间, 走完一个梯度需要 40 min, 耗时太长(图 1A)。综合考虑检测时间和分离度, 最后确定流动相比例为溶液 A(0.1% 甲酸的水溶液: 乙腈 = 85:15): 溶液 B(0.1% 甲酸的乙腈溶液: 丙酮 = 80:20) = 10:90, 仅 8 min 既可全部出峰, 大大节省了检测时间(图 1B)。

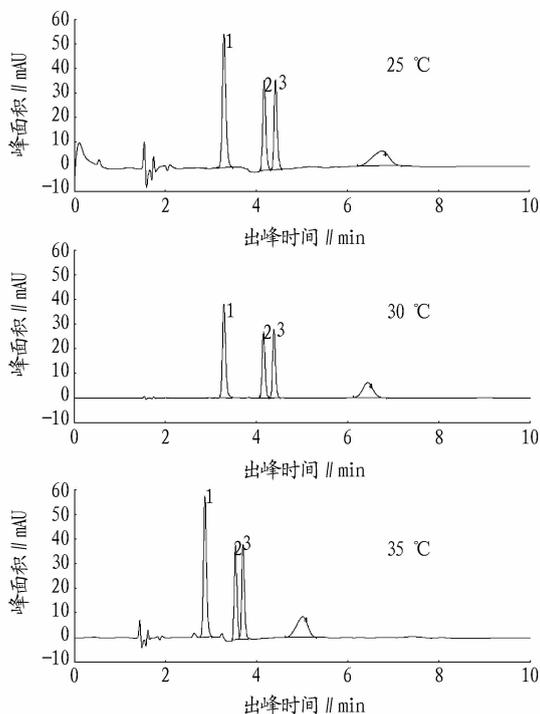
**2.1.3 柱温的选择。** 研究柱温在 25、30、35 °C 条件下对测



注:A. 国标方法;B. 该研究建立的方法;1. 苏丹红I;2. 苏丹红II;3. 苏丹红III;4. 苏丹红IV。

图1 苏丹红 I~IV 高效液相色谱

定结果的影响(图2),发现柱温在 35 ℃时,苏丹红II和苏丹



注:1. 苏丹红I;2. 苏丹红II;3. 苏丹红III;4. 苏丹红IV。

图2 苏丹红标准品在不同柱温下的色谱

红III分离不完全,25 ℃时检测时间相比较于 30 ℃较长,峰形也是 30 ℃最好。因此,试验柱温选择为 30 ℃。

**2.2 线性范围、检出限和精密性试验** 在优化试验条件下,苏丹红 I、II、III、IV 的质量浓度( $X$ )在 0.16 ~ 10.00 mg/L 范围内与其色谱峰面积( $Y$ )均呈良好的线性关系,相关系数为 0.999 1 ~ 0.999 5,检出限( $S/N=3$ )为 0.01 mg/L。对 1.28 mg/L 的混合标准样品进行测定,重复进样 10 次,其相对标准偏差( $RSD$ )为 1.6% ~ 2.0%,结果见表 1。

表1 苏丹红 I~IV 的线性方程、相关系数、检出限与相对标准偏差

分析物质	回归方程	相关系数( $r$ )	检出限 LOD mg/L	相对标准偏差( $RSD$ )/%
苏丹红I	$Y=158.02X-8.224$	0.999 1	0.01	1.6
苏丹红II	$Y=155.16X-8.161$	0.999 5	0.01	0.9
苏丹红III	$Y=186.71X-13.612$	0.999 5	0.01	1.5
苏丹红IV	$Y=160.03X-9.795$	0.999 2	0.01	2.0

注: $Y$ 为色谱峰面积; $X$ 为质量浓度(mg/L)。

**2.3 回收率试验** 选取具有代表性的 3 种样品,含水量较大的酱腌菜、固体样品方便面和粉末样品辣椒粉,且该 3 种样品均未检测出苏丹红。分别称取样品 10 g,各加入 0.02 mg 苏丹红 I、II、III、IV,平行测定 3 次,得出回收率在 90% ~ 96%,标准偏差  $RSD$  在 0.9% ~ 3.8%,加标量越大, $RSD$  值越小(表 2)。

表2 样品中回收率和相对标准偏差( $RSD$ ) ( $n=3$ )

样品名称	检出值//mg/L				回收率//%				相对标准偏差 $RSD$ //%			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
酱腌菜	0.019 2	0.018 4	0.018 0	0.018 7	96.0	92.0	90.0	93.5	1.1	2.5	1.5	3.8
方便面	0.018 5	0.018 9	0.019 1	0.019 0	92.5	94.5	95.5	95.0	0.9	1.2	2.3	2.4
辣椒粉	0.018 7	0.018 5	0.018 3	0.018 2	93.5	92.5	91.5	91.0	2.9	2.4	1.8	1.7

注:I. 苏丹红I;II. 苏丹红II;III. 苏丹红III;IV. 苏丹红IV。

### 3 结论

该研究采用高效液相色谱法快速测定食品中苏丹红(苏丹红 I、II、III、IV)含量,样品前处理采用离心提取,再浓缩定容,流动相比为溶液 A(0.1% 甲酸的水溶液:乙腈 = 85:15):溶液 B(0.1% 甲酸的乙腈溶液:丙酮 = 80:20) = 10:90,柱温 30 ℃,检测波长为 478 nm。该方法操作简单快速,回收率、精密性均满足要求,适用于食品中苏丹红的定性、定量分析。

### 参考文献

- [1] 杜振霞,孙殊琦.超高效液相色谱-串联四极杆质谱联用分析鸭蛋黄中的苏丹红 I~IV[J]. 色谱,2007,25(5):705-710.
- [2] 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所. GB2760-2007. 食品添加剂使用卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [3] 林信,王玉萍,沈其萍,等. GC/MS, SIM 定性定量分析食品中的苏丹红 1 号[J]. 职业与健康,2006,22(22):1945-1946.
- [4] 徐小艳,邓世俊,孙远明. 分子印迹固相萃取-高效液相色谱法测定食品中苏丹红 I~IV 的测定[J]. 理化检验-化学分册,2013,49(2):153-156.

合理利用农村土地资源,逐步扩大城市发展规模,不能过早圈地而造成土地资源的闲置和浪费。要建立科学合理的农村土地流转制度,鼓励那些不愿意从事农业工作或打算在城市定居的农民工将土地转移给农业生产大户,便于农业统一经营和规模化生产,加快农业现代化进程。

**3.2 保障就业,引导农民角色转变** 农民转市民,就业是关键。土地是农民安身立命的重要资源。要让农民愿意离开祖祖辈辈生活过的农村,必须先解决农民的生活来源问题,也是生存与发展的关键。解决这个问题,也是一个循序渐进的过程。政府在转移农村剩余劳动力与推进城镇化进程中,应切实解决好就业问题,解决农民进城的后顾之忧。

将“农转非”由潜力转变为现实,要在加强城镇基础设施建设,增加城镇就业机会的同时,采取鼓励农村劳动力转移和向非农产业聚集的综合措施。一要深化户籍制度改革,取消农业、城镇户口界线,建立城乡统一的户口登记管理制度;二要实行统一的城乡居民就业政策,取消对进城务工人员歧视,营造一个公平竞争的良好社会环境,使他们不但能在城市生活下去,还能生活得好<sup>[6]</sup>。

**3.3 培育产业,协调城乡发展** 统筹城乡协调发展,关键在产业。要结合乡镇当地的优势和条件,把培育产业作为抓手,只有产业培育好了,才能搞活经济,才能促进农民工就业,才能加速农民转变市民的进程。要力争建立品牌支撑体系,提高产业竞争力,发挥区域品牌对资源的优化配置作用,把发展特色产业与小城镇建设结合起来,通过培育特色产业和龙头企业,突破城乡发展的制约瓶颈,提高区域经济综合竞争力,着力解决城乡一体化发展的难题<sup>[7]</sup>。以赣南的江西国兴集团百丈泉食品饮料有限公司为例,该公司是一家致力于地方农产品研发、生产、销售为一体的综合型民营企业。该企业不断从当地农村采购农产品,此举既吸纳了农民工就业,又提高了当地农民搞农业生产的积极性。该企业解决了几百人的就业问题,其员工大部分来源于农村,他们当中不少人选择在兴国县城(企业所在地)买房安家落户。该公司的建立和发展既推动了新农村建设,又加速了城镇化进程,实现了两者的协调统一。

**3.4 抢抓机遇,落实中央政策** 随着《若干意见》的正式出台和实施,国家将对赣南等原中央苏区发展提供各方面的支持,国务院各部委也将进行对口支援,赣南地区也将享受西部地区大开发的一些政策。

赣南地方政府应以《若干意见》的颁布与实施为契机,抢抓机遇,立足于地方经济社会发展现状的基础上,科学规划,

精心布置,尽快推进赣南新农村建设和城镇化进程。

**3.5 创新制度,增强政府服务职能** 在推进新农村建设与城镇化进程中,地方政府大有可为。政府要协调好农村与城市工作,必须敢于创新制度,不断增强政府的服务职能,根本解决农民与市民的后顾之忧。尤其是在群众十分关切的社会保障、医疗保险、社会救助、教育等方面加大攻坚力度。以社会保障方面为例,地方政府应建立起城乡统筹的社会保障制度,新疆的呼和浩特市就是很好的例子。2009年10月1日《呼和浩特市政府农村和城镇居民社会养老保险暂行办法》生效,呼和浩特积极探索居民社会养老保险城乡统筹的、全面覆盖的新型保障办法,在实践中逐步摸索出了“全市统筹、帐随人走、居住地管理”的有效保障模式,实现了进城农牧民养老、失业、工伤、生育保险与城镇居民同等待遇<sup>[8]</sup>。

#### 4 小结

新农村建设不仅是一个关系到农民切身利益的问题,还是一个涉及到社会和谐发展的问题,其目标是要在全国范围内构建全面小康社会,其本质是代表最广大人民群众的根本利益。通过工业反哺农业,城市支援农村,切实向赣南农业、农村、农民倾斜和帮扶,缩小区域间、城乡间的差距,实现赣南城乡协调发展。在推进赣南城镇化进程中,赣南地方政府应采取科学规划、阶段实施的方针,不断进行有益的探索和科学的实践。由于城镇化是一个系统的动态的长期的发展过程,需要不断总结经验,有必要向发达国家或国内城镇化搞得好的城市学习,不断开拓城镇化发展新局面。

新农村建设和城镇化不是两项独立的工作,两者相互影响,相互渗透。赣南地方政府必须实事求是,因地制宜,将新农村建设和城镇化发展结合起来,采取多种路径加以协调,加快赣南早日实现全面小康社会建设。

#### 参考文献

- [1] 阎俊爱,荆树伟. 山西城镇化快速推进背景下新农村建设模式探讨[J]. 未来与发展,2012(10):93-96.
- [2] 易国锋. 新农村建设和农村城镇化互动关系的纽带[J]. 农业经济,2008(5):9-10.
- [3] 王玉武. 美国城镇化给我们的几点启示[J]. 农业发展与金融,2013(11):43-47.
- [4] 张磊. 试论新农村建设和城镇化并行发展关系[J]. 社会科学战线,2011(9):48-53.
- [5] 高霞. 城镇化进程中的新农村建设[J]. 经济问题探索,2006(3):74-78.
- [6] 孙志刚,杨兰伟. 统筹城乡经济 推动城镇化和新农村建设步伐[J]. 农业科技管理,2006(4):6-7.
- [7] 吴杨,丁家云,杜志雄. 基于城镇化与新农村建设良性互动的统筹城乡发展战略[J]. 管理学报,2012(3):376-379.
- [8] 武斌斌. 城镇化发展进程中的新农村建设研究——以呼和浩特市新农村建设为例[J]. 商场现代化,2013(29):181-182.

(上接第1533页)

- [5] 徐明敏,杨毅华,陈波. 同时测定唇彩中苏丹红I和II的高效液相色谱法的建立[J]. 浙江预防医学,2013,25(2):12-15.
- [6] 李军,雍伟,李刚,等. HPLC法测定辣椒及其制品中苏丹红色素含量[J]. 检验检疫科学,2005,15(2):43-45.
- [7] 杨强,李刚,彭涛,等. 辣椒及其制品中苏丹红I号的HPLC-MS/MS检测方法[J]. 中国食品卫生杂志,2005,17(6):511-513.

- [8] 林宏琳,华永有,倪蕾,等. 液-质联用法同时测定食品中罗丹明B和苏丹红染料[J]. 中国卫生检验杂志,2012,22(10):2302-2305.
- [9] 王鲜俊,缪红,文君. 薄层色谱法测定海椒面中的苏丹红[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(12):1475-1476.
- [10] 国家粮食质量监督检验中心,大连市产品质量监督检验所. 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]. 北京:中国标准出版社,2005:1-4.