

中药和食品中非法添加染色物的监管及检测技术分析

林茂铨¹, 金 鸣², 林 红^{3△}

(1. 国家药品监督管理局食品药品审核查验中心, 北京 100044; 2. 福建省食品药品质量检验研究院, 福建福州 350001; 3. 福建省药品审核查验中心, 福建福州 350001)

摘要:目的 提高对中药和食品中非法添加染色物的监管水平。方法 从现行质量标准对染色添加物的标准要求, 各国对掺假现象的监管, 以及非法添加染色物的检测 3 个方面分析中药和食品中非法添加染色物的现状。结果 各国允许中药和食品中添加染色物的标准存在差异, 借助先进的检测技术可准确、快速地测定添加的染色物。结论 及时制定和更新国家标准, 并与国际标准接轨, 积极开发新检测技术, 可有效提高中药和食品中非法添加染色物的监管水平。

关键词: 中药; 食品; 染色物; 色素; 掺假; 检测技术; 药品监管

中图分类号: R932; R282.5

文献标志码: A

文章编号: 1006-4931(2022)07-0001-07

Supervision and Detection Technology of Dyes Illegally Added in Traditional Chinese Medicine and Food

LIN Maoquan¹, JIN Ming², LIN Hong³

(1. Center for Food and Drug Inspection of NMPA, Beijing, China 100044; 2. Fujian Institute for Food and Drug Quality Control, Fuzhou, Fujian, China 350001; 3. Fujian Center for Drug Inspection, Fuzhou, Fujian, China 350001)

Abstract: Objective To improve the supervision level of dyes illegally added in traditional Chinese medicine (TCM) and food. **Methods** The current situation of dyes illegally added in TCM and food was analyzed from three aspects: the standard requirements of current quality standards for added dyes, the supervision of adulteration in various countries, and the detection of illegally added dyes. **Results** There were differences in the standards of allowing the addition of dyes in TCM and food in various countries. With the help of advanced detection technology, the added dyes can be determined accurately and quickly. **Conclusion** Timely formulating and updating national standards, integrating with international standards and actively developing new detection technologies can effectively improve the supervision level of dyes illegally added in TCM and food.

Key words: traditional Chinese medicine; food; dye; pigment; adulteration; detection technology; drug supervision

在药品和食品中违规掺假、添加的非食用合成色素和滥用的食用合成色素^[1-2]多为工业染料,对人的健康危害极大。如蒲黄、黄连、黄芩、黄柏、延胡索、石斛、西红花等非法添加的金胺 O 属接触性致癌物,已被列为禁用染料,会损害人体的肾脏和肝脏^[3]。红花、姜黄等非法添加的金橙 II 也具有毒性^[4-5]。常见食品中非法添加食用合成色素,且超量滥用,甚至添加对人体有致畸、致癌、致突变作用的工业染料,如在菲律宾、印度、中国和台湾地区食品中常发现的违禁工业染料苏丹红 I ~ IV 和罗丹明 B 均有致癌性,其中罗丹明 B 为三类致癌物,能引起动物的基因毒性、神经毒性和慢性毒性^[6]。美国食品药品监督管理局(FDA)在 2009 年至 2016 年多次对从墨西哥进口的糖果发出含有罗丹明 B 的警告^[7],并召回了添加苏丹红的食品^[8]。欧洲联盟(简称欧盟)食品和饲料快速预警系统(RASFF)也定期对包括食品染色的造假发出警报^[9]。各国在对中药和食品中不断出现的违法添加现象加强监管的同时,也制定了各类违禁染色物

准确、高效的检测方法和标准。现介绍如下。

1 中药

1.1 法定标准对添加色素的规定

2020 年版《中国药典(四部)》通则色素测定法指导原则中明确规定,中药(中药材和中药饮片)不允许使用色素,药品生产中色素的使用应符合国家药品监管部门的有关规定^[10]。《美国药典》将易发生掺假和污染的色素和草药、香料收录于《食品化学法典》(FCC)中,且开设了免费的在线 FCC 论坛,作为专家委员会最终批准前定期向企业和公众征求意见和评价的平台。欧盟委员会及日本起草的法规也将色素归在食品添加剂项下。

1.2 中药染色掺假的现状与监管

1.2.1 现状

中药染色的方式主要有提取有效成分后染色、劣质药材染色、增重染色及造假染色。国内被曝光染色掺假的中药多为红色系、黄色系和深色系,包括食用级和

第一作者:林茂铨,男,大学本科,助理工程师,研究方向为药品检查,(电子信箱)421080333@qq.com。

△通信作者:林红,女,硕士,主任药师,研究方向为药品检查和质量控制,(电子信箱)1021630738@qq.com。

工业用染色剂。血竭、朱砂、西红花中常见苏丹红、808猩红染色;红花检出的违法色素添加剂由单一的金橙Ⅱ,发展到酸性红73、胭脂红、日落黄、柠檬黄、偶氮玉红、金胺O、新品红、苏丹红Ⅳ等近10种。为了逃避监管并谋取利益,国内市场上还出现了在药材中添加不同基质的染色剂,如将水溶性和脂溶性染色剂混合及用不同色系的染色剂,根据需要按不同比例调配成混合型染色剂后喷洒,这些新出现的违法添加现象对药品管理部门的监管和检测水平都提出了更高要求。2011年至2018年,中药中检出的非法添加色素多为合成色素、工业染料和颜料。详见图1。

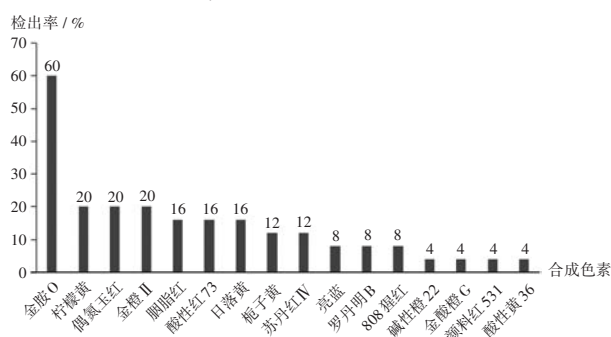


图1 2011年至2018中药中常见非法添加色素的检出情况

Fig. 1 Detection of common pigments illegally added in TCM from 2011 to 2018

1.2.2 监管

在美国,FDA负责管理色素添加剂,根据是否需要验证分为需要验证的合成(人造)色素和免于验证的天然成分中提取的色素,并规定添加的色素必须是经过批准的成分,且有明确标签。FDA对色素批准的评估考虑物质的成分和性质、一般需要使用的剂量、短期和长期的健康影响、各种安全因素,要求获得批准色素的使用水平要远低于可能会产生不良反应的水平。

中国出产的部分中药染色时,为了得到特殊的色调而采用一系列不同的混合着色剂,如先染成黄色再染成红色^[11]。对于进口草药中违法添加的染色剂,FDA采取发布警告信并召回产品的策略。RASFF也定期公布需要关注的非法添加染色剂名单,2003年至2012年发出的名单中排名前2的苏丹红Ⅰ和苏丹红Ⅳ均为违禁工业染料^[12]。

国家药品监督管理局发布的《关于印发中药饮片质量集中整治工作方案的通知》(国药监[2018]28号),以及2013年开展的药品“两打两建”专项行动,集中整治了中药饮片质量和中药材专业市场的违法生产和违法经营问题,对于打击包括中药材和中药饮片中添加染色物的违法行为均取得了较好成效。以红花检验为例,2010年由染色造成的不合格率为26.2%^[13];整治后,全国中药材和中药饮片质量检验统计年报显示,2015年至2018

年分别为24%,16%,16%,7%,不合格率逐渐下降。

1.3 中药中非法添加色素的检测方法

为了有效控制中药材及中药饮片的质量,国家陆续发布《中药材及中药饮片药品检验补充检验方法和检验项目批准件》。截至2017年3月,经国家批准发布中药染色掺假补充检验方法和检验项目批准件共83个,涉及蒲黄、黄芩、五味子、红花、朱砂、血竭、乌梅、黄柏、黄连、延胡索、青黛、人工牛黄、冬虫夏草、西红花、石斛、菟丝子等中药品种,制定了对金胺O、金橙Ⅱ、柠檬黄、胭脂红、日落黄、赤藓红、酸性红73、苋菜红、亮蓝、新品红、孔雀石绿、苏丹红Ⅰ、苏丹红Ⅳ、808猩红、偶氮玉红等色素的补充检验标准。由于人工合成色素多为水溶性和脂溶性色素,中药中色素检测的前处理方法多以70%甲醇或70%乙醇为溶剂进行超声提取,优化提取过程中多采用固相萃取(SPE)法。采用的检测方法以薄层色谱(TLC)法为主,结合高效液相色谱(HPLC)法进行辅助验证,但仍不能满足药品监督管理部门对各种新的违法添加行为的监管需要。当样品前处理复杂、直接采用HPLC法不利于样品的快速筛查时,可先采用TLC法进行快速初筛定性,再采用HPLC法测定含量,对金胺O、金橙Ⅱ的检测限可达0.03~0.10 mg/kg。定量后,再采用液相色谱串联质谱(LC-MS/MS)法进一步验证检测结果,对金胺O、金橙Ⅱ的检测限可达0.2~11.0 μg/kg,且可同时进行多残留的高通量分析,广泛用于违禁色素检测领域。已建立的部分中药非法添加色素代表性检测方法见表1。此外,还可采用太赫兹光谱技术^[23]对中药中非法添加色素进行检测,可根据物质在不同频率范围的吸收图谱的差异进行定性和定量分析。

2 食品

2.1 各国食品标准对色素的规定

食用色素按来源主要分为食用天然色素和食用合成色素。《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760-2014)规定,可用于食品的色素有67种,其中合成色素11种,天然色素56种。世界各国允许在食品中使用的合成色素几乎都是水溶性色素,基本不再将毒性较大的脂溶性色素用于食品着色。《国际食品法典》中允许在食品中添加的合成色素有亮蓝、赤藓红、日落黄、胭脂红、坚牢绿^[24]。欧盟地区作为世界上最大的食用香料和中草药进口市场,允许食品中添加的色素最多,为19种;而美国、加拿大、中国、日本、澳大利亚及新西兰允许的色素分别为9种、10种、11种、12种、12种。其中,亮蓝是上述国家及地区共同允许使用的色素;其他色素允许使用情况有一定差异,如赤藓红和日落黄除澳大利亚和新西兰以外大部分国家允许使用,

表 1 已建立的部分中药非法添加色素代表性检测方法

Tab. 1 Established representative detection methods of pigments illegally added in some TCM

中药	检出成分	检测方法	已建立检测方法的色素(检测限)	参考文献
血竭	苏丹红Ⅰ~Ⅳ	TLC法、HPLC法、超高效液相色谱(UPLC)法、UPLC串联质谱(UPLC-MS/MS)法	灿烂黄、二甲基黄、胭脂红、日落黄、靛蓝(0.01 μg/mL)、甲基橙、金胺O、皂黄、金橙G、诱惑红、偶氮玉红、金橙Ⅰ、新品红、酸性红73、碱性橙21、金橙Ⅱ、赤藓红、罗丹明B、对位红、苏丹红Ⅰ~Ⅳ、808 猩红、亮蓝(0.01 μg/mL)、柠檬黄、苋菜红、碱性橙(0.02 μg/mL)、亚甲基蓝(0.05 μg/mL)	14
朱砂	苏丹红Ⅰ、苏丹红Ⅱ、808 猩红、罗丹明B			
西红花	柠檬黄、胭脂红、碱性橙21、日落黄、金橙G、偶氮玉红、金胺O、金橙Ⅱ、酸性红73、碱性橙22、罗丹明B、808 猩红			
延胡索	金胺O			
黄柏	金胺O(含量为0.94~3.11 mg/kg)			
St. John 's Wort 及其提取物和成品	亮蓝、苋菜红、柠檬黄、日落黄(在提取物和成品中检出,药材中未发现)	高效薄层色谱(HPTLC)法、LC-MS/MS法	亮蓝、苋菜红、柠檬黄、日落黄	15
延胡索	金胺O	离子迁移谱(IMS)法	金胺O(0.005%)、苋菜红(0.05%)、日落黄(0.01%)	16
Saffron (Crocus sativus L.)	掺假染色粉末(AD.01.JM,AD.13.JM)和柱头	聚合酶链式反应-扩增DNA片段(PCR-DNA)	纯正藏红花粉末(西班牙)、花粉和柱头	17
红花	金橙Ⅱ	高效薄层色谱-质谱(HPTLC-MS)法	苏丹红Ⅰ(2.3 ng/band)、苏丹红Ⅱ(3.2 ng/band)、苏丹红Ⅲ(1.7 ng/band)、苏丹红Ⅳ(2.8 ng/band)、808 猩红(2.9 ng/band)、苏丹红7B(9.9 ng/band)、孔雀石绿(2.5 ng/band)、碱性橙Ⅱ(3.3 ng/band)、金胺O(2.7 ng/band)、金橙Ⅱ(2.5 ng/band)、赤藓红(2.5 ng/band)	18
血竭、滴达丸、金谷丸	苏丹红Ⅰ、苏丹红Ⅳ			
伤科七味片	808 猩红			
神宫药片等中药及中成药				
藏红花	姜黄素、山栀子花提取物、栽培的雄蕊和红花,苏丹红Ⅰ~Ⅳ	核磁共振氢谱(¹ H-NMR)法、化学微量法	藏红花、姜黄素、山栀子花提取物、栽培的雄蕊和红花、苏丹红	19,20
枸杞	胭脂红(含量为223.4~601.4 μg/kg)	LC-MS/MS法	柠檬黄(3.0 μg/kg)、苋菜红(3.0 μg/kg)、胭脂红(1.5 μg/kg)、日落黄(0.8 μg/kg)、诱惑红(3.0 μg/kg)、赤藓红(1.5 μg/kg)、酸性红14(0.8 μg/kg)、酸性红2G(1.5 μg/kg)、酸性红26(1.5 μg/kg)、酸性红52(0.3 μg/kg)、酸性红73(0.8 μg/kg)、酸性橙Ⅰ(0.3 μg/kg)、酸性橙Ⅱ(0.2 μg/kg)、酸性橙Ⅳ(0.3 μg/kg)、酸性橙G(2.5 μg/kg)	21
掌叶大黄、黄檗、枳、柑橘、海巴戟、巴戟天、硬紫草	掌叶大黄、黄檗、枳、柑橘	表面拉曼光谱(SRS)法、HPLC法	掌叶大黄、黄檗、枳、柑橘、海巴戟、巴戟天、硬紫草	11
姜黄	酸性黄36	近红外光谱(NIR)法	酸性黄36	22

新红仅我国允许在食品中使用。详见表 2。

由于检测技术的发展,低剂量(如低于 0.5 mg/kg)的色素亦可检出,甚至可检出含量低于 0.001 mg/kg 的掺假色素。对于可能对安全造成影响的添加色素,美国、英国、苏格兰等国家和地区重新规定了允许添加的最大限度,为 0.5 mg/kg 或 1.0 mg/kg。但若缺乏国际间统一的指导原则文件,各国对进出口产品的判定会产生偏差,从而影响国际间的贸易^[2]。只有及时掌握各国食品添加剂使用标准的变化,以及国际标准与我国标准的差异,才能有助于提高进出口监管的针对性和有效性,促进我国产品出口,同时保障进口食品的安全。

2.2 食品染色掺假的监管

2015 年,原国家食品药品监督管理总局公布的食

品安全监督抽检结果显示,包括着色剂在内的食品添加剂的超范围、超限量使用占不合格样品的 24.8%,涉及的食品种类包括香料、酱汁、果冻、糖果类、糕点、蜜饯、冷饮、酱菜、香肠、腊肉、啤酒、梅干、保健食品等。2008 年至 2018 年,全国打击违法添加非食用物质和滥用食品添加剂专项整治领导小组陆续发布了 6 批《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单》^[30-31],其中可能违法添加的非食用物质名单包括酸性染料(如酸性橙 II、金黄粉),碱性染料(如碱性橙 II、罗丹明 B、孔雀石绿),中性染料(如苏丹红 I ~ IV)。食品中常见的非法添加色素检出情况见图 2。

可见,食品中禁止使用的色素如苏丹红类、碱性橙 2、碱性嫩黄、靛胭脂常被不法分子添加在食品中,其中苏

表 2 不同国家及地区允许在食品中使用的合成色素
Tab.2 Synthetic pigments allowed to be used in food in different countries and regions

合成色素	欧盟 ^[25]	澳大利亚、 新西兰 ^[26]	美国 ^[27]	日本 ^[28]	加拿大 ^[29]	中国
亮蓝	√(E133)*	√(E133)*	√	√	√	√
柠檬黄	√(E102)*	√(E102)*	√	√	√	√
诱惑红	√(E129)*	√(E129)*	√	√	√	√
靛蓝	√(E132)*	√(E132)*	√	√	√	√
赤藓红	√(E127)*		√	√	√	√
日落黄	√(E110)*		√	√	√	√
胭脂红	√(E124)*	√(E124)*		√		√
坚牢绿		√(E143)*	√	√	√	
偶氮玉红(酸性红)	√(E122)*	√(E122)*		√		√
苋菜红	√(E123)*			√	√	√
胭脂红	√(E120)*					
喹啉黄	√(E104)*	√(E104)*				√
绿色 S	√(E142)*	√(E142)*				
亮黑 BN	√(E151)*	√(E151)*				
棕色 HT	√(E155)*	√(E155)*				
橘红 2 号			√		√	
专利蓝 V	√(E131)*					
橙黄 S	√(E110)*	√(E110)*				
靛胭脂	√(E132)*					
拉脱玉红	√(E180)*					
橙色 B			√			
黑色 PN	√(E151)*					
荧光桃红				√		
孟加拉玫瑰红				√		
丽春红 SX					√	
新红						√

注:√指允许使用;*代表欧盟地区制定的色素编码与编号。
Note:√ refers to the allowed use;* represents the pigment code and number formulated in the European Union region.

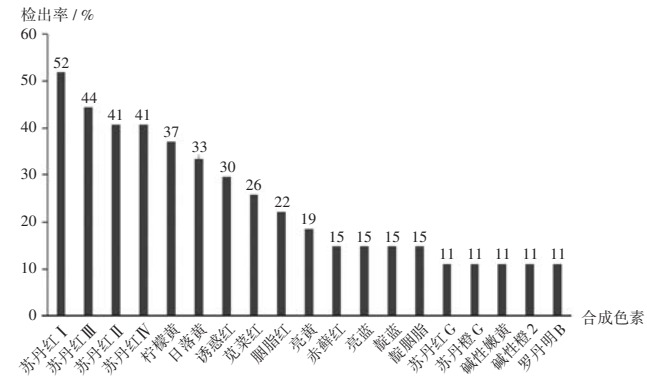


图 2 食品中常见非法添加色素的检出情况
Fig.2 Detection of common pigments illegally added in food
丹红 I ~ IV 占 41% ~ 52%;此外,靛蓝、赤藓红、苋菜红、亮蓝、日落黄、诱惑红、柠檬黄、胭脂红等为我国食品添

加剂使用卫生标准允许使用的有机合成色素,但常出现超量滥用现象,如超量添加的柠檬黄和日落黄(占 33% ~ 37%)、诱惑红和苋菜红(占 26% ~ 30%)。

2013 年,FDA 发布的进口食品中含有不允许添加非法合成色素警告信排名前 3 的为胭脂红、酸性红和苋菜红,分别为 1 162 封、1 072 封、291 封;对允许但超量添加的合成色素警告信排名前 5 的为柠檬黄、日落黄、诱惑红、亮蓝和赤藓红,分别为 2 500 封、1 905 封、1 300 封、1 359 封、416 封^[12]。英国工业联合会(CBI)对进口食用香料和中草药的市场调查做了详尽地分析,包括进口的国家、品种、数量、价格及增减趋势等^[32]。RASFF 在 2003 年至 2012 年发出的需要关注的染色剂名单排名前 5 的是苏丹红 I、苏丹红 IV、孔雀绿和隐性孔雀石绿、柠檬黄和金橙 II。此外,从历年发出的警告信和公布的名单上看,查出的进口食品中非法添加色素数量呈逐年递减甚至锐减趋势,表明国际上对非法添加色素的持续打击是有成效的。

2.3 食品中非法添加色素的检测

目前,在食品中查出的非法添加的工业染料已达 40 余种,但超范围和超量添加的色素更多。现有的检测方法 & 标准已不能满足实际检测工作的需要,如《中华人民共和国国家标准·食品安全国家标准 食品中合成着色剂的规定》(GB 5009. 35 — 2016)中仅测定了柠檬黄、新红、苋菜红、胭脂红、日落黄、亮蓝、赤藓红 7 种人工合成着色剂;《中华人民共和国出入境检验检疫行业标准·出口饮料、冰淇淋等食品中 11 种合成着色剂的检测液相色谱法》(SN / T 4457 — 2016)规定了出口饮料中偶氮焰红、偶氮玉红、喹啉黄、专利蓝等 11 种合成着色剂的液相色谱(LC)检测方法;2019 年 3 月,国家市场监督管理总局发布《食品中罗丹明 B 的测定》补充检验方法 BJS 201905,规定了食品中罗丹明 B 的 LC 检测方法 & LC - MS / MS 确证方法。2011 年至 2018 年,部分食品中非法添加色素的代表性检测方法见表 3。

SPE 法是食品中最常用的前处理方法,能有效增强分析物特别是痕量分析物的检出能力,提高被测样品的回收率,适于自动化分析。分散液相微萃取和 Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe(QuEChERS)技术为新型技术,其有机试剂消耗量较 SPE 法少^[38]。BESSAIRE 等^[2]根据每种染色物在不同溶剂中溶解度的不同,开发了 5 种不同的溶剂和溶剂混合物,以提取样品中的色素,对来自德国、印度、摩洛哥、科特迪瓦、巴基斯坦、新加坡和瑞典市场上 28 个中草药和 89 个香料的粉状样本进行了测定,能检出的掺假色素含量为 0. 1 ~ 2. 5 mg / kg,但无法分离两对异构体苏丹红 IV 和苏丹红 B、皂黄和酸性黄 D。近年来,表面增强拉曼光谱(SERS)法作为一种新的光谱分析技术已被用于食品的现场快速检测。

表 3 2011 年至 2018 年部分食品中非法添加色素的代表性检测方法
Tab. 3 Representative detection methods of pigments illegally added in some foods from 2011 to 2018

食品	前处理方法	检测方法	检测成分(检测限)	参考文献
香料、酱汁	凝胶渗透色谱法	酶联免疫吸附(ELISA)法	苏丹红 I (15.0 ng / g, 5.0 ng / g)	33
辣椒粉	正己烷提取	傅里叶红外光谱(FTIR)法、化学 计量法	苏丹红 I (0.016%)	34
果罐头	水提取法,水浴,以 乙腈定容	LC-MS 法	橙黄 II、酸性红 13、丽春红 3R、茶酚黄、食用绿色 2 号、孟加拉红、酸性红 14(0.02~0.30 mg / kg), 柠檬黄 (0.30 mg / kg), 日落黄(0.05 mg / kg), 苋菜红(0.05 mg / kg), 胭脂红(0.10 mg / kg), 亮蓝(0.02 mg / kg), 赤藓红(0.02 mg / kg), 靛蓝(0.10 mg / kg), 新红(0.10 mg / kg), 诱惑红(0.05 mg / kg), 喹啉黄(0.20 mg / kg), 酸 性红 52(0.05 mg / kg), 酸性红 92(0.10 mg / kg), 酸性黄 17(0.05 mg / kg), 偶氮玉红(0.10 mg / kg), 专利 蓝(0.05 mg / kg), 亮黑(0.05 mg / kg)	35
啤酒	0.45 μm 聚四氟乙 烯(PTFE)过滤	HPLC-二极管检测器(DAD)法	柠檬黄(0.10 mg / L)、亮蓝(0.07 mg / L)、靛胭脂(0.05 mg / L)、固绿(0.07 mg / L)、绿 S(0.10 mg / L)、喹啉 黄(0.03 mg / L)、日落黄(0.30 mg / L)、专利蓝(0.02 mg / L)	36
糖果	0.30 mol / L H ₂ SO ₄ 溶解过滤	脉冲安培检测(FIA-MPA)法与 HPLC 法比较	靛胭脂(40.0 nmol / L)、诱惑红(7.0 nmol / L)	37
红酒、葵花籽、 糖果	QuEChERS 法	UPLC-MS/MS 法	碱性橙 II (4.0 μg / kg)、罗丹明 B(1.0 μg / kg)、苏丹红 I (4.0 μg / kg)、苏丹红 II (2.0 μg / kg)、苏丹红 III (7.5 μg / kg)、苏丹红 IV (20.0 μg / kg)	38
糖果、涂层巧克 力、果冻粉	加磷酸盐缓冲液调 pH, 过滤	电化学法(用傅里叶变换红外光 谱和扫描电子显微镜对冰片 烯/碳糊进行表征)	靛胭脂(0.36 μmol / L)	39
草莓、辣椒、红辣 椒酱	磁性 SPE 法	反向毛细管液相色谱(RP- CLC)法	苏丹红 I (0.0138 mg / mL)、苏丹红 II (0.0111 mg / mL)、苏丹红 III (0.0115 mg / mL)、苏丹红 IV (0.0115 mg / mL)	40
硬糖、粉条、豆干等 6 种食品	3 种小柱子 SPE 法	LC-MS/MS 法	赤藓红(1.0 μg / kg)、诱惑红(2.0 μg / kg)、柠檬黄(5.0 μg / kg)、亮蓝(2.0 μg / kg)、靛蓝(1.0 μg / kg)、胭 脂红(2.0 μg / kg)、苋菜红(2.0 μg / kg)、日落黄(2.0 μg / kg)、新红(2.0 μg / kg)	41
果酱、辣椒粉	乙腈提取	LC-MS/MS 法	新胭脂红、靛胭脂、赤藓红、日落黄、罗丹明 B、亮蓝、诱惑红、苋菜红、二甲基黄、固深红、对位红、苏丹橙 G、 苏丹红 7B、苏丹红 B、苏丹红 G(0.001~1.000 mg / kg)、柠檬黄(0.500 mg / kg)、对位黄(0.010 mg / kg), 苏丹红 I (0.010 mg / kg), 苏丹红 II (0.005 mg / kg), 苏丹红 III (0.030 mg / kg), 苏丹红 IV (0.050 mg / kg)	42

ELLIS 等^[43]推荐了一种便携的手持式拉曼光谱仪和基于红外光谱的在线微电子机械系统(MEMS-NIR),用于对食品中的偶氮类工业色素进行现场快速筛查。陈启振等^[44]利用 SPE 法对食品中添加的人工合成色素进行现场快速筛查和半定量分析,该方法前处理较 HPLC 法简单,特征性强,检测时间短,检测限为 1 mg / L,但分析复杂基质样品较困难。

3 思考

3.1 法规与标准

各国对色素的使用均有严格规定,同时也面临着标准滞后带来的安全问题。中国对合成色素的最大使用限量、使用范围和种类与国外基本一致,对部分色素的规定甚至更严格。只有将国家标准与国际标准接轨,并及时制定和更新相关标准,才能提高出口产品的竞争力和进口监管的有效性。

3.2 检测方法

近年来,国家对中成药评价抽检样品进行染色物检查时发现,有染色中药进入中成药,特别是含有易掺假染色中药的中成药。中成药多为复方制剂,药味相互干扰较大,检测其微量染色物具有一定困难。胡亮等^[45]

采用 HPLC-DAD 法对心可宁胶囊中可能使用酸性红 73 染色的 213 批样品进行筛查,同时采用 LC-MS/MS 法对检出的 24 批阳性结果进行确认。可见,新技术提升了对中成药中非法添加染色物的打击力度。

食品中添加色素的检测方法与中药相同,酶联免疫吸附(ELISA)法的检测能力虽低于部分 LC-MS 法,但其特异性和灵敏性较强,是食品的安全快速检测方法之一^[33]。食品中的基质较中药复杂,样品前处理过程更复杂,故需不断研究简化、专属和自动化的前处理技术,建立检测更多合成色素的方法。如 UEMATSU 等^[46]使用 SepPak Plus Silica 柱和 HLB 柱等提取,建立了同时检测食品中 18 种违法添加的色素,包括 8 种脂溶性色素和 10 种水溶性色素(3 种碱性色素、7 种酸性色素)的 SPE 法,检测限为 0.5~1.0 μg / g。

目前,多数检测方法仅对已知目标化合物进行定量测定,缺乏未知目标物的有效筛查,导致监管滞后等问题。刘诗瑶^[47]采用超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱技术建立了易染色食品中 70 种色素的质量数据库,包括一级质谱库、二级质谱库和同位素分布库,通过数据库可实现无标准品条件下筛查、确证待

测样品,有效提升了监管效能。

3.3 应对策略

面对经济利益驱动的违法添加,世界各国都在研究应对策略^[48-49]。食品和中药产业涉及生产、流通、经营、使用等多个环节,以我国中药材为例,有种植户、经营户、饮片加工企业、生产企业、临床使用点等,涉及农业、工商、药品监督管理、卫生等监管部门。《药品管理法(修订草案)》规定,建立对中药全过程的质量管理追溯体系,这是一个很大的挑战。

在食品或中药的整个供应链中,最易发生造假的薄弱环节在于检测技术,即监管能力的缺失。而检测技术是静态、耗时和回顾性的,打击制假造假的范围也是有限的。因此,制定法律法规,探索新型、覆盖面广、操作简便、结果快速准确、目标明确、有预见性的检测技术,对于打击制假造假和加强监管具有积极意义。

参考文献

- [1] OSMAN AG, RAMAN V, HAIDER S, et al. Overview of Analytical Tools for the Identification of Adulterants in Commonly Traded Herbs and Spices[J]. Journal of AOAC International, 2019, 102(2):376-385.
- [2] BESSAIRE T, SAVOY MC, MUJAHID C, et al. A new high-throughput screening method to determine multiple dyes in herbs and spices[J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2019, 36(6):836-850.
- [3] NGUYEN THI KIM T, BUI TT, PHAM AT, et al. Fast Determination of Auramine O in Food by Adsorptive Stripping Voltammetry[J]. J Anal Methods Chem, 2019, 2019:1-6.
- [4] National Pesticide Information Center. 2,4-D Technical Fact Sheet[EB/OL]. [2022-03-01]. <http://npic.orst.edu/factsheets/archive/2,4-DTech.html>.
- [5] Santa Cruz Animal Health. Orange II sodium salt[EB/OL]. (2009-11-03)[2022-03-01]. <https://datasheets.scbt.com/sc-215634.pdf>.
- [6] FONOVIH TM. Drug Chem[J]. Toxicology, 2013, 36:343-352.
- [7] TATEBE C, ZHONG XN, OHTSUKI T, et al. A simple and rapid chromatographic method to determine unauthorized basic colorants (rhodamine B, auramine O, and pararosaniline) in processed foods[J]. Food Sci Nutr, 2014, 2(5):547-556.
- [8] U. S. Food & Drug Administration. Import Alert 45-02[EB/OL]. (2022-02-24)[2022-03-01]. https://www.accessdate.fda.gov/cms_ia/importalert_118.html.
- [9] BOUZEMBRAK Y, MARVIN HJP. Prediction of food fraud type using data from Rapid Alert System for Food and Feed and Bayesian network modeling[J]. Food Control, 2016, 61:180-187.
- [10] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(四部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020:522-524.
- [11] DE LUCA E, REDAELLI M, ZAFFINO C, et al. A SERS and HPLC study of traditional dyes from native Chinese plants[J]. Vibrational Spectroscopy, 2018, 95:62-67.
- [12] OPLATOWSKA - STACHOWIAK M, ELLIOTT CT. Food colours: Existing and emerging food safety concerns[J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2017, 57(3):524-548.
- [13] 李明华, 刘薇, 程显隆, 等. 我国中药红花的质量问题和监管策略[J]. 中国药事, 2018, 32(9):1217-1219.
- [14] 姜国萍. 常见染色中药的色素添加检测方法研究[D]. 济南: 山东中医药大学, 2015.
- [15] FROMMENWILER DA, REICH E, SUDBERG S, et al. St. John's Wort versus Counterfeit St. John's Wort: An HPTLC Study[J]. Journal of AOAC International, 2016, 99(5):1204-1212.
- [16] 焦建东, 牟卫伟, 权勤波, 等. 中药染色色素金胺O、日落黄和苋菜红的离子迁移谱技术快检方法研究[J]. 中国药理学杂志, 2016, 51(6):483-487.
- [17] SOFFRITTI G, BUSCONI M, SÁNCHEZ RA, et al. Genetic And Epigenetic Approaches for the Possible Detection of Adulteration and Auto-Adulteration in Saffron (*Crocus sativus* L.) Spice[J]. Molecules, 2016, 21(3):343.
- [18] HE FY, HE Y, ZHENG XW, et al. Screening of Chemical Dyes in Traditional Chinese Medicine by HPTLC-MS[J]. Journal of AOAC International, 2018, 101(3):686-694.
- [19] PETRAKIS EA, CAGLIANI LR, POLISSIOU MG, et al. Evaluation of saffron (*Crocus sativus* L.) adulteration with plant adulterants by ¹H NMR metabolite fingerprinting[J]. Food Chemistry, 2015, 173:890-896.
- [20] PETRAKIS EA, CAGLIANI LR, TARANTILIS PA, et al. Sudan dyes in adulterated saffron (*Crocus sativus* L.): Identification and quantification by ¹H NMR[J]. Food Chemistry, 2017, 217:418-424.
- [21] 陈晓红, 李小平, 赵永纲. 分散固相萃取结合液相色谱-串联质谱法测定枸杞中15种染料和色素[J]. 卫生研究, 2016, 45(5):811-816.
- [22] KARS, TUDU B, BAG AK, et al. Application of near-infrared spectroscopy for the detection of metanil yellow in turmeric powder[J]. Food Analytical Methods, 2018, 11:1291-1302.
- [23] ZHANG H, LI Z, CHEN T, et al. Quantitative determination of Auramine O by terahertz spectroscopy with 2DCOS-PLSR model[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 184:335-341.
- [24] Codex Alimentarius Commission. Codex Stan 192-1995[EB/OL]. [2022-03-01]. https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCXS%2B192-1995%252FCXS_192c.pdf.
- [25] Official Journal of the European Union. Regulation (EC) No 1333/2008 of the European Parliament and of the Council of

- 16 December 2008 on Food Additives (Text with EEA Relevance) [EB / OL]. (2008 - 12 - 31) [2022 - 03 - 01]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32008R1333>.
- [26] Australia New Zealand Food Standards Code. Types of substances that may be used as food additives [EB / OL]. (2019 - 02 - 05) [2022 - 03 - 01]. <https://www.legislation.gov.au/Details/F2019C00128>.
- [27] National Archives & Records Administration. Part 74 - listing of color additives subject to certification [EB / OL]. (2022 - 02 - 28) [2022 - 03 - 01]. https://www.ecfr.gov/cgi-bin/retrieveECFR?gp=&SID=3463c48f55ae08efd099682901bb9500&r=PART&n=pt21.1.74#se21.1.74_11101.
- [28] The Japan Food Chemical Research Foundation. List of designated additives [EB / OL]. [2022 - 03 - 01]. <https://www.ffc.or.jp/en/tenka/index.html>.
- [29] The Department of Justice of Government du Canada. Food and Drug Regulations C. R. C., c. 870 [EB / OL]. (2022 - 01 - 05) [2022 - 03 - 01]. https://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/C.R.C.,c._870/FullText.html.
- [30] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. 食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单(第1—5批汇总) [EB / OL]. (2011 - 04 - 22) [2022 - 03 - 01]. <http://www.nhc.gov.cn/zwgk/csx/201406/3d82efba36ad4adea736a7a59c26f865.shtml>.
- [31] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. 关于公布食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单(第六批)的公告(卫生部公告2011年第16号) [EB / OL]. (2011 - 06 - 01) [2022 - 03 - 01]. <http://www.nhc.gov.cn/zwgk/csx/201406/3d82efba36ad4adea736a7a59c26f865.shtml>.
- [32] CBI Ministry of Foreign Affairs. Which trends offer opportunities on the European spices and herbs market? [EB / OL]. (2021 - 12 - 14) [2022 - 03 - 01]. <https://www.cbi.eu/market-information/spices-herbs/trends>.
- [33] OPLATOWSKA M, STEVENSON PJ, SCHULZ C, et al. Development of a simple gel permeation clean-up procedure coupled to a rapid disequilibrium enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) for the detection of Sudan I dye in spices and sauces [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 401(4):1411 - 1422.
- [34] LOHUMI S, JOSHI R, KANDPAL LM, et al. Quantitative analysis of Sudan dye adulteration in paprika powder using FTIR spectroscopy [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2017, 34(5):678 - 686.
- [35] 王骏, 宿书芳, 胡梅, 等. 超高效液相色谱-四极杆/飞行时间质谱筛查水果罐头中37种食品添加剂 [J]. *食品与发酵工业*, 2017, 43(11):212 - 219.
- [36] STACHOVÁ I, LHOTSKÁ I, SOLICH P, et al. Determination of green, blue and yellow artificial food colorants and their abuse in herb-coloured green Easter beers on tap [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2016, 33(7):1139 - 1146.
- [37] DEROCO PB, MEDEIROS RA, ROCHA - FILHO RC, et al. Selective and simultaneous determination of indigo carmine and allura red in candy samples at the nano-concentration range by flow injection analysis with multiple pulse amperometric detection [J]. *Food Chemistry*, 2018, 247:66 - 72.
- [38] 曾凯, 罗明标, 唐俊, 等. 改进 QuEChERS-液质联用法测定食品中6种非食用色素 [J]. *现代化工*, 2017, 37(11):198 - 201.
- [39] ARVAND M, SABERIM, ARDAKIMS, et al. Mediated electrochemical method for the determination of indigo carmine levels in food products [J]. *Talanta*, 2017, 173:60 - 68.
- [40] BENTAHIR Y, ELMARHOUM S, SALGHI R, et al. Dispersed synthesis of uniform Fe₃O₄ magnetic nanoparticles via in situ decomposition of iron precursor along cotton fibre for Sudan dyes analysis in food samples [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2017, 34(11):1853 - 1862.
- [41] 王雪莲, 马博雅, 王首忠, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品中9种人工色素 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(1):128 - 134.
- [42] TSAI CF, KUO CH, SHIH DY. Determination of 20 synthetic dyes in chili powders and syrup-preserved fruits by liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Food and Drug Analysis*, 2015, 23(3):453 - 462.
- [43] ELLIS DI, MUHAMADALI H, HAUGHEY SA, et al. Point-and-shoot: Rapid quantitative detection methods for on-site food fraud analysis - moving out of the laboratory and into the food supply chain [J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(22):9375 - 9716.
- [44] 陈启振, 曾勇明, 林惠真, 等. 表面增强拉曼光谱在食品人工合成色素的现场快速筛查中的应用 [J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2016, 55(5):754 - 759.
- [45] 胡亮, 罗时, 李瑞莲, 等. 心可宁胶囊中违法染色成分酸性红73检测方法的研究 [J]. *药物分析杂志*, 2019, 39(8):1489 - 1494.
- [46] UEMATSU Y, MIZUMACHI T, MONMA K. Simultaneous analysis of oil-soluble, basic, and acidic illegal dyes in foods using liquid chromatography-diode-array detection [J]. *J AOAC Int*, 2017, 100(4):1102 - 1109.
- [47] 刘诗瑶. 色素高分辨质谱检测法的建立与易染色食品的风险监测 [D]. 成都: 成都大学, 2020.
- [48] SZÉKÁCS A, WILKINSON MG, MADER A, et al. Environmental and food safety of spices and herbs along global food chains [J]. *Food Control*, 2018, 83:1 - 6.
- [49] GALVIN - KING P, HAUGHEY SA, ELLIOTT CT. Herb and Spice Fraud; the Drivers, Challenges and Detection [J]. *Food Control*, 2018, 88:85 - 97.

(收稿日期:2021-09-22;修回日期:2022-03-15)