

微生物学杂志,1996,8(3):51—56.

- [6] Booth J, Shapiro D, Trempey J, et al. Use of molecular probes against fructose-6-phosphate phosphoketolase to enumerate Bifidobacteria [R]. Abstracts of 94<sup>th</sup> ASM General Meeting, 1994;382.
- [7] Grill J P, Crociani J, Ballongue J. Characterization of fructose-6-phosphate phosphoketolases purified from Bifidobacterium species[J]. Current Microbiol, 1995; 31:49.
- [8] Ruben G, Kok, Anthony De Waal, Frits Schut, et al. Specific detection and analysis of a probiotic Bifidobacterium strain in infant feces[J]. Appl Environ Microbiol, 1996, 62(10): 3668—3672.
- [9] Xiuzhu Dong, Gang Cheng, Wenying Jian. Simultaneous identification of five bifidobacterium species isolated from human beings using multiple PCR primers[J]. Syst Appl Microbiol, 2000, 23(3):386—390.
- [10] 郑忠辉,等. RAPD 分析快速鉴定双歧杆菌[J]. 中国微生物学杂志, 1997, 9(5): 14—17.
- [11] Bahaka D, Neut C, Khattabi A, et al. Phenotypic and genomic analysis of human strains belonging or related to bifidobacterium longum[J]. Int J Syst Bacteriol, 1993, 43(3): 565.
- [12] Irene Mangin, Nathalie Bourget, Yoram Bouhnik, et al. Identification of Bifidobacterium strains by rRNA gene restriction patterns [J]. Appl Environ Microbiol, 1994, 5: 1451—1458.
- [13] 苏文金. 分子遗传学在消化道微生态学研究中的应用[J]. 中国微生物学杂志, 1990, 2(4): 72—76.
- [14] Frothingham R, Duncan A J, Wilson K. H. Ribosomal DNA sequences of bifidobacteria: implications for sequence-based identification of the human colonic flora [J]. Microb Ecol Health Dis, 1993, 6:23.
- [15] Kaufmann P, Pfefferkorn A, Teubo M, et al. Identification and quantification of bifidobacterium species isolated from food with genus-specific 16s rRNA-targeted probes by colony hybridization and PCR[J]. Appl Environ Microbiol, 1997, 63(4): 1268—1273.
- [16] Petra S Langendijk, Frits Schut, Gjsbert J Jansen, et al. Quantitative fluorescence in situ hybridization of bifidobacterium spp. with genus-specific 16s rRNA-targeted probes and its application in fecal samples[J]. Appl Environ Microbiol, 1995, 61(8):3069—3075.
- [17] Takaharu Yamamoto, Masami Morotomi, Ryuichiro Tanaka. Species-specific oligonucleotide probes for five bifidobacterium species detected in human intestinal microflora[J]. Appl Environ Microbiol, 1992, 58(12):4076—4079.
- [18] Ito M, Ohno T, Tanaka R. A specific DNA probe for identification of Bifidobacterium breve[J]. Microb Ecol Health Dis, 1992, 5:185.
- [19] I Mangin, N Bourget, J M Simonet, et al. Selection of species-specific DNA probes which detect strain restriction polymorphism in four bifidobacterium species[J]. Res Microbiol, 1995, 146: 59—71.
- [20] Pot R, Hertel C, Ludwig W, et al. Identification and classification of lactobacillus acidophilus, L. gasseri, and L. johnsonii strains by SDS-PAGE and rRNA-targeted oligonucleotide probe hybridizations [J]. J Gen Microbiol, 1993, 139: 513—517.
- [21] 李蓉. 微生物分类和鉴定技术进展[M]. 北京:光明日报出版社. 1989.
- [22] Nathalie Leblond-Bourget, Herve Philippe, Irene Mangin, et al. 16s rRNA and 16s to 23s internal transcribed spacer sequence analysis reveal inter- and intra-specific Bifidobacterium phylogeny [J]. Int J Syst Bacteriology, 1996, 46(1):102—111.

[收稿日期:2001-03-27]

中图分类号:R15;Q939.11<sup>+</sup>7 文献标识码:E 文章编号:1004-8456(2002)01-0053-06

## 食用合成色素研究动态(综述)

聂晶 齐兴娟

(哈尔滨市卫生防疫站,黑龙江 哈尔滨 150010)

食品色素分为天然色素和化学合成色素两大类。天然色素来源于动物和植物,一般比较安全。但是,天然色素价格高,在食品加工、贮存过程中容易褪色和变色,其应用受到限制。19世纪合成有机染料工业的发展,为食品色素的使用提供了更经济的生产途径。由于合成色素色泽鲜艳,性质稳定,易于调色,着色力强,成本低廉,使用方便,已被广泛应

用。

近年来,为了加强对食用合成色素的管理,许多国家对食用合成色素的理化性质及安全性做了深入细致的研究,明确限定了食用合成色素的使用品种、使用范围及使用量。各种检测方法也相继问世,并日趋完善。

## 1 食用合成色素的性质<sup>[1-5]</sup>

食用合成色素多以苯、甲苯、萘等化工产品为原料,经过磺化、硝化、卤化、偶氮化等一系列有机反应化合而成。从结构上分为偶氮色素类(苋菜红、胭脂红、日落黄、柠檬黄等);非偶氮色素类(赤藓红、亮蓝、靛蓝等)。这些色素的分子量在 450~880 之间,最大吸收波长在 428~630 nm 之间。耐氧化还原性能均较差,耐热、耐光性能稳定(靛蓝除外);胭脂红、诱惑红、日落黄、靛蓝在碱性条件下不稳定,赤藓红、靛蓝在酸性条件下不稳定。目前,我国允许使用的食用合成色素均是水溶性色素,不溶于油脂、醚和蜡,在乙醇中微溶或不溶。为了改善合成色素的溶解性,近 5 年来,一类特殊着色剂——色淀已投入生产。色淀是由可溶性色素沉淀在许可使用的不溶性基质(通常为氧化铝)上制备所得,对光、热稳定性提高,水溶性消失,被应用于粉末或油脂食品。

合成色素多为含有 R—N=N—R 键、苯环或氧杂蒽结构的化合物,它们对人体存在一定的不安全性。随着食用色素安全性试验技术的发展,人们陆续发现某些食用合成色素与人类膀胱癌、脾肉瘤、肝癌、淋巴瘤以及哺乳类细胞染色体异常相关联。某些合成色素还可损害人体亚细胞结构,干扰多种活性酶的正常功能,引起腹胀、腹痛、消化不良等症状。有报道柠檬黄可引起某些人过敏反应,表现出呼吸困难等症状。鉴于食用合成色素对人体有不同程度的毒性作用,许多国家加强了对食用合成色素的使用管理。

## 2 食用合成色素的使用和管理<sup>[6-14]</sup>

化学合成色素问世已一百多年,开始只用于纺织业,以后发展用于食品工业、医药业和化妆品工业。1955 年联合国粮农组织 (FAO) 及世界卫生组织 (WHO) 联合召开了第一次国际食品添加剂会议,设立了联合食品添加剂标准委员会 (CCFA),后来发展为国际食品添加剂和污染物法典委员会 (CCFAC)。1964 年 CCFA 设立了联合食品添加剂专家委员会 (JECFA),对食品添加剂采取审批制度,加强了对食用合成色素安全性研究。1974 年 FAO/WHO 开始规定各种食用色素的 ADI 值,其后每 10 年对各种食用色素的 ADI 值修订一次。

目前,国际上允许使用的食用合成色素仅 39 种,其中最常用的只有 7 种(亮蓝、靛蓝、绿色 3 号、赤藓红、酸性红、日落黄、柠檬黄)。由于各国对食用合成色素安全性试验结果不一致,对不少品种的安全性尚有争议。许多国家相继将不安全合成色素从食用色素名单中删去,有的国家甚至立法禁止在食

品中使用任何合成色素。美国 1907 年至 1971 年先后批准食用合成色素 24 种,而从 1976 年至今只保留了 9 种,坚决废除苋菜红并不允许使用胭脂红;挪威废除使用苋菜红、胭脂红、日落黄、柠檬黄和靛蓝;欧共体国家允许使用胭脂红,但在欧共体关于食用色素的新法规中,严格规定了胭脂红的添加限量;诱惑红除美国、加拿大、中国等几个国家允许使用外,其他国家均不允许使用。丹麦在 31 届 CCFAC 会议上提出了“CCFAC 可以规定不允许添加色素的基本食物”的建议,在 2000 年 32 届 CCFAC 会议上,各国代表就此项建议达到了共识。

近年来,我国食品结构发生了巨大变革,食用合成色素在食品工业中起的作用越发突出,每年食用合成色素的用量已增至 800 t 左右。因此,我国政府对食用合成色素的使用范围和使用量作出严格的规定。至 2000 年止,我国批准使用的食用合成色素有苋菜红、胭脂红、赤藓红、新红、诱惑红、日落黄、柠檬黄、亮蓝、靛蓝以及它们的色淀,酸性红、二氧化钛、叶绿素铜钠、β-胡萝卜素(合成)等 21 种。使用范围限于饮料、配制酒、糖果、糕点、青梅等;禁止用于肉类、鱼类、水果及它们的制品(红肠肠衣除外)等。然而,某些食品企业采用不正当竞争手段,超出规定使用范围,在某些食品中添加合成色素。1994 年哈尔滨市卫生防疫站调查结果显示,约 37% 的肉制品生产厂向原料肉中添加合成色素。2000 年卫生部组织抽检的 189 份蜜饯产品中,色素指标不合格产品有 24 份。北京市技术监督局抽检 38 种果冻食品,合格率仅为 23.7%,主要问题亦是滥用合成色素。对市场抽检结果表明,由于消费者对食品色彩的误解,由于缺乏准确、快捷的检测方法,滥用合成色素的违法行为在食品工业中将有扩展趋势。

## 3 食用合成色素的检测技术<sup>[15-21]</sup>

测定食用合成色素除了国家标准规定的高效液相色谱法 (HPLC)、薄层色谱法 (TLC) 外,尚有卡尔曼滤波光度分析法、导数光度法、示波极谱法等。此外,计量分光光度法的应用报道也日益增多。

HPLC 是利用聚酰胺吸附或液-液分配法提取食品中添加的合成色素,制成水溶液后,注入高效液相色谱仪进行反向色谱分离,根据保留时间定性、峰面积定量的方法。HPLC 对食用合成色素最小检出量可达 ng 水平。该法需要的仪器价格昂贵,许多实验室没有配备能力,故不适合于小规模实验室。

TLC 法是利用水溶性酸性合成色素在酸性条件下被聚酰胺吸附、在碱性条件下被解吸的性质,将合成色素从食品中提出,再用纸色谱或薄层色谱法进

行分离,并与标准比较定性、定量的方法,由于 TLC 法操作烦琐、费时、费试剂,故有逐渐被淘汰的趋势。

近年来在合成色素测定方面逐步发展了联机卡尔曼滤波光度法、导数光度法、双波长法、单波长法等光度分析法。联机卡尔曼滤波光度法将试样的 pH 控制在  $4.95 \pm 0.03$  范围内,于 397 ~ 597 nm 之间扫描,该方法可同时测定试样中的诱惑红、苋菜红、柠檬黄、日落黄、亮蓝 5 个组份,总相对标准偏差小于 3.0%。导数光度法是在分光光度法的基础上,利用原子吸收光谱的导数光谱进行混合合成色素试样的定性、定量分析,该方法对试样的处理简单、分析速度快、准确。一阶导数光度法的回收率在 98% ~ 103% 范围内,相对标准偏差小于 1%。近 5 年内发展的因子分析 - 分光光度法是将计算数学的方法应用于混合合成色素的测定,该方法对各种合成色素最低检出浓度分别为,胭脂红 0.004 g/L、日落黄 0.002 g/L、柠檬黄 0.003 g/L、亮蓝 0.001 g/L。

示波极谱法是以滴汞电极电解合成色素分析液,根据测量电解过程中的电流 - 电压特性曲线的半波电位或扩散电流进行定性或定量的方法。这种方法无需对试样进行特殊处理即可同时测定 4 种混合合成色素,回收率在 91.6% ~ 109.1%,相对标准偏差在 1.2% ~ 7.4% 之间。

随着科学的发展,精密的检测手段日趋完善。但是,在食品中非法加入合成色素现象日益增多的今天,如果将可疑食品送交实验室进行分析,将失去对这些食品监督管理的最好时机。因此,亟待研究开发一些快速的、准确可靠的、适用于现场定性分析的检测方法,为控制非法添加合成色素的食品流入销售市场提供有效的检测手段。

#### 参考文献:

- [1] 天津轻工业学院食品工业教学研究室编. 食品添加剂 [M]. 第 2 版. 北京:轻工业出版社,1987.
- [2] 中国食品添加剂生产应用工业协会. 食品添加剂手册 [M]. 北京:中国轻工业出版社,1996.
- [3] Collier S W, Storm J E, Bronaugh R L. Reduction of azo

dyes during in vitro percutaneous absorption[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 1993, (118): 73—79.

- [4] 湖北工学院学报 000117 [J/OL]. <http://www.ipower.com.cn/ipower/library>, 2000.
- [5] 凌关庭. 食品添加剂手册 [M]. 第 2 版. 北京:化学工业出版社,1997.
- [6] 蔺定运. 食用色素的识别与应用 [M]. 北京:中国食品出版社,1987.
- [7] 李爱华. 浅谈我国食品添加剂的现状和发展趋势 [J]. 食品科学, 1995, 16(10): 5—9.
- [8] Anderson J, Deskins B. The Nutrition Bible by permission of william morrow and company [Z].
- [9] 郑云雁,译. 食品中使用色素的问题 [J]. 中国食品卫生杂志, 2000, 12(2): 79—80.
- [10] 郑云雁,译. 美国的食品添加剂管理 [J]. 中国食品卫生杂志, 1999, 11(2): 78.
- [11] 中国预防医学科学院标准处编. 食品卫生国家标准汇编 (5) [M]. 北京:中国标准出版社,1999.
- [12] GB 2760—1996. 食品添加剂使用卫生标准 (2000 年增补品种) [S].
- [13] 果脯蜜饯质量堪忧 [Z/OL]. <http://www.china-additive.com>, 2000 - 04 - 04.
- [14] 儿童食品良莠不齐,近八成果冻滥加色素 [Z/OL]. <http://zhzx.daqig.net/news/20000526> day.
- [15] GB/T 5009—1999. 食品卫生检验方法 (理化部分) [S].
- [16] 沈小婉. 色谱法在食品分析中的应用 [M]. 北京:北京大学出版社,1992.
- [17] 石乐明,刘信安,林爱华,等. 混合食用色素的卡尔曼滤波光度分析 [J]. 分析化学, 1992, 20(12): 1365—1368.
- [18] 陈庆胜. 二阶导数光谱法在食品合成色素测定中的应用 [Z/DL]. <http://www.sti.gd.cn>, 1999 - 08 - 30.
- [19] 冯素萍. 导数光度法同时测定 5 种食用合成色素 [J]. 分析化学, 1993, 21(3): 294—298.
- [20] 胡锡珉,关玉群,冯洁玲,等. 因子分析 - 光度分析法测定饮料中的合成色素 [J]. 中国卫生检验杂志, 1999, 9(5): 382—384.
- [21] 丁建文,黄朝君,冯世秀. 食用合成色素的示波极谱法测定 [J]. 卫生研究, 1993, 22(1): 43—45.

[收稿日期:2001 - 01 - 23]

中图分类号:R15,TS202.3 文献标识码:E 文章编号:1004 - 8456(2002)01 - 0058 - 03