

# 第八章

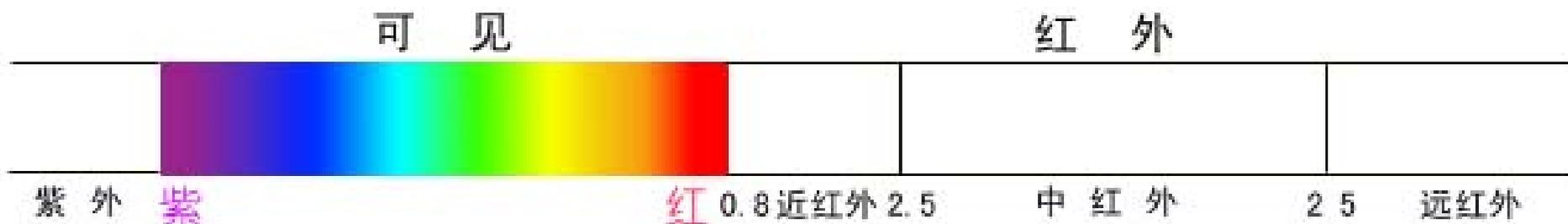
# 色素和着色剂

- 中国农业大学
- 食品科学与营养工程学院

- 8.1 概述
- 8.2 食品中的天然色素
- 8.3 食品中的天然着色剂
- 8.4 合成食品着色剂

# 8.1 概述

## 8.1.1 颜色与物质化学结构的关系



共轭多烯化合物吸收光波长与双键数的关系

体系	化合物	波长/nm	颜色	双键数
$\text{>C=C-C=C<}$	丁二烯	217	无色	2
$\text{-(C=C)}_3$	己三烯	258	无色	3
$\text{-(C=C)}_4$	二甲基辛四烯	296	淡黄色	4
$\text{-(C=C)}_5$	维生素 A	335	淡黄色	5
$\text{-(C=C)}_8$	二氢β胡萝卜素	415	橙色	8
$\text{-(C=C)}_{11}$	番茄红素	470	红色	11
$\text{-(C=C)}_{15}$	去氢番茄红素	504	紫色	15

# 生色基

- 含  $\pi$  键的化合物的吸收波长在紫外区（200-400nm），或可见光区（400-800nm）内。可以使有机物在紫外及可见区内吸附的基团



- $-\text{C}=\text{C}-$     $-\text{C}=\text{O}$     $-\text{CHO}$     $-\text{COOH}$   
                  |
- $-\text{N}=\text{N}-$     $-\text{N}=\text{O}$     $-\text{NO}_2$

# 助色基

- $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{Cl}$ 等，它们本身的吸收波长在远紫外区，但这些基团与共轭链或生色基相连时可使分子的吸收波长移向长波方向

## 8.1.2 天然色素的分类

- (一) 天然色素按其来源不同可分为：
  - (1) 植物色素：叶绿素 类胡萝卜素 花青素等
  - (2) 动物色素：血红素 虾青素 虾红素等
  - (3) 微生物色素：红曲色素
- (二) 按色素的溶解性质可分为：
  - (1) 水溶性色素：花青素
  - (2) 脂溶性色素：叶绿素 类胡萝卜素

- (三) 按化学结构的特征可分为：
  - (1) 四吡咯衍生物：叶绿素 血红素
  - (2) 异戊二烯衍生物：类胡萝卜素 虾青素 虾红素
  - (3) 多酚类衍生物：花青素
  - (4) 酮类衍生物：红曲色素 姜黄素
  - (5) 醌类衍生物：虫胶色素

## 8.2 食品中的天然色素

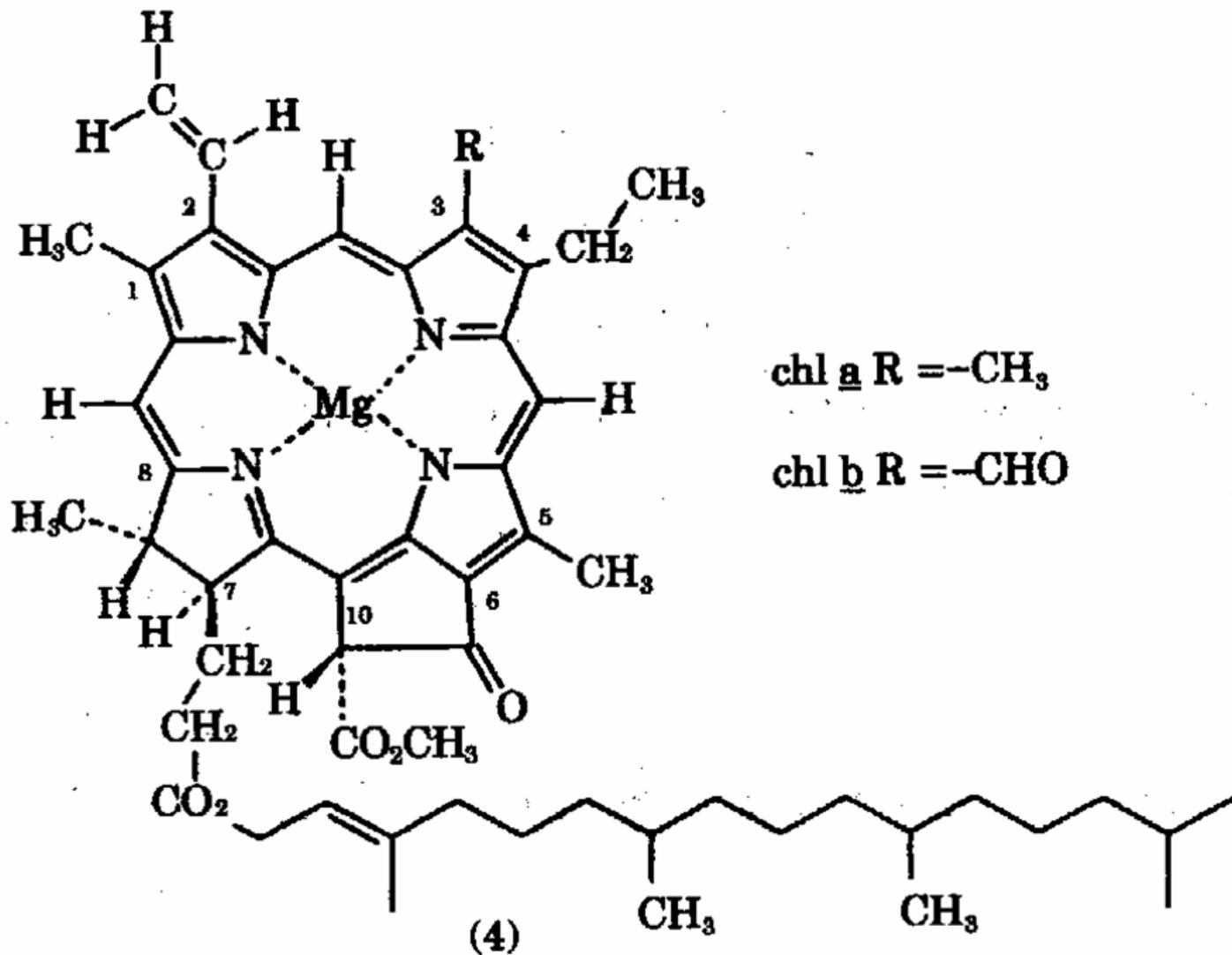


## 8.2.1 四吡咯衍生物

### 1、叶绿素的结构

- 原指与光合作用有关的绿色色素。现在延伸至所有起光合作用的卟啉色素。
- 结构特征：
  - 吡咯：卟啉环的4个环状组分中的1个
  - 卟吩：四吡咯骨架
  - 卟啉：卟吩的氧化态
  - 脱镁叶绿母环：9位碳与10位碳成环的卟啉
  - 脱镁叶绿环：不含镁，7位被一个长碳链醇（植醇或法呢醇）酯化

# 1、叶绿素



# 叶绿素的衍生物

- 脱镁叶绿素———橄榄绿
- 脱植叶绿素———绿色（水溶）
- 焦脱镁叶绿素———暗橄榄绿
- 脱镁脱植叶绿素———橄榄绿（水溶）
- 焦脱镁脱植叶绿素———暗橄榄绿（水溶）

# 叶绿素在食品加工中的变化

- 1、酶促变化
  - 直接作用——叶绿素酶
  - 间接作用——一些氧化酶和水解酶
    - 脂酶、蛋白酶、果胶酶
    - 脂氧合酶、过氧化物酶

## ■ 2、热变化

- 短时——绿色加强

- 长时间——pH降低引起脱镁反应

- 色泽：绿—橄榄绿—褐色

## ■ 3、酸作用

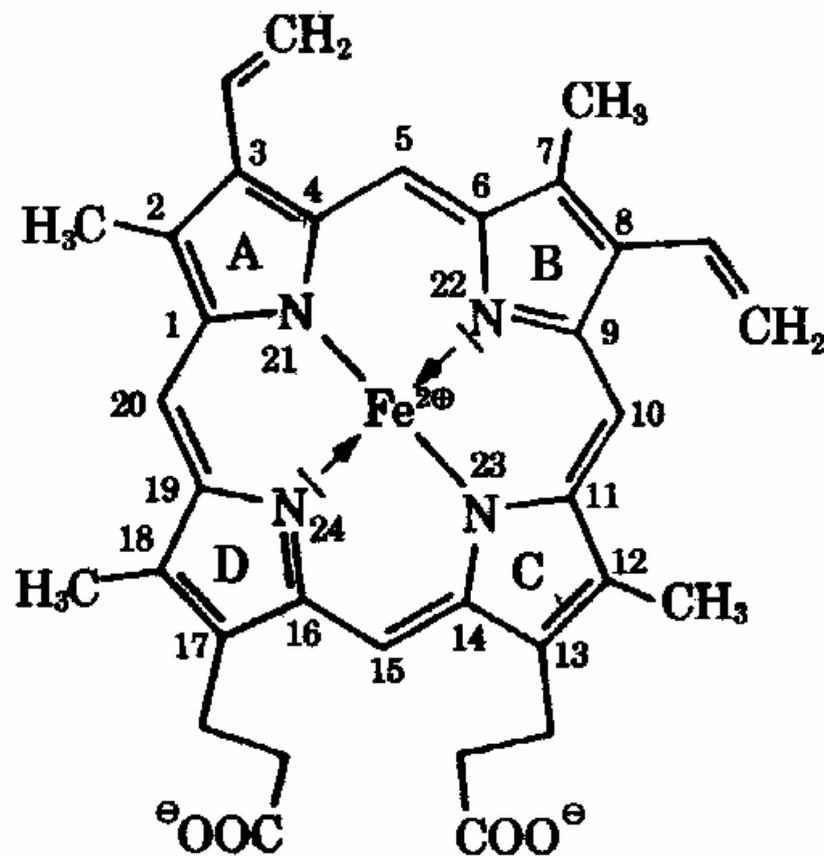
- 内源酸：细胞内有机酸、加热产生的有机酸

- 外源酸：发酵产生的有机酸

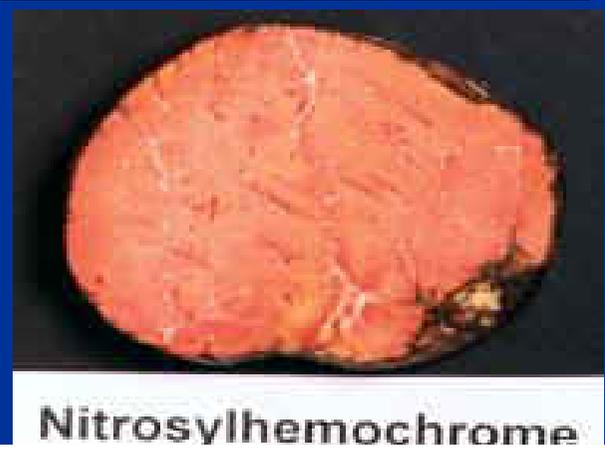
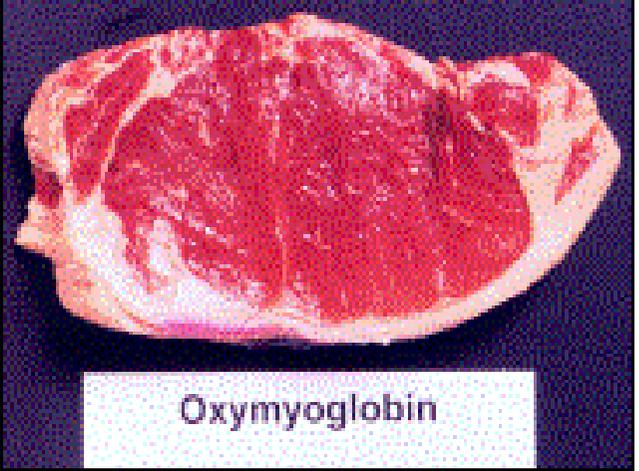
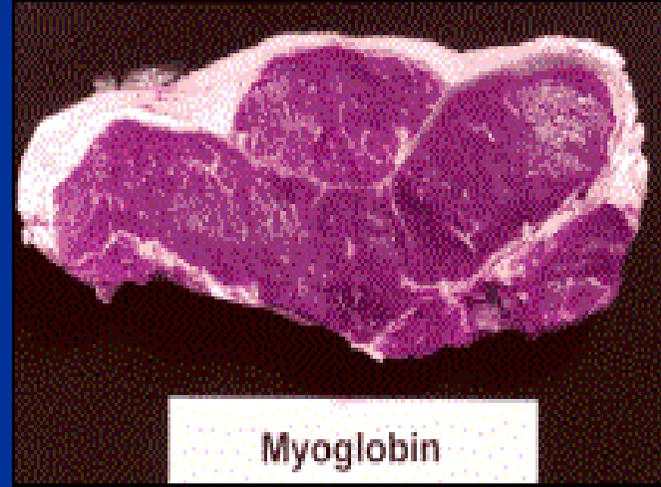
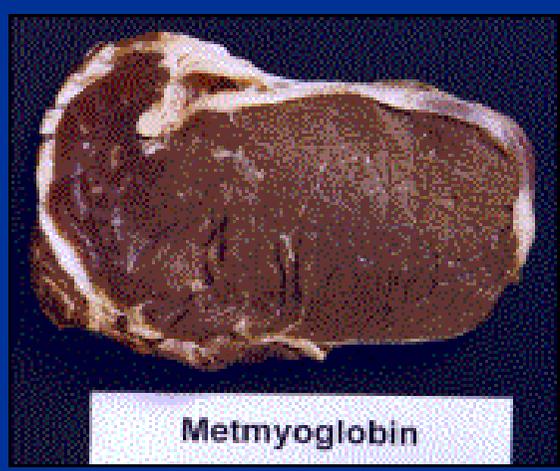
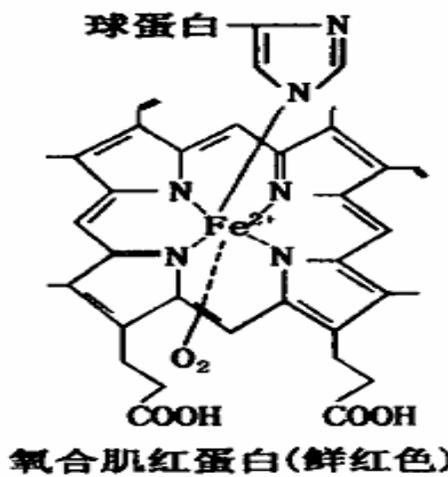
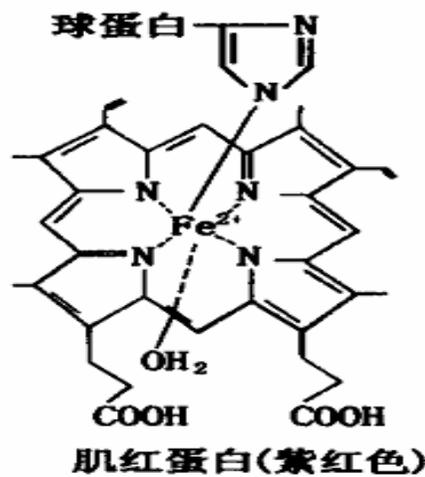
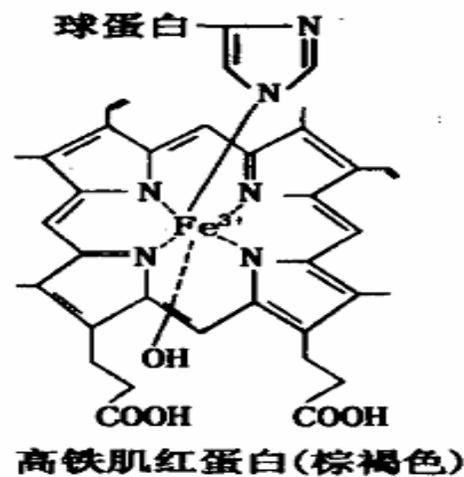
## ■ 4、光作用

- 绿色植物在储藏加工中光和氧气作用使叶绿素发生分解

## 2、血红素







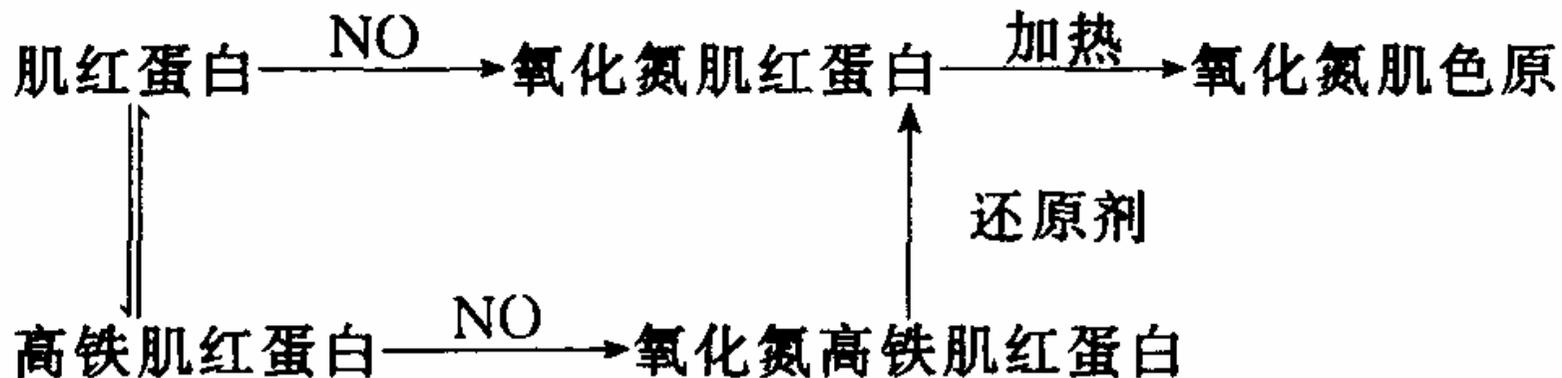
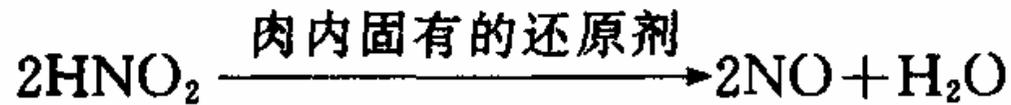
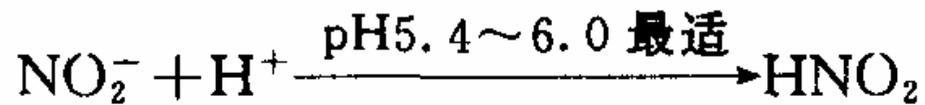
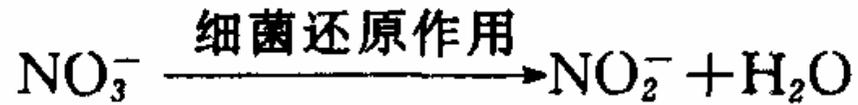
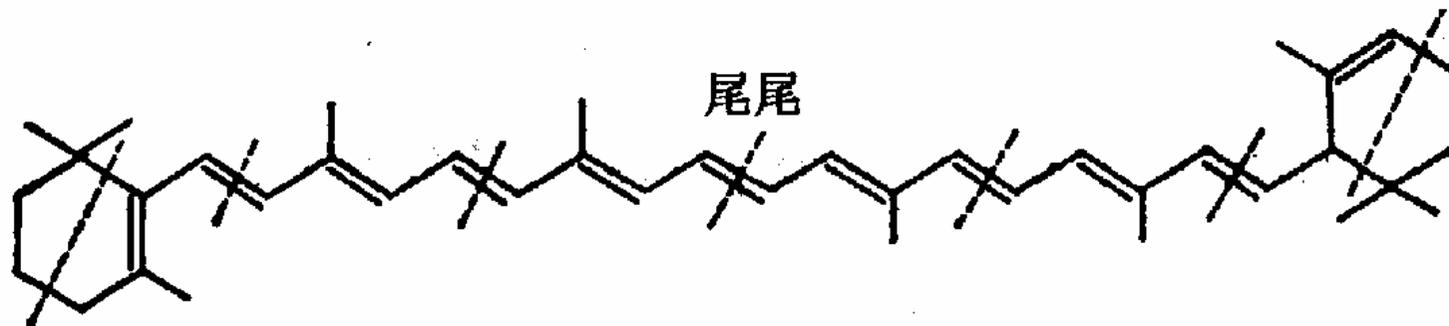
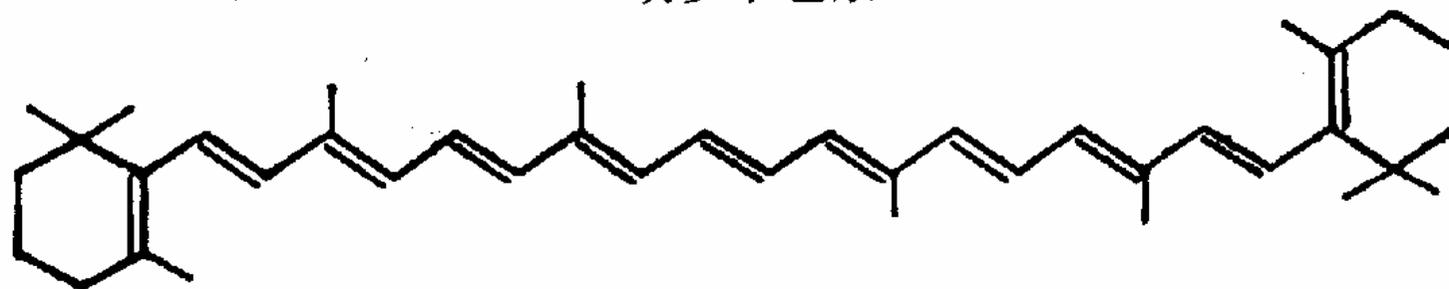


图 8-6 腌肉制品中的发色反应

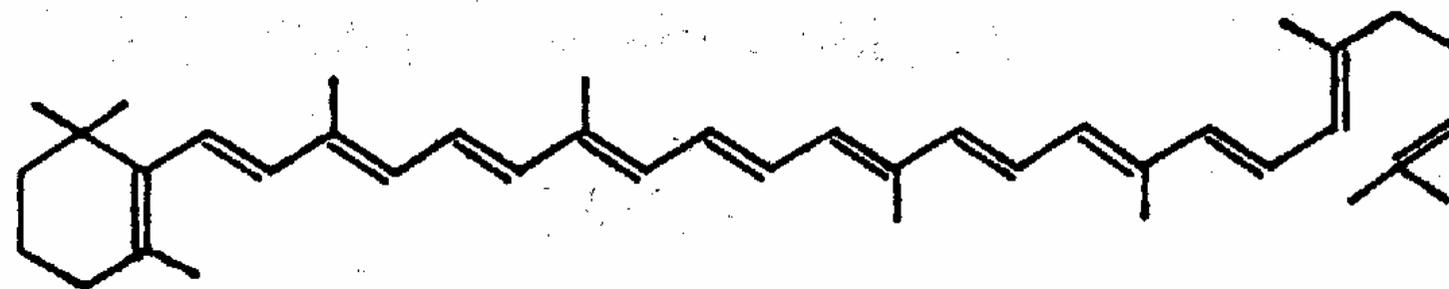
## 8.2.2 异戊二烯衍生物（类胡萝卜素）



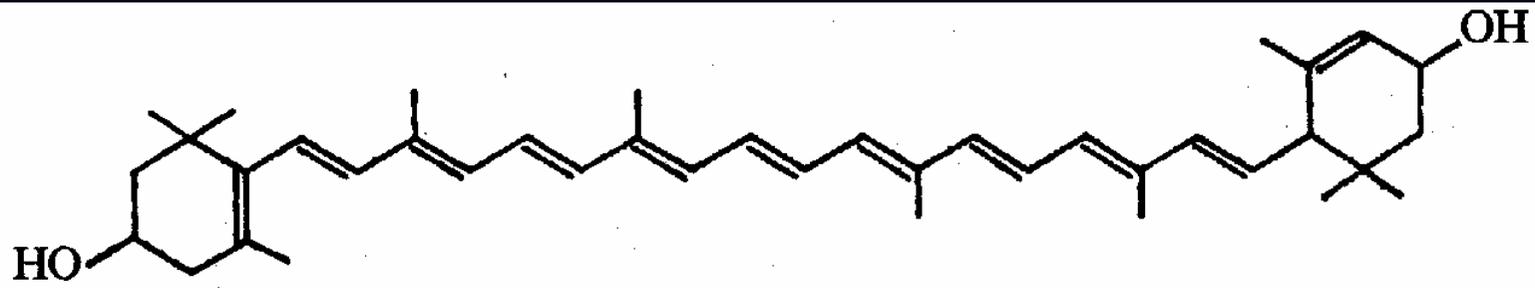
$\alpha$ -胡萝卜素



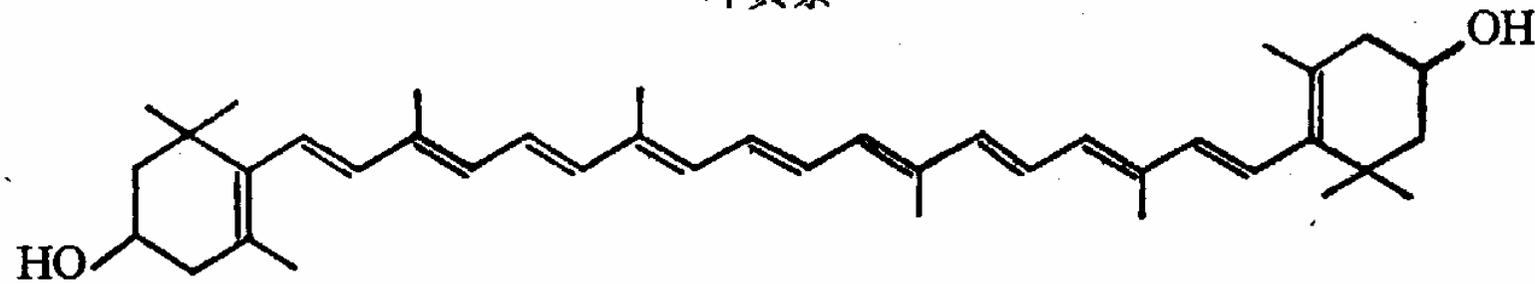
$\beta$ -胡萝卜素



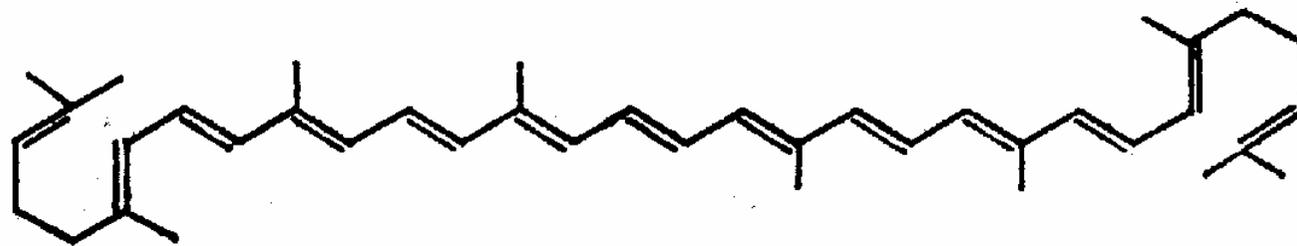
$\gamma$ -胡萝卜素



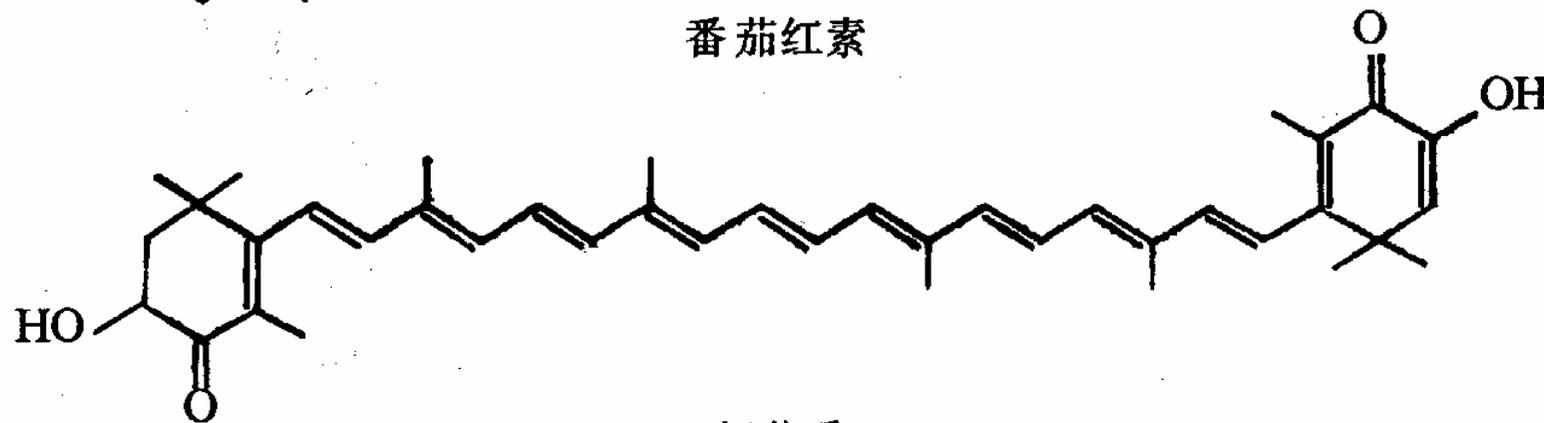
叶黄素



玉米黄质



番茄红素



虾黄质

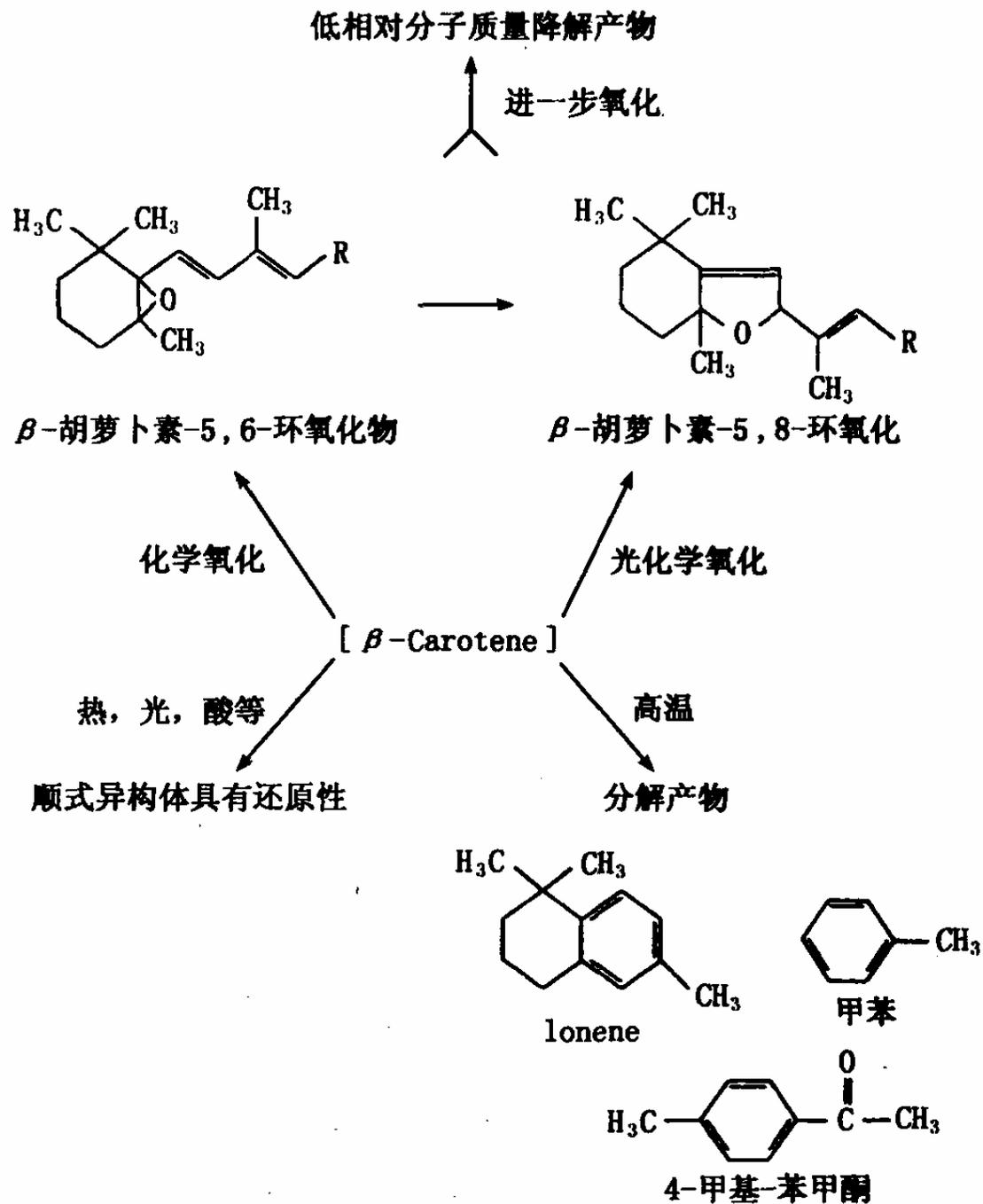
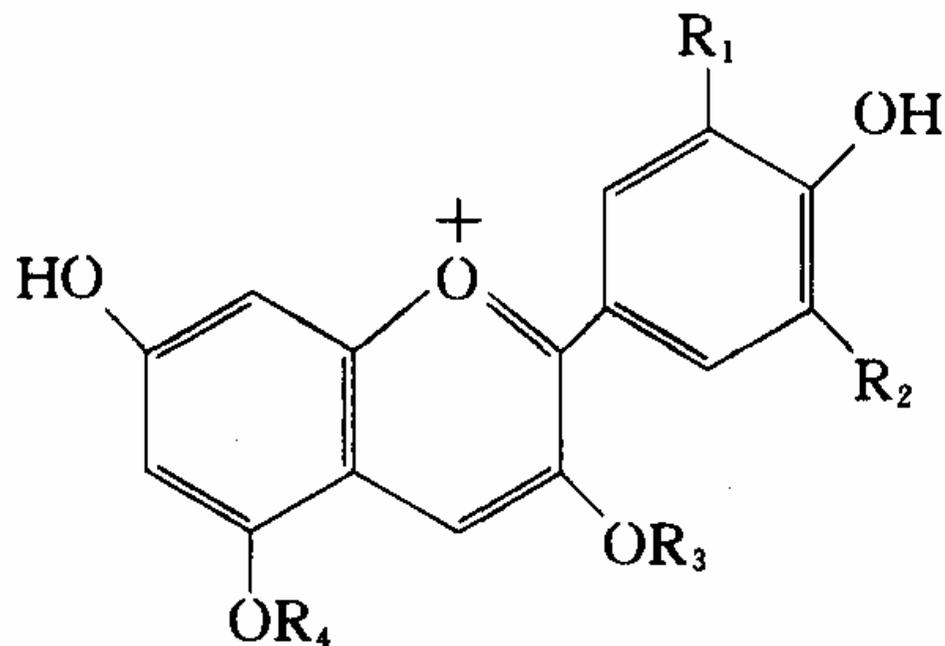


图 8-9  $\beta$ -胡萝卜素的降解反应一览

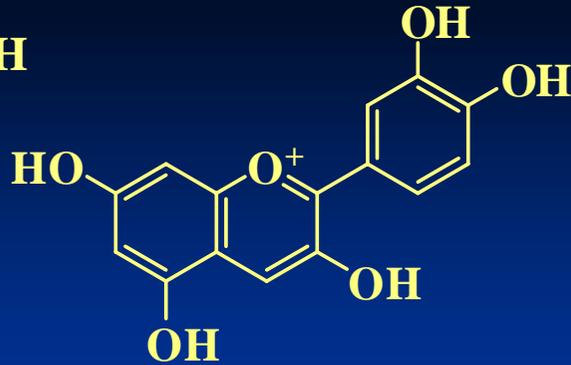
## 8.2.3 多酚类衍生物（花青素）



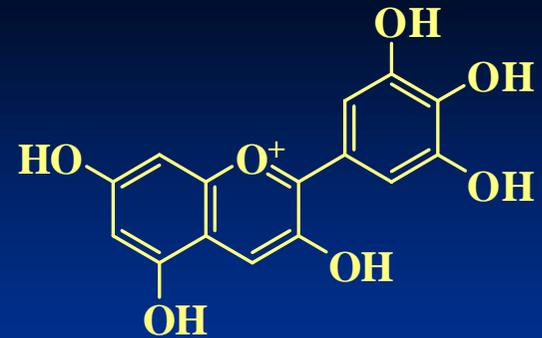
$R_1$  和  $R_2 = -H, -OH$  或  $-OCH_3$ ,  $R_3 = -$ 糖基或  $-H$ ,  $R_4 = -H$  或  $-$ 糖基



天竺葵色素



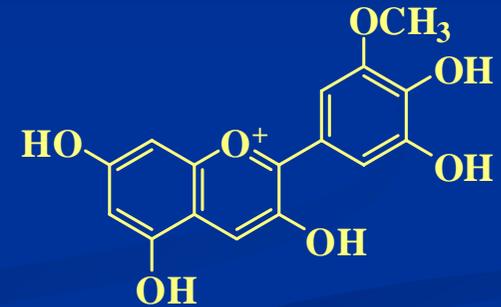
矢车菊色素



飞燕草色素



芍药色素



牵牛花色素



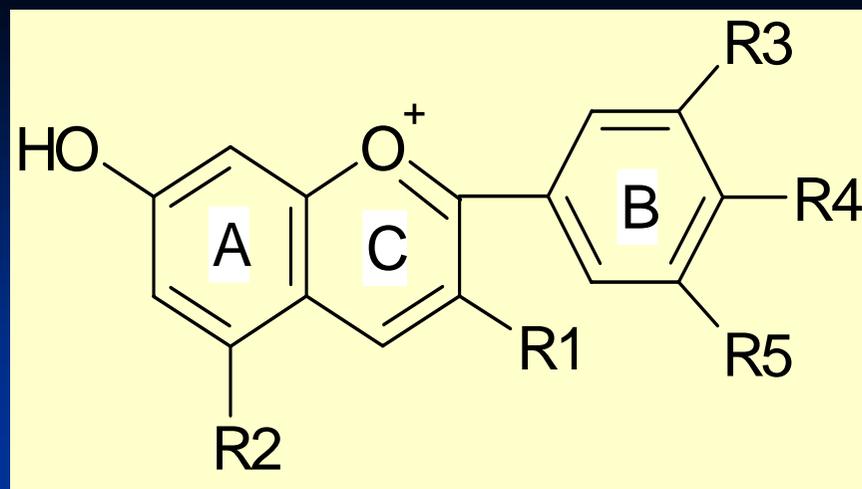
锦葵色素

红色增强

# 花青素结构与性质的关系

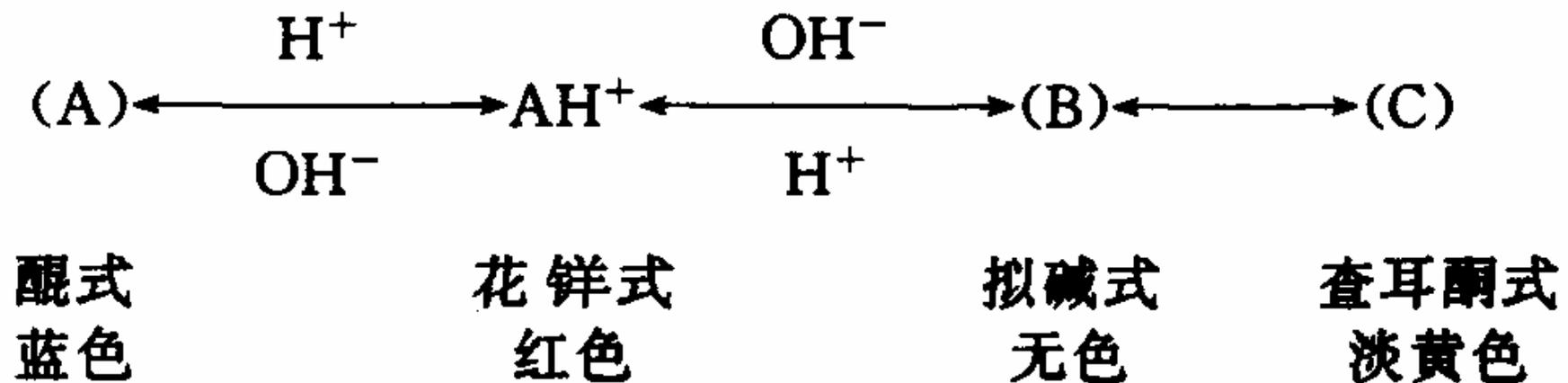
蓝色增强

# 例：葡萄及葡萄酒中的 五类花色素及衍生物



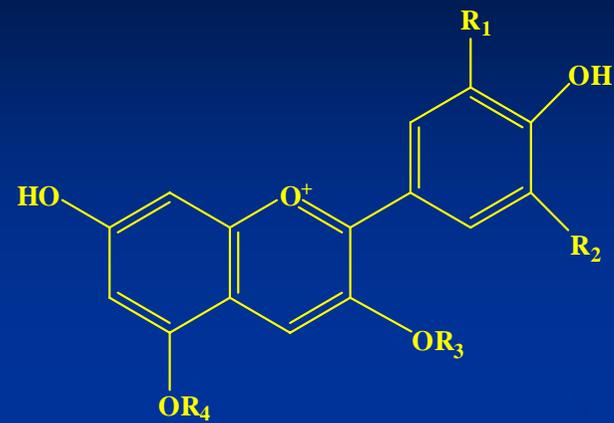
花色素	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
花青素	OH	OH	
甲基花青素	OCH <sub>3</sub>	OH	
花翠素	OH	OH	OH
3'-甲花翠素	OCH <sub>3</sub>	OH	OH
二甲花翠素	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>
衍生物	结 构		
单葡萄糖苷	R1=葡萄糖		
双葡萄糖苷	R1和R2=葡萄糖		

# pH值对花青素颜色的影响

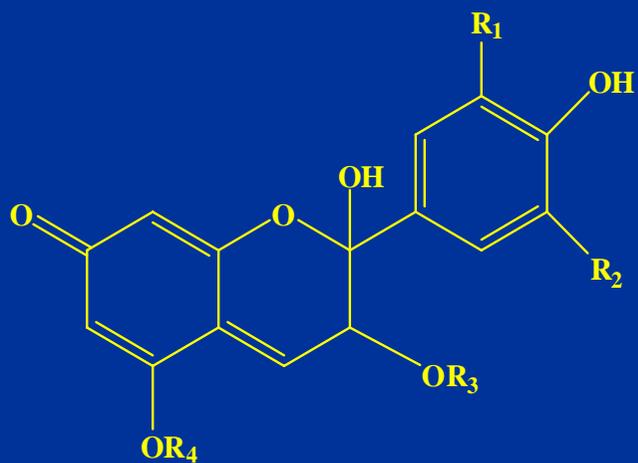




醌式结构 (蓝色)



花 钡结构 (红色)



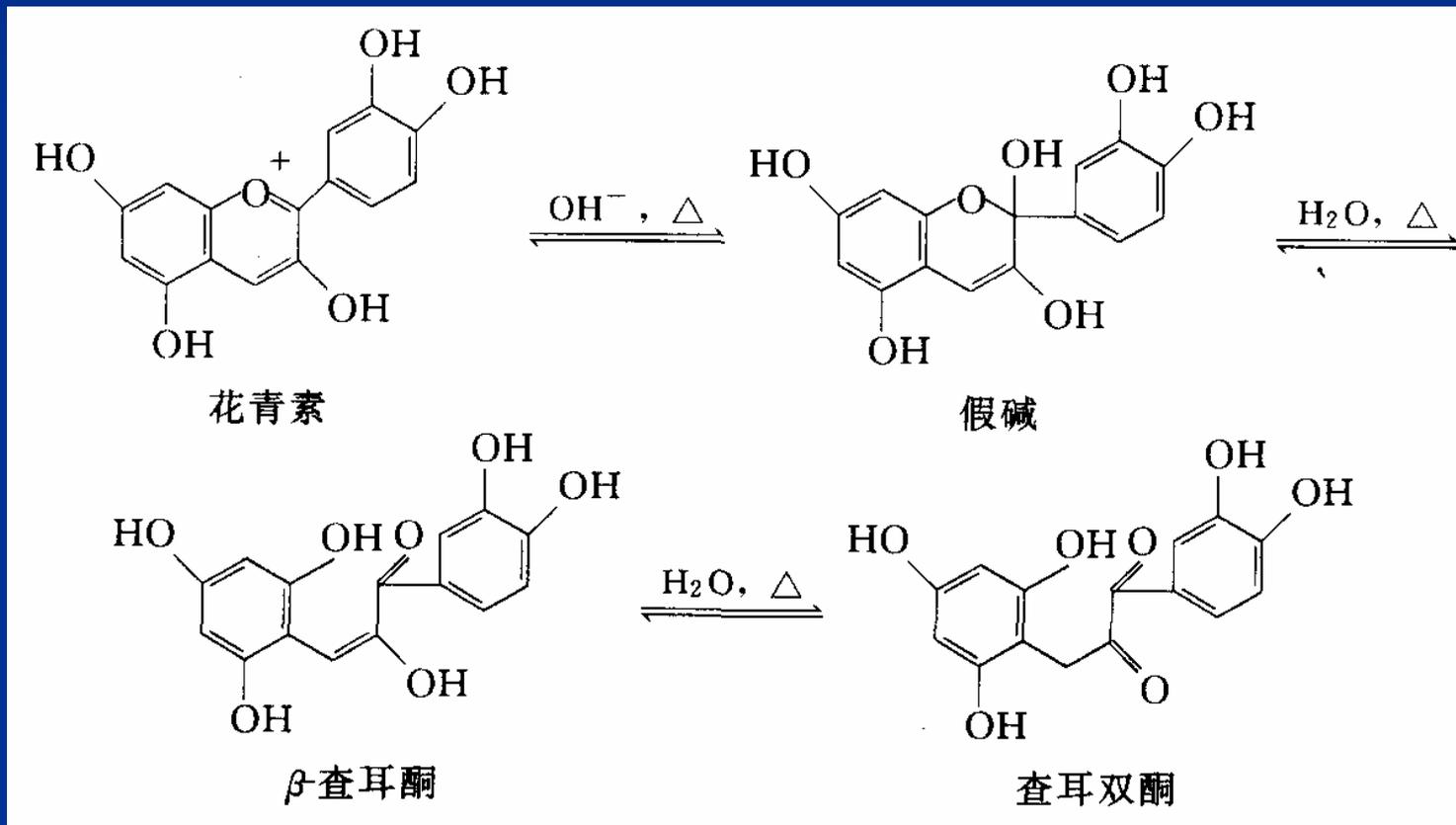
拟碱式结构 (无色)



查耳酮式结构 (无色)

# 温度的影响

- 含羟基多的花青素稳定性小于含甲氧基多的花青素

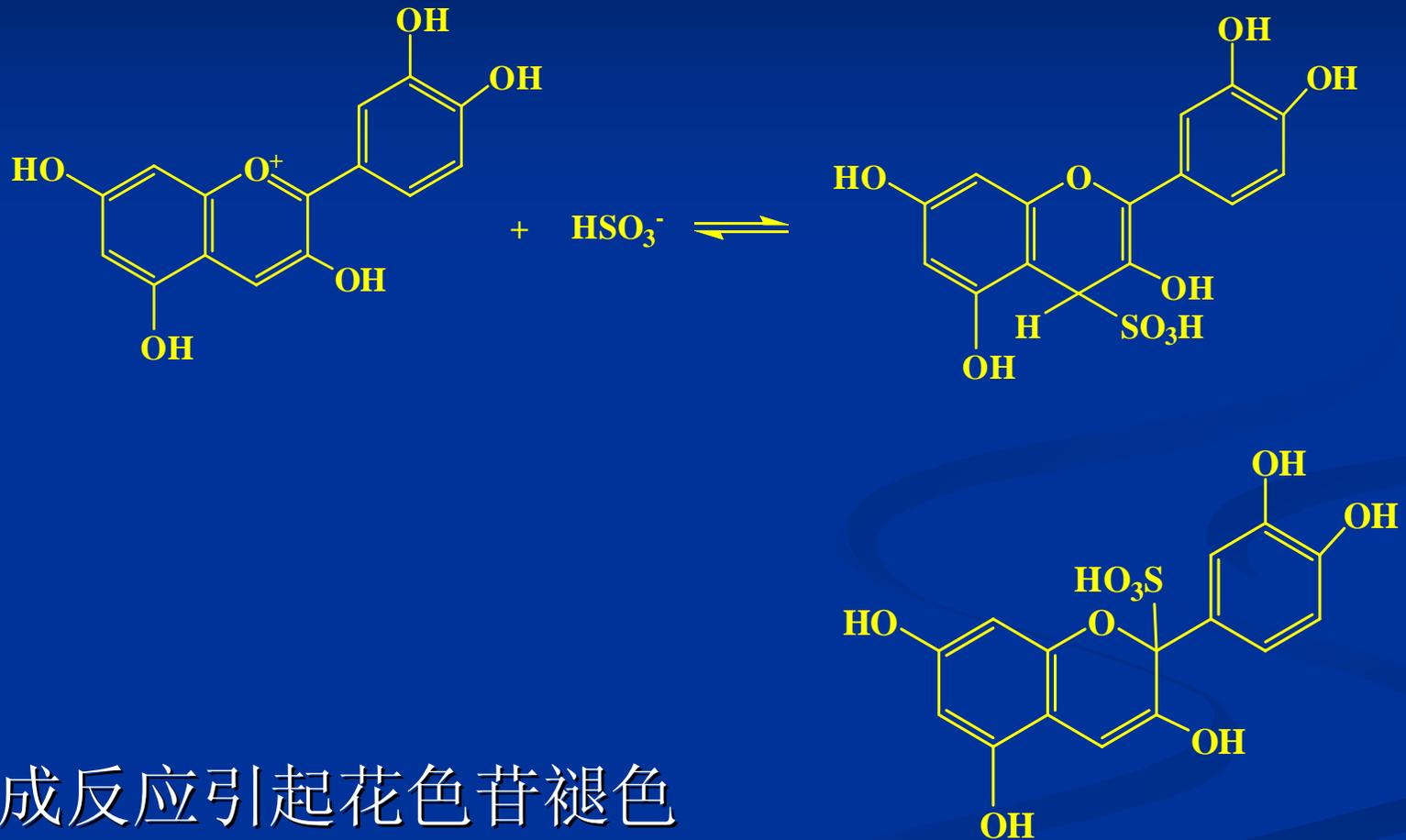


- 氧气的影响——氧气对花青素和花色苷有破坏作用
- 水分活度的影响——0.63~0.79范围稳定

# 光照的影响

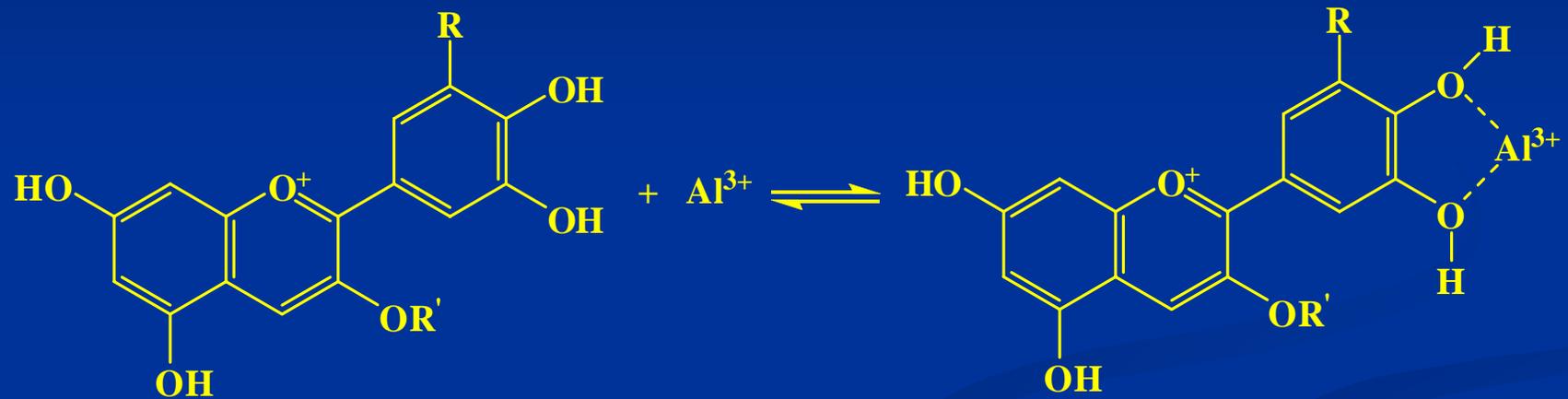
- 光照加速花色苷降解。
- 结构特征：
  - 酰化和甲基化的二糖苷比非酰化的二糖苷稳定
  - 二糖苷又比单糖苷稳定。

# 二氧化硫的影响



加成反应引起花色苷褪色

# 金属离子的影响

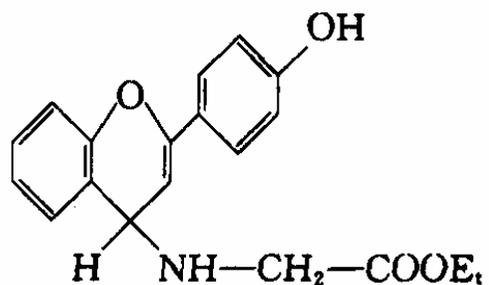


花青素与金属离子作用产生色素

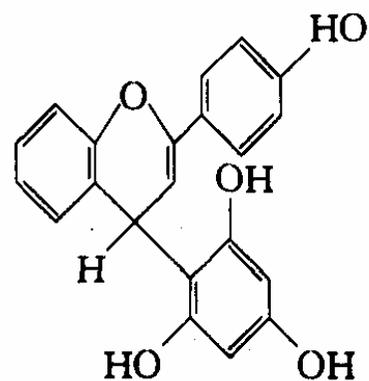
$\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  增加花色苷氧化速度

- 采用涂料金属罐保护罐装果蔬原有颜色
  - 相邻羟基可以螯合多价的金属离子
  - 使花色苷的颜色由红转变成紫
- 某些金属离子亦会造成果汁等变色
  - 梨、桃、荔枝等水果会产生粉红色
  - 在酸性条件下热诱导花色素转变成花色苷，再与金属离子形成络合物。

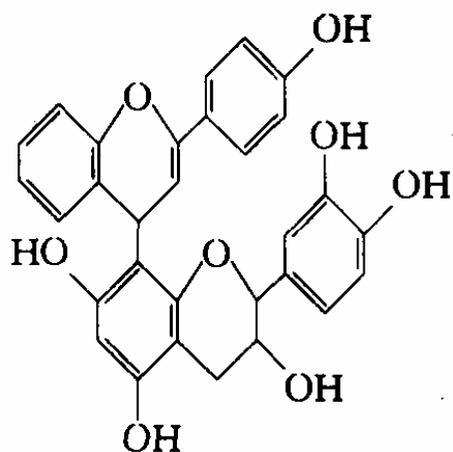
# 缩合反应的影响



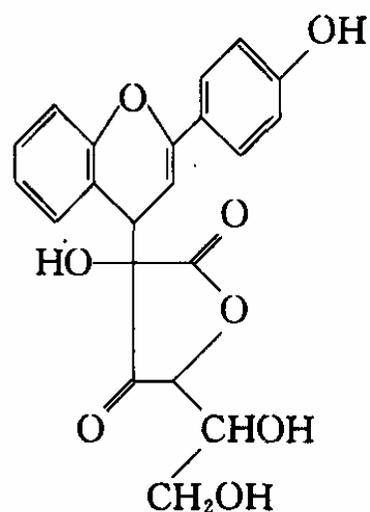
(a)



(b)



(c)



(d)

图 8-18 花钅与甘氨酸乙酯(a)、根皮酚(b)、儿茶素(c)和抗坏血酸(d)形成的无色缩合物

# 酶促变化

- 能够引起花色苷降解的酶:
- 糖苷水解酶-----水解花色苷为稳定性较差的花青素
- 多酚氧化酶-----氧化小分子酚类成醌

## 8.2.4 类黄酮色素



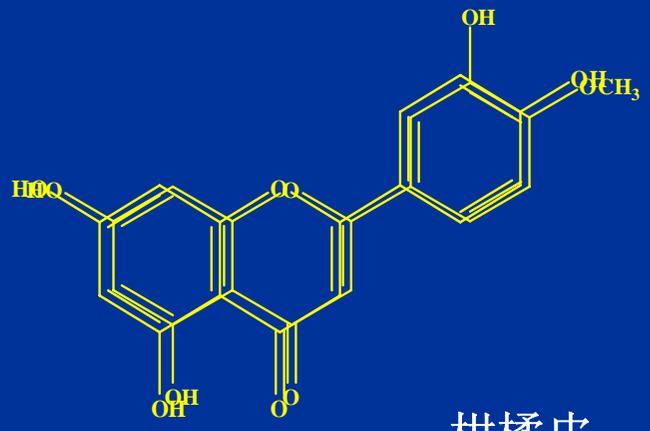
# 典型结构



槲皮素 银杏叶



茨非醇 苹果、洋葱、芦笋

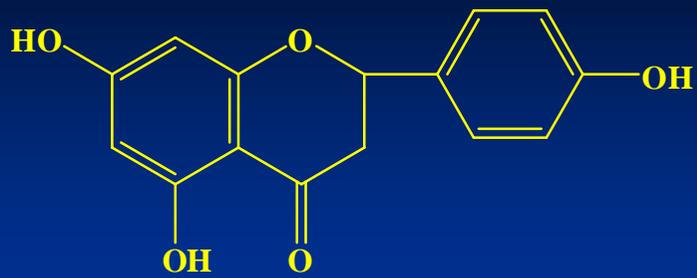


橙皮素 柑橘皮  
柚皮素



圣草素 柑橘类果实

常见黄酮类色素的结构

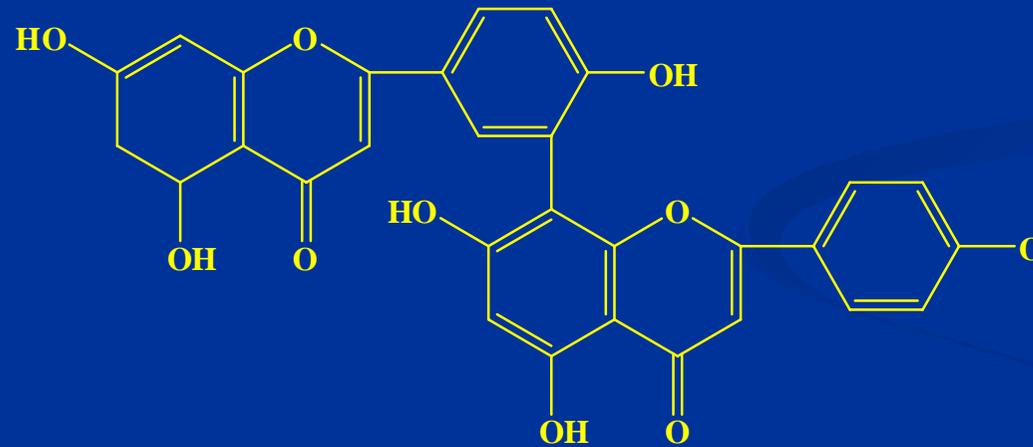


黄烷酮



异黄酮（染料木黄酮）

豆类



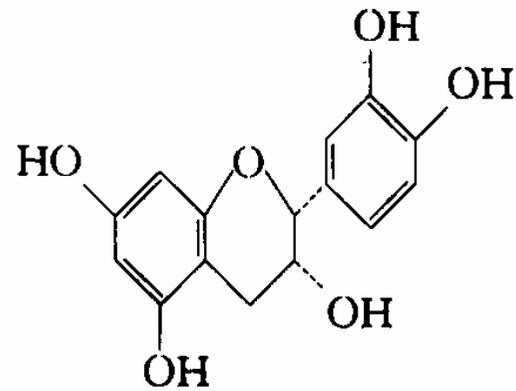
双黄酮

部分类黄酮类物质

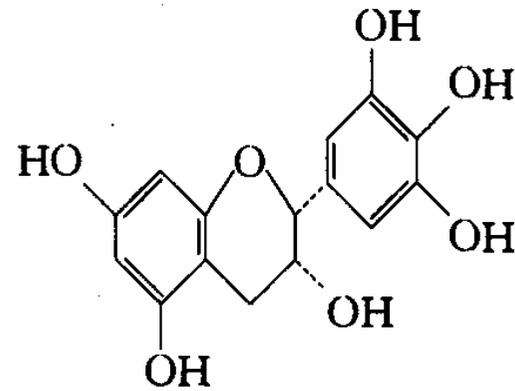
### 3、黄酮物质在加工储藏中的变化

- 与金属离子形成络合物
- 碱性条件下转变为黄色
- 可发生酶促褐变

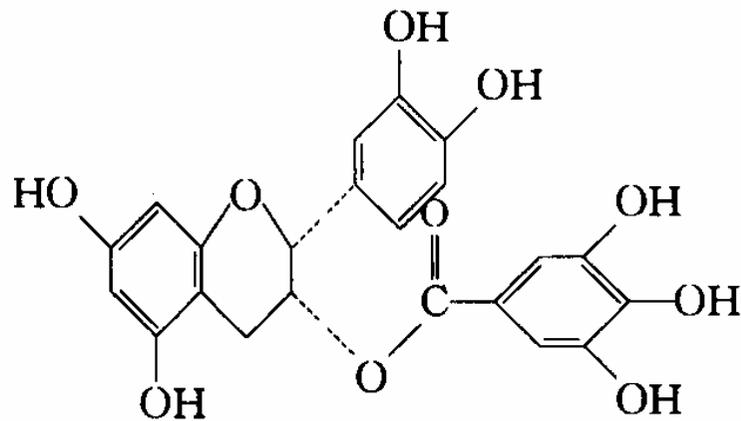
# 儿茶素



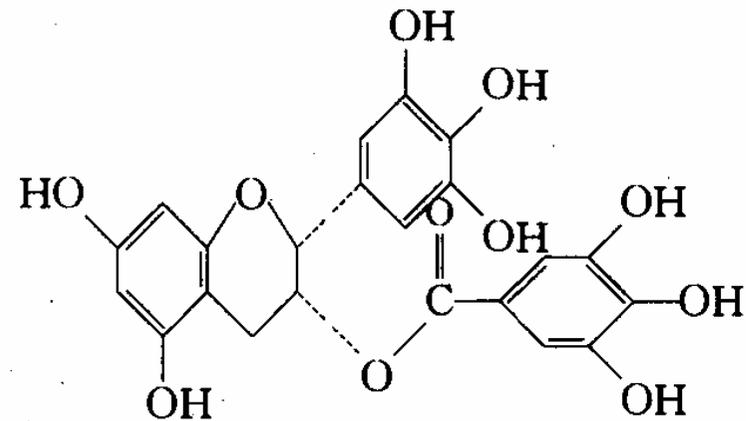
表儿茶素



表没食子儿茶素

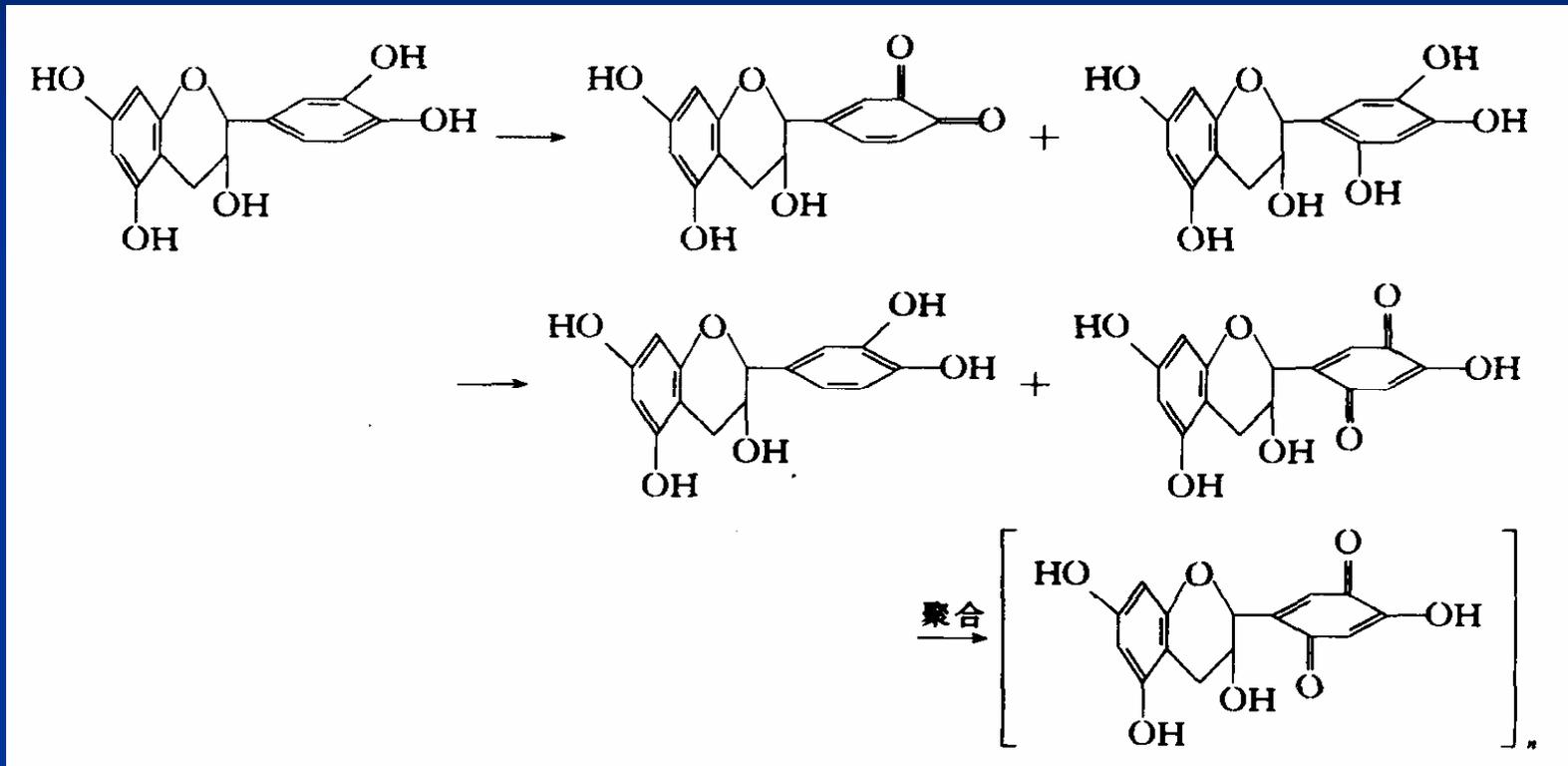


表儿茶素没食子酸酯



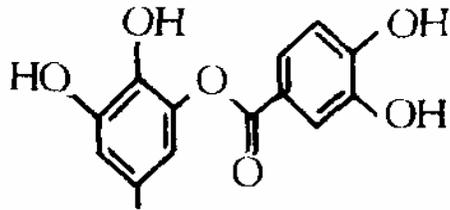
表没食子儿茶素没食子酸酯

# 茶叶色素生成的原理：

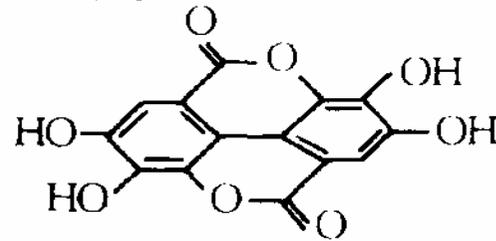


# 单宁的结构

可水解性单宁

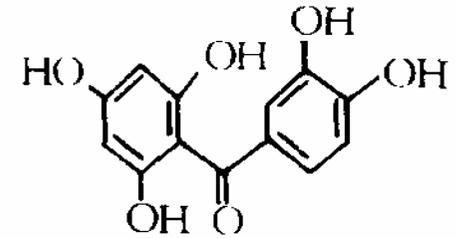


单宁酸

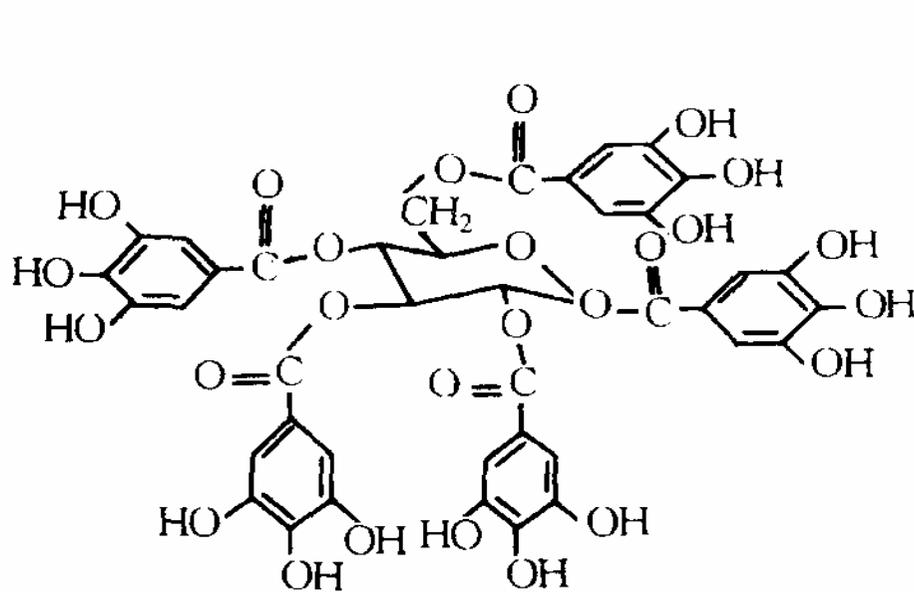


鞣花酸内酯

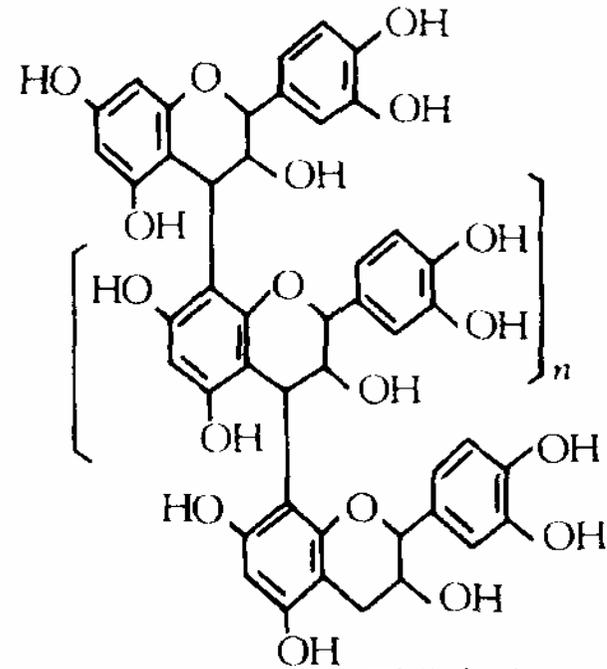
缩合型单宁



黄木素



五没食子酰葡萄糖



原花色素

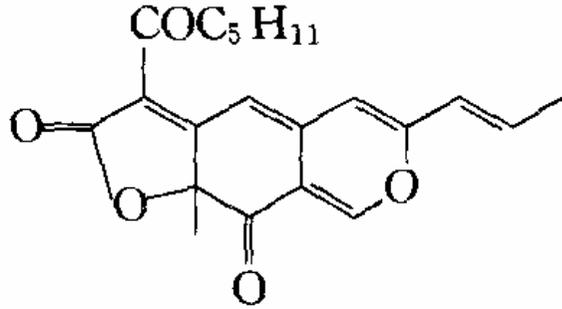
## 8.3 食品中的天然着色剂

### ■ 8.3.1 焦糖色素

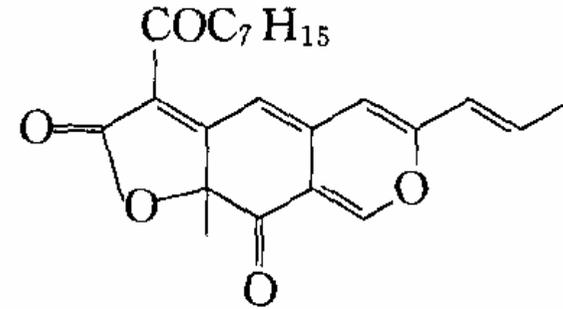
- (一) 普通焦糖 (I类)
- (二) 苛性亚硫酸盐焦糖 (II类)
- (三) 氨法焦糖 (III类)
- (四) 亚硫酸铵法焦糖 (IV类)



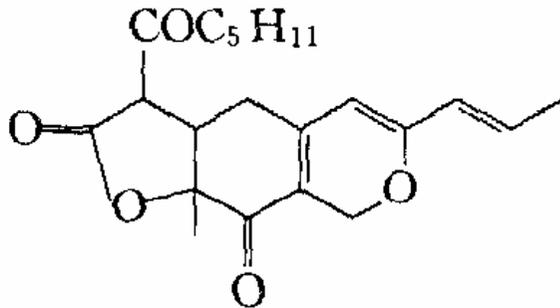
## 8.3.2 红曲色素



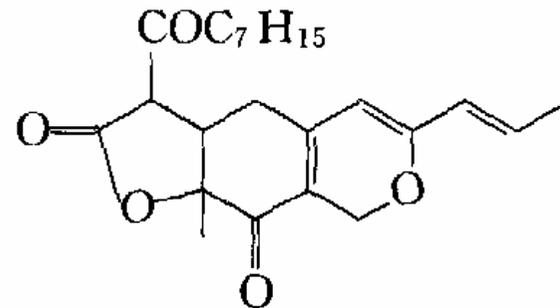
红斑素 (rubropunctatin) C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>



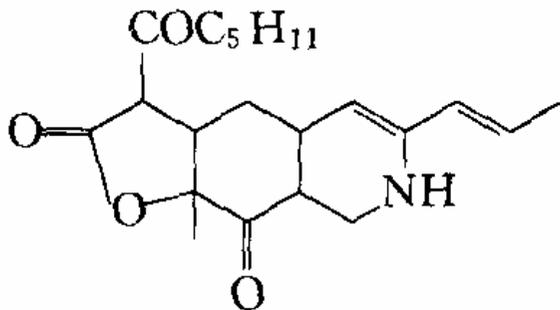
红曲红素 (monascorubrin) C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>



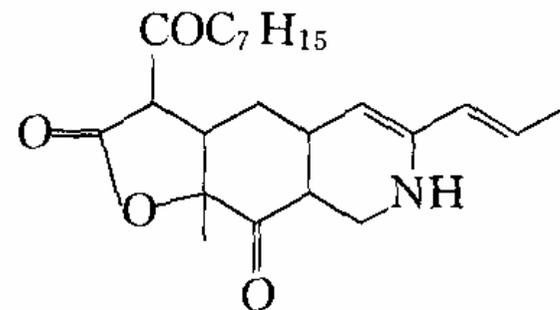
红曲素 (monascine) C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>



红曲黄素 (ankaflavin) C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>

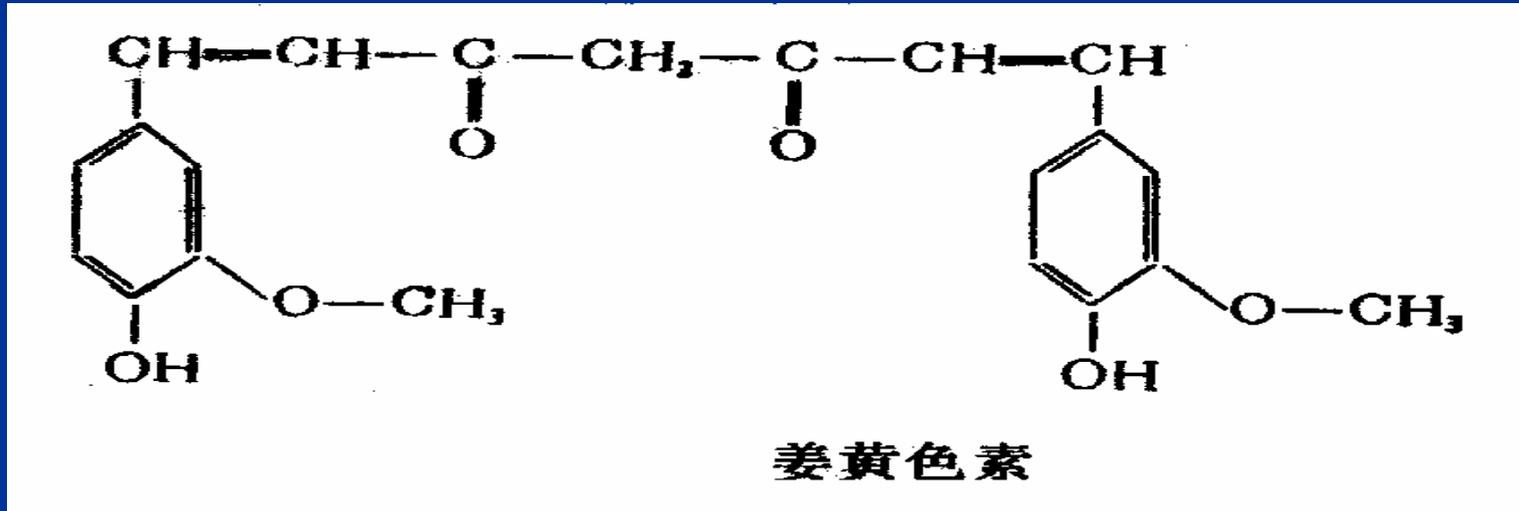


红斑胺 (rubropunctamine) C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>

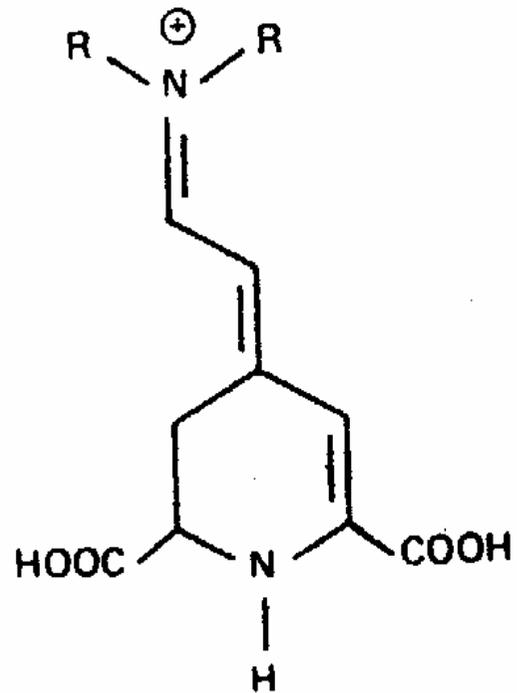


红曲红胺 (monsocorubramine) C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>

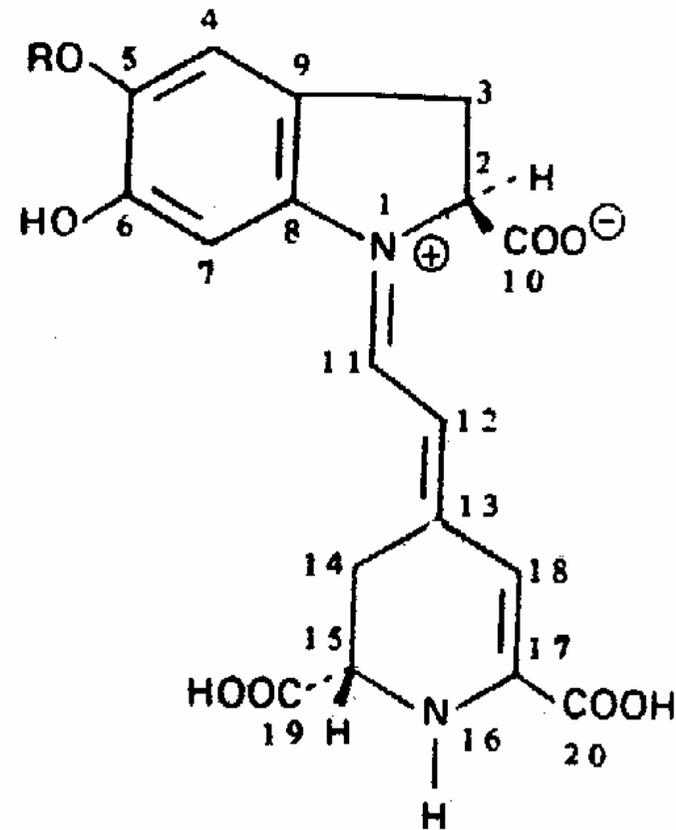
## 8.2.3 姜黄色素



## 8.2.4 甜菜红色素



1,7-二偶氮七甲碱

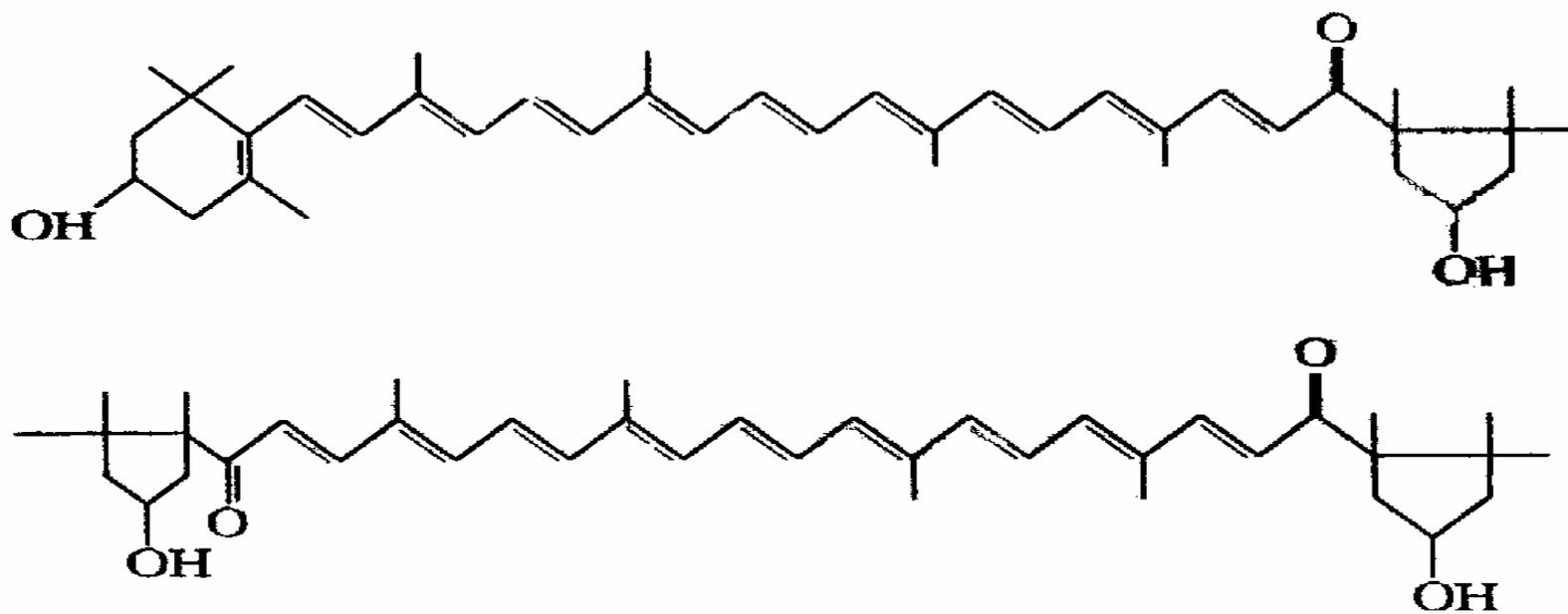


甜菜红苷 R=葡萄糖

甜菜红素 R=OH

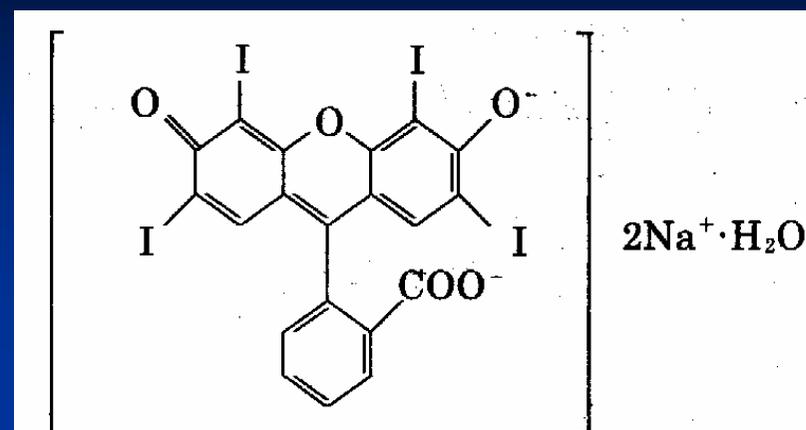
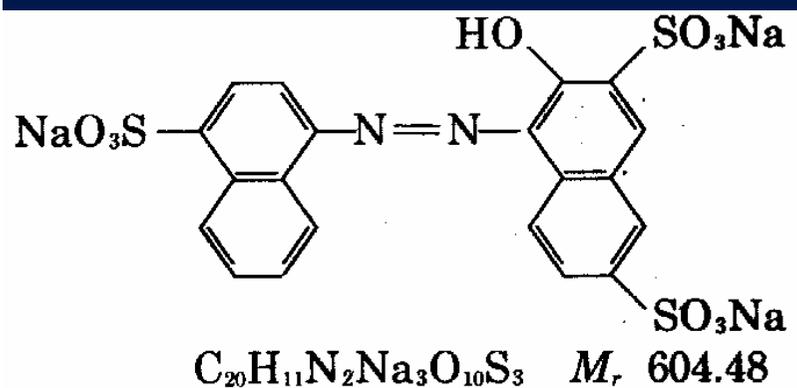
前甜菜红苷 R=6-硫酸葡萄糖

## 8.2.5 辣椒红色素

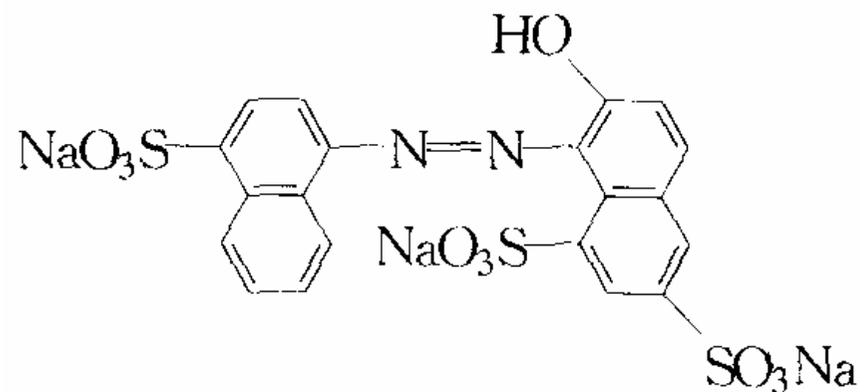


## 8.4 合成食品着色剂

- 1、红色
- 2、黄色
- 3、蓝色

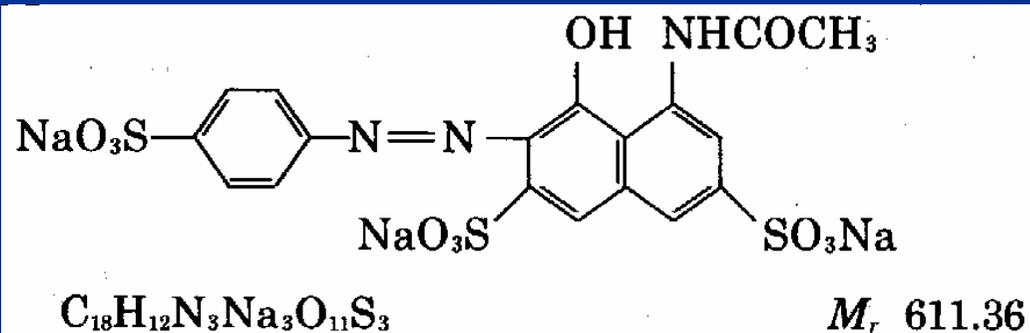


## ■ 1、苋菜红



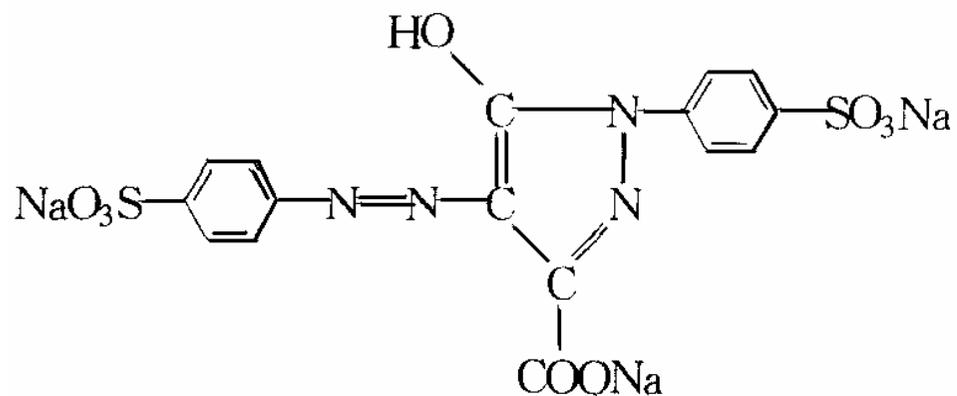
## ■ 2、胭脂红

## 3、赤藓红

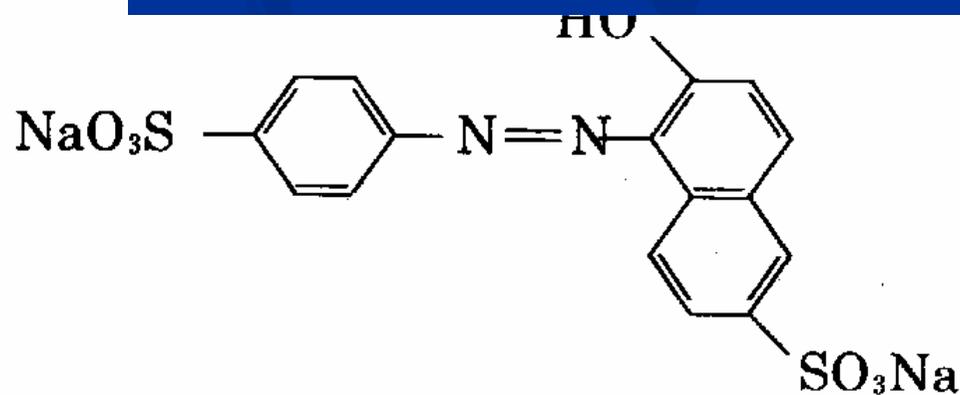


## 4、新红

## ■ 1、柠檬黄



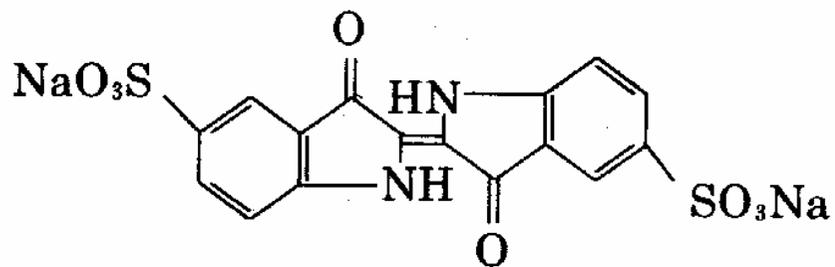
## 2、日落黄



$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$

$M_r$  452.38

## ■ 1、靛蓝



$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$

$M_r$  466.38

## 2、亮蓝

