

第七章 食品色素和着色剂

食品的质量除营养价值和卫生安全性外，还包括颜色、风味和质地。颜色是食品感官质量最重要的属性。食品的颜色不仅能引起人产生食欲，而且是鉴别食品质量优劣的一项重要感官指标，同时还影响人们对风味和甜味的感觉。因此，了解食品色素和着色剂的种类、特性及其在加工和贮藏过程中如何保持食品的天然颜色，防止颜色变化，是食品化学中值得重视的问题。

天然色素一般对光、热、酸、碱和某些酶是敏感的，所以在食品加工中广泛使用合成色素以达到食品着色的目的。近来合成色素的安全性问题已引起人们的关注，合成色素颜色鲜艳稳定，但一般都具有不同程度的毒性，甚至有的还有致癌作用，因此，天然资源中无毒色素的开发利用已成为食品科学的重要研究课题。

食品中的天然色素按来源分为动物色素、植物色素和微生物色素三大类。按其化学结构可分为卟啉类衍生物(如叶绿素、血红素和胆色素)、异戊二烯衍生物(如类胡萝卜素)、多酚类衍生物(花青素、类黄酮、儿茶素和单宁等)、酮类衍生物(红曲色素、姜黄素)和醌类衍生物(虫胶色素和胭脂虫红等)；若按色素溶解性可分为脂溶性色素和水溶性色素。

第一节 食品固有的色素

一、叶绿素

1. 结构

叶绿素是高等植物和其他所有能进行光合作用的生物体含有的一类绿色色素。在讨论叶绿素之前先对其结构和有关的名词加以介绍。

(1) 吡咯(pyrrole)，即氮杂茂，是卟啉环的四个环状组分之一。

(2) 卟吩(porphine)，即通过四个亚甲桥连接的四个吡咯环组成完全共轭的四个吡咯环骨架。

(3) 卟啉(porphyrin)，在叶绿素化学中，卟啉包括闭合、完全共轭的四吡咯类化合物，卟吩是这类化合物的母体，可被各种基团例如甲基、乙基或乙烯基所取代。卟吩的所有其他亚类是指这种化合物的氧化状态。因此，仅在吡咯环周围发生还原反应时才形成双四(ditetra)或六氢卟吩，若在亚甲基碳上发生还原作用，则生成一类叫做卟啉原(还原卟啉)的化合物。

(4) 二氢卟吩(chlorin)，即二氢卟吩。

(5) 脱镁叶绿素母环类(phorbins)，在卟啉分子上增加一个 $C_9 \sim C_{10}$ 环。

(6) 脱镁叶绿素环类(phorbide)，所有天然存在的卟啉其7位上都有一个丙酸残基，在叶绿素中这个位置被长链醇(植醇或法呢醇)酯化，如果不含镁原子，对应的带有游离酸的结构叫做脱镁叶绿素环类。

(7) 植醇(phytol), 属于具有类异戊二烯结构的 20 碳醇。

(8) 叶绿素a(chlorophyll a), 为四吡咯螯合镁原子的结构, 在 1, 3, 5 和 8 位上有甲基取代, 2 位上有乙烯基, 4 位上有乙基, 7 位上的丙酸被植醇所酯化, 9 位上有酮基, 10 位置上有甲酯基。分子式为 $C_{55}H_{72}O_6N_4Mg$ 。

(9) 叶绿素b(chlorophyll b), 除了位置 3 为甲酰基而不是甲基外, 其余与叶绿素a的构型相同, 分子式为 $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$ 。

(10) 脱镁叶绿素 a(pheophytin a), 是去掉镁原子的叶绿素 a。

(11) 脱镁叶绿素 b(pheophytin b), 为除去镁原子的叶绿素 b。

(12) 脱植基叶绿素 a(chlorophyllide a), 不含植醇的叶绿素 a。

(13) 脱植基叶绿素 b(chlorophyllide b), 不含植醇的叶绿素 b。

(14) 脱镁叶绿甲酯一酸 a(pheophorbide a), 除去镁原子的脱植基叶绿素 a。

(15) 脱镁叶绿甲酯一酸 b(pheophorbide b), 除去镁原子的脱植基叶绿素 b。

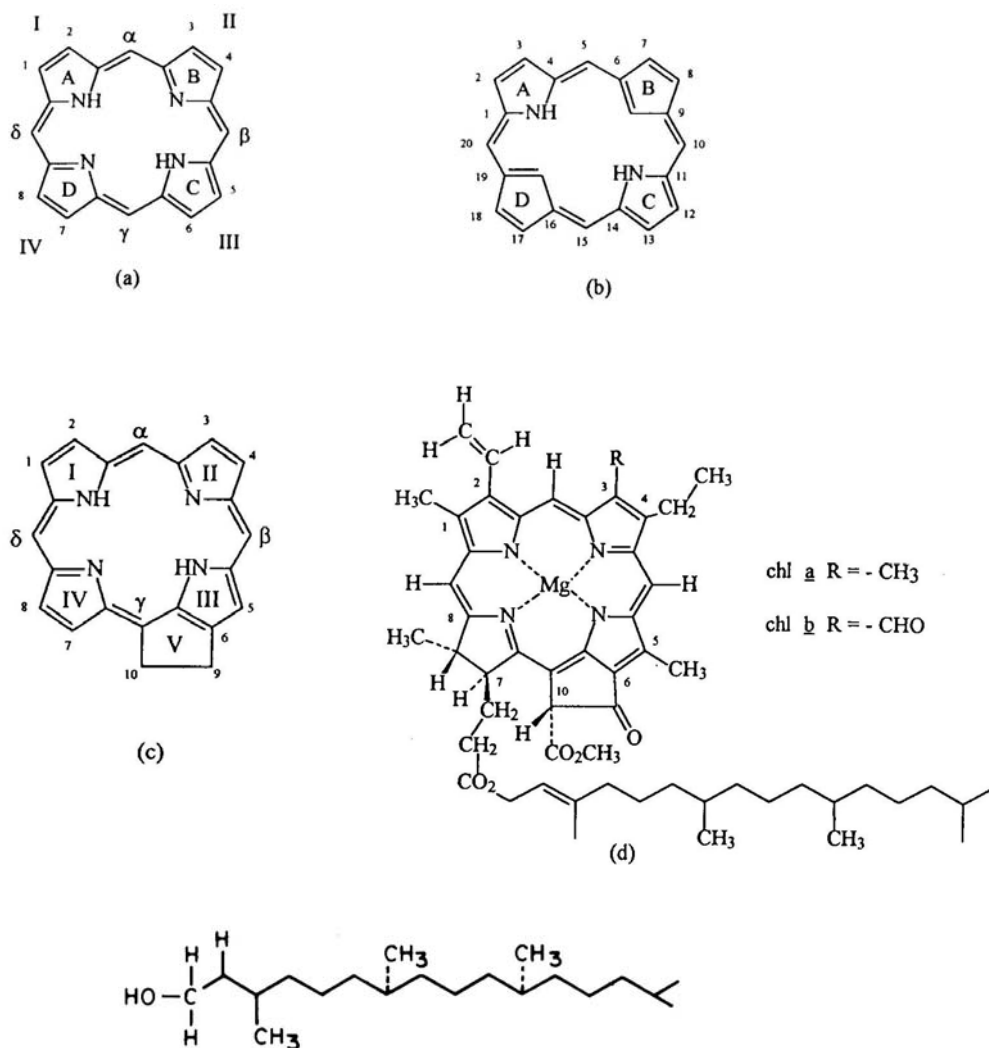


图 7-1 卟吩 (a, b)、脱镁叶绿素母环类 (c)、叶绿素 a、b (d) 以及植醇 (e) 的结构式

2. 植物中的叶绿素

叶绿素有多种，例如叶绿素 a、b、c 和 d，以及细菌叶绿素和绿菌属叶绿素等。与食品有关的主要是高等植物中的叶绿素 a 和 b 两种，两者含量比约为 3:1。叶绿素存在于叶片的叶绿体内。叶绿体为有序的精微结构，在光学显微镜下观察象一个绿色浅碟，长约 5~10 μm，厚 1~2 μm。叶绿体内较小的颗粒称为基粒 (grana)，直径 0.2~2 μm，它由 0.01~0.02 μm 大小不等的薄片组成。基粒之间是叶绿体基质 (stroma)。叶绿素分子被嵌在薄片内并和脂类、蛋白质、脂蛋白紧密地结合在一起，靠相互吸引和每个叶绿素分子的植醇末端对脂类的亲合力，以及每个叶绿素分子的疏水平面卟啉环对蛋白质的亲合力，结合而成单分子层。因此，在叶绿体内，叶绿素可看成是嵌在蛋白质层和带有一个位于叶绿素植醇链旁边的类胡萝卜素脂类之间。当细胞死亡后，叶绿素即从叶绿体内游离出来，游离叶绿素很不稳定，对光或热都很敏感。图 7-2 为植物性食品在加工时叶绿素可能产生的某些降解产物。

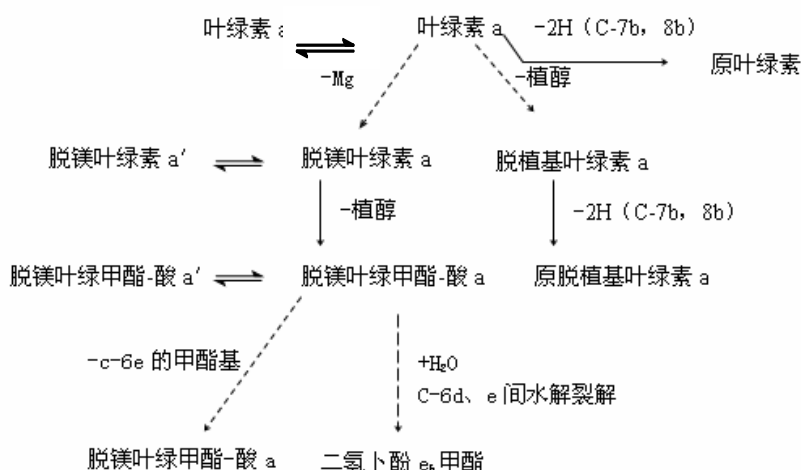


图 7-2 叶绿素及其部分降解产物

3. 物理化学性质

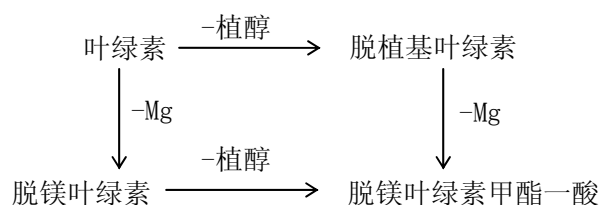
叶绿素 a 和脱镁叶绿素 a 均可溶于乙醇、乙醚、苯和丙酮等溶剂，不溶于水，而纯品叶绿素 a 和脱镁叶绿素 a 仅微溶于石油醚。叶绿素 b 和脱镁叶绿素 b 也易溶于乙醇、乙醚、丙酮和苯，纯品几乎不溶于石油醚，也不溶于水。因此，极性溶剂如丙酮、甲醇、乙醇、乙酸乙酯、吡啶和二甲基甲酰胺能完全提取叶绿素。

叶绿素 a 纯品是具有金属光泽的黑蓝色粉末状物质，熔点为 117~120℃，在乙醇溶液中呈蓝绿色，并有深红色荧光。叶绿素 b 为深绿色粉末，熔点 120~130℃，其乙醇溶液呈绿色或黄绿色，有红色荧光，叶绿素 a 和 b 都具有旋光活性。菠菜是含叶绿素最丰富的蔬菜。每 kg 新鲜植物叶用丙酮可提取出叶绿素 0.9~1.2g，每 kg 干叶用石油醚提取可得到 5~10g。

脱植基叶绿素和脱镁叶绿素甲酯一酸分别是叶绿素和脱镁叶绿素的对应物，两者都因不含植醇侧链，而易溶于水，不溶于脂。

叶绿素在食品加工中最普遍的变化是生成脱镁叶绿素，在酸性条件下叶绿素分子的中心镁原子被氢原子取代，生成暗橄榄褐色的脱镁叶绿素，加热可加快反应的进行。单用氢原子置换镁原子还不足以解释颜色急剧变化的原因，很可能还包含卟啉共振结构的某些移位。

叶绿素在稀碱溶液中水解，除去植醇部分，生成颜色仍为鲜绿色的脱植基叶绿素。植醇和甲醇，加热可使水解反应加快。脱植基叶绿素的光谱性质和叶绿素基本相同，但比叶绿素更易溶于水。如果脱植基叶绿素除去镁，则形成对应的脱镁叶绿素甲酯一酸，其颜色和光谱性质与脱镁叶绿素相同。这些化合物之间的相互关系可用以下图解说明：



叶绿素及其衍生物在极性上存在一定差异，可以采用 HPLC 进行分离鉴定，也常利用它们的光谱特征进行分析。表 7-1 是叶绿素 a、叶绿素 b 及其衍生物的光谱特征。

表 7-1 叶绿素 a、叶绿素 b 及其衍生物的光谱性质

化合物	英文名称	最大吸收波长 (nm)		吸收比 蓝/红	摩尔吸光系数 (红区)
		红区	蓝区		
叶绿素 a	Chlorophyll a	660.5	428.5	1.30	86300
叶绿素 a 甲酯	Methyl chlorophyllide a	660.5	427.5	1.30	83000
叶绿素 b	Chlorophyll b	642.0	452.5	2.84	56100
叶绿素 b 甲酯	Methyl chlorophyllide b	641.5	451.0	2.84	—
脱镁叶绿素 a	Pheophytin a	667.0	409.0	2.09	61000
脱镁叶绿酸 a 甲酯	Methyl pheophorbide a	667.0	408.5	2.07	59000
脱镁叶绿素 b	Pheophytin b	655.0	434.0	—	37000
焦脱镁叶绿酸 a	Pyropheophytin a	667.0	409.0	2.09	49000
脱镁叶绿素 a 锌	Zinc pheophytin a	653.0	423.0	1.38	90000
脱镁叶绿素 b 锌	Zinc pheophytin b	634.0	446.0	2.94	60200
脱镁叶绿素 a 铜	Copper pheophytin a	648.0	421.0	1.36	67900
脱镁叶绿素 b 铜	Copper pheophytin b	627.0	436.0	2.57	49800

4. 叶绿素的变化

(1) 酶促变化

叶绿素酶是目前已知的唯一能使叶绿素降解的酶。叶绿素酶是一种酯酶，能催化叶绿素和脱镁叶绿素脱植醇，分别生成脱植基叶绿素和脱镁脱植基叶绿素。对于叶绿素的其他衍生物，因其结构不同，叶绿素酶的活性显示明显的差别。叶绿素酶在水、醇和丙酮溶液中具有活性，在蔬菜中的最适反应温度为 60~82.2℃，因此植物体采收后未经热加工，脱植基叶绿素不可能在新鲜叶片上形成。如果加热温度超过 80℃，酶活力降低，达到 100℃时则完全丧失活性。图 7-3 是菠菜生长期和在 5℃贮藏时的叶绿素酶活力变化。

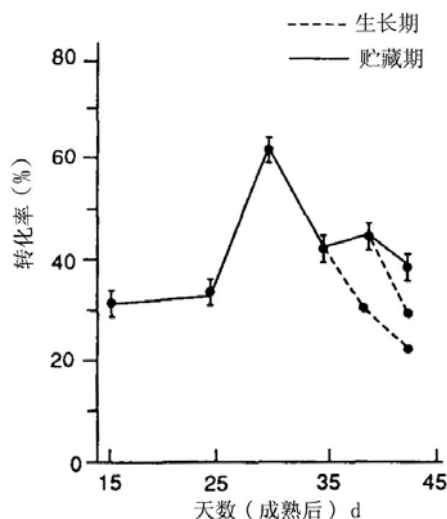


图 7-3 菠菜在生长期和 5℃贮藏时，叶绿素酶活力的变化
(叶绿素酶活力以叶绿素转化为脱植基叶绿素的分数表示)

(2) 化学变化

叶绿素具有官能侧基，所以能够发生许多其他反应，碳环 (isocyclic ring) 氧化形成加氧叶绿素 (allomerized chlorophyll)，四吡咯环破裂形成无色的终产物。在食品加工中，这类反应很可能进行到某种程度，但是与叶绿素的脱镁反应比较不是主要的。在适当条件下，分子中的镁原子可被铜、铁和锌等取代。

叶绿素在加热或热加工过程中可形成两类衍生物，即四吡咯环中心有无镁原子存在。含镁的叶绿素衍生物显绿色，脱镁叶绿素衍生物为橄榄褐色。后者还是一种螯合剂，在有足够的锌或铜离子存在时，四吡咯环中心可与锌或铜离子生成绿色配合物，其中叶绿素铜钠的色泽最鲜亮，对光和热较稳定，是一种理想的食品着色剂。

叶绿素分子受热首先是发生异构化，形成叶绿素 a' 和叶绿素 b'，当叶片在 100℃ 加热 10min，大约 5%~10%的叶绿素 a 和叶绿素 b 异构化为叶绿素 a' 和叶绿素 b'。叶绿素中镁原子易被氢取代，形成脱镁叶绿素，极性小于母体化合物，反应在水溶液中是可逆的。叶绿素 a 的转化速率比叶绿素 b 快，在加热时叶绿素 b 显示较强的热稳定性，因为叶绿素 b C-3 位甲酰基的吸电子效应和叶绿素的大共轭结构，使电荷是从分子的中心向外转移，结果四吡咯氮上的正电荷增加，从而降低了反应中间产物形成的平衡常数。此外，叶绿素 b 降解反应的活化能较高，为 52.7~147.4kJ/mol (随介质 pH 和温度而异)，

因此，叶绿素 b 具有较高的热稳定性。

pH影响蔬菜组织中叶绿素的热降解，在碱性介质中 (pH9.0)，叶绿素对热非常稳定，然而在酸性介质中 (pH3.0) 易降解。植物组织受热后，细胞膜被破坏，增加了氢离子的通透性和扩散速率，于是由于组织中有机酸的释放导致pH降低一个单位，从而加速了叶绿素的降解。盐的加入可以部分抑制叶绿素的降解，有试验表明，在烟叶中添加盐(如NaCl、MgCl₂和CaCl₂)后加热至90℃，脱镁叶绿素的生成分别降低47%、70%和77%，这是由于盐的静电屏蔽效果所致。表7-2列出了某些市售蔬菜罐头中叶绿素的降解产物含量。

叶绿素在受热时的转化过程是按下述动力学顺序进行：

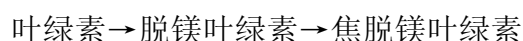


表 7-2 市售蔬菜罐头中叶绿素降解产物的比例

产品	脱镁叶绿素 (μg/g 干重)		焦脱镁叶绿素 (μg/g 干重)	
	a	b	a	b
菠菜	830	200	4000	1400
绿豆	340	120	260	95
芦笋	180	51	110	30
绿碗豆	34	13	33	12

不含镁的叶绿素衍生物的四吡咯核的2个氢原子容易被锌或铜离子置换形成绿色的金属配合物。脱镁叶绿素 a 和 b 由于金属离子的配位，使之在红区的最大吸收波长向短波方向移动，而蓝区则向长波方向移动。不含植醇基的金属配合物与其母体化合物的光谱特征相同。

锌和铜的配合物在酸性溶液中比在碱性溶液中稳定。前面已经指出，当在室温时添加酸，叶绿素中的镁易被脱除，而锌的配合物在 pH2 的溶液中则是稳定的。铜被脱除只有在 pH 低至卟啉环开始降解才会发生。已知植物组织中，叶绿素 a 的金属配合物的形成速率高于 b 的金属配合物。叶绿素的植醇基由于空间位阻降低了金属配合物的形成速率，在乙醇中脱镁叶绿酸盐 a 比脱镁叶绿素 a 和叶绿素铜钠 a 的反应速率快四倍。Schanderl 比较了蔬菜泥中铜和锌金属螯合物的形成速率，结果表明，铜比锌更易发生螯合，当铜和锌同时存在时，主要形成叶绿素铜配合物。pH 值也影响配合物的形成速率，将蔬菜泥在 121℃ 加热 60 min，pH 从 4.0 增加到 8.5 时，焦脱镁叶绿素锌 a 的生成量增加 11 倍。然而在 pH10 时，由于锌产生沉淀而使配合物的生成量减少 (图 7-4)。

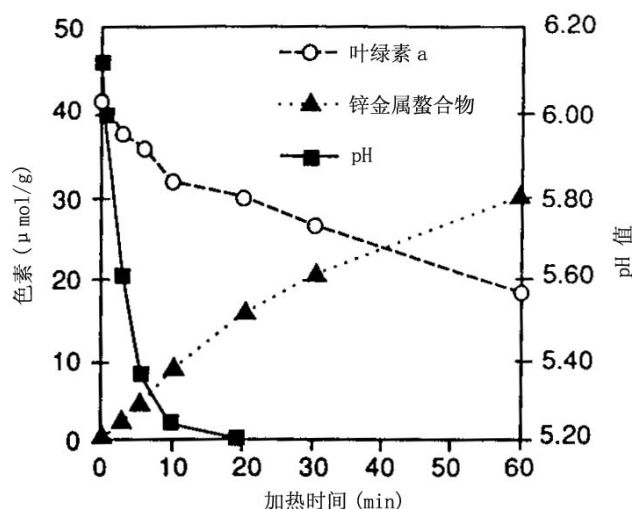


图 7-4 豌豆浓汤在 121°C 加热至 60min, pH 值变化与叶绿素 a 转变为锌金属螯合物的关系图

叶绿素铜配合物由于在食品加工的大多数条件下具有较高的稳定性及安全性, 因而我国和欧洲共同体也相继批准作为色素使用。

(3) 叶绿素的加氧作用与光降解

叶绿素溶解在乙醇或其他溶剂后并暴露于空气中会发生氧化, 将此过程称为加氧作用 (allomerization)。当叶绿素吸收等摩尔氧后, 生成的加氧叶绿素呈现蓝绿色。

植物正常细胞进行光合作用时, 叶绿素由于受到周围的类胡萝卜素和其他脂类的保护, 而避免了光的破坏作用。然而一旦植物衰老或从组织中提取出色素, 或者是在加工过程中导致细胞损伤而丧失这种保护, 叶绿素则容易发生降解。当有上述条件中任何一种情况和光、氧同时存在时, 叶绿素将发生不可逆的褪色。

叶绿素的光降解是四吡咯环开环并降解为小分子量化合物的过程, 主要的降解产物为甲基乙基马来酰亚胺、甘油、乳酸、柠檬酸、琥珀酸、丙二酸和少量的丙氨酸。已知叶绿素及类似的卟啉在光和氧的作用下可产生单重态氧和羟基自由基。一旦单重态氧和羟基自由基形成, 即会与四吡咯进一步反应, 生成过氧化物及更多的自由基, 最终导致卟啉降解及颜色完全消失。

(4) 在食品处理、加工和贮藏过程中的变化

食品在加工或贮藏过程中都会引起叶绿素不同程度的变化。如用透明容器包装的脱水食品容易发生光氧化和变色。食品在脱水过程中叶绿素转变成脱镁叶绿素的速率与食品在脱水前的热烫程度有直接关系。菠菜经热烫、冷冻干燥, 叶绿素a转变成脱镁叶绿素a, 比对应的叶绿素b的转化快 2.5 倍, 并且这种变化是水活性 (a_w) 的函数。

许多因素都会影响叶绿素的含量。绿色蔬菜在冷冻和冻藏时颜色均会发生变化, 这种变化受冷冻前热烫温度和时间的影响。有人发现豌豆和菜豆中的叶绿素由于脂肪氧合

酶的作用而降解生成非叶绿素化合物，脂肪氧合酶还会使叶绿素降解产生自由基。食品在 γ 射线辐照及辐照后的贮藏过程中叶绿素和脱镁叶绿素均发生降解。黄瓜在乳酸发酵过程中，叶绿素降解成为脱镁叶绿素、脱植基叶绿素和脱镁叶绿甲酯一酸。

绿色蔬菜在酸作用下的加热过程中，叶绿素转变成脱镁叶绿素，因而颜色从鲜绿色很快变为橄榄褐色。在热加工菠菜、碗豆和青豆时，发现有十种有机酸存在，色素降解产生的主要酸是醋酸和吡咯烷酮羧酸。

(5) 绿色的保持

对于蔬菜在热加工时如何保持绿色的问题，曾有过大量的研究，但没有一种方法真正获得成功。例如，采用碱性钙盐或氢氧化镁使叶绿素分子中的镁离子不被氢原子所置换的处理方法，虽然在加工后产品可以保持绿色，但经过贮藏后仍然变成褐色。

早在 1882 年博罗丁(Borodin)就已认识到，在一定条件下叶绿素是能够“固定的”，但这些条件都有利于叶绿素酶的作用，所以他所指的固定叶绿素很可能是脱植基叶绿素。

1928 年以后，汤马斯(Tomas)等人获得了关于绿色蔬菜加工前于温度 67℃ 烫漂 30min 可保持产品绿色的专利。克莱德斯戴勒(Clydesdale)和弗朗西斯(Francis)证明菠菜的脱植基叶绿素比叶绿素更稳定，但所得到的脱植基叶绿素量太少，对产品颜色的保持并无实际意义。人们还应用高温短时灭菌(HTST)加工蔬菜，这不仅能杀灭微生物，而且比普通加工方法使蔬菜受到的化学破坏小。在商业上，目前还采用一种复杂的方法，采用含锌或铜盐的热烫液处理蔬菜加工罐头，结果可得到比传统方法更绿的产品。

Clydesdale 等曾试图以碱处理和酶法相结合使叶绿素转变成脱植基叶绿素，以及采用 HTST 加工方法保持菠菜的绿色，但贮藏后很快改变原来的颜色。目前保持叶绿素稳定性最好的方法，是挑选品质良好的原料，尽快进行加工并在低温下贮藏。

二、血红素化合物

动物肌肉中由于肌红蛋白的存在而呈红色。肌红蛋白和血红蛋白都是血红素与球状蛋白结合而成的结合蛋白，因此，肉的色素化学实际上是血红素色素化学。

肌红蛋白是球状蛋白，多肽链和血红素结合的摩尔比为 1:1，而血红蛋白所结合的血红素为肌红蛋白的 4 倍。

活动物体中肌红蛋白的铁含量仅占体内总铁量的 10%，在屠宰放血时大部分铁以血红蛋白的形式除去，在完全放血的牛骨骼肌肉中，肌红蛋白所含的铁占剩余总铁量的 95% 或更多，肌红蛋白此时在肉组织中占总色素的 90% 以上。肌肉组织中肌红蛋白的含量因动物种类、年龄和性别、以及部位的不同相差很大。肌红蛋白及其各种化学形式并不是肌肉中唯一的色素，也不是生物学上最重要的色素，但它却是使肉类产生颜色的主要色素，其他肌肉色素含量少不足以呈色，它包括细胞色素类（类似卟啉-蛋白质复杂结构中含铁的红色血红素）；维生素 B_{12} （比肌红蛋白的结构要复杂得多，含有与血红素和细胞色素同

样的卟啉环，但配位原子是钴原子而不是铁原子)；辅酶黄素（与细胞中的电子传递体系有联系）及血红蛋白。表 7-3 是不同加工肉类中的主要色素。

表 7-3 鲜肉、腌肉和熟肉中存在的色素

色素	形成方式	铁的价态	羟高铁血红素环的状态	珠蛋白状态	颜色
肌红蛋白	高铁肌红蛋白还原，氧合肌红蛋白脱氧合作用	Fe ²⁺	完整	天然	略带紫红色
氧合肌红蛋白	肌红蛋白氧合作用	Fe ²⁺	完整	天然	鲜红色
高铁肌红蛋白	肌红蛋白和氧合肌红蛋白的氧化作用	Fe ³⁺	完整	天然	褐色
亚硝酰肌红蛋白	肌红蛋白和一氧化氮结合	Fe ²⁺	完整	天然	鲜红（粉红）
高铁肌红蛋白亚硝酸盐	高铁肌红蛋白和过量的亚硝酸盐结合	Fe ³⁺	完整	天然	红
珠蛋白血色原	加热、变性剂对肌红蛋白、氧合肌红蛋白的作用，高铁血色原的辐照	Fe ²⁺	完整	变性	暗红色
珠蛋白血色原	加热、变性剂对肌红蛋白、氧合肌红蛋白、高铁肌红蛋白、血色原的作用	Fe ³⁺	完整	变性	棕色
亚硝酰血色原	加热、盐对亚硝基肌红蛋白的作用	Fe ²⁺	完整	变性	鲜红色（粉红）
硫肌红蛋白	硫化氢和氧对肌红蛋白的作用	Fe ³⁺	完整但被还原	变性	绿色
胆绿蛋白	过氧化氢对肌红蛋白或氧合肌红蛋白的作用，抗坏血酸或其他还原剂对氧合肌红蛋白的作用	Fe ²⁺ 或Fe ³⁺	完整但被还原	变性	绿色
氯铁胆绿素	过量试剂对硫肌红蛋白的作用	Fe ³⁺	卟啉环开环	变性	绿色
胆汁色素	大大过量的试剂对硫肌红蛋白的作用	不含铁	卟啉环开环被破坏；卟啉链	不存在	黄色或无色

肌红蛋白是一种肌肉蛋白质，与血红蛋白的功能相似，两者都能同动物代谢所需要

的氧配位。红细胞中的血红蛋白含有四条多肽链和四个血红素基团，血红素的中心含有铁原子。血红素基团的功能是和分子氧可逆地结合，并通过血液将结合的氧从肺部输送至全身组织。肌红蛋白的大小为血红蛋白的四分之一，由一条含大约 153 个氨基酸和一个血红素基团的多肽链组成，它存在于细胞内，作为向血液中血红蛋白提供氧的临时贮藏库。

1. 结构

血红蛋白和肌红蛋白都是结合蛋白质，除了多肽链部分以外，还有与肽链配位的非肽部分。肌红蛋白的蛋白质部分称为珠蛋白，非肽部分称为血红素。血红素由两个部分即一个铁原子和一个平面卟啉环所组成，卟啉是由 4 个吡咯通过亚甲桥连接构成的平面环，在色素中起发色基团的作用。中心铁原子以配位键与 4 个吡咯环的氮原子连接，第 5 个连接位点是与珠蛋白的组氨酸残基键合，剩下的第 6 个连接位点可与各种配位体中带负荷的原子相结合。

血红蛋白可粗略地看成是由四个肌红蛋白分子连接在一起构成的 4 聚体，因此，在讨论这些色素的化学结构和性质时可以肌红蛋白为例。图 7-5 表示血红素基团的结构，它与珠蛋白连接时则形成肌红蛋白（图 7-6）。

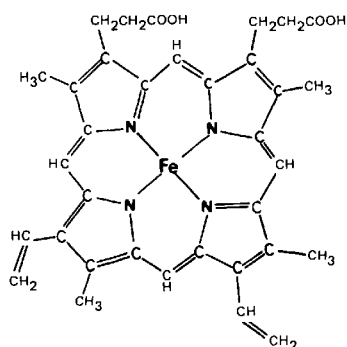


图 7-5 血红素基团的结构

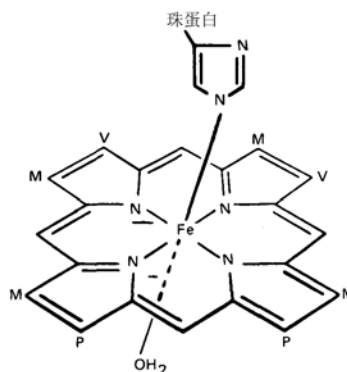


图 7-6 肌红蛋白结构简图

肌红蛋白可看成是在血红素基团的铁原子周围有八股折叠的 α 螺旋肽段的复杂分子，图 7-7 表示肌红蛋白分子肽链的三级结构。图上部中心位置的圆圈表示血红素铁。

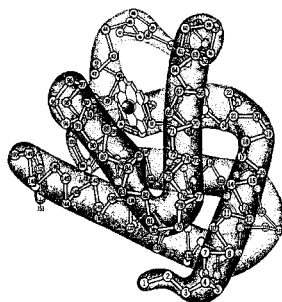


图 7-7 肌红蛋白分子肽链的三级结构

2. 物理性质

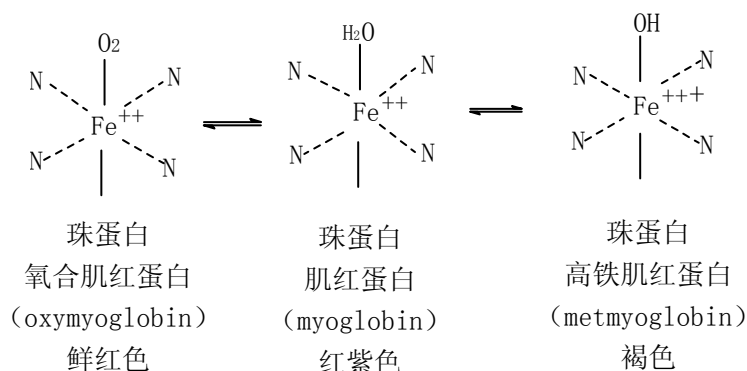
肌红蛋白是肌肉中肌浆蛋白的一部分，可溶于水和稀盐溶液。

解释肌肉组织基质中肌红蛋白的颜色不仅应该考虑色素的光谱特性，还应考虑肌肉基质的散射特性。肉的总反射特性取决于两个主要因素，一个是肉色素的吸收，用符号 K 表示，另一个是肌肉纤维基质的散射系数，用 S 表示，比例 K/S 表示吸收和散射两者对眼睛产生的总效应。

鲜艳红色肉块的 K 值大于 S 值， K 值逐渐降低时肌红蛋白的光谱曲线特征吸收峰下降，当 K 值较小时，则曲线偏离肌红蛋白的特征光谱。这些参数在讨论肌红蛋白时一般不予考虑，但是当肉类颜色作为一项主要的品质因素来考虑时，这些物理参数却是非常重要的。

3. 化学性质

在讨论肉的色素和品质的关系时，主要应涉及在氧化态或还原态铁周围的血红素、与血红素键合的配位体类型、珠蛋白的状态和其他各种配合物。卟啉环内的血红素以 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 状态存在。肌红蛋白和分子氧之间形成共价键结合为氧合肌红蛋白的过程称为氧合作用，它不同于肌红蛋白氧化 (Fe^{2+} 转变为 Fe^{3+}) 形成高铁肌红蛋白 (MMb) 的氧化反应。肌红蛋白和氧合肌红蛋白都能发生氧化，使 Fe^{2+} 自动氧化成 Fe^{3+} ，产生不需宜的高铁肌红蛋白 (MMb) 的红褐色。这些复合物可分为离子型和共价键型，共价键复合物产生肉类需宜的鲜红色。例如氧合肌红蛋白、亚硝基肌红蛋白 (nitrosomyoglobin) 和碳氧肌红蛋白 (carboxymyoglobin)，它们分别是肌红蛋白的亚铁和分子氧、一氧化氮以及一氧化碳形成的共价复合物。这些复合物例如变肌红蛋白和肌红蛋白，光谱上分别以在 535~545nm 和 575~588nm 处显示最大吸收为特征。



氰变肌红蛋白 (cyanmetmyoglobin) 和高铁肌红蛋白氢氧化物 (metmyoglobin hydroxide) 是具有特征红色的三价铁离子的共价复合物，在三价铁离子的共价复合物中，概念上可认为离子的负电荷被三价离子的第三个正电荷中和。一般说来，如果配位剂是中性的，可认为是一对电子和肌红蛋白 (亚铁) 形成稳定的红色共价复合物；如果是带

负电荷的，则与变肌红蛋白（三价铁离子）形成共价复合物。

在没有强共价配位剂存在时，肌红蛋白和变肌红蛋白同水形成离子复合物。在这些复合物中，水分子的氧靠偶极和离子相互作用与铁结合，因为氧原子不像氧分子那样具有强的电子对供体。

肌红蛋白的特征光谱是在绿色部分 555nm 波长处出现最大吸收谱带，外观呈红紫色。变肌红蛋白的主峰位移至光谱的蓝色末端 505nm 波长处，并在红色 627nm 波长处出现较小的吸收峰，外观呈褐色。

新鲜肉呈现的色泽，是氧合肌红蛋白、肌红蛋白和高铁肌红蛋白三种色素不断地互相转换产生的，这是一种动态和可逆的循环过程。已被氧化的色素或三价铁形式的褐色高铁肌红蛋白，即使是通过肌红蛋白转变成氧合肌红蛋白（氧合作用）的途径，也不能实现和氧结合。图 7-8 指出了氧分压与各种血红素的百分比之间的关系，在有氧存在时，红紫色肌红蛋白可被氧合成鲜红色的氧合色素的氧合肌红蛋白，形成类似有霜的鲜肉或者氧化成变肌红蛋白，产生非需宜的褐色。图 7-9 表示鲜肉、咸肉和肉加工品中血红素的变化，在高氧分压时肌红蛋白 (Mb) 向着形成氧合肌红蛋白 (O_2Mb) 的方向进行反应 (图 7-9)。红色 O_2Mb 一旦形成，由于产生高度共振的结构，能保持稳定的状态，所以只要血红素保持氧合状态就不会再发生颜色的变化。血红素与氧是一个不断地结合和分离的过程，许多条件都可加快这个过程的进程。在低氧分压时，肌红蛋白 (血红素, Fe^{2+}) 被氧化变成高铁肌红蛋白 (Fe^{3+}) (图 7-9)，至今还不了解在结合或分离时是否会发生氧化，如图 7-9 虚箭头所示。然而已知变成 MMb 是一个缓慢和连续的氧化过程，过渡金属离子特别是铜能催化血红素的自动氧化，Mb 的氧化速度大于 MbO_2 。鲜肉中由于本身产生的还原物质不断地使 MMb 还原为 Mb。因此，只要有氧存在，这个循环过程即可以连续进行。过氧化氢与血红素中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 反应生成绿色的胆绿色素 (choleoglobin)，细菌繁殖产生的硫化氢在有氧存在下能形成绿色的硫肌红蛋白 (sulfomyoglobin)。表 7-3 列出了血红素的变化和性质。

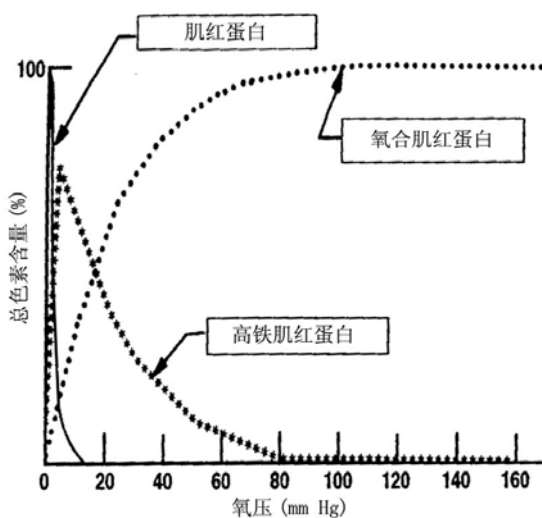


图 7-8 氧分压对三种肌红蛋白的影响(引自 W. H. Freeman, San Francisco.)

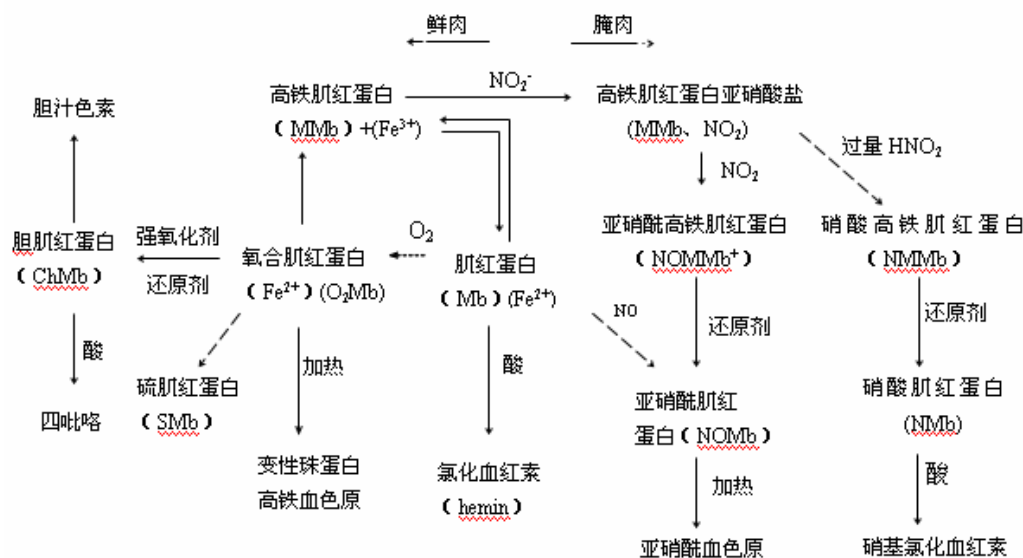


图 7-9 鲜肉和腌肉制品中血红色素的反应

4. 食品在处理、加工和贮藏中的变化

腌肉色素：图 7-9 表示在硝酸盐、一氧化氮和还原剂同时存在时形成腌肉色素亚硝酰血色原的反应途径，所有反应都用体外试验方法进行过观测。其中大部分反应只能在非常强的还原条件下发生，因为反应中的许多中间产物在空气中是不稳定的。如果在形成腌肉色素的体系中含有强氧化剂亚硝酸盐，血红素最初将呈氧化态。一般说来，腌肉发色团或色素的形成可看成是两个过程：一是亚硝酸盐还原成一氧化氮及血红素中的高价铁还原成亚铁；第二个是珠蛋白的热变性，仅在腌肉制品加热至 66℃或更高温度时才发生此变性反应。此外还包括血色素和肉中其他蛋白质的共同沉淀。虽然对肉或肉制品中的全部反应机理尚未确定，但是已证实未烹调腌肉中的最终产物是亚硝酰肌红蛋白，而烹调的腌肉中为变性珠蛋白亚硝酰血色原。当有还原剂存在时，硝酸肌红蛋白转化为绿色的硝基氧化血红素，在无氧状态下，一氧化氮与肌红蛋白形成的复合物相当稳定；然而在有氧条件下，对光敏感。如果加入还原剂（抗坏血酸或巯基化合物），亚硝酸盐将还原为一氧化氮，并迅速生成亚硝酰肌红蛋白。

佛克斯 (Fox) 等发现，制作牛肉香肠时由于氧存在使颜色的形成出现后滞期，如果在氮气条件下将肉切碎，或真空下混合，或者添加抗坏血酸或半胱氨酸，则可缩短产生颜色所需的时间。他还发现烹调温度对颜色形成的速率、生成腌肉色素的百分率和贮藏中颜色的保存率等都起着决定性的作用。此外当有微量铜存在时肉变黑色。例如腌制牛舌，在含铜 0.5mg/kg 的热溶液中呈黑色，若烹调前用食用酸处理可防止变色。

包装：肉品包装有五个方面的作用：防止产品受微生物和污物的污染；防止或减缓产品的水分损失；避免产品同氧与光接触；便于运输；增进对消费者的吸引力。

鲜肉用膜包装时，低氧分压会加快血红素的氧化速率。如果薄膜对氧穿透小而且肉组织耗氧超过透入的氧，则可造成低氧分压，促使氧合肌红蛋白变成褐色变肌红蛋白。如果薄膜包装材料完全不透气，肉类的血红素将全部还原成紫红色肌红蛋白，当打开包装膜使肉品暴露于空气中时，即形成鲜红色的氧合肌红蛋白。因此，加入抗氧化剂，不但可阻止脂质氧化，还有利于延长和稳定鲜肉及肉制品的颜色，防止血红素氧化。

改进卫生条件、自动操作工艺和消毒灭菌方法，可延长鲜肉商品货架期。但是，必须在对影响肉类色素稳定性的各种因素以及色素氧化和还原的机理进行深入研究和了解的基础上，才能逐步实现上述愿望。

同色素稳定性有关的其他因素，以牛肉包装封口为例，在封口前用含 CO 的空气充入袋内，然后封口，这样处理可以使牛肉色泽稳定性保持 15d。但应注意的是，当使用 CO 作为充气气体时需考虑毒性问题。曾试验过许多种包装材料对保持色素稳定性的效果，发现以偏氯伦-聚酯-聚乙烯袋 (saran-mylar-polyethylene pouch) 为最好。

光照对鲜肉颜色也有影响，当包装的鲜肉暴露在白炽灯或荧光灯下时，都会发生颜色的变化。

当有金属离子存在时，会促进氧合肌红蛋白的氧化并使肉的颜色改变，其中以铜离子的作用最为明显，其次是铁、锌、铝等离子。

肉品色素及其加工贮藏过程中的变化是关系到食品品质的一个复杂问题，有关这些方面的基础研究，主要是了解肉类颜色变化的机理，以期能延长鲜肉的货架期。

三、类胡萝卜素

类胡萝卜素 (carotenoids) 是一类使动物食品显现黄色和红色的脂溶性色素。它广泛分布于自然界，据估计自然界每年生成类胡萝卜素达 1 亿吨以上，其中大部分存在于高等植物中。绿叶中的三种主要类胡萝卜素是叶黄素 (lutein)、堇菜黄质 (violaxanthin) 和新黄质 (neoxanthin)，以及各种藻类中的岩藻黄质 (fucoxanthin)。其他类胡萝卜素化合物在自然界中虽然也广泛存在，但数量较少，例如 β -胡萝卜素 (β -carotene) 和玉米黄素 (zeaxanthin)。还有一些属于此类化合物的色素，例如番茄中的番茄红素 (lycopene)，红辣椒中的辣椒红 (capsanthin)，以及胭脂树橙中的胭脂树素 (bixin)，它们存在于某些植物中。目前我国已有厂家生产辣椒红色素。

类胡萝卜素和叶绿素同时存在于陆生植物中，类胡萝卜素的黄色常常被叶绿体的绿色所覆盖，在秋天当叶绿体被破坏之后类胡萝卜素的黄色才会显现出来。

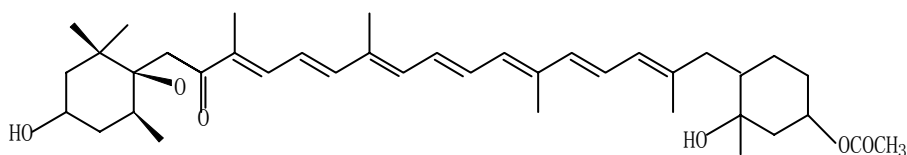
人们早已知道，类胡萝卜素在植物组织的光合作用和光保护作用中起着重要的作用，它是所有含叶绿素组织中能够吸收光能的第二种色素。类胡萝卜素能够猝灭和/或使活性氧失活，因此起到光保护作用。植物的叶和根中存在的某些特定的类胡萝卜素是脱落酸

的前体物质，脱落酸的功能是作为一种化学信使和生长调节剂。类胡萝卜素在人和其他动物中主要是作为维生素 A 的前体物质， β -胡萝卜素具有 2 个 β -紫罗酮环，是最有效的维生素 A 原，其他类胡萝卜素例如 α -胡萝卜素和 β -玉米黄质，也具有维生素 A 原的活性。水果蔬菜中具有维生素 A 原活性的类胡萝卜素，可以提供人体需要维生素 A 的 30%~100%。

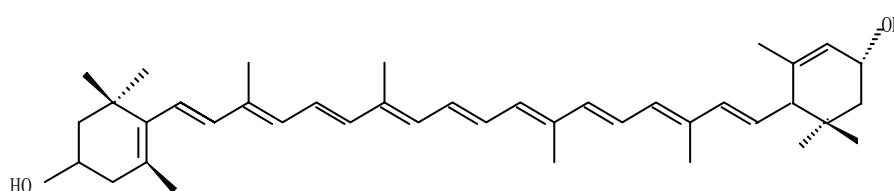
1981 年 Peto 等人注意到类胡萝卜素的生理活性，他们在流行病学中调查发现，大量摄取富含类胡萝卜素的蔬菜、水果的人群中，某些癌症发病率较低。近来，加工过程中产生的类胡萝卜素的顺式异构体及其生理作用更进一步引起了人们的关注。

1. 结构

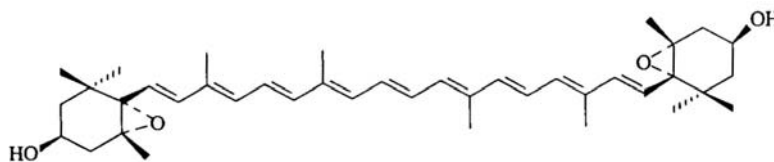
类胡萝卜素包括胡萝卜素及其含氧衍生物叶黄素，它们的结构特征是具有共轭双键，构成其发色基团，这类化合物由 8 个异戊二烯单位组成，异戊二烯单位的连接方式是在分子中心的左右两边对称。从番茄红素的基本结构可知，在中心碳原子对的周围为对称排列（见图 7-10），两端环化生成 β -胡萝卜素，以 15-15' 这对碳原子形成分子的中心。另一些类胡萝卜素亦具有相同的中心结构，但末端基团不相同。已知大约有 60 种不同的末端基，构成约 560 种已知的类胡萝卜素，并且还不断报道新发现的这类化合物。早期报道的大部分类胡萝卜素化合物都具有一个由 40 个碳原子构成的中心骨架，近来还发现有的含 40 个以上的碳原子，它们都称为取代 C40 类胡萝卜素。



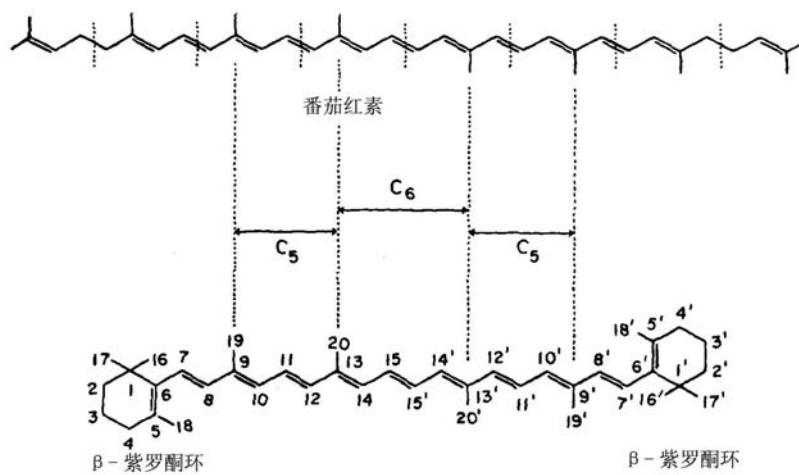
岩藻黄质



叶黄素 ($C_{40}H_{56}O_2$)

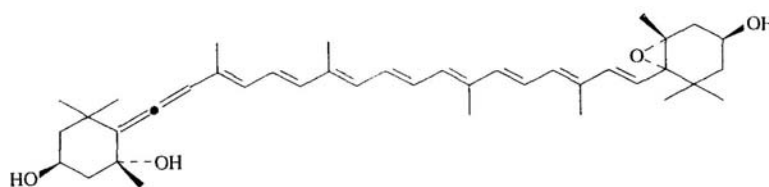


莼菜黄质 ($C_{40}H_{56}O_4$)

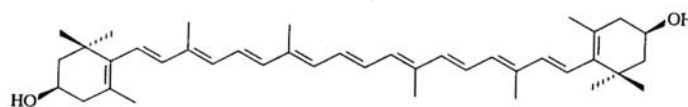


β-胡萝卜素

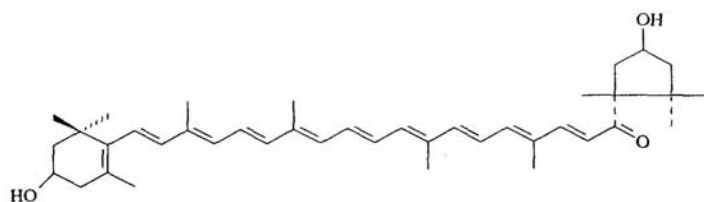
(a) 番茄红素和β-胡萝卜的结构关系 (表示 15-15' 碳和C₅ (异戊二烯) 对称)



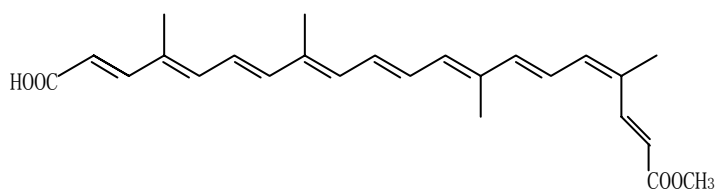
新黄质 (C₄₀H₅₆O₄)



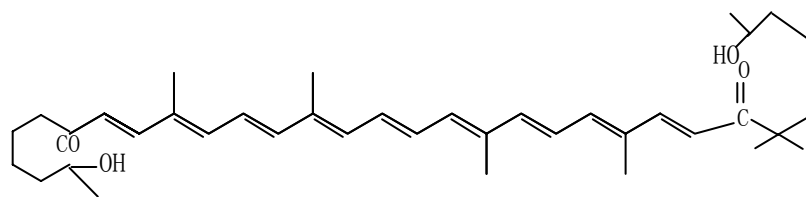
玉米黄素 (C₄₀H₅₆O₂)



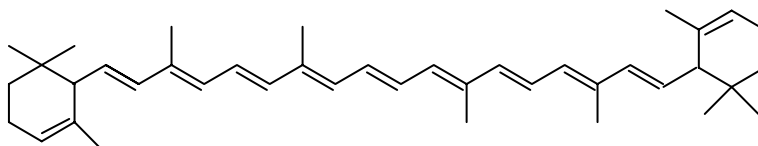
辣椒红 (C₄₀H₅₆O₃)



胭脂树素 (C₂₅H₃₀O₄)



辣椒玉红素

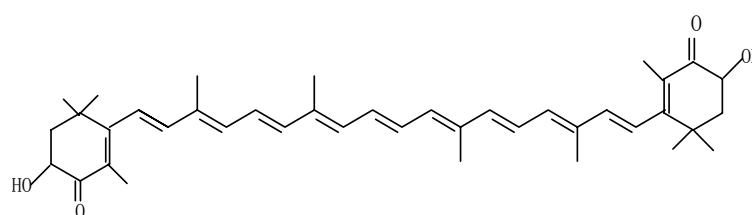


α - 胡萝卜素

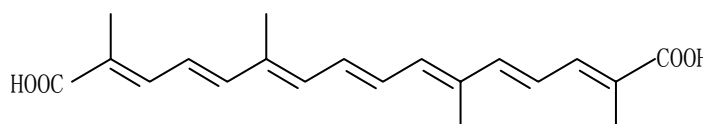
图 7-10 常见的类胡萝卜素结构及番茄红素和β-胡萝卜素的结构

类胡萝卜素能以游离态(结晶或无定形)存在于植物组织或脂类介质溶液中,也可与糖或蛋白质结合,或与脂肪酸以酯类的形式存在。例如,秋天树叶的叶黄素分子结构中的3和3'两个位置上结合棕榈酸和亚麻酸,辣椒中辣椒红素以月桂酸酯存在,类胡萝卜素酯在花、果实、细菌体中均已发现。近来,对各种无脊椎动物中的色素研究表明,类胡萝卜素与蛋白质结合不仅可以保持色素稳定,而且可以改变颜色,例如,红色类胡萝卜素虾青素(astaxanthin)与蛋白质配位时龙虾壳显蓝色。另一个例子是龙虾卵中的虾卵绿蛋白是一种绿色色素。类胡萝卜素-蛋白复合物还存在于某些绿叶、细菌、果实和蔬菜中。

类胡萝卜素还可通过糖苷键与还原糖结合,如藏花素是多年来唯一已知的这种色素,它是由两个分子龙胆二糖和藏花酸结合而成的化合物,它是藏红花中的主要色素。近来已从细菌中分离出许多种类胡萝卜素糖苷。



虾青素



藏花酸

类胡萝卜素分子中有高度共轭双键的发色团和-OH等助色团,可产生不同的颜色,分子中含有7个以上共轭双键时呈现黄色。这类色素因双键位置和基团种类不同,其最大吸收峰也不相同。此外,双键的顺、反几何异构也会影响色素的颜色,例如全反式化合

物的颜色较深，顺式双键的数目增加，颜色逐渐变淡。自然界中类胡萝卜素均为全反式结构，仅极少数的有单反式或双反式结构。 β -胡萝卜素是植物组织中最常见的类胡萝卜素，无论天然的或合成的 β -胡萝卜素都可以作为食品着色剂使用。

天然的类胡萝卜素可看成是番茄红素的衍生物，番茄红素是番茄的主要色素，也广泛存在于西瓜、南瓜、柑橘、杏和桃等水果中。自然界的食用植物组织例如红色、黄色及橙色水果，根类作物和蔬菜，特别是绿色蔬菜（如菠菜、甘蓝、芦笋、绿豆和碗豆）及富含叶绿素的组织，都含有类胡萝卜素，其含量与很多因素有关。有的水果不同成熟期含量差异甚大，例如番茄中的番茄红素，在成熟过程中增加很多，即使采收后仍会继续合成类胡萝卜素。此外，光照、植物生长的气候条件、土壤性质以及肥料、杀虫剂等都将不同程度的影响类胡萝卜素的生物合成。

2. 物理性质与分析

所有类型的类胡萝卜素（烃类胡萝卜素和氧合叶黄素）都系脂溶性化合物，能溶于油和有机溶剂，具有适度的热稳定性，易发生氧化而褪色，在热酸或光的作用下很容易发生异构化。类胡萝卜素的颜色在黄色至红色范围，其检测波长一般在 430nm~480nm。为了防止叶绿素的干扰，叶黄素的检测波长选择在较高波长。许多试剂能与类胡萝卜素作用产生光谱位移，因此可用于类胡萝卜素的鉴定。

类胡萝卜素通常采用己烷-丙酮混合溶剂提取，可较为有效的与其他脂溶性杂质分离。目前采用的分离方法还有 HPLC 法，能对类胡萝卜素酯，顺、反异构体和光学异构体进行分离和鉴定。

3. 化学性质

类胡萝卜素早已受到人们的重视，因为 β -胡萝卜素是维生素 A 的前体。 β -胡萝卜素的分子中心位置发生断裂可生成二个分子维生素 A。 α -胡萝卜素只有一半的结构与 β -胡萝卜素是相同的，所以它只能生成一个分子维生素 A，番茄红素没有维生素 A 活性。在三种类胡萝卜素中， β -胡萝卜素在自然界中含量最多，分布最广。

类胡萝卜素在食品中降解的主要原因是氧化作用，包括酶促氧化、光敏氧化和自动氧化 3 种历程。氧化程度与类型依赖于色素处在体内或体外以及环境条件。在未损伤的活体组织中，色素的稳定性很可能与细胞的渗透性和起保护作用的成分存在有关，例如番茄红素在番茄果实中非常稳定，但提取分离得到的纯色素不稳定。类胡萝卜素由于高度共轭与不饱和结构，降解产物非常复杂。以 β -胡萝卜素为例，在氧化反应初期生成环氧衍生物与羰基化合物，进一步氧化形成短链的单环氧或双环氧化合物，包括环氧 β -紫罗酮(图 7-11)。通常环氧结构是在末端形成，然而在链的其他任何位置都可发生氧化反应。一旦类胡萝卜素的环被环氧化后，则失去维生素 A 原的活性，当自动氧化程度严重时将使类胡萝卜素褪色或完全失去颜色。亚硫酸盐或金属离子的存在将加速 β -胡萝卜素的氧化。许多组织中存在着能迅速降解类胡萝卜素的酶体系，特别是脂肪氧合酶。例如，绿

叶在室温下浸渍 20min 有一半的类胡萝卜素损失，在许多食品中由于脂肪氧合酶的作用而加速类胡萝卜素降解，这是一种间接机制引起的。脂肪氧合酶首先催化不饱和或多不饱和脂肪酸氧化，产生过氧化物，随即过氧化物快速的与类胡萝卜素反应，使颜色褪去。

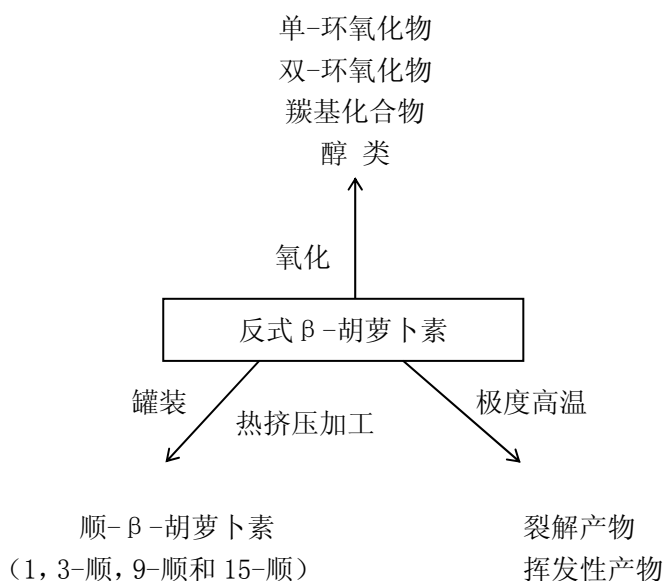
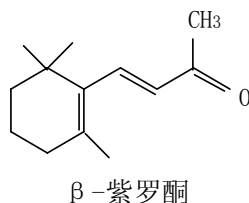


图 7-11 全反式β-胡萝卜素降解

食品中类胡萝卜素被破坏主要是由于光敏氧化作用，双键过氧化后发生裂解，即失去颜色，裂解后的终产物中有一种具有紫罗兰花气味的紫罗酮，其分子中的环状部分称为紫罗酮环。因此，某些类胡萝卜素可以作为一种单重态氧猝灭剂。研究证明，类胡萝卜素在细胞内和体外都能保护组织免受单重态氧的攻击，这种作用与氧分子层的大小有关。在低氧分压时，类胡萝卜素能抑制脂质的过氧化。但是在高氧分压时，β-胡萝卜素具有助氧化的作用。当有分子氧、光敏化剂（叶绿素）和光存在时可能产生具有高反应活性的单重态氧。关于类胡萝卜素能够猝灭单重态氧，保护细胞免受氧化损伤，作为化学保护剂的作用，并不是所有的类胡萝卜素都具有此功效，其中番茄红素是最有效的单重态氧猝灭剂。类胡萝卜素的抗氧化活性使之具有抗癌、抗衰老和防止白内障、防止动脉粥样硬化等作用。

在食品加工中类胡萝卜素的氧化机理较复杂，它取决于多种因素。色素同氧发生自氧反应的速率取决于光、热及有无助氧化剂和抗氧化剂的存在，自由基的形成分为三步。

类胡萝卜素在有脂类存在时发生偶合氧化，其反应速率依体系而定，一般在高度不饱和体系中更稳定，可能是因为脂类体系本身比类胡萝卜素更容易接受自由基。相反，类胡萝卜素在高度饱和的脂类体系中不太稳定，但文献报道有几个例外。类胡萝卜素可因存在的体系不同而起到抗氧化剂或助氧化剂的作用。

β -胡萝卜素在脂类存在的体系中，自由基和 β -胡萝卜素起反应的主要位置很可能是紫罗酮环中双键的 α -碳原子，经过开环和 β -氧化而逐步进行氧化。从类胡萝卜素结构的变化和它们与周围介质的相互作用来看，食品体系中很可能发生许多氧化历程。

类胡萝卜素的异构化也是一个值得注意的问题。在通常情况下，天然的类胡萝卜素是以全反式构型存在，但在植物组织，尤其是藻类中发现了少量顺式异构体，目前藻类已被用作提取类胡萝卜素的原料。在热加工过程或有机溶剂提取，以及光照（特别是碘存在时）和酸性环境等，都能导致异构化反应。因此常用胡萝卜素研究光的异构化反应。理论上可以这样认为，类胡萝卜素由于有许多双键，因此异构化反应后可能形成大量的几何异构体，例如， β -胡萝卜素从理论上分析具有 272 种顺式异构体，这些顺式异构体的维生素 A 原活性比全反式 β -胡萝卜素降低 13%~53%。

4. 加工过程中的稳定性

大多数水果和蔬菜中的类胡萝卜素在一般加工和贮藏条件下是相对稳定的。冷冻几乎不改变类胡萝卜素的含量，热烫通常可以增加类胡萝卜素的含量，因为植物组织中的水溶性成分在热烫过程中减少或被除去，所以提高了色素的提取率。红薯采用的碱去皮几乎不会引起类胡萝卜素的异构化。

加热或热灭菌会诱导顺/反异构化反应，为减少异构化程度，应尽量降低热处理的程度。油脂在挤压蒸煮和高温加热的精炼过程中，类胡萝卜素不仅会发生异构化，而且产生热降解，当有氧存在时则加速反应进行。因此，精炼油中类胡萝卜素含量往往降低。

必须指出，类胡萝卜素异构化时，产生一定量的顺式异构体，是不会影响色素的颜色，仅发生轻微的光谱位移，然而却降低了维生素 A 原的活性。因此在选择分析方法时，尤其需要考虑营养价值的变化。

四. 花色苷

花色素苷 (anthocyanins) 是一类在自然界分布最广泛的水溶性色素，许多水果、蔬菜和花之所以显鲜艳的颜色，就是由于细胞汁液中存在这类水溶性化合物。植物中的许多颜色（包括蓝色、红紫色、紫色、红色及橙色等）都是由花色素苷产生。花色素苷这个词是来自两个希腊字 *anthos*，花和 *kyanos*，蓝的合成词。多年来，这些化合物的结构和特性，已引起了化学家和食品化学家的普遍关注，Robinson 和 Willstätter 教授由于他们对植物色素的杰出贡献获得诺贝尔奖。花色素苷的化学结构目前已完全了解，但对其物理化学性质和降解反应则知道得很少。

1. 结构

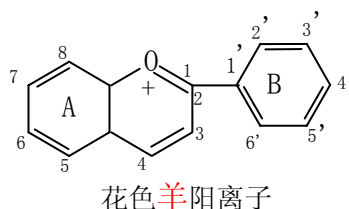
花色素苷被认为是类黄酮的一种，只有C₆-C₃-C₆碳骨架结构。所有花色素苷都是花色^羊（flavylium）阳离子基本结构的衍生物。自然界已知有 20 种花色素苷，食品中重要的有 6 种，即花葵素（天竺葵色素，pelargonidin）、花青素（矢车菊色素，cyanidin）、飞燕草色素（翠花素，delphinidin）、芍药色素（peonidin）、3'-甲花翠素（petunidin）和二甲花翠素（锦葵色素，malvidin）（表 7-4），其他种类较少，仅存在于某些花和叶片中。

表 7-4 六种主要花色素苷

花色素（结构）	发生取代的羧位 ^a		
	3'	4'	5'
花葵素 II	H	OH	H
花青素 II	OH	OH	H
飞燕草素 IV	OH	OH	OH
芍药素 V	OMe	OH	H
3'-甲花翠素 VI	OMe	OH	OH
二甲花翠素 VII	OMe	OH	OMe

a. II ~ VII 各种化合物的 3, 5 和 7 碳位上各有一个羟基，其他碳原子上有氢原子，OMe—甲氧基。

花色^羊阳离子由苯并吡喃和苯环组成的 2-苯基-苯并吡喃阳离子，A 环、B 环上都有羟基存在，花色素颜色与 A 环和 B 环的结构有关，羟基数目增加使蓝紫色增强，而随着甲氧基数目增加则吸收波长红移（图 7-12）。花色素苷和花色素的颜色与分子被激发难易程度和分子结构中电子的活动性相关。



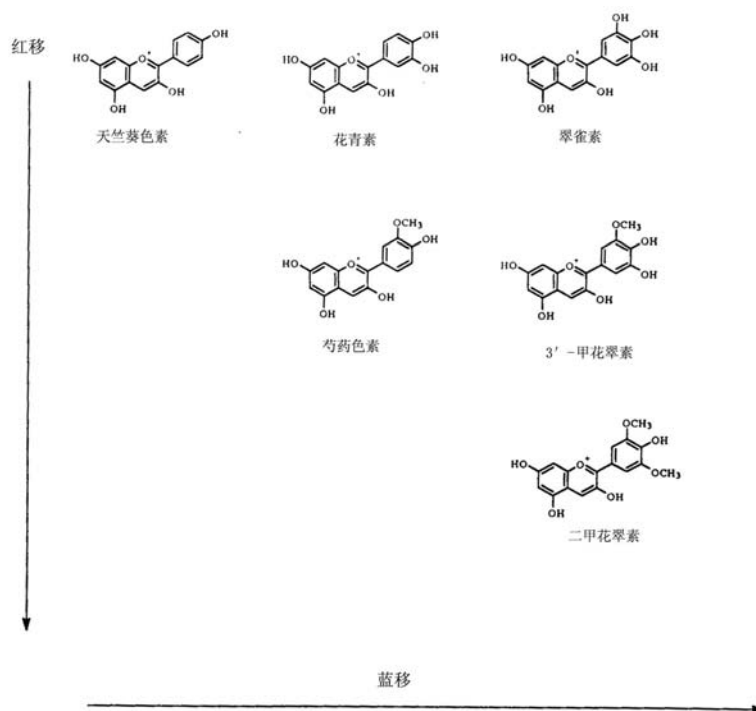


图 7-12 食品中常见的花青素物质光学吸收性质

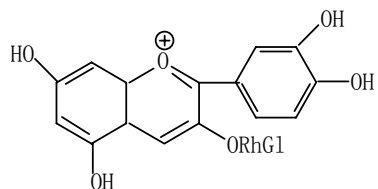
花色素苷由配基（花色素）与一个或几个糖分子结合而成。游离配基在食品中很少存在，仅在降解反应中才有微量产生。目前仅发现 5 种糖构成花色素苷分子的糖基部分，按其相对丰度大小依次为葡萄糖、鼠李糖、半乳糖、木糖和阿拉伯糖。花色素还可以酰化使分子增加第三种组分，即糖分子的羟基可能被一个或几个对-香豆酸（P-coumaric acid）、阿魏酸（ferulic acid）、咖啡酸（caffeic acid）、丙二酸（malonic acid）、香草酸（vanillic acid）、苹果酸（malic acid）、琥珀酸（succinic acid）或醋酸分子所酰化。

花色素苷按其所结合的糖分子数可分成许多种类：单糖苷只含一个糖基，几乎都连接在 3 碳位上；二糖苷含二个糖分子，二个可以都在 3 碳位，或 3 和 5 碳位各有一个，但很少在 3 和 7 碳位，5 碳位连接糖基可使颜色加深；三糖苷的三个糖分子通常二个在 3 碳位和一个在 5 碳位的，有时三个在 3 碳位上形成支链结构或直链结构，但很少二个 3 碳位和一个在 7 碳位的；含四个糖残基的花色素苷，已有一些证据说明它确实存在。已经报道含有 5 个残基和 4 个酰基成分的花色素苷。文献上报道大约有 250 种花色素苷，并且已建立了分离、鉴定和分析花色素的方法。植物中花色素苷的含量一般在 20mg/100g 鲜重至 600mg/100g 鲜重范围不等。

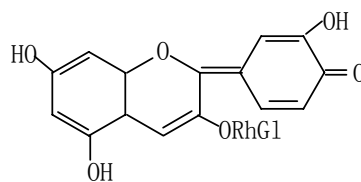
2. 花色素苷的颜色和稳定性

花色素苷分子中吡喃环（或称花色素环）的氧原子是四价的，所以非常活泼，通常不稳定，引起的反应常使色素褪色。这是水果、蔬菜加工中通常不希望出现的。花色素苷的破坏速率主要受 pH、温度和氧浓度的影响，其次酶、还原剂、金属离子和糖也影响

花色素苷的稳定性。在酸性环境中花色素苷非常稳定，在pH较高时破坏速率较快。反应速率还随无色甲醇碱型色素含量的改变而变化，并且与温度有关。草莓酱色素的半衰期在 20℃时为 1300h，38℃为 240h。关于花色素苷分子同空气，以及水果和蔬菜中的许多成分的反应性对花色素苷稳定性的影响已引起食品化学家的重视。



花青素-3-鼠李葡萄糖苷 (VII)
(cyanidin-3-rhamnoglucoside)



醌型或脱水基质 (VII)
(quinoidal, anhydrobase)

(1) 结构变化和 pH

花色素苷的降解速率与其结构关系密切。分子中羟基数目增加则稳定性降低，而甲基化程度提高则增加稳定性。同样糖基化也有利于色素稳定，在贮藏中半乳糖蔓越桔花色素苷比阿拉伯糖蔓越桔花色素苷更稳定。由此说明取代基的性质对花色素苷的稳定性有重影响。花色素苷的颜色随着 pH 改变而发生明显的变化，图 7-13 表示花青素-3-鼠李葡萄糖苷的吸收光谱，结构 (VII) 受 pH 变化的影响，在 pH0.71 时为深红色，pH 升高色素转变成蓝色醌式碱。

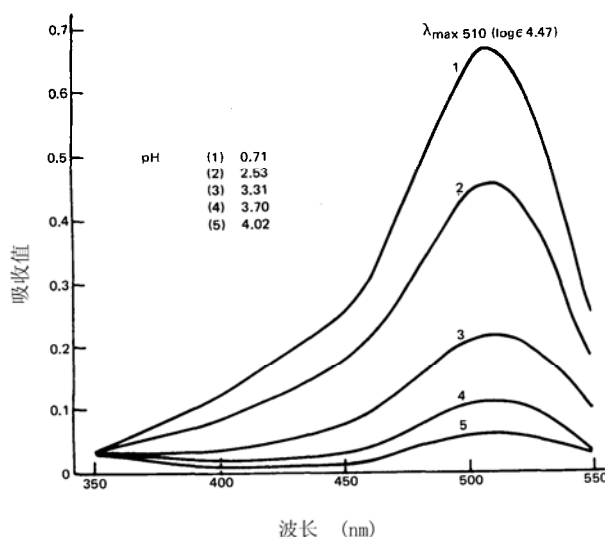
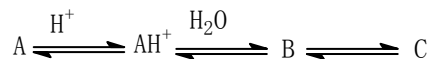


图 7-13 花青素-3-鼠李葡萄糖苷在pH0.71~4.02 缓冲液中的吸收光谱，色素浓度为 1.6×10^{-2} g/L

水溶液介质中（包括食品），花色素苷随pH不同可能有 4 种结构，图 7-14 表示二甲花翠素-3-葡萄糖苷在pH0~6 范围内变化出现的结构改变及不同pH时 4 种结构的平衡分布曲线，在 4 种结构中只有两种形式是主要的。低pH值时，以二甲花翠素-3-葡萄糖苷羊阳离子占优势；而在pH4~6 主要为无色甲醇假碱结构；当溶液在pH6 时呈现无色。而在 4

3'-甲氧基-4-甲基-7-羟基花色苷盐酸盐的溶液中，花色苷阳离子与醌型碱之间存在平衡，因此在pH0~6之间溶液的颜色随着pH增加，由红色到蓝色。

蓝色醌式碱（图 7-15）质子化生成红色花色苷阳离子（AH⁺），然后水解形成无色甲醇碱（B），甲醇假碱与无色查耳酮（C）处于平衡状态，可概略表示于下：



最近布鲁拉德（Brouillard）等人确定了不同 pH 下这些色素的相对含量。并报道吊竹梅属花色苷（zebrina anthocyanins）特别稳定，它是鸭跖草科植物中存在的花色素苷，这种花色苷之所以稳定是由于三个酰基的位阻使之不能转变成无色假碱和查耳酮型。这类色素 B 环上的糖取代物也具有不同的特性。

近来还发现一类在 B 环上有糖取代的新型花色苷，它在不同 pH 时呈现出不同的取代形式，这些化合物 B 环上的糖取代成分，可多达二个或更多个酰基。迄今报道的这类化合物有 5 种，其中三咖啡酰基花青素-3, 7, 3'-三葡萄糖苷的性质特别稳定，因为酰基位阻而不能形成甲醇假碱型。

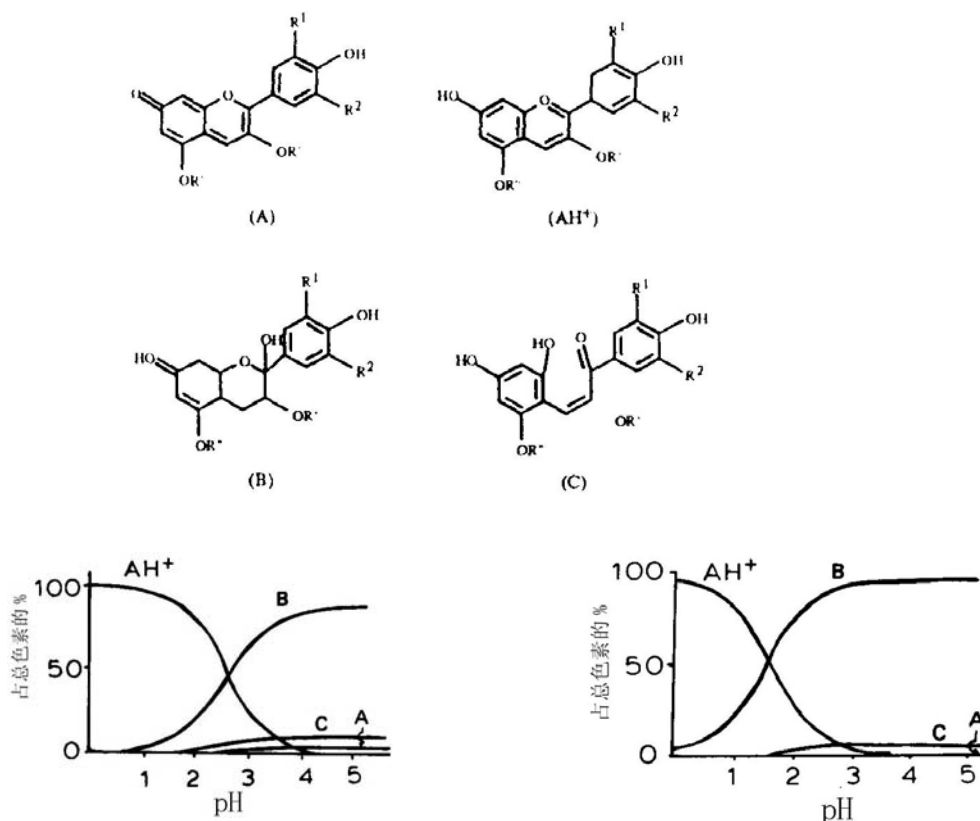


图 7-14 pH对花色苷结构的影响，左图表示二甲花翠素-3-糖苷，右图表示二甲花翠素 3, 5-二糖苷. A、B、C、和AH⁺分别代表醌型碱、甲醇假碱、查耳酮和花色苷阳离子

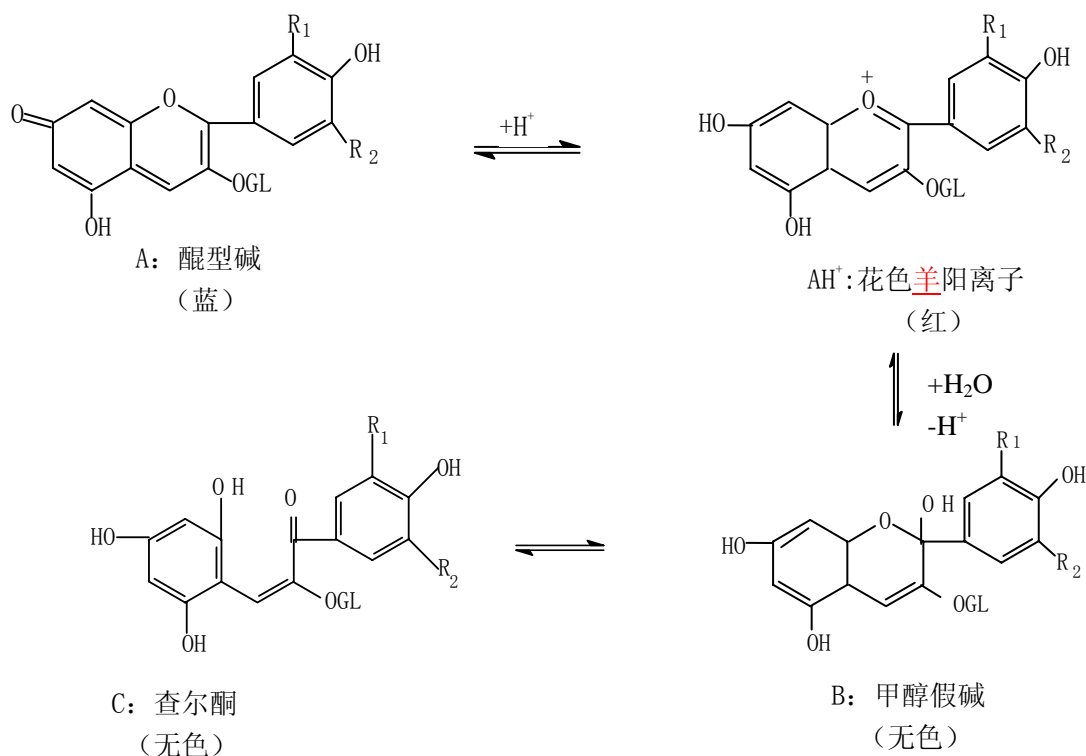


图 7-15 花色素苷结构在 pH 改变时发生变化，二甲花翠素-3-葡糖苷在 25℃，0.2mol/L 时的结构

(2) 氧与还原剂

花色素苷结构的不饱和特性使之容易受到氧分子的攻击。因此对于富含花色素苷的果汁，如葡萄汁一直是采用的热充满罐装，以减少氧对花色素苷的破坏作用，只有尽量将瓶装满，才能减缓葡萄汁的颜色由红色变为暗灰色，现在工业上也有采用充氮罐装或真空条件下加工含花色素苷的果汁，达到延长果汁保质期的作用。

用亚硫酸处理水果，是加工果酱、果脯等产品前大量贮藏水果的重要方法。近几年来由于采用冷冻方法保藏水果使加工成的产品品质提高，所以果酱加工前原料的贮藏已经不用亚硫酸。由于贮藏和加工时添加亚硫酸盐或二氧化硫可导致花色素苷迅速褪色，同时水果中存在其他色素而产生黄色，这个过程是简单的亚硫酸加成反应，花色素苷 2 或 4 碳位因亚硫酸加成反应后形成十分稳定的无色化合物，在加工果酱时煮沸和酸化可使亚硫酸除去，于是又重新形成花色素苷。二氧化硫能使花色素苷褪色，是因为二氧化硫与花色素苷的 C-4 结合生成无色化合物的结果。二氧化硫与花青素-3-葡萄糖苷反应的速率常数为 25700L/μ·Amps，这意味着少量的二氧化硫可使大量的花色素苷失去颜色。二氧化硫使花色素苷褪色的过程可以是可逆或不可逆的，一般添加量为 500~2000mg/kg。



花色素苷与抗坏血酸相互作用导致降解，二者同时消失，已为许多研究者所证实。例如每 100g 蔓越桔汁鸡尾酒中，含花色素苷和抗坏血酸分别为 9 和 18mg 左右，室温下贮存 6 个月，花色素苷损失约 80%。由于降解产物有颜色，所以汁仍呈棕红色。这是因为抗坏血酸降解产生的中间产物过氧化物能够诱导花色素苷降解。人们早已知道，过氧化物和花色素苷的反应是鉴别花色素苷的 3 碳位上糖类化合物方法的原理。过氧化物氧化花色素苷依条件不同可形成一系列不同的化合物。铜和铁离子催化抗坏血酸氧化，并使花色素苷的破坏速率加快，甚至在花色素苷较稳定的 pH 值 (2.0) 下，与抗坏血酸降解产生的过氧化物反应，引起的破坏作用也是相当大的。当果汁中存在黄酮类化合物时，例如槲皮糖苷、槲皮素等，能抑制氧化反应，在果汁中如果存在不适宜抗坏血酸形成过氧化氢的条件，则花色素苷稳定，不易褪色。过氧化氢能在花色素苷 C-2 位发生亲核攻击，使花色素苷环断裂开环形成无色的酯和香豆素衍生物，这些裂解产物进一步降解或聚合，最后在果汁中出现常见的褐色沉淀。

在抗坏血酸、氨基酸、酚类、糖衍生物等存在时，由于这些化合物与花色素苷发生缩合反应可使褪色加快。反应产生的聚合物和降解产物可能是十分复杂的，有些反应生成褐色栲精红 (phlobaphens) 的化合物，例如草莓酱在室温贮藏二年后未检出残留的花色素苷，但颜色仍然呈褐色。这类化合物可产生陈酿红葡萄酒色。酶，例如糖苷酶或酚酶能使花色素苷褪色，糖苷酶使保护的 3-糖苷键水解生成不稳定的配基，酚酶与邻二羟基酚相互作用引起花色素苷褪色。

(3) 热和光

食品中花色素苷的稳定性与温度关系较大。一般而言，凡是能增加对 pH 稳定的结构同样能提高热稳定性。高度羟基化的花色素苷比甲基化、糖基化或酰基化的花色素苷的热稳定性差。研究表明，花色素苷的热降解机制与花色素苷的种类和降解温度有关。

光通常会加速花色素的降解，已在红葡萄酒和几种果汁得到证实，同时发现花色素苷的结构影响其对光的稳定性，酰化和甲基化的二糖苷比未酰化的稳定，双糖苷比单糖苷更稳定。

(4) 糖及其降解产物

水果罐头中的高浓度糖有利于花色素苷稳定，主要因为降低了水分活度。但是当糖的浓度很低时，糖及其降解产物会加速花色素苷的降解，而且与糖的种类有关，其中果糖、阿拉伯糖、乳糖和山梨糖对花色素苷的降解作用大于葡萄糖、蔗糖和麦芽糖。在果汁中麦拉德反应和抗坏血酸的氧化降解往往是伴随花色素苷降解反应同时发生，花色素苷的降解速率与糖转化为糠醛的速率一致，而且戊醛糖转化的糠醛和己酮糖转化的羟甲基糠醛，它们都能与花色素苷缩合形成褐色化合物，在果汁中这类反应非常明显，其反应机理不清楚。但可以肯定，缩合反应与温度密切相关，氧能加速反应进行。

(5) 金属

某些花色素苷因为具有邻位羟基，能和金属离子形成复合物，例如含花色素苷的红色酸樱桃放在素马口铁罐头（plain tinned can）内可形成花色素苷-锡复合物，使原来的红色变为紫红色，若用特殊有机涂层的马口铁罐则可防止这种复合物出现。也常利用 AlCl_3 能与具有邻位羟基的花青素-3-甲花翠素和翠雀素形成复合物，而与不具邻位羟基的花葵素、芍药色素和二甲葵翠素区别开来。还必须注意的是， Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Sn^{2+} 等金属离子也能和花色素苷形成复合物，对色素可起到一定的保护作用，同时也能引起果汁变色，尤其是加工梨、桃和荔枝等水果时，在酸性条件下加热，由于原花青素转变为花色素，继而与金属离子结合形成复合物，呈现粉红色。

限制使用合成红色食用色素，使人们对可能作为食品着色剂的花色素苷类化合物产生兴趣。朱尔德(Jurd)叙述了3碳位有不同取代成分的全部化合物，但遗憾的是这些化合物易与二氧化硫、抗坏血酸和其他试剂反应，并且受pH变化的影响。蒂母贝莱克(Timberlake)和布里德尔(Bridle)近来报道，在4碳位上带有甲基或苯基的花色素，在有上述化合物存在时性质非常稳定，甚至超过某些允许使用的人工合成的红色色素。然而，利用这类4位碳取代花色素新型化合物作为色素，还必须进行毒性试验。

(6) 黄色素形成作用

从蓝色的花（例如玉米花）中可分离出红色花色素苷。人们曾对能产生蓝色的花色素苷的结构进行了大量研究，认为颜色的产生是由于花色素苷与黄色类黄酮和其他多酚化合物的共色素形成作用（copigmentation），以及同许多成分形成复合物。从分离出的许多这类复合物中鉴定发现，它们含有阳离子，例如 Al^{3+} 、 K^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Sn^{2+} ，以及氨基酸、蛋白质、果胶、糖类或多酚类物质。所有这些复合物都存在于花朵中。范特林(Van Teeling)等还报道从越桔罐头（canned blueberries）中分离出相对分子质量很大(77000k)的复合物。

花色素苷阳离子与醌型碱能吸附在果胶或淀粉等底物上，从而起到稳定色素的作用，因而这种稳定复合物可视为一种潜在的食品色素添加剂。但是其他的一些缩合反应却能引起颜色损失，某些亲核化合物如氨基酸、间苯二酚和儿茶素与花色素苷阳离子缩合生成无色的4-取代-黄-乙烯。

(7) 酶促反应

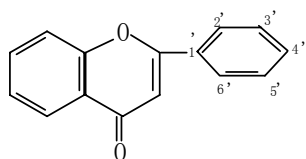
糖苷酶和多酚氧化酶能引起花色素失去颜色，因此，有时将它们称为花色素苷酶。糖苷酶的作用是水解花色素苷的糖苷键，生成糖和配基花色素，颜色的损失是由于花色素苷在水中的溶解度降低和转变为无色化合物。多酚氧化酶是在有氧和邻二酚存在时，首先将邻二酚氧化成为醌，然后邻苯醌与花色素苷反应形成氧化花色素苷和降解产物，从而导致褪色。

五、类黄酮

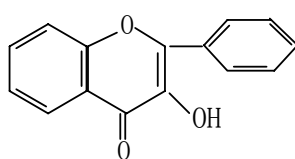
1. 结构

类黄酮 (flavonoids) 广泛分布于植物界，是一大类水溶性天然色素，呈浅黄色或无色，化学结构类似花色素苷。目前已知的类黄酮化合物大约有 1000 种以上。

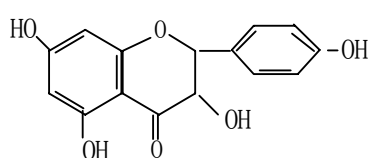
类黄酮的基本结构是 2-苯基苯并吡喃酮，最重要的类黄酮化合物是黄酮 (flavone) 和黄酮醇 (flavonol) 的衍生物，而噢弄 (aurone)、查耳酮 (chalcone)、黄烷酮 (flavanone)、异黄酮 (isoflavone)、异黄烷酮 (isoflavanone) 和双黄酮 (biflavonyl) 等的衍生物也是比较重要的。



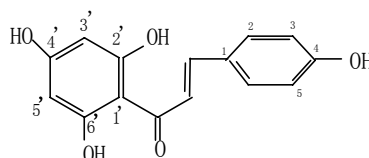
黄酮 (2-苯基苯并吡喃酮)



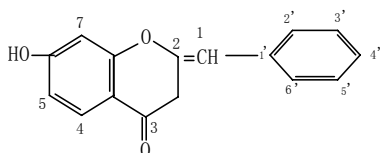
黄酮醇



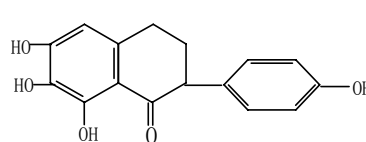
黄烷酮



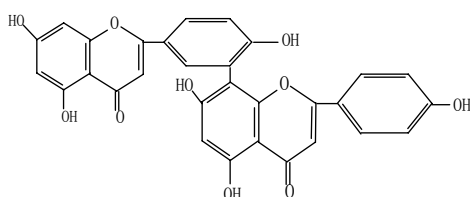
查耳酮



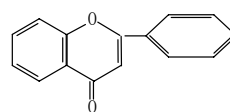
噢弄



异黄烷酮

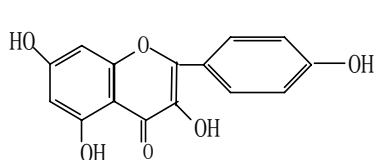


双黄酮

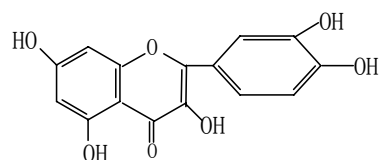


异黄酮

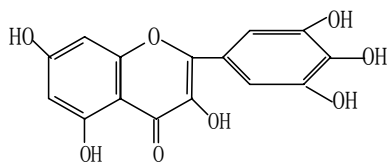
黄酮醇是类黄酮中主要的一类，例如茨非醇 (kaempferol, 5, 7, 4' -三羟基黄酮醇)、槲皮素 (quercetin, 3, 5, 7, 3', 4', 4' -五羟基黄酮) 和杨梅黄酮 (myricetin, 3, 5, 7, 3', 4', 5' -六羟基黄酮)。



槲非醇

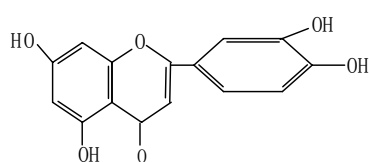


槲皮素

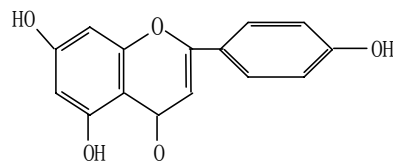


杨梅黄酮

另一类不及黄酮醇普遍的化合物是黄酮，包括芹菜素(apigenin, 5, 7, 4' -三羟基黄酮)、槲草素(luteolin, 5, 7, 3', 4' -四羟基黄酮)，和 5, 7, 3', 4', 5' -五羟基黄酮(tricetin)。这些化合物的结构与花葵素、花青素和花翠素相似。除上述化合物外，已知其他配基有 60 种之多，它们是黄酮醇和黄酮的羟基和甲氧基衍生物。

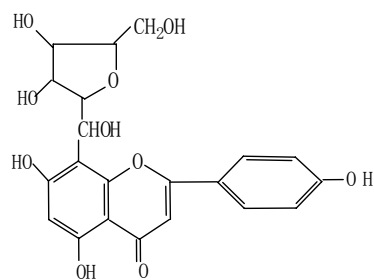


槲草素 (黄酮类)

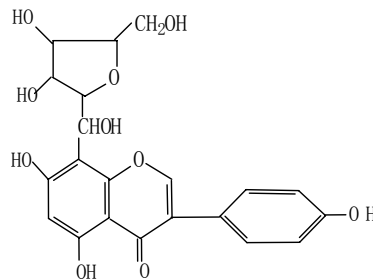


芹菜素 (黄酮类)

类黄酮配基通常和葡萄糖、鼠李糖、半乳糖、阿拉伯糖、木糖、芹菜糖或葡糖醛酸以糖苷的形式存在，取代位置各不相同，一般是在 7, 5, 4' ; 7, 4' 和 3 碳位，与花色素苷相反，最常见的是在 7 碳位上取代，因为 7 碳位的羟基酸性最强。类黄酮化合物还可以类似于花色素苷的方式和酰基取代成分酯化，所分离出的化合物中的葡萄糖是在 6 或 8 碳位以碳—碳键连接。这类化合物完全不能被酸水解，严格说它不属于糖苷化合物，但是有密切相关的性质。两种最普遍的这类化合物是牡荆素(vitexin)和异牡荆素(isovitexin)，一般称为碳链黄酮类化合物。关于类黄酮化合物的分离和鉴定方法有许多种。



牡荆素



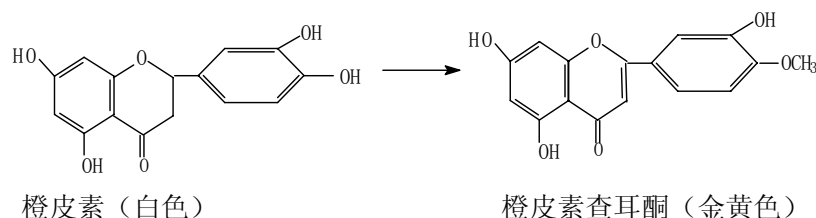
异牡荆素

2. 化学性质

类黄酮的羟基呈酸性，因此，具有酸类化合物的通性，分子中的吡酮环和羰基，构成了生色团的基本结构。其酚羟基数目和结合的位置对色素颜色有很大影响，在 3' 或 4' 碳位上有羟基(或甲氧基)多呈深黄色，而在 3 碳位上有羟基显灰黄色，并且 3 碳位上的羟基还能使 3' 或 4' 碳位上有羟基的化合物颜色加深。

类黄酮化合物遇三氯化铁，可呈蓝、蓝黑、紫、棕等各种颜色。这与分子中 3'，4'，5' 碳位上的羟基数目有关。3 碳位上的羟基与三氯化铁作用呈棕色。

在碱性溶液中类黄酮易开环生成查耳酮型结构而呈黄色、橙色或褐色。在酸性条件下，查耳酮又恢复为闭环结构，于是颜色消失。例如马铃薯、稻米、小麦面粉、芦笋、荸荠等在碱性水中烹煮变黄，即是黄酮物质在碱作用下形成查耳酮结构的原因。黄皮种洋葱变黄的现象更为显著，在花椰菜和甘蓝中也有变黄现象发生。



类黄酮色素在空气中放置容易氧化产生褐色沉淀，因此一些含类黄酮化合物的果汁存放过久便有褐色沉淀生成。黑色橄榄的颜色是类黄酮的氧化产物产生的。

3. 在食品中的重要性

黄酮醇槲皮素和槲皮素的糖苷几乎普遍存在于植物界中，发现受检测的植物 50% 以上含有这些化合物，10% 以上的植物含杨梅黄酮糖苷。由于这些化合物在植物分类学上有参考价值，所以有许多关于它们的研究报道。

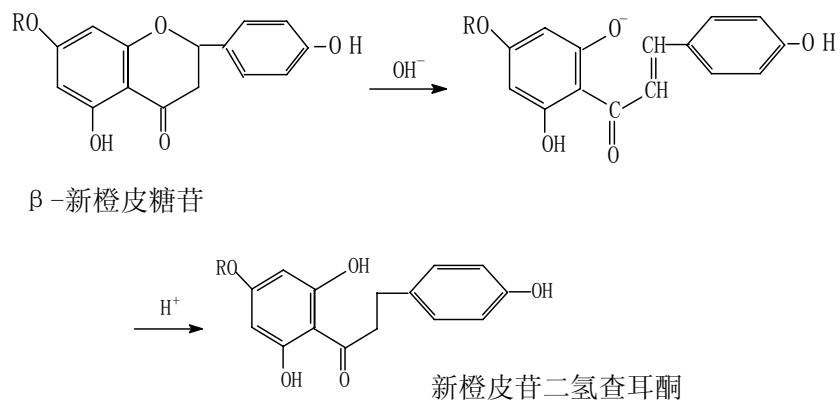
除少数例外，食品中的类黄酮化合物尚未广泛进行研究，可能是因为缺乏合适的定量分析方法，但有些方法是可以采用的。例如在 300~400nm 波长范围测定吸光值或与 $AlCl_3$ 试剂产生荧光。目前采用 HPLC 法对类黄酮化合物进行定性、定量分析。食品中主要的类黄酮见表 7-5。

黄酮醇的三种配基槲皮素、槲皮素和杨梅黄酮大量存在于速溶茶制品中，使茶产生涩味，绿茶中这三种化合物及其糖苷占干重的 30%。芦丁(芸香苷即槲皮素-3-鼠李葡萄糖苷)在柑桔和芦笋中含量较多，是一种类黄酮，与铁离子配位形成的化合物可引起芦笋罐头变为难看的暗色，相反，这种类黄酮的锡复合物能产生很好看的黄色。

黄烷酮主要存在于柑桔类植物中，虽然是较少的一类类黄酮，但它们有可能作为合成甜味剂而显得重要。柚皮苷(naringin)是黄烷酮的 7 碳位上连有新橙皮糖基，它具有强烈的苦味，若在 7 碳位上为芸香糖则无苦味。新橙皮糖是由鼠李糖和葡萄糖以 $\alpha-1\rightarrow2$ 键连接而成，而芸香糖为 $\alpha-1\rightarrow6$ 键。当柚皮苷环状结构开环时形成含有新橙皮糖基的查

耳酮结构。另外一种是利用柚皮苷进行人工合成的衍生物新橙皮素二氧查耳酮 (neohesperidin dihydrochalcone), 其甜度约为蔗糖的 2000 倍。

柑桔类黄酮被称为生物黄酮, 即维生素 P, 很久以前已报道过, 它们和抗坏血酸对降低毛细血管脆性具有协同作用。生物类黄酮有保持毛细血管壁完整和正常通透性的作用。此外, 柑桔类黄酮还应用于室内除臭和消毒。

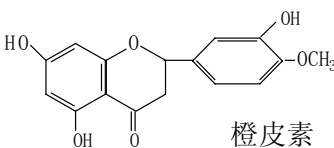
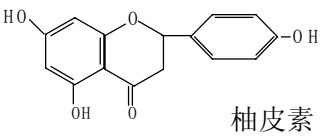


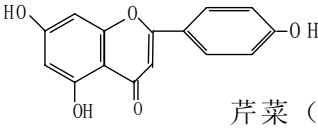
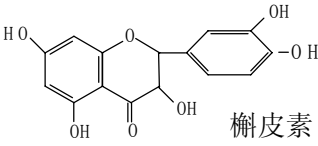
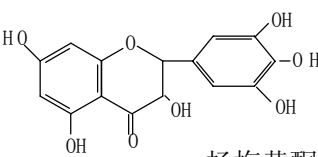
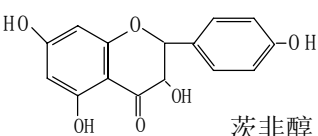
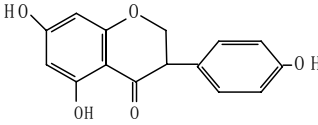
类黄酮的多酚性质和螯合金属的能力, 有可能作为脂肪和油的抗氧化剂, 因而引起人们的注意。由于它在油脂中溶解度低, 应用受到限制, 已发现有几种类黄酮衍生物在油脂中溶解度较大。

类黄酮在水溶液罐头食品的热加工中较稳定, 这方面的研究还不多。

生物类黄酮是一类重要的化合物, 它的配基通常为芹菜配基, 是由 8→8, 8→3' 和 8→4' 键构成的三个母体基团的二聚体, 它们在食品中的作用大部分还不了解。现已从存活 2.5 亿万年的活化石银杏树中分离出槲皮素、茨非醇和异鼠李亭三种黄酮醇甙元。

表 7-5 食品中的主要类黄酮

分类	糖苷名称	配基	糖残基	存在的食品
黄烷酮	橙皮苷		7-β-芸香糖苷	温州蜜桔、葡萄柚
	柚皮苷		7-β-新橙皮糖苷	夏橙、柑桔类
	新橙皮苷		7-β-新橙皮糖苷	枳壳、臭橙、夏橙

黄酮	芹菜昔		7-β-芹菜糖昔	荷兰芹、芹菜
		芹菜 (昔)		
黄酮醇	芸香昔 (芦丁)		3-β-芸香糖昔	葱头 (洋葱)、 茶叶、荞麦
	槲皮昔 (槲皮昔)	槲皮素	3-β-鼠李糖昔	茶
	异槲昔	槲皮素	3-β-葡萄糖昔	茶、玉米
	杨梅昔		3-β-鼠李糖昔	野生桃
		杨梅黄酮		
	紫云英昔		3-葡萄糖昔	草莓、杨梅、 蕨菜
		茨非醇		
异黄酮	黄豆昔		7-葡萄糖昔	大豆

六、原花色素

原花色素 (proanthocyanidins) 是无色的，结构与花色素相似，在食品处理和加工过程中可转变成有颜色的物质。这类化合物的名称除了无色花色素或无色花色素昔 (leucoanthocyanidins 或 leucoanthocyanins) 外，还称为黄酮 (花黄色素 anthoxanthin)、花氰 (anthocyanogens) 等，但似乎以原花色素这外名词最恰当，无色花色素仅限于黄烷-3-醇或黄烷-3, 4-二醇的寡聚物。

原花色素的基本结构单元是黄烷 3-醇或黄烷 3, 4-二醇以 4→8 或 4→6 键形成的二聚物，但通常也有三聚物或高聚物。这些物质在无机酸存在下加热都可生成花色素，例如花葵素、花青素、3'-甲花翠素或飞燕草素。苹果中主要的原花色素是两个L-表儿茶素单位以C₄-C₈键连接的二聚物。这种化合物在酸性条件下加热水解可产生花色素和(-)表儿茶素 (图 7-16)，存在于苹果、梨、柯拉果 (cola nut)、可可豆 (cocoa beans)、葡萄、莲、高粱、荔枝、沙枣、蔓越桔、山楂属浆果和其他果实中。其中关于葡萄籽和

皮中原花青素的结构和功能的研究最多。现已证实，原花青素具有很强的抗氧化活性，

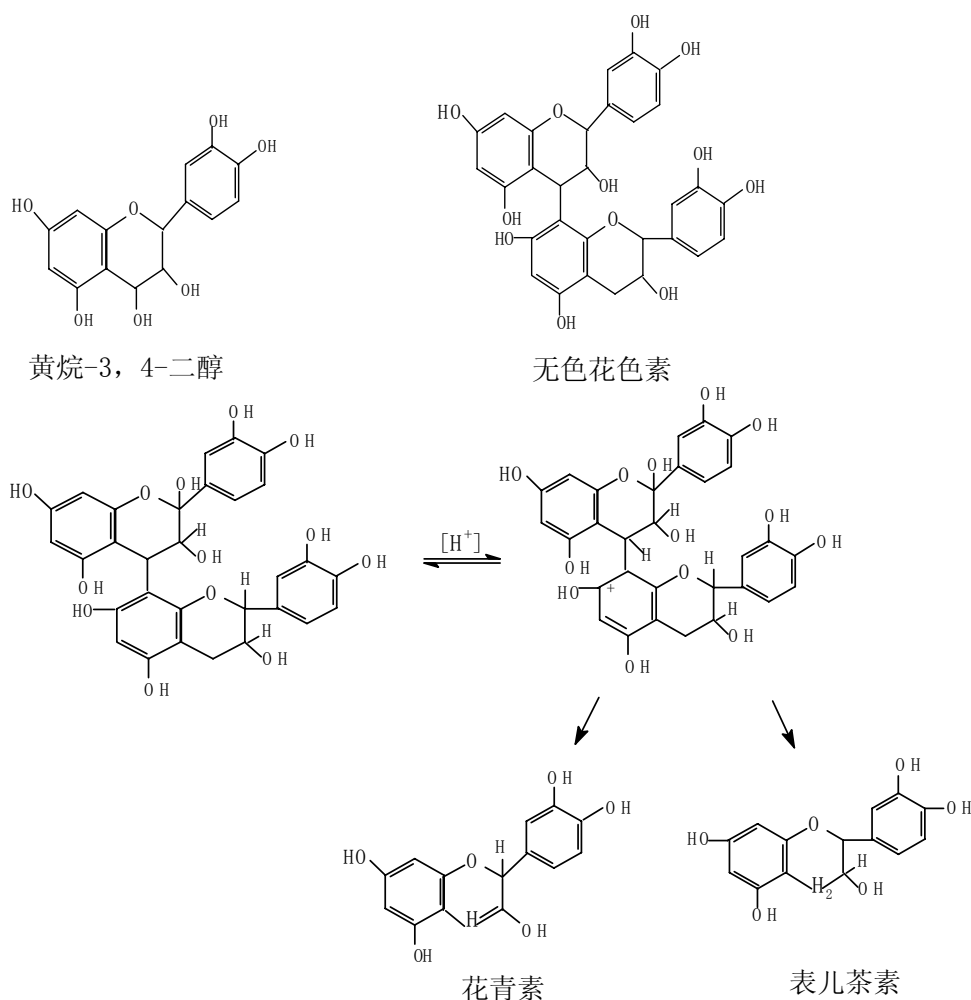


图 7-16 原花青素的结构单元和水解机制

同时还具有抗心肌缺血、调节血脂和保护皮肤等多种功能。因此原花青素的研究愈来愈引起人们的重视。

原花色素化合物在食品中的重要性在于它能产生收敛性，苹果汁中这类化合物可产生特征的口味，对增加许多水果和饮料（例如柿、蔓越桔、橄榄、香蕉、巧克力、茶、葡萄酒等）的风味和颜色都是很重要的。另一方面，这类化合物的邻位羟基在水果和蔬菜中可引起酶促褐变反应和在空气中或光照下降解成稳定的红褐色衍生物，使啤酒及葡萄酒产生浑浊和涩味。这主要是原花青素的 2~8 聚体与蛋白质作用的结果。

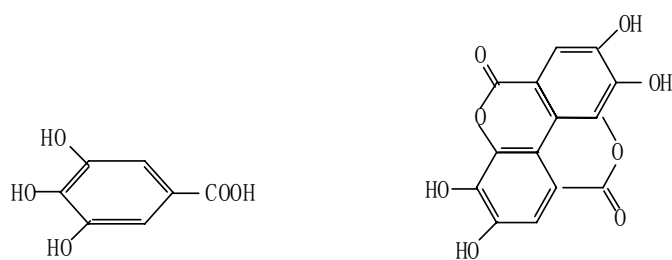
七、单宁

单宁(tannins)又名单宁酸、倍单宁酸（鞣酸），通常称为鞣质，是特殊的酚类化合物，之所以这样命名是因为它们能同蛋白质和多糖等大分子化合物相结合。是栎树、苏

摸鞣科植物和诃子等植物树皮中的一种复杂混合物，外观从无色到黄色或棕黄色，使食品产生涩味。我国和土耳其产的五倍子分别含 70%和 50%的单宁。市售单宁酸的分子式为 $C_{75}H_{52}O_{46}$ ，相对分子质量为 1701，由 9 分子没食子酸和 1 分子葡萄糖组成。单宁的结构很复杂，水解生成没食子酸或其他多元酚酸与葡萄糖，它的结构和组成因来源不同而有差异。单宁种类较多，最普通的是焦性没食子酸。

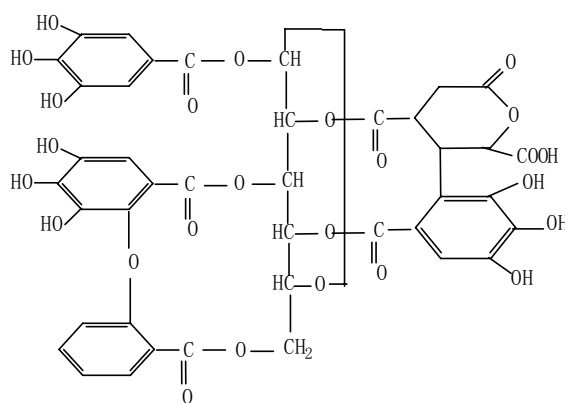
食品中单宁包括两种类型，一类是缩合单宁，如上所述的 4, 8 或 2, 8 碳-碳连接的二聚物或儿茶素，和有关化合物的 3, 3-醚键二聚物，以及 2-C, 7-O 或 4-C, 7-O 键的化合物；另一类是包括倍单宁和鞣花单宁在内的水解单宁 (hydrolyzable tannins)。鞣花单宁为没食子酸和鞣花酸的聚合物。典型的鞣花单宁含有没食子酸、鞣花酸和一个葡萄糖分子，称为诃黎勒鞣花酸 (chebulagic acid)。已报道过由两种单宁结合而成的化合物，例如茶叶发酵时可能存在的中间产物茶黄素没食子酸酯 (theaflavin gallate)。这类单宁分子的芳核是通过酯键连接的，因此在温和条件下 (稀酸、酶、煮沸等) 极易水解成单体。相对分子质量为 500~3000 的水溶性单宁能沉淀生物碱、明胶和其他蛋白质，因而可作为澄清剂。

单宁使食品具有收敛性涩味，并产生酶促褐变反应，其作用机理尚不完全了解。



没食子酸 (倍酸)
(gallic acid)

鞣花酸
(ellagic acid)



诃黎勒鞣花酸

八、甜菜色素

甜菜色素 (betalaines) 是一类颜色上看来类似花色素苷和类黄酮的水溶性色素，与

花色素苷不同，它们的颜色不受 pH 的影响。甜菜色素包括甜菜色苷（红色）和甜菜黄质（黄色）两种类型的化合物。过去文献中不正确地称之为含氮花色素苷。这类化合物仅存在于 10 个科的种子植物中，其中最熟知的是红甜菜，苋菜以及莧达菜(chard)、仙人掌果实、商陆浆果 (pokeberry) 和多种植物的花，例如鲍水母属和苋属，含甜菜色素植物的颜色与含花色素苷类似。

1. 结构

已知大约有 70 多种甜菜色素，它们的基本结构相同，存在两个手性碳原子 C-2 和 C-15（图 7-17），具有光学活性，结构中 R 和 R' 为氢原子或芳香取代基，这类色素的颜色是由于共振结构所引起的。如果 R 或 R' 不扩展共振，则此化合物呈黄色，称为甜菜黄素（图 7-17）(betaxanthin)；如果 R 或 R' 扩展共振，则此化合物显红色，称为甜菜色苷 (betacyanin)。例如红甜菜中的甜菜苷配基称为甜菜配基或甜菜红素 (betanidin)，这种配基与葡萄糖结合成的苷称之为甜菜红苷或甜菜苷 (betanin)。能与甜菜配基形成糖苷的糖仅有葡萄糖和葡糖醛酸。甜菜色苷的结构见图 7-18。甜菜碱 (betalains) 也可以酰基的形式天然存在，类似于花色素和类黄酮，但结构更为复杂，已知有丙二酸、阿魏酸、对-香豆酸、芥子酸、咖啡酸和 3-羟基-3-甲基戊二酸等，可连接在甜菜苷的糖基上。

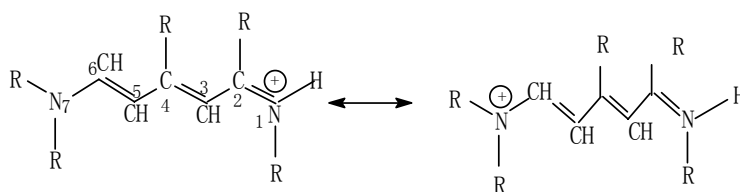
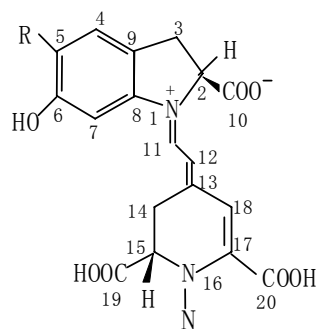
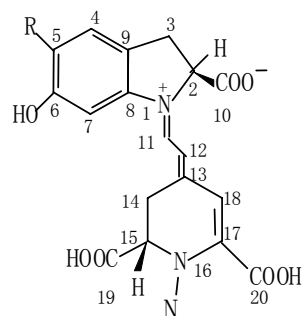


图 7-17 甜菜色素的共振结构



- (1) 甜菜色苷配基, R= -OH
- (2) 甜菜色苷 (甜菜红素), R= -葡萄糖
- (3) 苋菜红素, R=2' -葡萄糖醛酸-葡萄糖



- (5) 异甜菜色苷配基, R= -OH
- (6) 异甜菜色苷 (异甜菜红素), R= -葡萄糖
- (7) 异苋菜红素, R=2' -葡萄糖醛酸-葡萄糖

图 7-18 甜菜色苷结构

花色素苷和甜菜色素的化学结构不同, 它们的光谱吸收也不同, 因此很容易区别, 花色素苷在 270nm 波长处有吸收峰, 而甜菜色素在此波长无吸收, 甜菜黄素和甜菜色苷的最大吸收波长分别为 480nm 和 538nm。甜菜色苷的颜色几乎不随 pH 变化而变化。花色素苷容易用甲醇提取, 但用水提取效果很差; 而甜菜色苷正好相反。在弱酸性缓冲液电泳体系中, 花色素苷向阴极迁移, 而甜菜色素向阳极迁移, 电泳可以选择性地分离甜菜色苷的同系物。

2. 化学性质

甜菜色素和其他天然色素一样, 在加工和贮藏过程中都会受到 pH、水分活度、加热、氧和光的影响。

(1) 热和酸

甜菜色素在 pH4.0~5.0 范围最稳定, 在温和的碱性条件下甜菜色苷降解为甜菜醛酸 (BA) 与环多巴-5-葡萄糖苷 (CDG) (图 7-19)。甜菜色苷溶液和甜菜制品在酸性条件下加热也可能形成上述两种化合物。必须指出降解反应需要在水介质中进行, 当没有水存在或水分含量很低时, 甜菜色素是最稳定的。因此甜菜粉贮存的最适 a_w 为 0.12 (以干重计水分含量为 2%)。

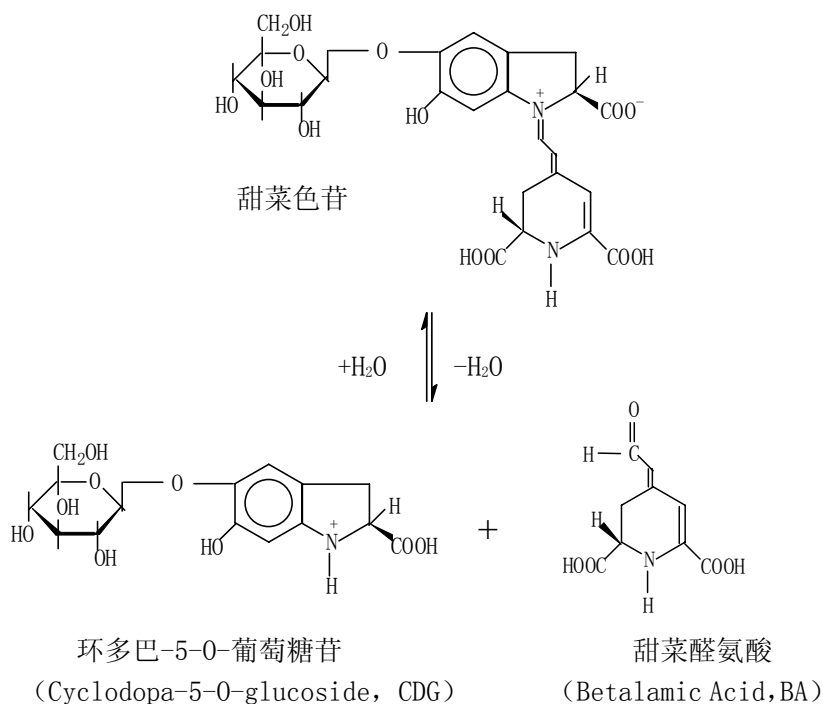


图 7-19 甜菜色苷的降解反应

甜菜色苷降解为 BA 和 CDG 的反应是一个可逆过程，因此色素在加热数小时以后，BA 的醛基和 CDG 的亲核胺基发生席夫碱缩合，重新生成甜菜色苷，最适 pH4.0~5.0。甜菜罐头的质量检查一般在加工后几小时检查就是这个道理。甜菜苷在加热和酸的作用下可引起异构化，在 C-15 的手性中心可形成两种差向异构体，随着温度的升高，异甜菜色苷的比例增高（图 7-20）。

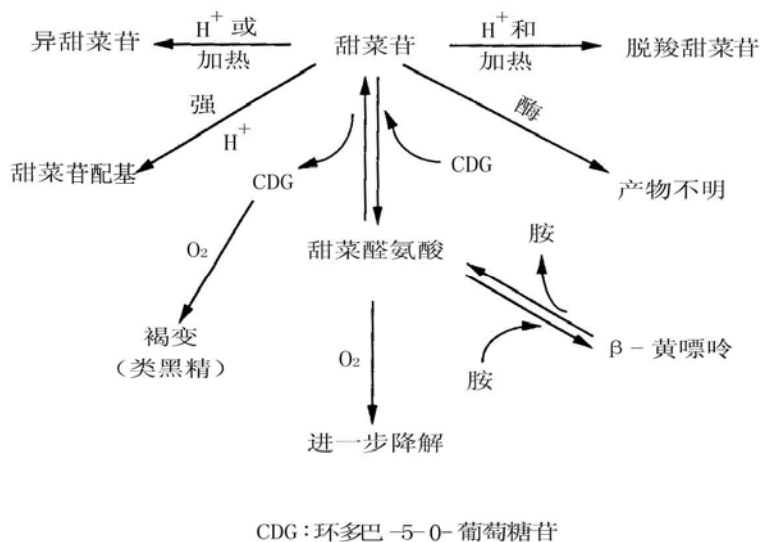


图 7-20 甜菜苷的酸和/或热降解

(2) 氧和光

早已知道,甜菜罐头顶空的氧会加速色素的褪色。当溶液中的氧含量超过甜菜苷含量 1mol 时,甜菜色苷的损失遵从一级反应动力学;当氧的浓度降低到与甜菜苷浓度接近时,降解偏离一级反应,无氧时稳定性增加。因此可以认为分子氧是甜菜苷氧化降解的活化剂, $^1\text{O}_2$ 和 O_2^- 不能参与反应,pH影响氧化反应。

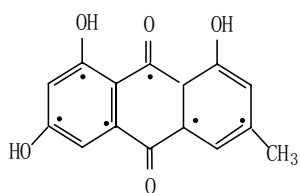
光加速甜菜色苷降解,抗氧化剂抗坏血酸和异抗坏血酸可增加甜菜苷的稳定性,铜离子和铁离子可以催化分子氧对抗坏血酸的氧化反应,因而降低了抗坏血酸对甜菜苷的保护作用。加入金属螯合剂 EDTA 或柠檬酸可以提高色素的稳定性。

甜菜苷在热加工过程中(如罐头生产)虽然易降解,但食品(如甜菜)中通常含有足够量的色素,所以仍具有吸引人的暗红色。甜菜色素在 pH3.5~7.0 最稳定,温度 100℃和 pH5~7 时热稳定性好,光和氧能促使甜菜色素降解。

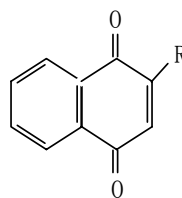
九、醌和吡酮

1. 醌类

醌类(quinones)是开花植物、真菌、细菌、地衣和藻类细胞液中存在的一类黄色色素,目前已知的约 200 种以上,颜色从淡黄到近似黑色。其中以蒽醌(nopthoquinones)类最多,这类化合物有些常被用于染料和医药的泻剂,有代表性的是大黄中的大黄素,此类化合物广泛分布于真菌、地衣和高等植物中。另一组是包括大约 20 种化合物的萘醌类,其中有几种化合物被用作染料,例如指甲花红(henna)。胡桃中的胡桃醌(juglone)和石苋蓉萘醌(plumbagin)是典型的萘醌。蒽醌通常以糖苷的形式存在,萘醌则不是。另一较大的组是苯醌,主要存在于真菌和开花植物中,例如紫黑色小刺青真素(spinulosin)。还有一组红色色素属苯并四醌(naphthacenequinones),只存在于放线菌菌体内,与四环抗生素密切相关。此外,还有许多其他的化合物,例如菲醌,类异戊二烯醌和一些结构更复杂的种类。

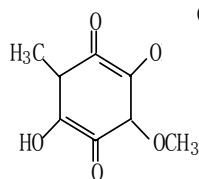


大黄素



萘醌

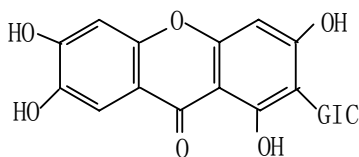
(R=H, 胡桃醌, 石苋蓉萘醌)



小刺青霉素

2. 咕吨酮类

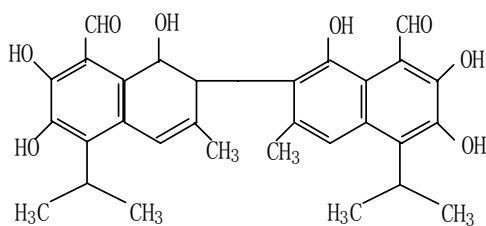
咕吨酮 (xanthenes) 黄色色素大约有 20 种, 通常易与醌类和黄酮类混淆, 其中最为人们熟知的是芒果中的芒果苷(mangiferin), 它属于糖苷化合物, 根据光谱特征可与黄酮和醌类区别。



芒果苷

十、其他天然色素

很多色素化合物的结构不同于一般类胡萝卜素、黄酮、醌类、卟啉色素, 化合物在结构上发生较小的变化即可使特征吸收光谱移向可见区而成为有颜色的分子。芳香酮可作为一个例子, 简单酮类化合物是无色的, 而复杂的衍生物例如棉酚显黄色。棉酚是有毒的物质, 这类化合物存在于棉籽粕中。棉籽粕有可能作为人类蛋白质食物来源而引起重视, 目前的研究工作着重于从品种选育方面降低棉籽的棉酚含量, 另一方面在棉籽加工时采用“液体旋流”(Liquid cyclone)方法去除棉酚。我国对棉酚利用的研究主要是在男性避孕药物方面, 已制成各种适合用于避孕的药物。但过去几年的研究尚处于试验阶段。



棉酚

真菌中发现多种二烯酮化合物, 如一种类似黄酮的环状二烯酮和龙血树脂的色素龙玉红 (dracorabion)。龙血树脂是某些棕榈树的渗出物。此外, 还有一些色素, 例如周萘酮(perinaphthenones), γ -吡喃酮、核丛青真素(sclerotiorins)、枕酸甲酯(vulpinic acid) 色素、吡咯、吩嗪、吩噻嗪酮(phenoxazone)、抗生素、黑素 (melanin) 和核黄素 (表 7-6)。

表 7-6 天然色素的特性

色素	种类	颜色	来源	溶解性	稳定性
花色素苷	150	橙、红、蓝色	植物	水溶性	对 pH、金属敏感, 热稳定性不好
类黄酮	1000	无色、黄色	大多数植物	水溶性	对热十分稳定
原花色素苷	20	无色	植物	水溶性	对热较稳定
单宁	20	无色、黄色	植物	水溶性	对热稳定
甜菜苷	70	黄、红	植物	水溶性	热敏感
醌	200	黄至棕黑色	植物、细菌、藻类	水溶性	对热稳定
咕吨酮	20	黄	植物	水溶性	对热稳定
类胡萝卜素	450	无色、黄、红	植物、动物	脂溶性	对热稳定、易氧化
叶绿素	25	绿、褐色	植物	有机溶剂	对热敏感
血红素色素	6	红、褐色	动物	水溶性	对热敏感
核黄素	1	绿黄色	植物	水溶性	对热和 pH 均稳定

第二节 食品中添加的着色剂

本节主要叙述食品加工中目前允许使用的一些天然色素和人工合成色素。天然色素已在前面作过介绍, 这一节再作一些补充。

一、天然色素

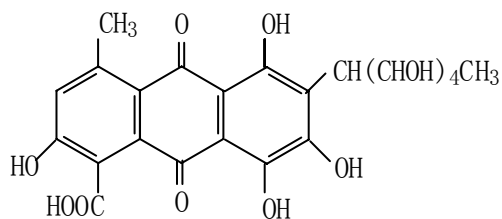
1. 叶绿素铜钠盐

叶绿素铜钠盐称为铜叶绿素钠盐。它是以富含叶绿素的菠菜、蚕粪或其他植物等为原料, 首先用碱性酒精提取, 经过皂化后添加适量硫酸铜, 叶绿素卟啉环中镁原子被铜置换, 即生成叶绿素铜钠盐。

2. 胭脂虫色素

胭脂虫(cochineal)是一种寄生在胭脂仙人掌(*Napalea coccinifera*)上的昆虫, 此种昆虫的雌虫体内存在一种蒽醌色素, 名为胭脂红酸(carminic acid)。胭脂仙人掌原产于墨西哥、秘鲁、约旦等地。

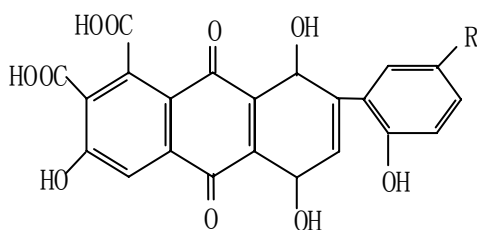
胭脂红酸作为化妆品和食品的色素沿用已久。这种色素可溶于水、乙醇、丙二醇, 在油脂中不溶解, 其颜色随 pH 改变而不同, pH4 以下显黄色, pH4 时呈橙色, pH6 时呈现红色, pH8 时变为紫色。与铁等金属离子形成复合物亦会改变颜色, 因此在添加此种色素时可同时加入能配位金属离子的配位剂, 例如磷酸盐。胭脂红酸对热、光和微生物都具有很好的耐受性, 尤其在酸性 pH 范围, 但染着力很弱, 一般作为饮料着色剂, 用量约为 0.005%。



胭脂红酸

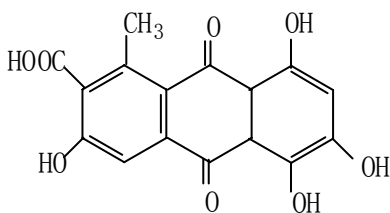
3. 紫胶虫色素

紫胶虫(Coccus laccaee)是豆科黄檀属(*Dalbergia*)、梧桐科芒木属(*Eriolaena*)等属树上的昆虫,其体内分泌物紫胶可供药用,中药名称为紫草茸。我国西南地区四川、云南、贵州以及东南亚均产紫胶。目前已知紫胶中含有五种蒽醌类色素,紫胶红酸蒽醌结构中的苯酚环上羟基对位取代不同,分别称为紫胶红酸A、B、C、D、E,紫胶红酸一般又称为虫胶红酸(laccaic acid)。



紫胶红酸 A, B, C, E

- A: R= -CH₂CH₂NHCOCH₃
(N-乙酰乙胺基)
- B: R= -CH₂CH₂OH (乙醇基)
- C: R= -α-氨基丙酸基
- E: R= -CH₂CH₂NH₂ (乙胺基)



紫胶红酸 D

紫胶红酸与胭脂红酸性质相类似,在不同 pH 值时显不同颜色,即在 pH<4, 和 pH=4, 6 和 8 时,分别呈现黄、橙、红和紫色。

4. 红曲色素

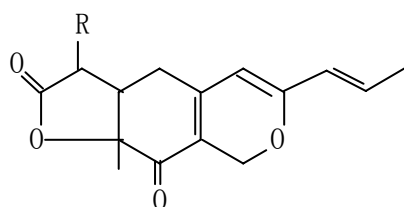
红曲色素(monascin)为红曲菌(*Monascus* sp.)产生的色素,这种色素早在我国古

代就是用于食品着色的天然色素。目前已证实红曲色素为混合物，并对其中的 6 种进行了化学结构鉴定，表明属于氧茛苳类化合物，其中显黄色、橙色和紫红色的各有 2 种。

红曲色素均不溶于水，但在培养红曲菌时，若培养基中的氨基酸、蛋白质和肽的含量比例增大，便可以得到水溶性的红曲色素，这可能是红曲色素与蛋白质之间形成了溶于水的复合物。

红曲色素可溶于乙醇水溶液、乙醇和乙醚等溶剂，具有较强的耐光、耐热等优点，并且对一些化学物质例如亚硫酸盐、抗坏血酸有较好的耐受性。在 0.25% 色素溶液中，添加 100mg/kg 的抗坏血酸或亚硫酸钠、过氧化氢，放置 48h 后仍然不变颜色。但强氧化剂次氯酸钠易使其漂白。Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺ 和 Cu²⁺ 等离子对色素的颜色均无明显影响。

红曲色素是我国食品卫生法规定允许使用的食用色素之一，广泛用于肉制品、豆制品、糖、果酱和果汁等的着色。



黄色红曲色素

红斑红曲素

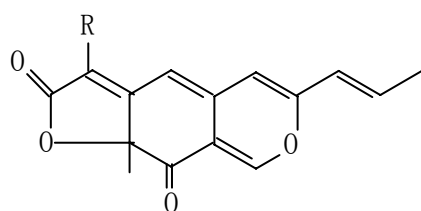
C₂₁H₂₂O₅

R=COC₅H₁₁

红曲玉红素

C₂₃H₂₆O₅

R=COC₇H₁₅



橙色红曲色素

红斑红曲胺

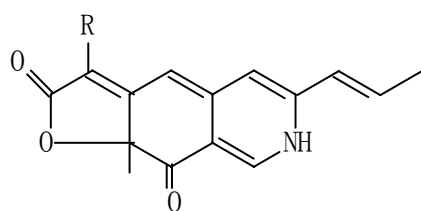
C₂₁H₂₃NO₄

R=COC₅H₁₁

红曲玉红胺

C₂₃H₂₇NO₄

R=COC₇H₁₅



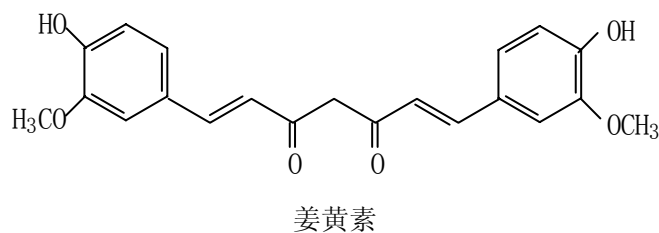
紫色红曲色素

5. 姜黄色素

姜黄色素 (curcumin 或 turmeric yellow) 是从多年生草本植物姜黄 (*Curcuma Longa*) 根茎中提取的黄色色素 (纯品为橙黄色结晶粉末，有胡椒气味并略微带苦味)，主要成分为姜黄素、脱甲基姜黄素和双脱甲基姜黄素。不溶于水，溶于醇或醚，显鲜艳黄色，在碱性溶液中呈红色，经酸中和后仍恢复原来的黄色。

着色性 (特别是对蛋白质) 较强，不易被还原，但这种色素对光、热稳定性较差，

易与铁离子结合而变色。一般用于咖喱粉和蔬菜加工产品等着色和增香。我国允许的添加量因食品种类不同而异，具体允许使用量参见我国 GB2760-1996《食品添加剂使用卫生标准》规定。



6. 焦糖色素

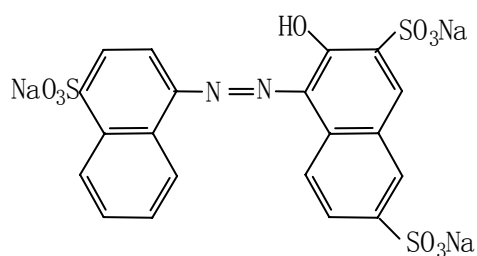
焦糖色素是糖类化合物，例如蔗糖、糖浆等加热脱水生成的复杂的红褐色或黑褐色混合物，是我国传统使用的色素之一。我国已经明确规定加胺盐制成的焦糖色素因毒性问题不允许使用，非胺盐法生产的焦糖色素可用于罐头、糖果和饮料等。

二、人工合成色素

食用色素除天然色素外，还有为数较多的人工合成色素。人工合成色素用于食品着色有很多优点，例如色彩鲜艳、着色力强、性质较稳定、结合牢固等，这些都是天然色素所不及的。但人工合成色素有很多是对人体有害的，例如煤焦油染料。我国目前允许使用的人工合成色素主要有以下五种：

1. 苋菜红

苋菜红 (amaranth) 即食用红色 2 号，又名蓝光酸性红，化学名称为 1-(4'-磺酸基-1-萘偶氮)-2-萘酚-3, 7-二磺酸钠盐，其化学结构式如下：



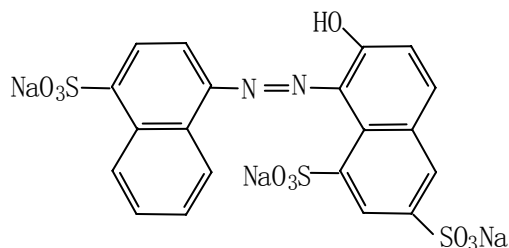
苋菜红属偶氮磺酸型水溶性红色色素，为红色颗粒或粉末状，无臭味，可溶于甘油及丙二醇，微溶于乙醇，不溶于脂类。0.01%苋菜红水溶液呈红紫色。对光、热和盐类较稳定，且耐酸性很好，但在碱性条件下容易变为暗红色。此外，这种色素对氧化还原作用较为敏感，不宜用于有氧化剂或还原剂存在的食品（例如发酵食品）的着色。

最近几年对苋菜红进行的毒性慢性试验，发现它能使受试动物致癌致畸，因而对其安全性问题产生争议。我国和其他很多国家目前仍广泛使用这种色素，我国卫生法规定苋菜红在食品中的最大允许用量为 50mg/kg 食品，主要限于糖果、汽水和果子露等种

类。

2. 胭脂红

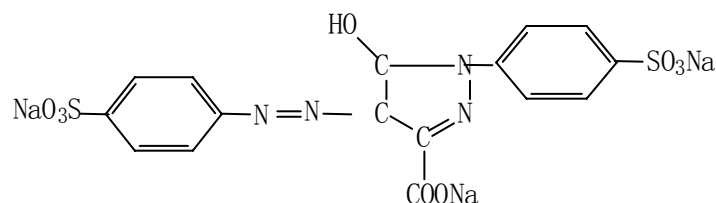
胭脂红(ponceau 4R)即食用红色 1 号, 又名丽春红 4R, 其化学名称为 1-(4'-磺基-1-萘偶氮)-2-萘酚-6, 8-二磺酸钠盐, 是苋菜红的异构体。



胭脂红为红色水溶性色素, 难溶于乙醇, 不溶于油脂, 为红色至暗红色颗粒或粉末状物质, 无臭味, 对光和酸较稳定, 但对高温和还原剂的耐受性很差, 能被细菌所分解, 遇碱变成褐色。大白鼠喂饲试验结果表明, 这种色素无致肿瘤作用。我国食品添加剂使用卫生标准规定胭脂红最大允许用量为 50mg/kg 食品。主要用于饮料、配制酒、糖果等。

3. 柠檬黄

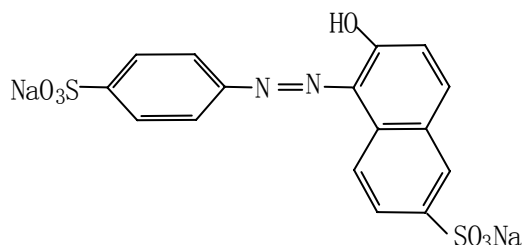
柠檬黄(tartrazine)又名酒石黄胂, 化学名称为 3-羧基-5-羧基-2-(对-磺苯基)-4-(对-磺苯基偶氮)-邻氮茂的三钠盐, 其结构式为如下:



柠檬黄即食用黄色 5 号, 为水溶性色素, 也溶于甘油、丙二醇、稍溶于乙醇, 不溶于油脂, 对热、酸、光及盐均稳定, 耐氧性差, 遇碱变红色, 还原时褪色。人体每日允许摄入量 (ADI) < 7.5mg/kg 体重。最大允许使用量为 100mg/kg 食品。

4. 日落黄

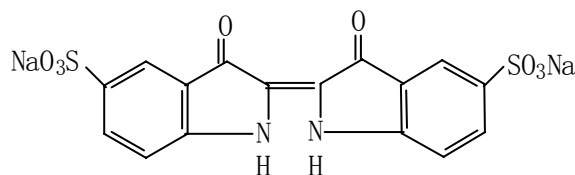
日落黄(sunset yellow FCF)的化学名称为 1-(4'-磺基-1'-苯偶氮)-2-苯酚-7-磺酸钠盐, 呈橘黄色, 化学结构式为:



日落黄是橙黄色均匀粉末或颗粒。耐光、耐酸、耐热, 易溶于水、甘油, 微溶于乙醇, 不溶于油脂。在酒石酸和柠檬酸中稳定, 遇碱变红褐色。ADI 为 0~2.5mg/kg 体重。可用于饮料、配制酒、糖果等, 最大允许使用量为 100mg/kg 食品。

5. 靛蓝

靛蓝(indigo carmine)又名靛胭脂、酸性靛蓝或磺化靛蓝,其化学名称为5,5'-靛蓝素二磺酸二钠盐,是世界上使用最广泛的食用色素之一。其结构式如下:



靛蓝的水溶液为紫蓝色,在水中溶解度较低,温度21℃时溶解度为1.1%,溶于甘油、丙二醇,稍溶于乙醇,不溶于油脂,对热、光、酸、碱、氧化作用均较敏感,耐盐性也较差,易为细菌分解,还原后退色,但染着力好,常与其他色素配合使用以调色。用³⁵S标记的靛蓝作动物试验,静脉注射10h后,发现此色素63%在尿中出现,10%在胆汁中。但口服的色素在3d中仅有3%的放射性³⁵S出现在尿中,60%~80%色素在粪便中,说明在消化道吸收很少。ADI<2.5mg/kg体重。我国规定最大允许使用量为100mg/kg食品。

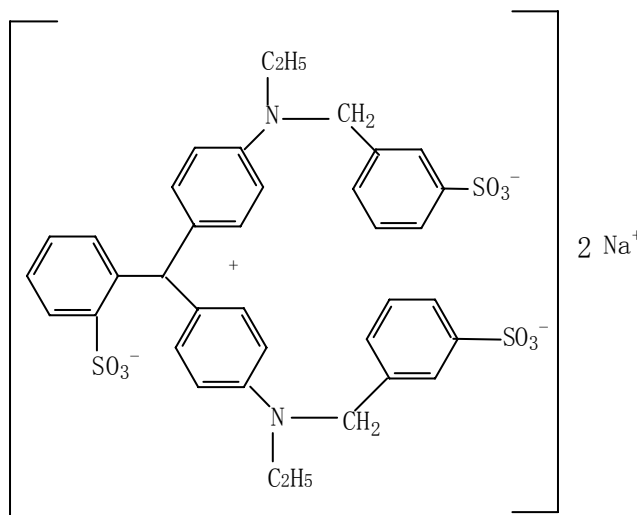
表 7-7 四种食用合成色素性能比较

名称	溶解度				坚牢度 ^a						
	水(%)	乙醇	植物油	耐热性	耐酸性	耐碱性	耐氧化性	耐还原性	耐光性	耐食盐性	耐细菌性
苋菜红	17.2(21℃)	极微	不	1.4	1.6	1.6	4.0	4.2	2.0	1.5	3.0
胭脂红	23(20℃)	微	不	3.4	22.0	4.0	2.5	3.8	2.0	2.0	3.0
柠檬黄	11.8(21℃)	微	不	1.0	1.0	1.2	3.4	2.6	1.3	1.6	2.0
靛蓝	1.1(21℃)	不	不	3.0	2.6	3.6	5.0	3.7	2.5	34.0	4.0

a. 坚牢度项中,1.0~2.0表示稳定,2.1~2.9为中等程度稳定,3.4~4.0为不稳定,4.0以上是极不稳定。

6. 亮蓝

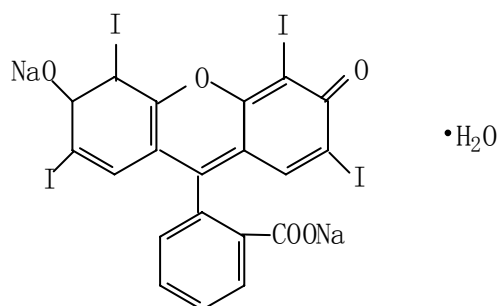
亮蓝(brilliant blue)又名蓝色1号,其化学名称为4-[N-乙基-N-(3'-磺基苯甲基)-氨基]苯基-(2'-磺基苯基)-亚甲基-(2,5-亚环己二烯基)-(3'-磺基苯甲基)-乙基胺二钠盐。化学结构式如下:



亮蓝是紫红色均匀粉末或颗粒，有金属光泽。有较好的耐光性、耐热性、耐酸性和耐碱性，溶于乙醇、甘油。可用于饮料、配制酒、糖果和冰淇淋等，最大允许使用量为 25mg/kg 食品。

7. 赤藓红

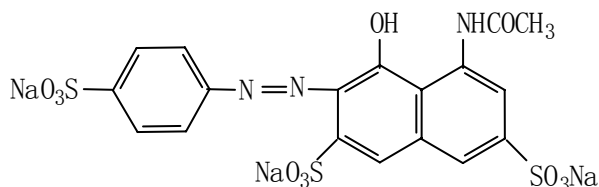
赤藓红(erythrosine, BS)又名樱桃红或新酸性品红，即食用红色 3 号，其化学名称为 2, 4, 5, 7-四碘荧光素，结构式如下：



赤藓红为水溶性色素，溶解度 7.5%(21℃)，对碱、热、氧化还原剂的耐受性好，染着力强，但耐酸及耐光性差，在 pH<4.5 的条件下，形成不溶性的酸。在消化道中不易吸收，即使吸收也不参与代谢，故被认为是安全性较高的合成色素。ADI<2.5mg/kg 体重 (FAD/WHO, 1972)。用于饮料、配制酒和糖果等，最大允许使用量为 50mg/kg 食品。

8. 新红

新红(new red)的化学名称为 2-(4'-磺基-1'-苯氮)-1-羟基-8-乙酸氨基-3, 7-二磺酸三钠盐，其结构式如下：



新红为红色粉末，易溶于水，微溶于乙醇，不溶于油脂，可用于饮料、配制酒、糖果等，最大允许使用量 50mg/kg 食品。