

第七章 色素

一、概述

颜色：人对眼睛视网膜接受到的光信号作出反应，在大脑中产生的某种感觉。

色素：食品中呈现各种颜色的物质。

色素分类：

来源：天然色素和人工合成色素；动物色素（红血素、虾青素等）、植物色素（叶绿素、胡萝卜素、花青素等）、微生物色素（红曲色素）；

溶解性：脂溶性和水溶性；

结构：吡咯类色素（叶绿素、红血素等）、多烯类（类胡萝卜素）、酚类（花青素、儿茶素、花黄素等）、醌酮类（红曲色素、姜黄素、虫胶色素等）、其他。

物质呈色的原理：在可见光中，不同波长的光呈现不同的颜色，这是因为不同的物质能够吸收不同波长的光，如果某种物质吸收的光的波长范围在可见光以外，这种物质就是无色的，如果吸收可见光区的某些波长的光，那这种物质是有颜色的，而它所呈现的颜色就在可见光中未被吸收的关的颜色，即被吸收关的互补色。

1000Å	2000Å	4000Å	8000Å	
X-射线	远紫外	近紫外	可见	近红外

二、食品中的天然色素

1 吡咯色素

吡咯色素由四个吡咯环的 α -碳原子通过次甲基相连而形成的共轭体系，也就是卟啉环。中间通过共价键或配位键与金属元素形成配合物，而呈现各种颜色。

叶绿素：吡咯环中间为镁原子。叶绿素是由叶绿酸与叶绿醇和甲醇形成的二酯。高等植物中有 a、b 两种，a:b=3:1。叶绿素对酸敏感，在酸性条件下，叶绿素中的镁原子会被氢原子代替而形成暗绿色或绿褐色的去镁叶绿素，但在碱性溶液中叶绿素会被水解为仍为鲜绿色的叶绿酸盐，且形成的绿色更为稳定，因此在蔬菜技术工中可用石灰水或氢氧化镁处理，以提高溶液的 pH，保持蔬菜的鲜绿色。而在适当条件下叶绿素中的 Mg 还可以被其他元素如：Cu、Fe、Zn 等取代或置换，形成的取代物的颜色仍为鲜绿色，且稳定性大为提高，尤其以叶绿素铜钠的颜色最为鲜亮。

血红素：血红素吡咯环中是铁原子。肉的颜色是由两种物质血红蛋白和肌红蛋白形成的。血红蛋白是由四分子血红素与一分子由四条肽链组成的球蛋白组成，存在于血液中，而肌红蛋白是由一分子血红素与一分子一条肽链的蛋白质组成，血红蛋白的分子质量为 68000，肌红蛋白为 17000。当动物屠宰后，由于组织供氧停止，肉中原来处于还原态的紫红色的肌红蛋白受到空气中氧气的作用，形成氧合肌红蛋白和氧合血红蛋白，肉色边的鲜红，

当氧合肌红蛋白或氧合血红蛋白继续被氧化形成高铁血红素时,则肉的颜色变成棕黑色。在鲜肉中用亚硝酸盐腌制,能保持肉的鲜红色,是因为处于还原态的亚铁血红素能与 NO 形成亚硝基肌红蛋白和亚硝基血红蛋白,防止血红素继续被氧化成高铁血红素。

2 多烯色素

多烯色素是以异戊二烯残基为单位的共轭链为基础的一类色素,习惯上又称为类胡萝卜素,属于脂溶性色素,大量存在于植物体中、动物体中和微生物体中。一些类胡萝卜素能在体内转变成 VA,所以又将这些类胡萝卜素称为 VA 前体。如 β -胡萝卜素。类胡萝卜素分为胡萝卜素和叶黄素两大类,胡萝卜素为共轭多烯,叶黄素为共轭多烯的氧化物。类胡萝卜素的加工稳定性较强。

3 酚类色素

酚类色素是异类水溶性色素,有花青素、花黄素、儿茶素和鞣质四大类。花青素多以糖苷的形式存在于生物体中,其基本结构为 2-苯基吡喃。花黄素主要指类黄酮及其衍生物,其基本结构为 2-苯并吡喃酮。

影响花青素呈色的因素有:

(1) pH: 花青素分子中的 O 为四价,是碱性,而苯基上的酚羟基具有酸性,从而使花青素分子具有两性,在不同 pH 介质中呈现不同的颜色,如矢车菊色素: pH<3.0 为阳离子,为红色 pH8.5 为中性分子,呈紫色 pH11 为阴性分子,呈蓝色。

(2) 结构: 不同花青素之间的区别主要为苯基上的取代不一样,并直接影响花青素的呈色,羟基越多,颜色越深(蓝色),甲氧基越多,颜色越浅(红色)。

(3) 金属盐: 花青素与金属盐呈灰紫色,因此含有花青素的蔬菜在加工时要尽量避免与金属容器的接触。

(4) 二氧化硫: 二氧化硫能与花青素形成发生加成反应,使花青素褪色。

(5) 在光、热作用下花青素很快变成褐色,在氧或氧化剂的作用下褪色,在糖苷酶的作用下也褪色。

三、食品的褐变作用

1 褐变

褐变指食品在加工、贮藏过程中颜色发生变化而趋向加深的现象。根据褐变的原因,可分为非酶褐变和酶促褐变。

2 非酶褐变:

Maillard 反应

Maillard 反应又称为羰氨反应,指食品体系中含有氨基的化合物与含有羰基的化合物之间发生反应而使食品颜色加深的反应。羰氨反应的过程复杂,可分为 3 个阶段。

(1) 初始阶段: 包括羰基缩合与分子重排,羰氨反应的第一步是含氨基的化合物与含羰基的化合物之间缩合而形成 Schiff 并随后环化成为 N-葡萄糖基胺(-),再经 Amadori

分子重排生成果糖胺 (-), 果糖胺进一步与一分子葡萄糖缩合生成双果糖胺 ()。

(2) 中间阶段: 重排后地果糖胺进一步降解的过程。A 果糖胺脱水生成羟甲基糠醛, 羟甲基糠醛积累后导致褐变 (-14) B 果糖胺重排形成还原酮, 还原酮不稳定, 进一步脱水后与氨类化合物缩合 (15-18) C 氨基酸与二羰基化合物作用 (19)。

(3) 终止阶段: 羟醛缩合与聚合形成褐色素。(20)。

焦糖化作用

焦糖化作用是指在含有氨基化合物上情况下将糖类物质加热到起熔点以上温度, 是其发焦变黑的现象。在高温作用下糖类形成两类物质, 一类是糖的脱水产物, 另一类是糖的裂解产物, 焦糖化作用有三个阶段:

(1) 从蔗糖熔融开始, 有一段时间的起泡, 蔗糖脱去一分子水形成异蔗糖酐, 起泡暂时停止, 形成的产物无甜味有温和的苦味;

(2) 继续加热, 第二次起泡, 持续时间更长, 失水量约为 9%, 形成焦糖酐, 平均分子式为 $C_{24}H_{36}O_{18}$, 熔点为 138, 有苦味;

(3) 焦糖酐进一步脱水生成焦糖烯, 继续加热形成难溶性的深色物质焦糖素。焦糖素有一定的等电点, pH3.0-6.9。

抗坏血酸褐变

抗坏血酸氧化形成脱氢抗坏血酸, 再水合形成 2, 3-二酮古洛糖酸, 脱水, 脱羧后形成糠醛, 再形成褐色素。

非酶褐变对食品的影响

(1) 颜色;

(2) 营养价值: 氨基酸、蛋白质和抗坏血酸。

非酶褐变的控制

(1) 降温: 温度相差 10, 褐变反感应的速度相差 3-5 倍。酿造酱油温度每升高 5, 着色度提高 35.6%。

(2) 水分含量: 10-15%的含水量最容易发生褐变, 奶粉幽囚含水量低于 3%。

(3) pH: 羰氨反应中缩合物在酸性条件下易于水解, 降低 pH 就可以防止褐变。

(4) 原料选择: 对于羰氨反应的速度而言: 还原糖>非还原糖; 戊碳糖>六碳糖; 戊碳糖中核糖>阿拉伯糖>木糖; 六碳糖中半乳糖>甘露糖>葡萄糖>果糖; 在双糖中乳糖>蔗糖>麦芽糖>海藻糖。在胺类化合物中: 胺>氨基酸>多肽>蛋白质, 而在氨基酸中, 碱性氨基酸>酸性氨基酸, 氨基在 位或末端的比 位的快。

3 酶促褐变

概念

酶促褐变发生在水果、蔬菜等新鲜植物性食物中。水果和蔬菜在采收后, 当有机械性损伤发生或处于异常环境时, 果蔬中原有的氧化还原平衡被破坏, 导致氧化产物积累, 造成果

蔬变色，这类反应的速度非常快，一般需要和空气接触，由酶催化，因此称为酶促褐变。

酶促褐变的机理

催化酶促褐变的酶有酚酶、抗坏血酸氧化酶、过氧化物酶等。

(1) 酚酶：植物体内的酚酶是一个寡聚体，可以催化两类反应，一类是羟基化作用，产生酚的邻羟基；二是氧化作用，使邻二酚氧化为醌，所以酚酶是一个多酶体系，一种是酚氧化酶，又称为甲酚酶，另一种是多酚氧化酶，又称为儿茶酚酶。而被称为酪氨酸氧化酶的酚酶则同时能催化这两类反应。不同的底物的酶促褐变的速度大不相同，邻二酚>一元酚>对位二酚>间位二酚，间位而2酚有一定的抗氧化作用，如愈创木酚。

(2) 抗坏血酸氧化酶。

(3) 过氧化物酶。

酶促褐变的防止

(1) 热处理：热烫、巴氏杀菌和微波加热 90-95℃，维持几秒钟；

(2) 酸处理：多数酚酶的最适 pH 为 6-7，pH<3.0 基本失活，所以降低 pH 就可以抑制酶促褐变，常用 VC、柠檬酸、苹果酸来降低 pH。一般柠檬酸与 Na_2SO_3 混用，0.5%柠檬酸+ 0.3% VC；

(3) SO_2 及 Na_2SO_3 ：在 pH=6 时，效果最好，10ppm 的 SO_2 足以使酚酶失活，但考虑到挥发，反应损失等，一般增加为 300ppm，残留低于 20mg/kg。添加此类试剂会造成食品褪色和 VB1 被破坏；

(4) 驱氧法；

(5) 底物改性：使酚形成甲基取代物。