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、特性及其在加上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， 所以在食品加上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、姜黄色素) 和酮类衍生物(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) 毗咯(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毗咯环组成完全共扼的四个毗
咯环骨架。

(3) 卟啉(porphyrin)，在 叶绿素化学中，卟 啉包括闭合、完 全共扼的四毗咯类化合物，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，仅在毗咯环周围发生还原反应时形成双四(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(还原卟琳) 的化合物。

(4) 二氢卟酚(chlorin) ，即二氢卟吩。

(5) 脱镁叶绿素母环类(phorbin) ，在卟啉分子上增加一个 C9~C10 环。

(6) 脱镁叶绿素环类(phorbide) ， 所有天然存在的卟琳其 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) 酉旨化，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 $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ 。

(9) 叶绿素 b (chlorophyll b) ，除了位置 3 为甲酞基而不是甲基外， 其余与叶绿素 a 的构型相同， 分子式为 $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$

(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(chlorophllide 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。

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。叶绿体为有序的精细结构， 在光学显微镜下观察象一个绿色浅碟 54 ， 长约 5—10um ， 厚 1－2 u m 。叶绿体内较小的颗粒称为基粒(gram) ， 直径 0. 2－2 u m ，它由 0. 01 －0.02um 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 为植物性食品在加上时叶绿素可能产生的某些降解产物。

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、吡啶和二甲基甲酞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， 溶点为 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。

叶绿素在食品加上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， 很可能还包含卟琳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。

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 ℃，因此植物体采收后

未经热加上，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 0 ℃ 贮藏时的叶绿素酶活力变化。

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) ，四毗咯环破裂形成无色的终产物。在食品加上中，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上过程中可形成两类衍生物， 即四毗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， 四毗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%一 10%的叶绿素 a 和叶绿 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 C3 位甲酰基的吸电子效应和叶绿素的大共扼结构，使电荷是从分子的中心向外转移，结果是毗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, MgC12 和 CaC12}) 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: 叶绿素一脱镁叶绿素一焦脱镁叶绿素。

不含镁的叶绿素衍生物的四毗咯核的 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)。

叶绿素铜配合物由于在食品加上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。然而一旦植物哀老或从组织中提取出色素，或者是在加上 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酞亚胺、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、加上和贮藏过程中的变化

食品在加上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自接关系。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 信， 并且这种变化是水活性(aw) 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。在热加上菠菜、碗豆和青豆时， 发现有 10 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

对于蔬菜在热加上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，虽然在加上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上前于温 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) 加上蔬菜，这不仅能杀灭微生物，而且比普通加上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上罐头， 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 加上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， 尽快进行加上并在低温下贮藏。

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 信。

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(类似叶啉一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叶啉环， 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 是不同加上肉类中的主要色素。

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叶啉平面环所组成，叶啉是由 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.y 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) 。

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 a 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。

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。

1.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 Fe2+ 或 Fe3+ 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(Fe2+ 转变为 Fe3+) 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 Fe2+ 自动氧化成 Fe3+，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、咸肉和肉加上品中血红素的变化，在高氧分压时肌红蛋白(Mb) 向着形成氧合肌红蛋白(O2Mb) 的方向进行反应(图 7-9 。红色 O2Mb 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，Fe3+) 被氧化变成高铁肌红蛋白(Fe3+)(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 MbO2, 。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 Fe2+ 和 Fe3+ 反应生成绿色的胆绿色素(choleglobin) ，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(sulfomyglobin) 。表 7-3 列出了血红素的变化和性质。

1.食品在处理、加上和贮藏中的变化

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酞肌红蛋白，而烹调的腌肉中为变性珠蛋白亚硝酞血色原。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(抗坏血酸或琉基化合物)，亚硝酸盐将还原为一氧化氮，并迅速生成亚硝酞肌红蛋白。

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肌氨酸，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，则会造成低氧分压，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、 自动操作上艺和消毒灭菌方法， 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，以牛肉包装封目为例，在封目前用含 CO 的空气充入袋内， 然后封目， 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，发现以偏氯伦一聚酯一聚乙烯袋(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。

肉品色素及其加上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), 荃菜黄质(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一胡萝卜素(β一 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。 类胡萝卜素能够碎灭和/ 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一胡萝卜具有2个β 一紫罗酮环， 是最有效的维生素 A 原， 其他类胡萝卜素例如。α一胡萝卜素和β 一玉米黄质，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%一 100% 。

1981 年 Peto 等人注意到类胡萝卜的生理活性， 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，加上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扼双键，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) ， 两端环化生成日一胡萝卜素， 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。

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 ′ 两个位置上结合棕搁酸和亚麻酸，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。类胡萝卜素一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。

类胡萝卜素分子中有高度共扼双键的发色团和一 OH 等助色团，

可产生不同的颜色，分子中含有 7 个以上共扼双键时呈现黄色。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 一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 一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一丙酮混合溶剂提取，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

类胡萝卜素早己受到人们的重视，因为日一胡萝卜素是维生素 A 的前体。β 一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 一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 一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。类胡萝素由于高度共扼与不饱和结构，降解产物非常复杂。以β 一胡萝卜素为例，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

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
https://d.book118.com/348103111066006055