

植物性天然色素的研究进展

王丽霞¹, 刘 坤², 张秀媛¹

(1. 河北北方学院 农林科技学院, 河北 张家口 075000; 2. 张家口市食品质量安全监督检验中心, 河北 张家口 075000)

摘 要:在人类食物的所有成分中,天然食用色素作为一类重要的、较为安全的食品添加剂,应用于食品已有几个世纪的历史。它们不但具有呈色作用,而且还有营养与保健功能,对人体健康起着重要的作用,因此开发利用天然色素在食品工业生产中具有重要的研究意义。现对几种植物性天然色素的特性功能及应用现状进行综述,以促进色素工业的发展。

关键词:食品;天然色素;特点;应用现状

中图分类号:TS 264.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2011)17-0208-04

食用色素可以改善食品色泽,是食品添加剂的一个重要组成部分。食用色素分为人工合成色素和天然色素2种类型。随着科技的发展和人们对健康的关注,陆续发现合成色素中不少品种具有严重的慢性毒性和致癌性。经过国内外研究发现,天然色素不仅安全性高,色调柔和,再现了大自然的色彩,而且有些具有一定的生理活性,属于功能性天然食用色素,提高了消费者对食品安全的信赖度。

目前,世界各国正大力开发和利用食用天然色素,合成色素则将逐渐被天然色素所取代。天然色素广泛存在于多种生物体,根据其来源划分,主要包括矿物色素、植物色素、动物色素、微生物色素等^[1]。而大多矿物色素对人体有害,不能用于食品的着色,动物及微生物色素的应用较少,植物色素是应用最多的一类,其使用非常广泛,应用于饮料、糖果、糕点、酒类等食品和保健食品的着色^[2]。

1 绿色素

叶绿素广泛存在于高等植物的叶、果和藻类中,是

植物叶绿体的重要组成成分,它使大多数的叶类蔬菜和未成熟的果实呈现绿色。天然叶绿素为脂溶性色素,溶液成自然绿色,酸性时会变色。叶绿素的卟啉环与镁离子的稳定性不好,可以用铜或铁置换镁,铜叶绿素对光、热均稳定,在任何 pH 值下都可以应用,铁叶绿素稍带褐色,具有消臭效果。

叶绿素不但可以和 DNA、mRNA、蛋白质结合,调节细胞中与分化、增殖和凋亡相关蛋白的表达,改变细胞中酶的表达与活性,降低细胞膜对一些致癌物质的转运能力,还具有抗氧化作用和自由基清除作用,从而具有抗诱变、抗肿瘤作用^[3]。另外,叶绿素及其衍生物卟啉环结构易与具有多环结构的复合物如平面芳烃致癌物以非共价键结合,形成一种无活性复合物而失去它的攻击性,从而减轻致癌效应^[4]。美国利弗莫尔劳伦斯国家实验所研究人员的一项最新研究成果显示,青菜中的叶绿素等物质能有效降低致癌物质黄曲霉毒素的毒性,并减少人体对黄曲霉毒素的吸收。

目前,天然绿色素主要应用于蔬菜包点、汤圆、蛋糕等烘焙食品中。新鲜的蔬菜在加工成脱水蔬菜的过程中,原本艳丽的颜色会因高温、干燥而消褪,例如方便面中的蔬菜加料需要叶绿的颜色,这就要用叶绿素。当然叶绿素还应用于冷饮方面,例如冰激淋和苹果汁、

第一作者简介:王丽霞(1981-),女,河北怀安人,硕士,讲师,研究方向为食品科学。

收稿日期:2011-06-02

Actuality of Production and Countermeasures of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge in Xinjiang

WANG Zhi-jun, ZHANG Dong-ya, MASI Ti-jiang, WANG Yue-ming, GU Li-jiang

(Institute of Economic Forestry, Xinjiang Academy of Forestry Sciences, Urumqi, Xinjiang 830063)

Abstract: Through the reviews of geographical distribution; economic value; actuality of cultivation and problems of *Xanthoceras sorbifolia* in Dawanching of Urumqi, Mulei, Qitai and Yili area, the article proposes effective measures and some countermeasures about cultivated improved variety, screening suited soil, reasonable shaping and pruning and builds high-yielding nursery and so on.

Key words: Xinjiang; *Xanthoceras sorbifolia* Bunge; actuality; countermeasure

猕猴桃汁等饮料当中。

2 红色素

2.1 番茄红素

番茄红素是一类存在于番茄、西瓜等果实中并且含量较高的类胡萝卜素。番茄红素是脂溶性色素,呈红色,不溶于水等强极性溶剂,易溶于乙醚、丙酮、二硫化碳等弱极性或非极性有机溶剂,在欧洲和日本已批准为黄/红色食用色素性溶剂。

番茄红素作为强抗氧化剂,猝灭单线态氧,清除自由基,防止脂蛋白和 DNA 受到氧化破坏,从而预防癌症的发生,抑制 LDL 胆固醇氧化产物的形成,预防冠心病的发生,是一种很有开发潜力的功能性天然色素^[5]。科学研究表明,番茄红素占人体血清中类胡萝卜素的 50% 左右,最易被人体吸收、代谢和利用,其能保护吞噬细胞免受自身的氧化损伤,促进 T、B 淋巴细胞增殖,刺激效应 T 细胞功能,具有延缓衰老和降低疾病发生的作用,而且番茄红素还能促使白介素 2 (IL-2)、白介素 4 (IL-4) 的分泌,增强体液免疫能力,提高老年人免疫力^[6]。

目前,番茄红素研究热点除经济可行的提取方法和在加工过程中变化有待于进一步研究和探讨外,以提高番茄中番茄红素含量为目的的番茄育种研究正在从常规和基因育种二方面进行。目前有报道已成功将番茄红素基因转移到大肠杆菌中并成功表达。

2.2 甜菜红色素

甜菜红色素是红甜菜中有色化合物的总称。由红色的甜菜色苷和黄色的甜菜黄素两类化合物组成。甜菜红色素广泛地存在于藜科、苋科、仙人掌科等多种植物中。其中藜科最为人们熟悉的是红甜菜;苋科叶子花属的叶子花、马齿苋的花瓣、仙人掌科植物中仙人掌果实、火龙果果皮和果肉等均含有丰富的甜菜红色素。

甜菜红色素易溶于水和含水溶剂,为水溶性色素,难溶于醋酸、丙二醇,不溶于无水乙醇、甘油、丙酮、氯仿、油脂、乙醚等有机溶剂。其溶液颜色随着 pH 值的变化而变化。当 pH 在 3.0~7.0 时为红色,且较稳定; pH 在 4.0~5.0 时最稳定;当 pH<4.0 和 pH>7.0 时,颜色由红色变成紫色;当 pH>10.0 时,甜菜红色素中的甜菜色苷转化为甜菜黄质,溶液颜色迅速变黄。由此说明甜菜红色素在酸性和中性条件下较稳定。由于绝大多数食品的 pH 值都在 3.0~7.0 之间,而甜菜苷的颜色在此 pH 范围内不会发生变化,故含有甜菜苷的食品,其颜色一般不会受 pH 值影响。

2004 年, Tesoriere 等经过研究发现食用含有甜菜素的刺梨果实后,可以明显降低过氧化胁迫造成的脂质损害,提高人体的抗氧化水平;离体红血球在甜菜素溶液中培养一段时间也可以明显延迟由于氧化剂异丙基苯过氧化氢物造成的溶血作用。吕晓玲等对甜菜红色素主要成分抗氧化能力进行了研究,并最终确定甜菜红色素的主要抗氧化部分为红色部分即甜菜红

苷^[8]。其次,甜菜红色素中含有甜菜碱,它对肝脏疾病(如慢性肝炎、肝硬化、中毒性肝炎、代谢性肝病及胆道疾病引起的肝功能障碍等)有一定的疗效^[9]。

目前,甜菜红色素广泛应用于各种饮料、果味粉、果汁路、汽水、糖果、糕点、夹心冰淇淋、罐头、浓缩果汁、雪糕、果冻、香肠食品的着色,既增加了食品的美好外观,又提高了食品的营养价值。

2.3 辣椒红色素

辣椒色素属类胡萝卜素中的一种,其中极性较大的红色组分主要是辣椒红素和辣椒玉红素。纯的辣椒红色素具有辣香味的深红色针状晶体,无辣味,溶于大多数非挥发性油,几乎不溶于水,部分溶于乙醇,不溶于甘油。在碱性溶液中溶解性大、耐酸碱及氧化。辣椒红色泽鲜艳、着色力强,不受 pH 影响,在 pH 为 3~12 使用时,色调不变化。

辣椒红色素中的辣椒红素是目前热门的抗氧化剂。不少试验结果显示,各种抗氧化剂都在一定程度上有防癌的功效。另外,辣椒红色素中的 β -胡萝卜素能防止一种特别有害的低密度脂蛋白的形成,对于防止和治疗动脉硬化及其恶性发展有一定的效果。因此,许多嗜辣的民族如东南亚、印度等患癌症的几率都比西方国家少。而且辣椒红色素取之于辣椒,是香辛料的一种。印度研究人员针对各种香辛料预防辐射的功效进行比较,结果发现辣椒红色素的保护功效最为显著^[10]。

辣椒红色素是国家标准 GB-2706-86 可以使用的食用红色色素,可用于油性食品、调味汁、水产品加工、蔬菜制品、果冻、冰淇淋、奶油、人造奶油、干酪、色拉、调味酱、米制品等食品加工中。在这些应用中辣椒红色素不仅对人体无毒副作用,且增加了体内的类胡萝卜素类化合物,有一定的营养价值。张甫生等研究表明辣椒红色素用于仿真食品中,其稳定性、耐光、耐热、耐酸碱性等能够较好地解决目前仿真食品加工中褪色问题,有效地延长了食品的货架期,是仿真食品中较为理想的一种食用天然色素。

2.4 高粱红色素

高粱红色素存在于高粱壳、高粱籽皮和秸秆中。高粱红色素以花色苷类化合物为主,结构为黄酮类化合物。高粱红为砖红色无定形粉末、糊状物或块状物,略有特殊气味,融于水、乙醇、甲醇和盐溶液,不溶于油脂、乙醚、正乙烷、三氯甲烷、乙酸乙酯等非极性溶液。高粱红色素的 pH 为 4~12,其色调随 pH 的改变而变化,酸性时颜色变浅,碱性时颜色变深;当溶液 pH 小于 4 时,色素会从溶液中析出,故不易用于 pH 小于 4 的酸性液体食品的着色;当 pH 大于 12 时,色调由红变褐;在 pH 为 7~8 时透明度好,颜色鲜艳^[11]。

高粱红色素为典型黄酮类化合物,具有较强的抗氧化作用。朱耀华等经过研究表明,高粱红色素对 1,1-二苯基-2-苦苯肼自由基 (DPPH) 有较好的清除能力,能很好地清除超氧自由基 (O_2^-) 和羟自由基 ($-OH$),

对 Fe^{2+} 诱导的脂质过氧化有一定的抑制作用,对 β -胡萝卜素/亚油酸自氧化体系有明显的抑制作用。可见高粱红色素具有良好的抗氧化能力^[12]。此外,高粱红的主要成分是黄酮半乳糖苷,其具有消炎解热、降低血糖、降血压等作用。

由于高粱红色素对蛋白质有良好的着色性能,色调贴近肉的自然色,有真实感。在火腿香肠等灌肠制品中,可达到理想的着色效果。高粱红色素与其它灌肠类色素相比,耐光性较好可延长产品货架期。此外,高粱红色素水溶液也是水果糖、糕点、果冻、植物蛋白的着色剂。

3 黄色素

3.1 栀子黄色素

栀子黄色素是从中药栀子果实中提取的天然水溶性黄色素,它是一种混合色素,其主要成分是类胡萝卜素类的西红花素和西红花酸。栀子黄色素易溶于水、乙醇等极性溶剂,难溶于苯、汽油等非极性溶剂。该色素热稳定性强,在 80°C 以下稳定性良好;pH 对色素最大吸收波长和稳定性影响较大,在 pH 5.02 以上最大吸收波长明显漂移,初始吸收峰值在酸性条件下高于碱性条件,但残存率在碱性条件下远高于酸性条件;蔗糖、淀粉、氯化钠、常用防腐剂以及低温环境有利于色素的稳定性;色素耐日光性较差,耐氧化还原能力一般,对 Na_2SO_3 耐受性较差; Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 对色素影响较小, Fe^{3+} 对色素有破坏性影响^[13]。

栀子黄色素对金黄色葡萄球菌、脑膜炎双球菌、淋病双球菌、卡他球菌等有抑制作用,具有抗菌、抗病毒作用;对软组织损伤有消炎止痛效果,具有抗炎作用。提制栀子黄色素的原料—栀子属卫生部颁布的第一批药食两用资源,在我国中医临床上应用已久,是治疗黄疸型肝炎的首选药。近期研究发现,栀子黄色素亦具有护肝作用^[14]。

栀子黄色素在食品加工业和饮料制造业中应用较广。由于栀子黄色素色彩鲜艳,耐热性好,目前在美国、英国、加拿大等国家都用其作为食品着色剂,日本在蛋卷、饼干、面粉类、糖果、蜜饯以及果冻等食品上大量使用。我国是世界上栀子黄色素的出口大国,产品主要出口到日本。栀子目前作为食用黄色色素,可用于饮料、酒、糕点、冰棍、雪糕、蜜饯、膨化食品、果冻、糖果等的配制。

3.2 玉米黄色素

玉米黄色素属于类胡萝卜素,是以 β -胡萝卜素、玉米黄素、隐黄素、叶黄素为主要成分混合物。该色素是从湿法制玉米淀粉的副产品—玉米蛋白粉中提取。玉米黄色素是脂溶性色素,不溶于冷水而微溶于热水,见光易氧化,对 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等离子稳定性较差,但对热、酸、碱、还原剂、食品添加剂及 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 等离子较稳定^[15]。

玉米黄色素具有较强的抗氧化能力,不但可以防

止食品中脂质和维生素的氧化。而且其主要成分玉米黄素、叶黄素都能高效的除去体内自由基,减少主动脉内皮细胞表面的粘附分子,在防止动脉硬化发病过程中起重要作用。玉米黄色素属于类胡萝卜素。流行病学研究显示摄入富含类胡萝卜素的食物可以增进健康,降低患癌症、心血管、眼部疾病和白内障等的风险^[16]。

王威等^[17]将玉米黄色素添加到人造奶油、硬糖、软糖中,结果显示,人造奶油呈现自然黄色,硬糖呈现稳定的黄色,软糖着色后色泽自然、逼真、可代替合成色素使用。另外,玉米黄色素广泛存在于水果、蔬菜、花卉中,目前美国新奥尔良食品研究所与 Kemin 公司合作,共同推出含加玉米黄色素营养成分的眼保健饮料。

3.3 姜黄色素

姜黄色素又称为姜黄素,是从中药姜黄中提取的一种天然色素。姜黄素的主要成分包括姜黄素、脱甲氧基姜黄素和脱双甲氧基姜黄素,是大自然中极为稀少的二酮类有色物质。

姜黄色素的结晶是橙黄色粉末,有特殊的芳香气味,具有亲脂,易溶于甲醇、乙醇、碱和冰醋酸,微溶于水、苯和乙醚等,但在水溶液中不稳定。在酸性和中性溶液中显黄色,在 $\text{pH} > 9$ 的碱性溶液中显红色。 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 等金属离子及强光、高温等影响姜黄色素的稳定性,但蔗糖、淀粉以及 Na^{+} 、 Cl^{-} 和 Zn^{2+} 等离子对色素的影响不大^[18]。

姜黄色素通过改变诱变物代谢和间接抑制诱变物代谢起到抗诱变作用;通过清除自由基,抑制癌细胞表达和致癌物的活化,具有抗肿瘤作用;通过抑制空气和 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 氧化脂质和抑制亚硝酸氧化血红蛋白以防止 DNA 的氧化损伤,具有抗氧化作用;能够抑制细胞氧化修饰低密度脂蛋白(LDL),从而具有降血脂和抗动脉粥样硬化作用^[19]。梁锦丽等研究表明,姜黄色素对熟羊肉、面包、豆腐和葡萄汁具有一定的防腐性^[20]。

姜黄色素色泽鲜艳、着色力强、分散性好、受热稳定,是布丁、奶油制品、肉制品、豆制品、腌菜等的理想着色剂。姜黄色素具有一定的防腐作用,因此在果蔬饮料中既可以作为着色剂,也可以作为防腐剂。

4 黑色素

黑色素是有相同性质的一大类物质,广泛存在于动植物和微生物中的非均质的类多酚聚合体。大多数植物黑色素的主要成分是花色素苷。花色素苷是水溶性色素,易溶于水、乙醇、丙酮等极性溶剂,不溶于正乙烷、甘油、花生油等非极性溶剂。在酸性环境中较稳定,中性或碱性中不稳定^[21]。通常产生的黑色素是棕色或黑色,但是也可观察到其它的颜色。

黑色素是人体内重要的活性物质,与人的生长发育、健康都有密切关系。它的药理作用主要有以下几方面:延长肾上腺素活性,从而维持血管正常渗透

压,软化血管,缩短流血时间;抗菌、抗癌作用,低浓度能抑制细菌,高浓度能杀菌抑制癌细胞生长;解痉挛作用。黑色素还能有效清除羟自由基($\cdot\text{OH}$),清除活性氧自由基,以及清除二苯代苦味酰基自由基($\text{DPPH}\cdot$)^[22]。此外,黑色素是目前所知的唯一能保护生物体免受辐射伤害的天然内源生物聚合物。

目前,黑色素不仅在普通食品中添加如市场上的黑色烘烤食品、黑米粉丝、黑面包、黑豆豆浆等,而且在保健功能食品上,可利用黑色素的功效成分生产口服液、营养保健片、多维胶囊等。同时依据中医理论推崇的药食同源,研究者正努力开发研究集功能、营养、保健于一身的新黑色产品。

5 展望

植物性天然色素一般都是植物的次级代谢产物,含量很低,而且稳定性较差,尤其在加工过程中,天然色素显示出的稳定性关系到是食品的品质。所以应选择合适的天然色素,开发稳定性高的天然色素新品种、探索新的天然色素来源、对原有天然色素的生产工艺进行改进以及扩大天然色素的应用范围,降低天然色素的生产成本,使天然色素具有更广阔的发展前景,已成为添加剂行业和 researchers 们非常迫切的问题。

另外,天然色素来自于天然产物,有着合成色素不具有的问题。天然色素成分复杂,其成分没有完全分离、精制和鉴定,如何搞清天然色素的主要成分的结构、性质以及它们的功能性和安全性也是目前天然色素面临的主要课题。

参考文献

- [1] Sava V M, Yang S M, Hong M Y, et al. Isolation and characterization of melanin pigments[J]. Food Science, 1994(2):15.
- [2] 邓祥元,王淑军,李富,等.天然色素的资源和应用[J].中国调味品, 2006(10):49-53.
- [3] Fahey J W, Stephenson K K, Dinkova-Kostova A T, et al. Chbrophyll chbrophyll-in and related tetrapyrroles are significant inducers of mammalian phase 2 cytopro- tective genes[J]. Carcinog- enesis, 2005, 26(7): 1247-1255.

- [4] Smith W A, Freeman J W, Gupta R C. Effect of chemop reventive agen ts on DNA adduction induced by the potentm ammary carcinogen diben zo[a, l], pyrene in the human breast cells MCF-7 [J]. MutatR es, 2001, 480-481:97-108.
- [5] 成坚,曾庆孝. 番茄红素的性质及其生理功能研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2002, 26(2):75-79.
- [6] Watzl B, Bub A, Briviba K, et al. Supplementation of a low carotenoid diet with tomato or carrot juice modulates immune functions in healthy men [J]. Ann Nutr Metab, 2003, 47(6):255-261.
- [8] 吕晓玲,王玉平,周平,等.甜菜红色素主要成分抗氧化能力[J]. 食品研究与开发, 2009(6):39-43.
- [9] 王长泉,刘涛,王宝山. 植物甜菜素研究进展[J]. 植物学通报, 2006, 23(3):302-311.
- [10] 彭书练,丁芳林. 辣椒中的几种功能成分及其应用[J]. 辣椒杂志, 2008(1):62-65.
- [11] 吕玉璋,张宏宇,李韬. 高粱红色素的开发及利用现状[J]. 农产品加工, 2010(6):39-40.
- [12] 朱耀华,杨建雄,代斌. 高粱红色素的体外抗氧化研究[J]. 陕西师范大学学报, 2009(3):66-69.
- [13] 艾志录,张晓宇,乔明武. 天然食用色素栀子黄的应用特性研究[J]. 食品工业科技, 2003, 24(12):69-73.
- [14] 张德权,吕飞杰,台建祥,等. 栀子黄色素对四氯化碳肝损伤小鼠的影响[J]. 营养学报, 2002, 24(3):269-272.
- [15] Hurst W J. Methods of Analysis for Functional Foods and Nutareeutiels[M]. Boca Raton Lon-don New York Washington D C: CRC Press LLC, 2002.
- [16] Navesmmv, Morenofs. Beta-carotene and cancer chemo-prevention: from epidemio-logical association to cellular mechanisms of action [J]. Nuhtion Research, 1998, 18(10):1807-1824.
- [17] 王威,王春利,闫炳宗. 天然食用玉米黄色素的研究[J]. 食品与发酵工业, 1994(2):35-40.
- [18] 王贤纯. 姜黄色素稳定性的研究[J]. 食品与发酵工业, 1994(1):63-66.
- [19] 李侠,林湖庭. 姜黄素抗突变抗癌作用研究进展[J]. 国外医学卫生学分册, 1996, 23(5):278-281.
- [20] 梁锦丽,孟宇竹,雷昌贵. 姜黄色素的防腐性研究[J]. 粮油食品科技, 2007, 15(6):67-71.
- [21] 陈雪峰,苏桂锋,周庆礼. 我国黑色素微生物资源的研究现状[J]. 食品工业科技, 2008(6):318-319.
- [22] 丛建民. 黑豆的营养成分分析研究[J]. 食品工业科技, 2008(4):262-264.

Research Progress on Natural Pigments of Plant

WANG Li-xia¹, LIU Kun², ZHANG Xiu-yuan¹

(1. College of Agricultural and Forestry, Hebei North University, Zhangjiakou, Hebei 075000; 2. Supervision Inspection Center of Zhangjiakou Food Quantity Safety, Zhangjiakou, Hebei 075000)

Abstract: In various kinds of human food, natural pigments had been applied in food industry as important and safer additives for many centuries. They play important roles as food colorants and antioxidants. A large body of the literature supports the notion that the incorporation of natural pigments was effectively helpful in preventing many human diseases. So it was important to exploit and utilize the natural pigments in the process of industry. The article introduced the characteristic and application actuality of natural pigments to introduce pigment industry.

Key words: food; natural pigments; characteristic; application actuality