

天然食用色素化学 及生产工艺学

马白超 鹿业珍 编著

中国林业出版社

前 言

我国天然食用色素资源丰富、品种繁多、分布面广，充分利用这些资源为社会主义建设服务，已越来越多地受到人们的重视，这也是发展林产化学工业的又一途径，本书就是为适应这一发展趋势而编写的。

本书的内容包括两部分，前一部分是天然食用色素化学，主要对天然食用色素的分类、化学性质、品种、基本结构以及如何分离与鉴定作了叙述。后一部分是天然食用色素生产工艺学，对天然食用色素的资源、种类、性质以及主要生产工艺过程、设备作了介绍。全书是一本较为系统而又全面地阐述天然食用色素化学及生产工艺、设备的专著。本书参考了近年来国内外发表的论文及科研成果，以及本人的科研实践，并结合我国生产实践和教学实践而编写的。由于编者水平有限，书中难免存在错误和不妥之处，欢迎批评指正。

本书可供高等、中等农林、轻工、食品等院校作为教学参考书使用，也可作为有关科技人员、管理人员以及工厂、科研、设计单位人员参考。

本书由南京林业大学马自超执笔，广西博白县天然食用色素香料厂庞业珍提供试验数据、帮助修改共同完成的。书中插图由南京林业大学吴伟志制作。

编 者

1991年7月

目 录

概论	1
第一节 天然食用色素及其在国民经济中的作用	1
第二节 天然食用色素化学及生产发展简史、现状和展望	2
一、发展简史	2
二、现状与展望	3
第三节 天然食用色素的筛选	5
一、溶解性	5
二、pH 值的影响	5
三、稳定性	5
四、安全性	6
五、着色能力	7
第一章 天然食用色素的分类及通性	8
第一节 概述	8
第二节 分类及化学通性	9
一、花青素类色素	10
二、黄酮类及其他酮类色素	16
三、类胡萝卜素类色素	18
四、四吡咯类色素	21
五、醌类色素	24
六、焦糖色素	25
第二章 主要天然食用色素品种	30
一、紫胶红色素	30
二、姜黄色素	31
三、栀子黄色素	35
四、红花黄及红色素	37
五、菊花黄色素	39
六、辣椒红色素	39
七、红曲色素	40
八、甜菜红色素	42
九、越桔红色素	43
十、玫瑰茄红色素	45
十一、紫草色素	46
十二、葡萄皮色素	47
十三、高粱红色素	48
十四、火棘色素	48
十五、蓝锭果红色素	49

十六、可可色素	53
十七、胭脂虫红色素	54
十八、紫苏色素	55
十九、叶绿酸铁钠盐	56
二十、蓝藻色素	56
二十一、山楂色素	56
第三章 天然色素的分离与化学结构的鉴定	59
第一节 花青素类色素的分离与结构鉴定	59
一、分离与提取	59
二、鉴定方法	60
第二节 黄酮类色素的分离与化学结构的鉴定	92
一、提取	92
二、分离与鉴定	93
第三节 其他酮类色素的分离与结构鉴定	110
一、姜黄色素的分离与结构鉴定	110
二、研究实例	115
第四节 类胡萝卜素类色素的分离与鉴定	121
一、提取	121
二、分离	121
三、鉴定	122
第四章 天然食用色素生产的原料	131
第一节 我国天然食用色素原料资源	131
第二节 天然食用色素生产对原料的要求	132
第三节 我国天然食用色素原料资源特点	132
第四节 主要植物色素原料	133
一、主要植物色素原料	133
二、主要色素植物种类表	161
第五节 原料的贮存	161
一、贮存过程中原料质量发生的变化	162
二、原料贮存前的干燥	162
三、原料贮存的要求	163
四、原料贮存的方式	164
第六节 天然食用色素原料预处理	164
一、粉碎	164
二、原料的筛选和净化	167
第七节 原料的输送	169
第五章 天然食用色素原料的提取	175
第一节 提取的工艺要求	175
第二节 原料的压榨	175
一、基本原理	175
二、压榨方法	176

三、压榨后工艺	176
四、压榨设备	176
第三节 原料的萃取	177
一、萃取基本原理	177
二、溶剂的选择	179
三、萃取方法	179
四、影响萃取因素	186
五、萃取设备	187
第六章 萃取液的净化与提纯	193
第一节 主要杂质成分和分离方法	193
一、挥发油	193
二、树脂类物质	196
三、果胶	196
四、糖与淀粉	197
五、蛋白质	198
六、油脂、蜡质类物质	198
第二节 精制方法	198
一、酶法	198
二、超滤法	199
三、吸附、解吸法精制	201
四、离子交换树脂法	201
第七章 萃取液的蒸发	202
第一节 蒸发的原理	202
一、传热	202
二、单效、多效真空蒸发	203
第二节 蒸发流程	204
第三节 蒸发设备	204
一、中央循环管式蒸发器	205
二、外加热式蒸发器	205
三、升膜式蒸发器	207
四、降膜式蒸发器	208
五、刮板薄膜蒸发器	208
六、离心薄膜蒸发器	210
第四节 蒸发附属设备	211
一、冷凝器	211
二、真空装置	215
第五节 蒸发工艺条件和影响因素	218
一、工艺要求	218
二、影响蒸发生产效率的因素	219
第六节 蒸发器管垢的清洗	220
一、机械法	220
二、化学法	220

第七节 蒸发调节仪表及自动控制部分	221
第八节 蒸发设备的工艺计算	221
第八章 浓液的干燥	226
第一节 喷雾干燥	226
一、喷雾干燥工艺流程	226
二、喷雾干燥的分类及对干燥天然食用色素的适用性	227
三、喷雾干燥的优缺点	227
四、喷雾干燥原理	228
五、喷雾干燥过程	229
六、喷雾干燥设备	239
第二节 箱式干燥	241
第九章 酒精回收	243
第一节 酒精蒸馏流程	243
第二节 精馏塔	243
第三节 计算实例	246
第十章 产品计量与包装	249
第一节 装料	249
第二节 称量	249
第三节 包装	250
第十一章 天然色素生产各论	251
第一节 叶绿素铜钠盐生产	251
一、糊状叶绿素生产	251
二、叶绿素铜钠盐生产	253
第二节 紫胶色素生产	255
一、原料	255
二、加工工艺	255
三、质量指标	256
第三节 栀子黄色素生产	257
第四节 甜菜红色素生产	259
第五节 红曲红色素生产	260
第六节 红花色素生产	263
第七节 姜黄色素生产	264
第八节 多穗柯棕色素生产	269
第九节 焦糖色素生产	271
一、铵盐法生产焦糖色素	271
二、非铵盐法生产	273
三、产品质量标准	273
第十节 胭脂树橙色素生产	275
第十一节 玫瑰茄红色素生产	276
附录	278

一、天然食用色素使用卫生标准 (GB2760—86).....	278
二、FAO/WHO 对天然食用色素安全评价	279
三、FAO/WHO 对天然食用色素使用标准建议	279
四、某些天然食用色素地方、国家及 FAO/WHO 标准	280
五、天然食用色素各国允许使用情况.....	291
六、主要天然食用色素性质.....	292
七、干燥失重的测定方法.....	292
八、灼烧残渣测定方法.....	293
九、色素中有害金属的测定方法.....	293
主要参考文献	298

概 论

天然食用色素化学是研究天然食用色素的分类、化学性质以及使用各种现代分析手段研究其分离、提纯并鉴定其化学结构的一门理论科学。

天然食用色素生产工艺学是研究从各种原料生产天然食用色素产品的生产技术的一门应用科学。

第一节 天然食用色素及其在国民经济中的作用

天然食用色素 (Natural food colouring agent) 是从天然原料(主要是植物原料)提取并经过精制而制得的产品。它是一种食品的添加剂,用于食品的着色,可用于果汁、汽水、酒、糖果、糕点、果味粉、罐头、冷饮等食品的着色,也可用于日用化工产品如牙膏等添加剂,在医药工业用作药片外衣的着色,还可用于化妆品的着色。

近年来,我国食品工业发展很快,每年的产值增长率大约以 10% 左右的速度在增长,目前,全国食品工业产值仅次于机械、纺织而跃居第三位。随着旅游业的发展、人民生活水平的提高和生活节奏的加快,以及独生子女和老年人的增多,食品工业将以更快速度发展,估计到 2000 年,我国食品工业总产值将达到 3000 亿元。

食品工业的发展,需要更多、品种更齐全的食品添加剂,天然食用色素是重要的食品添加剂之一,随着各国对使用合成色素的种类限制越来越多,各国政府批准使用的品种及 FAO/WHO (联合国粮农组织/世界卫生组织)评价通过的品种仅为几种,使得天然食用色素有着重要的作用,它在食品中主要有:

(1) 食品的颜色常常意味着食品的新鲜程度,用天然食用色素着色,会使食品颜色接近新鲜食品的颜色和自然色,使食品具有更好的自然新鲜感。

(2) 食品的各种色泽,是评定食品质量的一个重要方面,许多食品合理的着色,使食品更鲜艳,可以诱发人的食欲,增加诱人的力量。

(3) 许多天然食用色素,本身就是或者含有人体需要的各种营养物质,例如 β -胡萝卜素,本身是天然食用色素,而且也是人体中维生素 A 的来源。又如玫瑰茄天然色素含有 17 种氨基酸(其中天门冬氨酸 1.71%,谷氨酸 0.8%)和大量维生素 C(含量达 0.5%),都是对人体具有营养价值的物质。此外还有一些天然食用色素,对某些疾病具有疗效作用,对人体有保健功能,例如姜黄色素有降血脂、降血胆固醇、抗动脉粥样硬化等药用功能,对人体健康有利。又如叶绿素铜的盐具有止血消炎作用,用作牙膏添加剂,可防止牙龈出血,具有较好效果。

(4) 有了品种齐全的天然食用色素,可以生产各种配制食品,添补纯天然食品的不足,例如可以利用黄色素等各种原料生产配制桔汁,并与天然原桔汁十分相似。

由此可见天然食用色素将随着食品工业的发展继续得到发展。

此外,天然食用色素的原料绝大多数是植物,往往是森林地区或山区的丰富资源,发展天然食用色素的生产,对开发山区资源,发展繁荣山区经济有很大意义。这些植物资源都是再生资源,可以人工培育、永续不止,满足人民生活需要。发展天然食用色素生产,一般不受到资源枯竭的限制。

第二节 天然食用色素化学及生产发展简史、现状和展望

一、发展简史

我国使用天然色素已有悠久历史,《史记·货殖传》记载:“茜萐千亩,亦比千剩之家。”说明古代就利用茜草科植物和黄栀子等天然色素。北魏末年(公元6世纪)农学家贾思勰所著《齐民要术》一书中就有从植物中提取色素的记载。我国古代使用天然色素,在日本近年出版的《天然着色料》一书就引证了这些文献。

公元前1500年,埃及墓碑上就绘有着色的糖果。公元前4世纪,葡萄酒就用着色剂着色,大不列颠的阿利克撒人就开始利用茜草色素。公元10世纪,美洲的托尔铁克人与阿芝特克族人相继栽培胭脂虫的寄生植物,繁殖胭脂虫,并提制胭脂红用于食品着色等。然而这些天然色素,不论在品种上或是性能上都远不能满足食品工业发展的需要。天然色素着色力低,对光、热、氧气、pH等稳定性差,成本高。随着科学技术的发展,特别是染料化工的发展,出现了合成色素。1856年英国W.H.珀金斯(Perkins)发明了第一个合成有机色素苯胺紫,以后,又不断合成了许多新的有机合成色素,并有一些被应用在食品上,使得合成色素在食品的应用上得到迅速发展。由于合成色素具有色泽鲜艳、着色力强、稳定性好、无臭无味、易于溶解和调色、成本低等优点,几乎取代了天然色素在食品中的应用。到本世纪初,用于食品着色的合成色素已发展到近80种之多。

本世纪初,随着医学的发展,许多国家发现,许多合成色素对人体有害,除了它本身的化学性能危害人体健康,而且在合成过程中,还可能被砷、铅及其他有害化学物质所污染。许多发达的资本主义国家,如英国、美国、德国,对市场销售的几百种合成色素进行了化学分析、毒理学试验和其他生物学试验,删去了许多对人体有害的合成色素。特别是自本世纪60年代以来,从事食品色素研究学者越来越多,专家们认为食品着色首先应当符合卫生学观点,必须对人体是无害的,尽管合成色素价格、色泽均优于天然色素,但不能提高食品的营养价值,有的甚至对人体有毒,因此大部分国家先后制订出合成色素使用的立法条例,严格限制合成色素的应用,准许使用的数目逐年减少,1958年世界各国曾作为食用色素的品种有90余种,而现在仍在使用的仅50余种。

在这种情况下,人们对天然食用色素的兴趣就大大提高了,各国政府对使用天然食用色素的限制比较少,特别是以农作物和果菜类为原料的天然色素,人们安全感更高。目前国外食品着色剂都是以天然色素为主,合成色素为辅。所以食用色素的发展可以概括这样三个阶段:最初是以使用原始型天然色素(动、植物为原料)再发展到以合成色素为主、加工的天然色素为辅的阶段,目前是以精制天然色素为主、合成色素为辅的阶段。

二、现状与展望

目前,大多数国家都建立了相应的色素使用管理机构,并制定了严格控制质量的法规条例。例如美国政府 FDA (食品及药物管理局)规定允许使用的天然色素为 10 余种,见表 1。

表 1 美国允许使用的天然色素

色素名称	备 注
胭脂橙、红 β -胡萝卜素 焦糖 胡萝卜油 葡萄皮提取物 辣椒粉 核黄素 藏红花 姜黄 蔬菜汁 水果汁	每磅固体或半固体食品,每品脱液体食品最大 35mg 仅限用于饮料

英国、日本、EEC (欧洲共同体) FAO/WHO 允许使用的天然色素见表 2。

值得提出的是,日本食品添加剂发展很快,1978 年政府投资 1 千多万美元建立了拥有现代化设备的安全试验中心,可进行系统毒性试验。据报道,日本实际使用的天然色素有 33 种之多。此外对天然食用色素的研究也十分活跃,例如利用生物发酵技术从栀子黄色素生产栀子红色素和栀子兰色素,都是近年的研究成果。日本 1979 年出版了《食品添加剂公定书》,收集了许多天然食用色素,并根据新的技术水平重新进行了评价。

我国党和政府对广大人民健康无比关怀,对食品添加剂安全性非常重视,1960 年国务院颁布了“食用合成染料管理暂行办法”规定饮料和食物中应当尽可能不使用染料着色,如必须使用染料着色时,则应当尽可能使用无毒性天然食用色素,此外还规定了某些饮料食品不得使用人工合成染料着色。国务院还指示,为了积极解决食用染料问题,有关单位要积极发掘、总结与推广我国民间使用天然食用色素良好传统。

近年来,我国合成色素的品种逐渐减少,目前允许使用的有苋菜红、胭脂红、柠檬黄、靛蓝、赤藓红、新红、亮蓝几种。对天然色素的研究日趋活跃。随着城乡经济改革的逐步完善,国民经济迅速发展,人民生活不断改善,促进了食品工业的发展,对食用色素的需求也在增长,考虑到世界食用色素发展总趋势,从食用色素安全性与社会效益及经济效益出发,更多地发展天然食用色素。我国有丰富的生物资源,有些是人们长期食用的植物,发展天然食用色素有广阔的前景。目前已被国家添加剂标准委员会允许使用的天然色素有甜菜红、姜黄、红花黄、紫胶红、叶绿素铜钠盐、越桔红、辣椒红、辣椒橙、焦糖色素、红米红、栀子黄、菊花黄、黑豆红、高粱红、玉米黄、萝卜红、可可色素、橡子棕色素、红曲红、玫瑰茄红和 β -胡萝卜素等 20 余种。但这些天然食用色素品种,还有一些尚未投入正式生产。

与其他先进国家相比,我国目前天然食用色素工业还处于落后状态,主要问题是:

(1) 生产设备简陋,生产工艺落后,产品纯度不高,质量较差,还有很多剂型是浸膏或液体,产品质量达不到国际标准,很难销售,经济效益差,

表 2 日本、EEC、FAO/WHO 允许使用的天然色素

天然色素种类	英 国	日 本	欧洲共同体(EEC)	FAO/WHO
叶绿素铜钠盐	✓	✓	✓	
叶绿素铜钾盐		✓		✓
核黄素		✓	✓	
胭脂橙	✓	✓		✓
梔子黄		✓		
辣椒红	✓	✓	✓	✓
类胡萝卜素(天然)	✓	✓	✓	✓
葡萄皮色素		✓		✓
葡萄果汁色素		✓		✓
玉米黄色素		✓		
浆果果汁色素		✓	✓	
红花黄		✓		✓
红花红		✓		
高粱红		✓		
可可色素		✓		
角豆色素		✓	✓	
甘草色素		✓	✓	
胭脂虫红		✓	✓	✓
紫胶红		✓		
茜草色素		✓		
紫根色素	✓	✓		
甜菜红	✓	✓	✓	✓
红曲红色素		✓		
藻蓝素		✓		
焦糖色素	✓	✓	✓	✓
叶绿素	✓	✓	✓	✓
番茄红素	✓			
叶黄素	✓			
薑菜黄质	✓			
藏红花	✓			
花色苷	✓			
檀香木	✓			
姜黄	✓			

✓表示允许使用。

(2) 工厂生产基本是单一产品,由于产品单一所以受到市场影响很大,容易产生波动。我国各地资源种类很多,应该因地制宜,生产多品种色素,满足市场不同需要,具有较强的应变能力。

(3) 国内食品工业每年消耗大量食用色素,但大多是使用合成色素,天然食用色素在国内尚未形成大规模市场,虽然国家提倡使用天然食用色素,但有些厂家我行我素,只从工厂本身经济利益考虑,大量使用合成色素,甚至超过规范,有些个体户更是无视法规,竟然用染料着色食品,由于我国地大、面广,食品量大,卫生部门很难一一检查,这些都严重阻碍着天然食用色素的销售和发展。

(4) 外贸销售的渠道不通畅,至目前为止天然食用色素的出口销售,多是各工厂自行与有关部门联系,国内也无固定的外贸单位统一经营这个商品,国外信息不能及时反馈,也严重地

影响了产品的出口。

但是尽管天然食用色素工业在我国还是刚刚发展阶段,存在不少问题,但也有很多有利条件。我国地大,处于寒、亚热、热带几个区域,动植物资源十分丰富,尤其是植物资源,品种多、分布广,为发展天然食用色素提供了丰富的原料。而且随着经济的发展、人民生活水平的不断提高,有越来越多的人研究天然食用色素,生产设备不断改进,技术日趋完善,工艺也逐步成熟,可以肯定,我国天然食用色素的研究和工业今后必将迅速发展,为我国食品工业现代化作出贡献。

第三节 天然食用色素的筛选

我国目前正式批准使用的天然食用色素品种只有 10 余种,但又具有很丰富的天然食用色素资源,这种情况随着我国经济的发展必然发生变化,所以开发利用我国天然食用色素资源正在逐步得到越来越多的重视,开发资源就需要懂得合理科学的方法对各种品种进行研究、筛选。

天然食用色素筛选主要应根据下面几个方面进行。

一、溶解性

不同种色素在各种溶剂中溶解性能不同,一般能很好溶解于水中的称水溶性色素,而不溶于水只溶解于石油醚、醋酸乙酯、丙酮、酒精等有机溶剂的称脂溶性色素。例如栀子黄色素就是水溶性色素, β -胡萝卜素就是脂溶性色素,研究某一种色素时必须测定其在各主要溶剂中的溶解情况。

色素的溶解性将直接影响着它做为成品的使用范围,也就可预测在食品工业中某方向的使用价值。

二、pH 值的影响

绝大多数的天然食用色素在溶液中的色泽和溶液 pH 值有关,有的很明显,有的不明显,例如花青素类色素在酸性溶液中呈紫红色,但在碱性溶液中呈蓝色,并逐步褪色。一般来说天然食用色素在一定 pH 范围内保持原有色泽,此时是比较稳定的,由于 pH 值改变而使色素颜色发生变化,往往造成色素不稳定。所以测定 pH 值对天然食用色素的影响,实际上是确定该色素使用时的 pH 值范围,我们要求色素能在较大 pH 范围内使用,这样在食品中用途也越广。例如玫瑰茄红色素使用的 pH 值范围较窄 3—5,而栀子黄色素可使用范围较广 3—11。这就是由它们各自在这方面性质所决定的。

三、稳定性

天然食用色素一般比合成食用色素稳定性差,做为天然食用色素产品来说,要求稳定性要好,这样在使用过程中色素的化学结构、色泽都不会发生变化。稳定性一般包括:

(一) 对热的稳定性

很多天然食用色素在遇热时就会分解,造成褪色,其对热的稳定性较差。天然食用色素用

于食品着色时,常常需加热食品,热稳定性差的色素在使用中就有困难或者尽量控制短的加热时间以保证色素尽可能少的破坏。

(二) 对光的稳定性

多数天然食用色素在紫外光照射下都会发生褪色,有的甚至放在室内受散射光照射也会褪色,不同种色素对光的稳定性不同,一般天然食用色素宜放在暗处保存。

(三) 对氧的稳定性

天然食用色素化学结构大多含有不饱和双键及其他可氧化基团,在空气氧的作用下会发生氧化作用,而使褪色,所以天然食用色素大都应密封贮存。

(四) 对各种金属盐离子的稳定性

天然食用色素对各种不同金属离子的稳定性不同,一般对少量 NaCl 、 CaCl_2 影响不大,但对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子有较大影响,特别是 Fe^{3+} 影响最大。在色素使用中必须注意到这个问题。对某些天然食用色素,例如焦糖色素,在用作酱油式醋着色时就要求对 NaCl 有较高的稳定性,否则就不能使用在这一方面。

四、安全性

天然食用色素是用于食品的,是关系到人民身体健康的大事,所以对天然食用色素的安全性是要求很高的,要求对人体无毒害作用,并长期食用不会引起各种人体器官的任何病变。所以在选择天然食用色素品种时,首要的是对其安全性做出科学的评价。主要包括几个方面。

(一) 毒理实验

是评价天然食用色素安全性较科学的一种方法,它包括几个方面的内容。

1. 毒性剂量的测定

即测定某种天然色素对机体造成损害的能力,毒性较高物质,较小剂量就会造成损害;毒性较低的物质,必须用较大剂量才现出毒性作用。医学上规定使用小白鼠做试验求出致死量 (lethal dose, LD),其中最常用的是半数致死量 (LD_{50}),根据 LD_{50} 可将物质毒性分级:

毒性分级	大白鼠一次口服 LD_{50} (mg/kg)	人的可能致死量
剧毒	1 或 < 1	0.06
高毒	1~5	4
中毒	50~500	30
低毒	500~5000	250
实际无毒	5000~15000	1200
基本无毒	15000 以上	> 1200

用作食品着色剂的天然食用色素其 LD_{50} 应在基本无毒范围内。

2. 毒性试验

是研究动物在一定时间内以一定剂量进入机体所引起的毒性反应。其中包括急性毒性试验、亚急性毒性试验、慢性毒性试验,通过这些动物试验可看出该物质在每天以一定量食用后,短期、近期、长期是否会引起机体器官的病变。国家对选择不同类型原料作为食品着色剂时有不同要求的试验规定。

(二) 有害金属离子的含量

为了保证天然食用色素使用的安全性,防止在生产过程中有毒物质的带入,国家规定天然

食用色素产品中砷、汞、铅等有害物质不得超过规定量。

(三) 卫生检验

主要是检验致病微生物,应呈阴性反应,其他不应含有黄曲霉素等有害物质。一般菌落应在 30 个以下。

只有在以上几个方面达到要求,该品种才达到要求的安全性。

五、着色能力

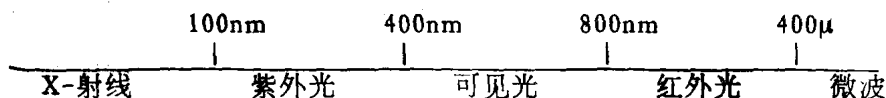
是表示该色素在使用中对食品的着色能力。着色力强,使用量小而且色泽不褪,否则用量大而且受外界影响易褪色。

选择天然食用色素原料品种,可首先从上述几个方面进行筛选,并进一步探讨工业化的可能性。

第一章 天然食用色素的分类及通性

第一节 概 述

自然界的光是由不同波长的光所组成,按照不同波长可以分为下面几种:



波长在 400—800nm 之间的光称着可见光,在可见光区内,不同波长的光能显示出不同的颜色,不同的物质能吸收、反射不同波长的光,如果这种物质所吸收的光波长是全部可见光区波长,反射其余波长光则它是黑色的;如果这种物质所吸收的光波长是可见光区以外的光,反射全部可见光区波长的光,则它是白色的;但在大多数情况下,物质所吸收的光波是可见光区内某一波长的光,反射可见光区某另一波长的光,那么这种物质就是有色的。可见光谱各种颜色从长波一端的顺序如表 1-1。

表 1-1 光谱颜色波长与范围

颜 色	波长 (nm)	范围 (nm)
红	700	640—750
橙	620	600—640
黄	580	550—600
绿	510	480—550
蓝	470	450—480
紫	420	400—450

物质在可见光照射下具体的色调是由它吸收和反射何种颜色波长的光而决定的,例如一个物体反射 480—560nm 波长的光,而相对地吸收其他波长的辐射,其表面为绿色。

天然色素都是有机化合物,它们都是以共价键相结合的,共价键有 σ 键主要有两种形式, σ 键和 π 键中电子在各自不同的成键轨道中运动,即为 σ 轨道和 π 轨道,它们都有一个反键

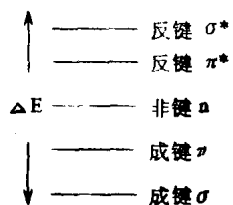


图 1-1 电子能级示意图

轨道,即为 σ^* 轨道和 π^* 轨道。稳定分子中各原子的价电子,都分布在能量较低的 σ 轨道和 π 轨道中运动,当它们受到一定能量的激发,可以从能量较低的基态跃迁到能量较高的激发态。这种跃迁可能出现的情况是:

(1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$: 在有机化合物中, σ 键上电子结合比较牢固,不易激发,需要吸收较高能量才有可能,所以一般只

能吸收短波长紫外线,其波长小于 150nm。

(2) $\pi \rightarrow \pi^*$: 这种跃迁所需的能量要比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁要小,其吸收波长约小于 200nm,

(3) $n \rightarrow \pi^*$: 这种跃迁是基团上的非键电子的跃迁, 能量最小, 吸收波长往往在 200--400nm 之间。凡是有机分子在紫外及可见光区域内 (200—700nm) 有吸收峰的基团都称为发色团, 如 >C=C< 、 >C=O 、 -CHO 、 -COOH 、 -N=N- 、 -N=O 、 -NO_2 、 >C=S 等。分子中含有一个发色团的物质, 吸收波长往往处在 200—400nm 之间, 仍是无色的, 但如果在化合物分子中有两个或两个以上发色团共轭时, 则 $\pi-\pi^*$ 跃迁能量大为降低, 其最大吸收波长出现在可见光区域内, 物体显出颜色。

有些基团, 它们都含有未共用电子对, 能够发生到反键轨道上的跃迁, 这些基团本身的吸收波段在远紫外区, 但它们接到共轭体系或发色团上, 可使共轭体系及发色团吸收波段向长波方向移动, 出现在可见光区域, 这些基团称之为助色团, 例如 -OH 、 -OR 、 -NH_2 、 -NR_2 、 -SH 、 -Cl 、 -Br 等。

除了发色团和助色团的影响以外, 共轭双键数目增加, 共轭体系键越长, 吸收波段向长波方向移动, 这是因为分子在基态的电子占有最高的能级和未被电子所占的最低能级的差距, 随着共轭体系增加而减少, 所以共轭系统越长, 跃迁所需吸收的能量越少, 吸收波长越长, 使它的吸收波段进入可见光范围, 化合物由无色变为有色。如表 1-2 所示。

表 1-2

化合物分子式	化合物名称	波长(nm)	颜色	双键数
HC=CH	乙烯	185	无色	1
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,3-丁二烯	217	无色	2
$(\text{CH}=\text{CH})_3$	己三烯	258	无色	3
$(\text{CH}=\text{CH})_4$	二甲基辛四烯	296	淡黄色	4
$(\text{CH}=\text{CH})_5$	维生素 A	335	淡黄色	5
$(\text{CH}=\text{CH})_6$	二氢- β -胡萝卜素	415	橙色	8
$(\text{CH}=\text{CH})_{11}$	番茄红素	470	红色	11
$(\text{CH}=\text{CH})_{15}$	去氢番茄红素	504	紫色	15

所以化合物中含有若干发色团和助色团, 并存在足够长的共轭体系, 往往使化合物发出不同颜色。

第二节 分类及化学通性

天然食用色素按其来源可分为:

(1) 植物色素: 含在植物体各部位的色素。例如, 叶绿素(绿色)、胡萝卜素(橙红色)、姜黄素(黄色)。

(2) 动物色素: 含在动物体内的色素。例如含在肌肉和血液中的血红素, 含在虾、蟹表皮中的虾红素和虾黄素等。

(3) 微生物色素: 例如红曲霉的红曲素。

按化学结构的不同可分为:

(1) 花青素类色素: 例如玫瑰茄红色素、越桔红色素等。

(2) 黄酮类及其他酮类色素: 例如红花黄色素、姜黄素。

(3) 类胡萝卜素类色素：例如胡萝卜素、番茄红素等。

(4) 叶绿素类色素：例如叶绿素铜钠盐、血红素等。

(5) 醌类色素：例如紫胶红色素、紫草色素等。

(6) 焦糖类色素：例如焦糖色素。

(7) 其他类色素：例如甜菜红色素。

此外还可按溶解性质不同，分为水溶性和脂溶性色素。

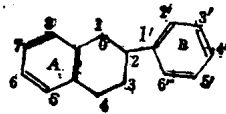
上述方法中，最常使用的方法是按化学结构分类方法。

一、花青素 (anthocyanins) 类色素

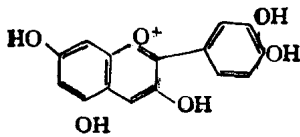
花青素色素是非常广泛存在于植物中的一种色素。许多植物的花具有鲜艳的色彩，其中有很多就是由于含有这类色素。1835年马尔夸特 (Marquart) 首先从矢车菊花中提取出一种蓝色的色素，故称此为花青素，到目前为止已发现的花青素种类达 130 多种。

(一) 化学结构

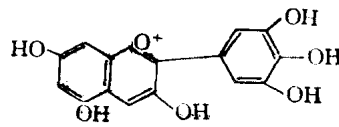
花青素多与糖以苷的形式(或称花色苷)存在，它的结构多包括两部分，花色苷元和糖。花色苷元结构是 2-苯基苯吡喃，形成黄盐(氧是四价)，自然界常见是它的氯化物，结构如下：



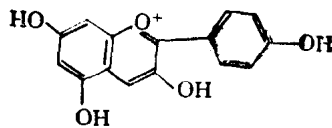
由于 A 环和 B 环取代基的数量、种类不同构成了各种苷元，已知有 20 种，最常见的有：



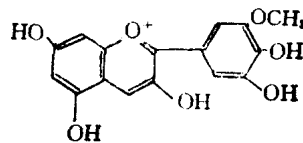
花青定
(Cyanidin)



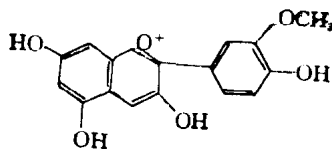
翠雀定
(Delphinidin)



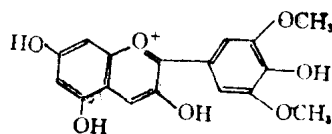
天竺葵定
(Pelargonidin)



牵牛定
(Petunidin)



芍药定
(Peonidin)



锦葵定
(Malvidin)