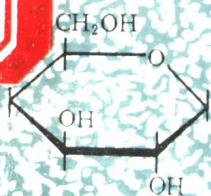


• 食品系列书 •

糖品物色香味化学

沈参秋 编



华南理工大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

糖品物色香味化学/沈参秋 编. —广州: 华南理工大学出版社, 1994. 12

ISBN 7-5623-0689-3

I. 糖

II. 沈

III. 糖品—色味—化学

IV. TS2

华南理工大学出版社出版发行

(广州五山·邮码 510641)

责任编辑: 李彩英

—华南理工大学印刷厂印装 广东省新华书店经销

1994年12月第1版 1995年4月第2次印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 5.5 (插页3) 字数: 133千

印数: 1001~2000册

定价: 6.00元

前 言

本书是糖品物工学专业的选修课教材。色香味在食品中是衡量其外观质量的重要指标。目前,人们生活水平的提高,对从事食品工业的人员来说,除了致力地保证产品的营养及卫生要求外,还应尽量设法使生产的食品具有多样化的品种和色香味的优美特点。这不但可以引起人们对食品的食欲,还可以提高人们对食品的消化能力,起到加强营养促进身体健康的作用。因此,重视食品的色香味是当前食品工业发展中的一个极其重要的问题。对于糖品物同样也有色香味的要求,为了探求色香味对产品质量的影响而编写了本书。

本书以糖品物及其他食品的色素为主,叙述有色物质的化学结构与物化性质、加工过程中颜色变化、色素反应动力学及一些天然色素的提取等问题。并介绍呈味物质及香味物质在加工过程中的变化及其在食品中的作用。对进一步研究先进的加工工艺、贮藏方法以及新型产品的开发与配制有一定的参考作用。

由于编者的水平及学习时数的限制,文中收集的资料范围不够广深,错误之处在所难免,衷心欢迎读者批评指正。

编者

1993年12月

目 录

第一章 色素的种类及性质	(1)
第一节 食品色素的种类	(1)
第二节 色素的物化性质	(18)
第二章 色素的分离及检验技术	(31)
第一节 色素的提取分离概述	(31)
第二节 糖厂常用的色素检验方法	(34)
第三章 糖品物及食品加工过程中的颜色变化	(45)
第一节 变色机理	(45)
第二节 糖厂中间制品及产品的色素变化	(61)
第三节 其它食品加工及贮藏过程的颜色变化	(73)
第四章 色素的动力学性质	(78)
第一节 蔗糖的分解动力学	(78)
第二节 单糖分解动力学	(97)
第三节 色素的动力学性质	(103)
第五章 食品中的呈味物质	(116)
第一节 甜味及甜味剂	(117)
第二节 苦味及苦味物质	(137)
第三节 酸味及酸味剂	(141)
第四节 辣味及辣味物质	(148)
第五节 咸味及涩味物质	(151)
第六节 鲜味物质	(152)
第六章 食品的香味物质	(157)
参考文献	(169)

第一章 色素的种类及性质

糖品物是食品范畴的一个分支，其产品质量指标与食品一样，其中最有影响的是色泽。尽管产品的纯度或营养价值较好，但若色泽不佳，就不能为人们所接受，了解糖品物或食品中色素的种类，其化学结构、产生的原因、及其变化规律对生产加工、产品贮藏以及为保持正常色泽或防止变色有及重要的意义。

本章按食品色素的分类法介绍色素的种类，及它们的物化性质。

第一节 食品色素的种类

食品中呈现的各种颜色，主要来源于食品中原有的天然色素和人工着色。人工着色可利用天然的动植物色素或合成染料。天然色素指新鲜原料中原有的色素，如叶绿素、胡萝卜素等或者本来无色经过食品加工或化学反应而呈现出颜色。如氨基酸和还原糖在受热过程中生成拟黑色素（类黑精）这类物质在制糖工业中称为色源物质。

一、天然色素

天然色素按其来源可分植物色素如叶绿素、胡萝卜素、花

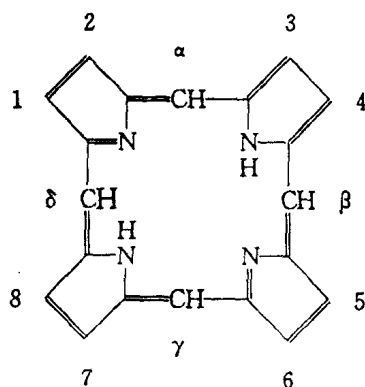
青素、花黄素等及动物色素如血红素、类胡萝卜素（虾、蟹的表皮颜色）两大类，另外某些微生物也能生成色素。若按化学结构分有：

1. 四吡咯衍生物；
2. 异戊二烯衍生物；
3. 多酚类衍生物；
4. 酮类衍生物；

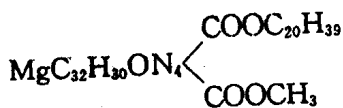
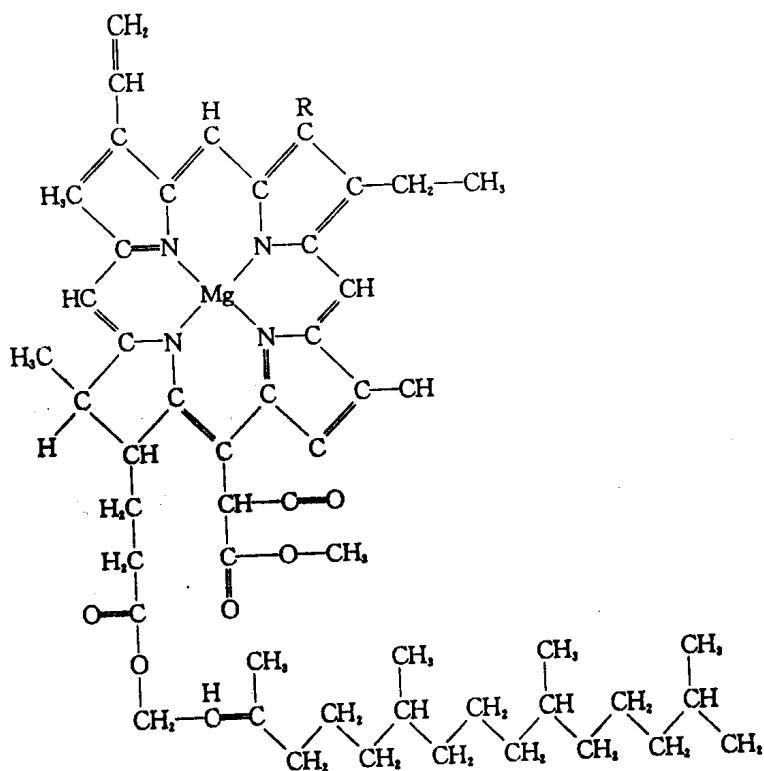
5. 醌类衍生物等五种，下面分别以化学结构为特点介绍各类色素的结构及性质。

（一）四吡咯衍生物

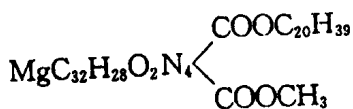
这种色素是由四个吡咯环的 α 碳原子通过次甲基（ $-\text{CH}=\text{}$ ）相连接而成的复杂共轭体系，这个环系也叫卟啉。在四个吡咯环中间的空隙里以共价键和配位键与不同的金属元素结合，如叶绿素结合的是镁，血红素结合的是铁。同时四个吡咯环的 β 位上还有不同的取代基，如叶绿素是由叶绿酸、叶绿醇（植醇）和甲醇三部分组成的酯，其结构式如下图，其中 R 为 $-\text{CH}$ 时，称叶绿素 a，R 为 $-\text{CHO}$ 时称叶绿素 b。



卟啉



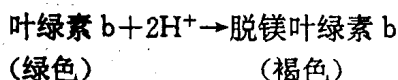
叶绿素 a, 墨绿色



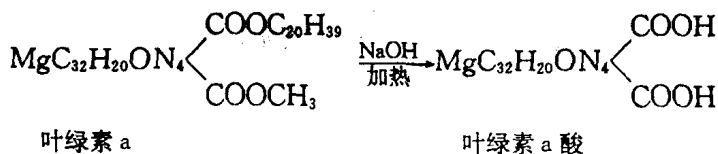
叶绿素 b, 黄绿色

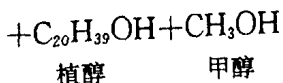
已发现的叶绿素有多种,在食品中,人们主要关心的是叶绿素 a 与 b,两者的比例大致是 3 : 1,在叶中它们存在于叶绿体中,叶绿体是一些有次序排列的精细结构,形状如碟形,大约长 $5\sim 10\mu\text{m}$,厚 $1\sim 2\mu\text{m}$ 。叶绿体中分布着一些直径只有 $0.2\sim 2\mu\text{m}$ 的小颗粒是由 $0.01\sim 0.02\mu\text{m}$ 的薄片组成,叶绿素分子就包埋在薄片里,并与类蛋白质和脂蛋白紧密相连。由于叶绿素分子间的相互吸引,以及叶绿素分子的植醇部分对脂类的亲合,疏水的平面状卟啉环对蛋白质的亲合,它们连成一层,而沿叶绿素的植醇链排列着类胡萝卜素。叶绿素 a 是墨绿色粉末,熔点 $117\sim 120^\circ\text{C}$,它的乙醇溶液呈蓝绿色,并有红色萤光;叶绿素 b 是深色粉末,熔点为 $120\sim 130^\circ\text{C}$,它的乙醇溶液呈绿色或黄色,有红色萤光。二者都易溶于乙醇、乙醚、丙酮,难溶于石油醚。叶绿素具有旋光性。

叶绿素用稀酸处理时,镁被两个氢原子所代替生成褐色的脱镁叶绿素加热可促进此反应。

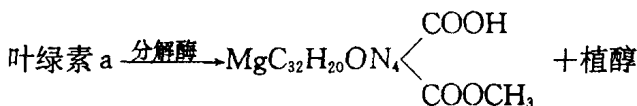


所以脱水蔬菜,由于烫热及以后的光氧化,都会失去理想的颜色。植醇叶绿素在弱碱中比较稳定,如果加热可使酯的部分水解成、甲醇及水溶性的叶绿酸,该酸呈鲜绿色比较稳定。碱液浓度高时,生成的叶绿酸钠或钾盐也是绿色。如果叶绿素中的镁被铜或铁所代替,生成的绿色盐更为稳定。





叶绿素分解酶也能分解叶绿素。生成甲基叶绿素酸也是绿色。

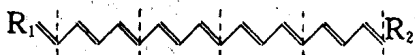


甲基叶绿素 a 酸

动物性色素中的血红素亦属此类，血红素存在于肌肉与血液的红血球中，分别称为肌红蛋白与血红蛋白，这种色素的吡咯环中有二价的铁离子。当 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 时，则变为黄褐色的变肌红蛋白，若在一一定的 pH 值和温度条件下在肌肉中加入还原剂可使变肌红蛋白又回复成肌红蛋白，这对保持肉制品中的色泽有重要意义。此外肌红蛋白与一氧化氮作用，生成红色的亚硝基肌红蛋白，它对氧和热的作用更为稳定，因此某些肉类制品加入少量的亚硝基盐以保持鲜艳的红色，但这种亚硝基色素能被可见光分解而使肉制品变成褐色。

(二) 异戊二烯衍生物

此类色素在蔬菜、甘蔗、黄色和红色的水果及其它绿色植物中都有。其分子结构由 4 个异戊二烯组成亦称类胡萝卜素：

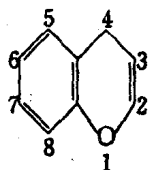


类胡萝卜素有两类：(1) 叶红素类。如 α 、 β 、 γ 胡萝卜素及蕃茄红素，前三者在叶子中存在很多，它们在人体中能表现

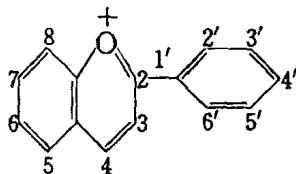
出维生素 A 的生理作用，所以称它们为维生素 A 源，理论上
一分子 β 胡萝卜素可生成二分子维生素 A。(2) 叶黄素类。是
叶红素的含氧衍生物，呈浅黄色、黄色、橙色、类胡萝卜素
几乎不溶于水，有较强的亲脂性。它们在植物中以酯或与糖、
蛋白质结合的形式存在，这类色素由于含有许多双键。因此
易被氧、脂肪氧化酶、过氧化酶所氧化变成褐色。

(三) 多酚类衍生物

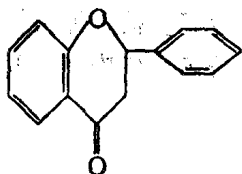
这类色素最基本的母核是苯环和 γ 吡喃环稠合而成的，
也叫苯骈吡喃。在自然界常见的有三种：



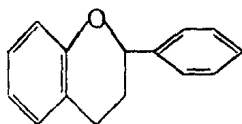
苯骈吡喃



花青素母核



花黄素母核
(黄酮类)



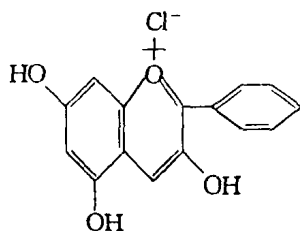
儿茶素母核

它们的共同结构是都有 $C_6-C_3-C_6$ 的碳骨架，而且在苯
环上都具有两个以上的羟基，因此这类化合物称为多酚类。在
甘蔗中含有一定数量此类物质，是糖液中黑色素的重要成分
之一。

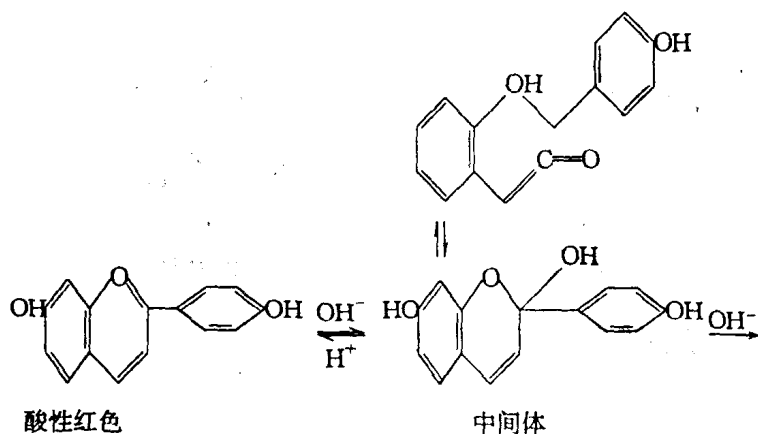
1. 花青素 与糖以甙的形式存在于植物细胞中,并构成

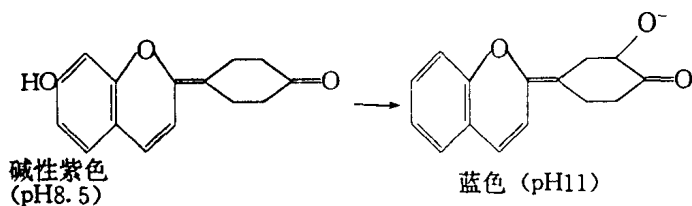
花、叶、茎及果实的美丽色彩,在自然界中常见的花青素是氯化物,它是水溶性色素,花色甙经酸水解后,则生成糖与非糖部分,糖的部分可以是单糖、双糖及多糖。若是一

分子糖结合在碳 3 位置上,二分子糖甙则结合在 3、5 或 3、7 碳原子的羟基上,花青素的颜色随 pH 而变,酸性为红色,中性时不稳定,开环而形成查耳酮,碱性时则生成蓝色的醌式。花青素易受氧化剂、抗坏血酸、温度等影响而变色,可被 SO_2 漂白。也可以分解酶分解成糖及配基而褪色。

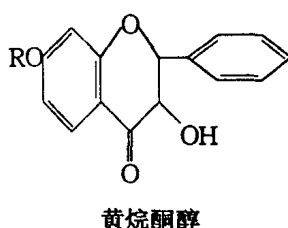
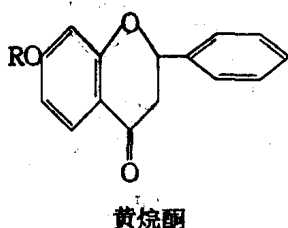
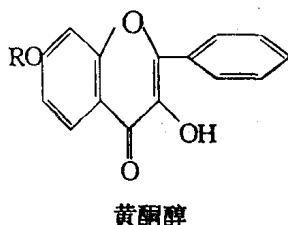
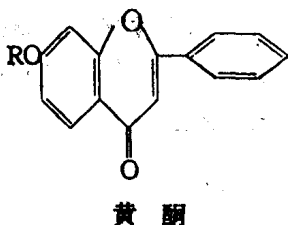


查尔酮



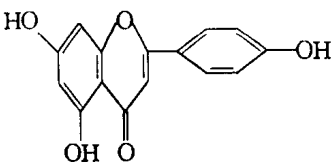
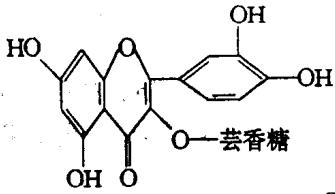
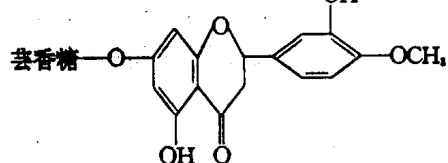
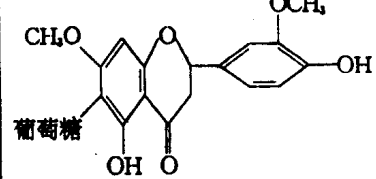
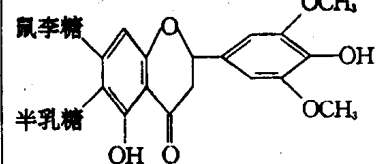


2. 花黄素 是水溶性色素(黄色)常与葡萄糖、鼠李糖、芸香糖等结合配成糖甙(黄酮甙)存在,属于此类色素的有黄酮、黄酮醇、黄烷酮及黄烷酮醇等,前二者是黄色结晶,后者无色。

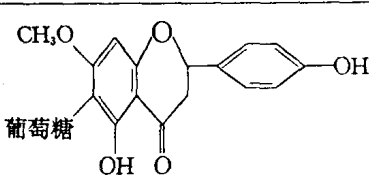


自然界常见的黄酮类见表 1-1

表 1-1

名 称	结 构 式	类型	存 在
芹菜素		黄酮	甘蔗、茶叶种子
芸香甙 (芦丁)		黄酮醇	茶叶、芋叶 柑桔、甘蔗
橙皮甙		黄烷酮	柑桔、柠檬
异橙皮甙		黄酮	甘蔗等
Tricin		黄酮	甘蔗等

续表 1-1

名 称	结 构 式	类型	存 在
Swertisin		黄酮	甘蔗等

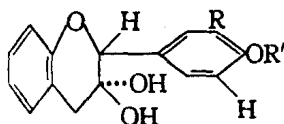
黄酮具有黄色，可作天然染料，某些黄酮有利尿调节血管渗透性的作用，有类似维生素P的性质，如芸香甙、橙皮甙及黄芩甙 (Hesperidin) 可用于抗菌消炎，一些牡荆素 (Vitexin) 有抑制肿瘤细胞的作用。

黄酮类是pH敏感性的色素，易溶于碱液 (pH=11~12)，生成橙色或褐色，在酸性条件下查耳酮又恢复为闭环结构，于是颜色消失。

黄酮类在空气中易氧化成为褐色的沉淀物。甘蔗压出汁及果汁久置变褐是其中的一个原因。

3. 儿茶素 是一类黄烷醇的总称。

其中R可能是H或OH；R'可能是H或更复杂的苯酚结构。此类色素比黄酮类含更多的酚性羟基，所以极易氧化、聚合及缩合。



在碱性溶液中更易氧化，也能被多酚氧化酶和过氧化酶氧化产生色素物质。

4. 植物鞣质 它的水溶液具有收敛性和鞣皮性，因此称之为鞣质。它是一种高分子多元酚衍生物，极易氧化，是一种强还原剂，在空气中能吸氧，特别在碱性溶液中吸氧更快

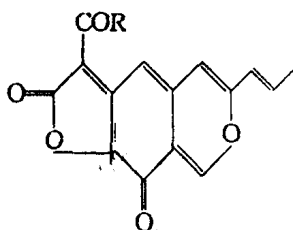
变成暗色。鞣质与金属离子反应生成褐色物质；与铁离子生成蓝黑色溶于水的色素。

鞣质在冷水中微溶，在热水中大量溶解，因此糖厂的渗出法蔗汁比压榨法蔗汁含更多的多酚类色素。此类色素加石灰可分解脱色，但分解产物不一定被除去。

从蔗汁的分析可知它含有相当多的酚类物，甚至在原糖、精糖中还有此类物质存在。甘蔗和糖中的酚类物有苯甲酸的衍生物如羟基苯酸、二羟基苯酸等；肉桂酸的衍生物，如香豆酸、咖啡酸、阿魏酸、氯原酸等，它们是在加热、加灰过程中由酶摧氧化反应后生成，不同程度地影响半制品及产品的色泽。

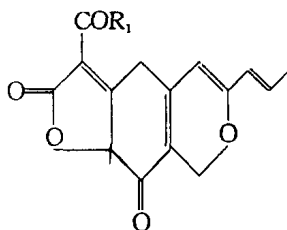
(四) 酮类衍生物。

1. 红曲色素 这类色素来源于微生物，是红曲霉的菌丝分泌的色素，用纸层析分离该色素可观察到有红、紫、青等颜色成分，以红紫色为最多，他们的结构如图：



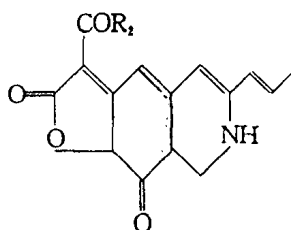
$R = C_6H_{11}$ 红斑素

$R = C_7H_{13}$ 红曲红素
红色色素



$R_1 = C_6H_{11}$ 红曲素

$R_1 = C_7H_{13}$ 红曲黄素
黄色色素



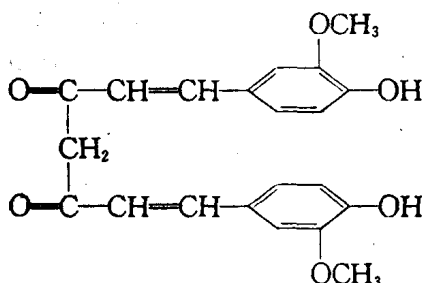
$R_1 = C_5H_{11}$ 红斑胺

$R_2 = C_7H_{15}$ 红曲红胺

紫色色素

红曲色素不溶于水，易溶于乙醇、乙醚及乙醇的水溶液，它的耐光、耐热及耐化学性均较植物色素好，对金属离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等也较稳定，特别对蛋白质着色性好。其中以红色色素最具有食用价值。

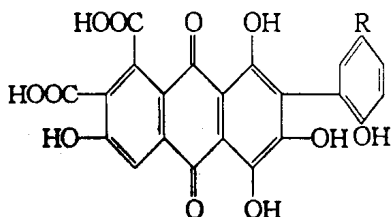
2. 姜黄素 这种色素存在于多年生的草本植物姜黄根茎中，它是二酮结构的色素；其结构式如下：



纯姜黄素为橙黄色结晶粉末，不溶于水、溶于乙醇、丙二醇，易溶于冰醋酸和碱溶液。具有类似胡椒的芳香，稍有苦味，在碱性溶液中呈红褐色，在中性或酸性溶液中呈黄色，不易被还原，易与铁离子结合而变色，对光、热稳定性较差，但着色性好，特别对蛋白质的着色力较强。

(五) 醌类衍生物

1. 虫胶色素(紫草茸色素) 它是紫胶虫寄生在梧桐科的芒木属等寄生植物上所分泌的紫胶原胶中的一种色素。近年来已分离出虫胶红酸 5 种组分:

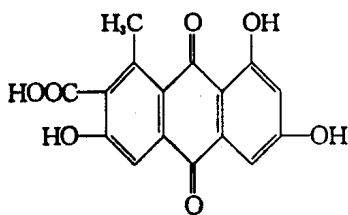


虫胶红酸A, $R = -CH_2CH_2NHCOCH_3$,

B, $R = -CH_2CH_2OH$

C, $R = -CH_2CH(NH_2)COOH$

E, $R = -CH_2CH_2NH_2$



虫胶红酸D

虫胶红酸为鲜红色粉末,在水、丙二醇、乙醇中溶解度较小。能溶于碳酸氢钠、碳酸钠、氢氧化钠等碱性溶液中,在酸性时对光和热稳定,色调随溶液的 pH 而变化,在 pH4.5 以下为橙黄色;4.5~5.5 时为橙红色;大于 5.5 时为紫红色。在强碱溶液中则褪色。

虫胶色素无毒,可作食用色素如果汁、果子露、汽水,配