

天然食用黄色素的制备与应用研究

林新华¹ 李清禄²

目的 从大米中提取红曲色素,并将红曲色素改性制备成天然食用黄色素。 **方法** 用H₂O₂作氧化剂,选择最佳反应条件,将红曲色素氧化成黄色素。 **结果** 制备的黄色素无毒性(LD₅₀>20 g/kg),产率达90%。 **结论** 制备的黄色素对光、热、酸碱的稳定性好,且制备工艺简单,适合不同规模的生产,具有开发应用价值。

关键词: 食用黄色素; 制备; 红曲色素

食用色素是食品卫生工业、制药工业和日化工业不可缺少的一类添加剂,按其来源可分为天然色素和合成色素两部分。近年来,由于毒性问题,某些合成色素的应用受到了限制,因此,开发和利用无毒或基本无毒的天然色素,日益受到人们的重视^[1,2]。

红曲色素以粮食为原料,是红曲菌培养过程的代谢产物,基本原料充足,可满足长年大规模生产需要。一般情况下以大米为原料,生产红曲米的回收率可达50%~60%,红曲米中的色素可达5%~10%,而其他天然色素在原料中的含量则大多在3%以下。经结构分析和试验表明,红曲色素具有较好的稳定性,经过改性,可开发出一系列脂溶性和水溶性的红、橙、黄色素产品,有可能取代相当一部分合成食用色素^[3,4]。在目前国内外已开发或正在开发的众多天然色素品种中,虽有一些性能较好的红色素,但稳定性较好的水溶性黄色素品种则很难得,而黄色素又是主要的食用色素品种,通常占需求量的60%^[5],因此,本文拟将红曲色素改性成黄色素,为合理调整天然色素的产品结构,增加短线产品比例,开发一条新的途径。

1 材料与方 法

1.1 试验材料和仪器

1. 福建医科大学化学教研室(福州 350004) 2 福建农业大学基础部

1.1.1 材料 红曲红色素,由本课题组自行提取,其红外、紫外光谱与标准品一致。过氧化氢(A. R 级),盐酸(A. R 级),95%乙醇,无水乙醚、氢氧化钠等其他试剂为A. R 级以上。

1.1.2 仪器 752C 紫外-可见分光光度计, pH 计,恒温水浴槽,电动搅抖器,真空烘烤箱等。

1.2 水溶性黄色素的制备

采用氧化法,把天然提取的脂溶性红曲色素改性为水溶性的黄色素(包括KMnO₄氧化法、K₂Cr₂O₇氧化法、过氧化氢氧化法、过氧酸氧化法等)。以H₂O₂最为适宜,反应条件简单,易于实现。终点易于控制,无残留物。

1.3 色价测定

本产品水溶液在pH 5~12,可见光最大吸收波长在477 nm处,在强酸性介质中产生沉淀。测定产品色价及含量在0.1 mol/L NaAc-HAc缓冲溶液中进行,按吸光值E_{1cm}^{1%}(477 nm)计算。

称取1 g样品(精确称至0.0002 g),用蒸馏水溶解并用缓冲溶液定容至1000 ml,用分光光度计,于1 cm比色皿,缓冲溶液为空白,在λ_{max}(477 nm)处测定样品溶液的吸光度。

$$E_{1cm}^{1\%}(477\text{ nm}) = \frac{A}{M}$$

A: 实测样品吸光度 × 10

M: 样品质量(g)

产品含量(包括反应中间控制及产品稳定性试验)均按测定产品色价方法测定,并按下式计算含量:

$$X = \frac{A}{E_{1\%}^{1\text{cm}} \times L \times C} \times 100$$

C: 100 ml 溶液中样品的质量(g)

A: 实际样品吸光度

L: 比色皿厚度

2 结果与讨论

2.1 反应介质

2.1.1 乙醇分散介质 红曲色素在乙醇中可溶,把红曲色素溶于其中,并加入少量固体氢氧化钠,调节 $\text{pH} > 12$,加热至 $50 \sim 60$,边搅拌边加入 $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ 进行氧化。反应到一定程度,逐渐有黄色沉淀析出,把沉淀物分离,洗涤除去母液中的 H_2O_2 后,浓缩,烘干。发现两种固体的颜色明显不同,前者为亮黄色,后者为橙黄色。给色率测定结果表明前者色价低,后者高。推测橙黄色物可能是黄色产物和未被氧化的红色素的混合物,或者是得到不同氧化程度的同系物。若加入过量的 H_2O_2 氧化,可得到无色与黄色沉淀混合物及其黄色液体,可以认为是得到不同氧化程度的产物。液体 NaOH 加入反应体系,会使产物形成胶状,只能加入固体。由于固体 NaOH 在乙醇中分散不均匀,故实际上反应为非均相体系,即体系中各处的碱性不一致,反应速度也不一致,以致造成了各处氧化程度不一,即局部氧化过剧,其余部分又过缓,产生了不同氧化程度的产物。

2.1.2 水为分散介质 红曲色素在水中不溶,但在碱性热水溶液中可溶。当 $\text{pH} > 12$,温度在 80 左右,溶解度较大,并形成均相体系。当 $\text{pH} = 12$,温度在 80 左右,在不断搅拌下加入与红曲色素等摩尔数的 H_2O_2 ,反应在半小时内可完成,加入 HCl 溶液至 $\text{pH} = 3$,马上有沉淀析出,冷却,过滤,干燥得产品。试验发现,加入 H_2O_2 过量,不管反应时间多

长,温度超过 80 ,得到产品颜色均一致,并无副产品出现。若加入过量 H_2O_2 ,只要适时调节 pH 值,同样可终止反应,有效地防止副产品产生。故实验选择水为分散介质。

2.2 反应条件

2.2.1 反应温度对反应时间(速度)的影响(图1) 常温下,反应速度很慢,反应时间较长。加热至 $65 \sim 80$,反应达到相当的程度,温度再升高,产生的气体易形成爆沸,故采用 $70 \sim 80$ 水浴较适宜。本品制备过程在 80 水浴中进行。

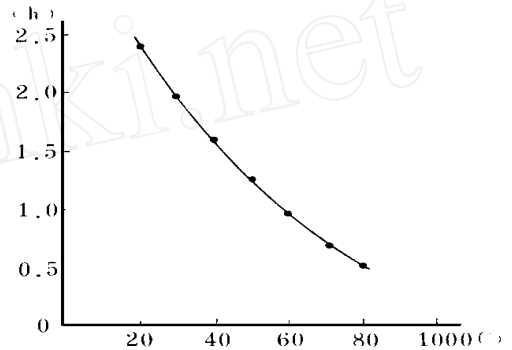


图1 反应温度—反应时间关系曲线

2.2.2 介质的酸度对反应时间(速度)的影响(图2) 控制温度为 80 , pH 值 < 7 时,基本不反应;随 pH 值升高,反应速度缓慢上升; pH 值 > 10 时,大幅度上升; pH 为 12 时达最大值;再升高 pH 值,反应速度基本不变。故选用 $\text{pH} = 12$ 为介质酸度。

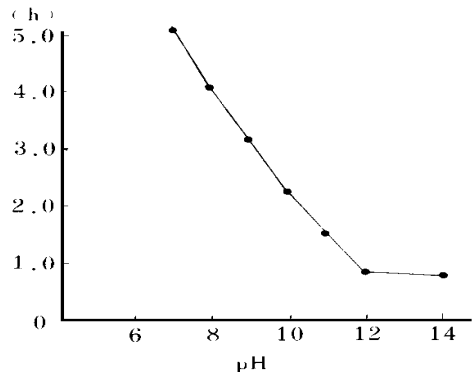


图2 介质酸度—反应时间关系曲线

2.3 产品的制备 称取红曲色素 50 g, 置 100 ml 烧杯中, 加水约 450 ml, 用 30% NaOH 溶液调节 pH = 12, 把烧杯放入 80 水浴中加热, 用电动搅拌机搅拌至红曲色素溶解之后, 边搅拌边缓慢滴 30% NaOH 约 20 ml, 0.5 h 后, 加 1 mol/L HCl 溶液调节 pH = 3, 冷却, 过滤, 沉淀用水洗涤, 至洗涤液 pH > 6, 滤干, 置烘干箱中烘干, 可得产品 45 g。产品得率为 90%。为提高产品的水溶性, 也可将烘干产品用 95% 乙醇在 60 水浴中分散, 用少量 Na_2CO_3 调节至弱碱性或近中性, 再置 80 以上水浴中蒸干乙醇, 放入真空烘干箱中烘干, 即得中性或弱碱性产品。

2.4 产品水溶液的吸收光谱(图 3) 经本法制备的黄色素, 其水溶液在 pH = 5 条件下, 最大吸收波长为 477 nm, 本文的有关测定均以此为测定波长。

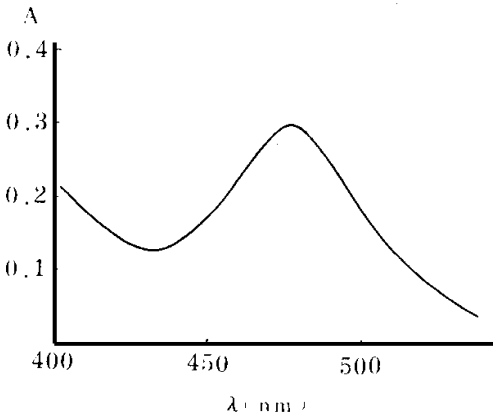


图 3 水溶性黄色素吸收光谱

2.5 产品水溶液的热稳定性 将本品溶于环
表 1 加热时间对水溶性黄色素稳定性的影响

加热时间 (h)	吸光度 (A)	
	pH = 5	pH = 6
1.0	0.362	0.391
2.0	0.361	0.391
3.0	0.360	0.389
4.0	0.357	0.386
5.0	0.351	0.381

本产品用作食品染色剂, 可在流通蒸汽中消毒几小时, 基本不褪色, 本品对热基本上是稳定的。

2.6 产品水溶液对光的稳定性 不同光照条件下水溶性黄色素的稳定性见表 2。

表 2 不同光照条件对水溶性黄色素稳定性的影响

放置时间 (min)	吸光度 (A)			
	pH = 5		pH = 6	
	光直射	室内	光直射	室内
0	0.326	0.326	0.401	0.401
1	0.121	0.320	0.298	0.397
2	0.046	0.318	0.189	0.394
3	0.030	0.317	0.100	0.391
4	0.018	0.314	0.014	0.386
5	0.010	0.309	0.008	0.382
6	0.002	0.307	0.005	0.378

本品水溶液在光照条件下, 褪色很快, 但在室内基本稳定, 可保存约半年。

经本法制备的水溶性黄色素, 对光、热、酸碱的稳定性好, 无毒性, 可用作多种食品色素, 且生产工艺简便易行, 适用不同规模的生产, 产率可达 90% 左右, 具有较高的开发应用价值。为更好地控制反应条件, 抑制副产物产生, 提高主产物得率, 必须对反应的机理作进一步试验和探索, 对产品作结构分析, 如红外光谱、紫外光谱、质谱等分析, 这些都有待于进一步研究。

参考文献

- 1 天津轻工业学院食品工业教研室 食品添加剂 北京: 轻工业出版社, 1985: 103~ 107
- 2 蔺定运 食用色素的识别与应用 北京: 中国食品出版社, 1987: 91~ 93
- 3 甘纯玑 红曲色素在食品工业的应用 精细化工, 1988; 5 (6): 42
- 4 甘纯玑, 红曲色素系列产品的开发前景 精细化工, 1991; 8(1): 77
- 5 甘纯玑 水溶性红曲色素的合成与表征 中国粮油学报, 1991; 6(1): 31

The Preparation and Application of Natural Eatable Yellow Pigment

Lin Xinhua¹, Li Qinglu²

(1, Department of Chemistry, Fujian Medical University, Fuzhou, 350004

2 Department of Fundamental Subjects, Fujian Agricultural University, Fuzhou 350002)

Objective To extract monascus pigment from rice and make it into eatable yellow pigment. **Methods** Using H_2O_2 as oxidizer and selecting optimal reaction condition, to oxidize monascus pigment into yellow pigment. **Results** The yellow pigment prepared was not toxic ($LD_{50} > 20$ g/kg). The productivity was as high as ninety percent. **Conclusion** The yellow pigment prepared is stable for light, heat, acid and base. The craft of preparation is simple and suitable for production in different scales. So it is of higher practical value.

Key words eatable yellow pigment; preparation; monascus pigment

(收稿: 1996- 09- 23 修回: 1996- 12- 30)

麦草食品抗氧化作用初步研究

朱萍萍 廖惠珍

目的 研究麦草食品的抗氧化活性, 初步探讨其保健作用机理。 **方法** 抽取9个国内外麦草食品(片剂4个, 粉剂5个), 进行体外模拟胃液条件下亚硝酸盐(NO_2^-)消除试验, 邻苯三酚自氧化速率抑制试验以及硫代巴比妥酸反应生成物阻抑试验。 **结果** (1) $20 \mu g NO_2^-$ 消除率为76.8%~100.0%, 除片剂个别样品有显著差别($P < 0.05$)外, 其余同类样品间差别率均无显著性($P > 0.05$)。 (2) 对硫代巴比妥酸反应生成物阻抑率(TBASI)为11.9%~22.4%, 各同类样品间差别无显著性($P > 0.05$)。 (3) 对邻苯三酚自氧化速率抑制率为2.1%~30.1%, 较新鲜样品抑制率均比存放较久的样品高($P < 0.05$)。 **结论** 麦草食品具有较强的抗氧化作用。麦草食品的自氧化速率抑制率可能主要与具有清除超氧自由基($O_2^{\cdot-}$)的超氧化物歧化酶(SOD)含量有关, 而TBASI可能主要与非酶抗氧化成分有关。

关键词 麦草食品; 抗氧化; 亚硝酸盐

麦草食品主要原料为大麦苗青汁干燥物, 笔者曾对其生物学效应进行过初步观

察^[1], 本文主要就其抗氧化保健功能, 与市售国内外产品进行比较观察。