

环境因素对红曲色素稳定性的影响 及其光稳定性提高的方法

杨玲 江丹 周波 朱明军 梁世中*

(华南理工大学 生物科学与工程学院, 广东 广州 510006)

摘要 综述光、pH、热、金属离子等环境因素对红曲色素稳定性的影响,进而讨论提高红曲色素光稳定性的技术方法。

关键词 红曲色素 稳定性 光稳定性提高

EFFECT OF ENVIRONMENTAL FACTORS ON THE STABILITY OF *MONASCUS* PIGMENT AND METHODS OF ENHANCING ITS PHOTOSTABILITY

YANG ling, JIANG dan, ZHOU bo, ZHU Ming-jun, LIANG Shi-zhong*

(College of Bioscience and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China)

Abstract: The effects of light, temperature, pH and metal ions on the stability of *Monascus* pigment are reviewed, and the effective ways of enhancing the stability of the pigment are summarized.

Key words: *Monascus* pigment; stability; photostability enhancement

红曲色素作为一种天然的食用色素,色泽自然鲜艳,易于着色,与合成色素相比,其食用安全性高。红曲色素是红曲霉在生长过程中产生的次级代谢产物,属于聚酮类物质,包括红色素、黄色素和橙色素等。红曲色素广泛应用于酒、糖果、熟肉制品、腐乳、雪糕、冰淇淋、火腿等的着色,还可用于医药和化妆品的着色。目前,红曲色素主要在东南亚国家进行生产和应用,其中中国和日本的生产量最大。与合成色素相比,天然红曲色素最大缺点是光稳定性差,易受光照的影响而引起变色或褪色。周洁等^[1]对醇溶性和水溶性红曲红色素水或醇溶液光稳定性研究表明,在日光照射下1h,所有红曲色素溶液的吸光度均降至50%以下。红曲色素见光易分解的特性缩短了添加红曲色素食品的货架期,使着色食品外观变差,大大限制了红曲色素的使用范围,因此如何提高红曲色素的光稳定性成为广大食品工作者关注的焦点。综述光、pH、热、金属离子等环境因素对红曲色素稳定性的影响,进而讨论了提高红曲色素光稳定性的技术方法,并对红曲色素今后的研究方向进行了展望。

1 红曲色素的光褪色机理研究

天然色素光褪色与色素所处环境条件,如pH、温

作者简介:杨玲(1984—),女(汉),硕士在读,研究方向:发酵工程。

*通讯作者:梁世中,教授。

度、溶剂性质等都有直接的关系,但其光褪色的主要原因还是天然色素本身的光稳定性差引起的。根据光氧化机理理论分析可知^[2-5],红曲色素褪色过程实质上是一种涉及自由基反应的光氧化过程,在有氧条件下,红曲红色素的水溶液褪色主要受到3种自由基作用:羟自由基(OH[·]),超氧阴离子(O₂⁻)和脂肪族侧链断裂产生自由基,因此,对红曲红色素水溶液有护色作用的抗氧化剂有可能抑制这三类自由基产生或能与这三类自由基进行反应,消除其对红曲红色素的化学分解作用。国内对红曲色素光褪色机理的研究较少,连喜军^[6]等人提出了红曲红色素的褪色机理,即在紫外光作用下,红曲红色素分子中的脂肪族侧链首先在 α -碳原子处发生Norrish型断裂成为自由基,随后在碳7位甲基上发生相同反应,接着色素发生电子转移和双键转换,水溶液中产生羟自由基,与色素结构中双键发生加成反应,共轭双键消失,色素失去颜色。

2 pH、热、金属离子等对红曲色素稳定性的影响

赖建平^[7]报道,在不同的pH及不同吸光波长下测定的吸光度是不同的,说明pH对色素的色调产生明显的影响,从不同的吸光波长中可以看出其红色和黄色组分的含量因pH变化而改变。pH为5.6~8.3时,对色调的影响较小,所以调节色素液的pH值为中性左右,有利于保持红曲红色素的鲜红状态。作者通过试验

发现,红曲黄色素在酸性条件下黄色比较鲜艳,在中性、碱性条件下,黄色素不稳定,颜色逐渐变成红褐色。

红曲色素的热稳定性较好,在天然色素中其耐热性应属优良。试验结果表明^[9],在120℃加热1.5h,色素的保存率在84%以上,若以同样的保存率,在100℃时加热则需3h。这对于食品加工工业来说,是有实际意义的。

某些金属离子对红曲色素稳定性有较明显的影响,作者经试验发现,亚铁离子对红曲黄色素影响严重,而钠、钾、铜、钙离子对色素的影响不大,表明色素分子内部存在易被氧化的化学结构。故在生产加工过程中应尽量避免有影响的金属离子引入而造成色变。

3 红曲色素光稳定性提高的方法

目前的研究试验表明,提高红曲色素的光稳定性可从以下几个方面考虑。

3.1 光稳定性红曲菌种的选育

红曲色素的色价、色调以及稳定性等方面与菌种有直接关系,国内外在这方面的报道也比较多。红曲色素可与氨基酸、多肽等含氮物结合生成水溶性的红曲色素,该色素的光稳定性比脂溶性红色素的光稳定性大大提高^[9-13]。发酵培养基中添加Val和碱性氨基酸Lys、Arg生成红色素的光稳定性最强,分别达到91.9%、89.0%和88.5%,比对照组(光稳定性为75%)提高10%以上^[14],但在液体发酵生产红曲色素的过程中发现,高浓度的氮源(0.01%)会使菌丝形成菌团^[14-15],阻碍红曲霉的正常代谢,降低红曲色素产量,因而选育耐高浓度氮源的红曲霉菌株成为光稳定性红曲色素工业化生产的关键。连喜军等^[16]通过设计双层培养基选育耐高浓度赖氨酸红曲霉菌株,经紫外线长时间诱变获得1株新菌株102W,该菌株可在含大米粉10%和赖氨酸1.6%的发酵液中正常生长,红曲色素产量由对照组的79.2%U/mL提高到168.4U/mL,比对照组提高了1.7倍。

3.2 发酵液处理方法的优选

提取是红曲色素生产一道重要的工序。提取工艺是否合理、溶剂选择是否恰当,直接关系到红曲色素产品的产量和质量。选择适当的溶剂,控制适当的温度,成为优化工艺的重要方面。红曲色素的生产一般采用固态发酵法或深层液态发酵法,在传统的固态发酵中,李浩然^[17]等研究了色素提取工艺条件,发现最佳浸提溶剂为70%乙醇水溶液,最佳浸提温度为60℃。

深层液体发酵法生产效率高,是目前红曲色素生产方法的首选,但是其发酵液成分复杂,不仅含有红曲色素,还包括红曲色素与蛋白质、多肽、氨基酸等物质

结合所生的多种衍生物,在外界环境条件下,这些衍生物之间发生反应,产生沉淀、变色等,使其应用受到一定的限制。采用先进适当的分离提纯方法可以解决这一问题,还可以提高红曲色素的稳定性,如用树脂法分离红曲红色素,分离效果良好^[18]。

此外,采用适当的精制技术也可提高红曲色素的稳定性。张永权等^[19]将发酵液过滤,然后在滤液中加入蛋白质,作为水溶性的蛋白质可用大豆蛋白或酪素水溶液之类的蛋白质。红曲色素与蛋白共同沉淀过滤,通过干燥或离心喷雾制得蛋白质色素复合体的粉剂。为了提高耐光性,用色素粉剂加多糖溶液制成片剂。红曲色素蛋白质复合体加多糖制片显著提高了红曲色素的光和热稳定性。以150W氙灯相距6cm照射30h,色素发酵液和大豆蛋白色素粉色价损失分别为45%和15%,然而大豆蛋白红曲色素多糖片经150W氙灯照射30h仍保持100%的色价。

在红曲色素产品化的过程中,一般用60%~80%浓度的乙醇浸提,浸提液经过蒸发浓缩同时脱除乙醇,再经过真空干燥或喷雾干燥,即得到产品红曲色素粉。其中蒸发浓缩乙醇工序中,红曲色素因高温降解而造成了一定的损失,最近,刘冬采用纳滤浓缩结合低温真空蒸发除残留乙醇的红曲色素提取新工艺^[20],减少了红曲色素的高温降解,提高了红曲色素的稳定性。

3.3 色素稳定剂的添加

添加色素稳定剂,是提高天然色素稳定性的方法之一。根据红曲色素的光褪色机理,添加色素稳定剂一般是从两种途径提高天然色素的稳定性:一是添加抗氧化剂,代替色素的发色团与助色团被氧化。根据红曲色素中红色素的结构分析,要提高红曲色素的光稳定性是添加槲皮素、1,4,6-三羟基萘、芝麻酚林衍生物、多酚、黄酮等物质^[21-24],使这些物质结构上的羟基在水溶液中与红曲红色素结构中酮基间形成化学键,以稳定其构象,在光的作用下不致因能量跃迁发生光化学反应。抗氧化剂之一的抗坏血酸可有效地防止红曲红色素中红色素的光褪色^[25];加入BHT等抗氧化剂,能够提高红曲黄色素的光稳定性^[26]。第2种提高天然色素稳定性的途径是在不影响发色基团与助色团的情况下稳定剂与色素形成结构稳定的物质。由于红曲色素中的共轭双键很容易受到光、氧、亲电试剂等破坏而褪色,乔华等^[27]将红曲红色素与 β -环糊精形成包合物,室内自然光照10d后,包合物的残存率为49.3%,而未包含的红曲色素残存率只有28.7%;紫外光照150min后,包合物的残存率为72.3%,未包含的红曲色素残存率只有52.2%。 β -环糊精与红曲色素

形成包合物后,红曲色素分子进入 β -环糊精的空腔,减少了与光、氧、亲电试剂等作用的机会,因而降低了其结构破坏的机率,降低了降解速率。

3.4 生产与流通过程的改进

自然光照射、日光直接照射对红曲色素的稳定性影响很大,自然光照射条件下的色素溶不到14d,色素的保存率都在50%以下。避光存放,经过15d,色素的保存率仍在81%以上,将色素溶液在阳光下曝晒(31℃~38℃)2h,色素的保存率即可减半^[8]。所以在生产、运输、销售以及贮存过程中均应避光,可用铝箔袋、黑色或深色的塑料袋包装。此外充氮保存(50kPa:90%NO₂,10%O₂)有利于提高其贮存稳定性^[28]。

4 展望

综上所述,目前,对红曲色素的研究开发主要集中在不断筛选出性质优良的红曲菌株,进一步研究色素提取与精制的方法以及寻找效果好的色素稳定剂等方面以提高色素的稳定性。

随着科学研究的不断深入,红曲色素的应用范围正逐年扩大。红曲色素衍生物以及红曲黄色素的研究开发和生产是扩大红曲色素品种的热点。通过化学修饰、处理有可能得到一系列光稳定性良好的水溶性、脂溶性的红色素或黄色素,制备不同分散性色素制品有助于改善色素的使用性能和稳定性。研究和开发红曲色素系列产品,以便取代安全性较差的合成色素,对于提高食品安全性、保障人民身体健康和提高农副产品的经济价值,均具有积极深远的意义。

参考文献:

[1] 周洁,谢晓琼,张金彪.不同溶解性红曲红色素的稳定性比较[J].福建化工,1997(4):25-27

[2] Miquel J. Historical Introduction to Free Radical and Antioxidant Biomedical Research. In Miquel J. and Quintanilha A.T. eds, CRC Handbook of Free Radicals and Antioxidants in Biomedicine Boca Raton[M]. Florida: CRC Press, Inc., 1989: 3-12

[3] Bacaya H S. Biochemical Aspects of Free Radicals[J]. Biochem. Cell Biol., 1990, 68: 989-998

[4] 陈文为. 自由基与中医中药[M]. 北京: 人民军医出版社, 1991: 453-468

[5] 王刚. 自由基与中医中药[M]. 南京: 南京大学出版社, 1993: 52-100

[6] 连喜军, 王昌禄. W-红色素的光褪色研究[J]. 光学学报, 2006, 26(8): 1257-1259

[7] 赖建平, 罗军, 古卓鑫. 红曲色素稳定性探讨[J]. 广州大学学报, 1999, 13(4): 56-60

[8] 谢珍珍, 李健英. 红曲色素稳定性研究[J]. 食品科学, 1994, 175(7): 15-17

[9] Yoshimura M, Yamanada S, Mitsugi K, et al. Production of *Monascus*

pigments in a submerged cultured [J]. Agric. Biol. Chem., 1975, 39: 1789-1795

[10] Wong H. C., Kehler P. E. Production of red water soluble *Monascus* pigments [J]. J. Food. Sci. 1983, 48: 1200-1203

[11] Hassan H, Alain K, Marie O, et al. Production and Identification of N-Glucosylrubropuncta-mine and N-Glucosyl-monascorubramine from *Monascus ruber* and Occurrence of Electron Donor Acceptor complexes in these red pigments [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1997, 63: 2671-2678

[12] Hassan H, Alain K, Gérard G, et al. Medium Chain Fatty Acids affect citrinin production in the Filamentous Fungus *Monascus ruber* [J]. Appl. Environ. Microbiol., 2000, 66(3): 1120-1125

[13] Hadfield J R., Holker J S E, Stanway D N. The biosynthesis fungal metabolites. Part II The β -oxolactone equivalents in rubropunctatin and monascorubin [J]. J. Chem. Sect., 1967, C: 751-755

[14] 连喜军. 红曲色素光稳定性的研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2004: 20-70

[15] 邢来君, 李明春. 普通真菌学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999: 100

[16] 连喜军, 张坤生, 罗庆丰, 等. 光稳定性红曲色素生产菌株的选育 [J]. 微生物学杂志, 2005, 25(6): 38-40

[17] 李浩然, 杜竹玮, 伍军. 红曲色素提取的工艺条件及稳定性研究 [J]. 北京农学院学报, 2004, 19(1): 68-70

[18] 连喜军, 王昌禄, 顾晓波, 等. 树脂法分离红曲红色素的研究 [J]. 食品工业科技, 2003, 24(8): 81-83

[19] 张永权, 谈家林, 章夫容, 等. 高稳定性红曲色素的制造方法: 中国, [P]. 85103584: 1985-05-13

[20] 刘冬. 纳滤浓缩红曲色素提取液的研究 [J]. 河南工业大学学报, 2007, 28(2): 70-73

[21] James G. Sweeny, Maria C. Estrada-Valdes, Guillermo A. Jacobueci et al. Photoprotection of the red Pigments of *Monascus anka* in aqueous media by 1,4,6-trihydroxynaphthylend [J]. J. Agri. food. chem. 1981, 29: 1189-1193

[22] 龚盛昭. 天然食用色素的稳定性和稳定化技术概况 [J]. 广州食品科技, 1997, 13(1): 7-8

[23] 吴止达. 天然色素及其稳定化技术 [J]. 广州食品科技, 1994(4): 49-50

[24] Jonathan Kennedy, Karine Auclair, Steven G. Kendrew, et al. Modulation of polyketide Synthase activity by accessory protein during lovastatin biosynthesis [J]. Science. 1999, 284(5): 1368-1372

[25] 连喜军, 王红娟, 王昌禄, 等. 各类抗氧化剂对红曲红色素中红色素的护色作用 [J]. 中国食品添加剂, 2004(1): 60-61

[26] 代春华, 邓思珊, 甘春玢. 红曲黄色素的分离纯化及光稳定性探讨 [J]. 中国食品学报, 2004, 4(3): 63-67.

[27] 乔华, 李美萍, 冯彦琳, 等. 红曲色素与 β -环糊精包合物的研究 [J]. 食品工业科技, 2006, 27(7): 161-166

[28] YAE GAKI HAKKO GIKEN KK, MITSUBISHI CHEM CORP. Photo-fading prevention-preservation of *Monascus* pigment and foodstuff or cosmetics stained with *monascus* pigment by sealing *monascus* pigment with oxidizing agent and preserving: JP2002253168-A [P]. 2002-09-10

收稿日期: 2008-04-02