

食品王国大讲堂——“颜”之有理

方思敏^{1,2,*}, 吴红^{1,2,*}, 盛思哲¹, 李玲玲^{1,2}, 王钰熙³, 李红春^{1,2}, 蒋俊^{1,2}

¹ 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

² 化学国家级实验教学示范中心(中国科学技术大学), 合肥 230026

³ 中山大学柔性电子学院, 广东 深圳 518107

摘要: 以童话故事的形式, 运用生动有趣的形象, 通俗易懂的语言, 由浅入深地引导人们透过植物性食品色彩丰富的外表以及常见的变色现象探寻其中蕴含的科学原理, 从而帮助人们知其然更能知其所以然, 加深对植物性食品中主要色素(叶绿素、类胡萝卜素、花青素)结构与性质(溶解性与稳定性)的认识, 增强对酶促褐变的原理以及阻褐方法的了解, 建立对着色剂等食品添加剂的正确观念。

关键词: 色素; 性质; 酶促褐变; 植物性食品; 着色剂

中图分类号: G64; O6

The Food Kingdom Lecture Series: The Science behind Color

Simin Fang^{1,2,*}, Hong Wu^{1,2,*}, Sizhe Sheng¹, Lingling Li^{1,2}, Yuxi Wang³, Hongchun Li^{1,2}, Jun Jiang^{1,2}

¹ School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.

² National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (University of Science and Technology of China), Hefei 230026, China.

³ School of Flexible Electronics, SunYat-sen University, Shenzhen 518107, Guangdong Province, China.

Abstract: Presented in the form of a fairy tale, this article employs engaging imagery and accessible language to guide readers through the scientific principles underlying the colorful appearance and common color-changing phenomena in plant-based foods. By exploring the structure and properties (such as solubility and stability) of major plant-based food pigments like chlorophyll, carotenoids, and anthocyanins, readers gain a deeper understanding of the reasons behind these phenomena. Additionally, the article enhances comprehension of enzymatic browning principles and prevention methods, while fostering a nuanced understanding of food additives such as coloring agents.

Key Words: Pigment; Property; Enzymatic browning; Plant-based food; Coloring agents

食品王国的会议室熙熙攘攘, 聚集了各族的族长以及慕名而来的他国居民代表。匹格秘书长主持会议道: “食品王国大讲堂是为了使各国居民了解从我国购买的食物性质, 普及食品科学知识, 特别是蕴含的化学知识而建立, 首先热烈欢迎各国居民远道而来交流讨论。大家知道食物的色、香、味是评价食品质量的重要指标, 其中色泽起着首要作用。今天牛小厨将围绕植物性食品的‘色’与大家进行交流, 共同探讨植物性食品的颜色及其变化蕴含的科学原理。所谓‘颜’之有理, 希望通

收稿: 2024-02-02; 录用: 2024-04-02; 网络发表: 2024-08-26

*通讯作者, Emails: fsm66@ustc.edu.cn (方思敏); wuhong90@ustc.edu.cn (吴红)

基金资助: 安徽省教学研究项目(2022jyxm1825); 中国科学技术大学本科质量工程项目(2022xjyxm036)

过今天的学习，大家能够知其然更能知其所以然，接下来让我们掌声欢迎牛小厨。”

牛小厨行鞠躬礼后娓娓道来：“大家在日常生活中会接触到色彩斑斓的食品，如绿色的菠菜、橙色的胡萝卜、红色的番茄等，这些食品之所以拥有如此丰富的色彩，是因为它们自身蕴含着大自然赋予的各种奇妙的天然色素^[1]。根据来源的不同色素可以分为植物色素、动物色素和微生物色素(图1)。我们今天聚焦植物性食品中的色素物质，主要介绍叶绿素、类胡萝卜素、花青素的结构与性质。大家是否对这些色素物质有所了解呢？”

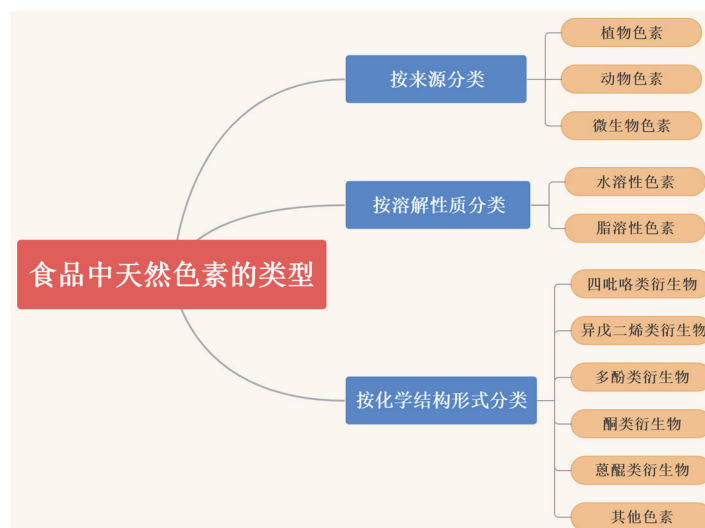


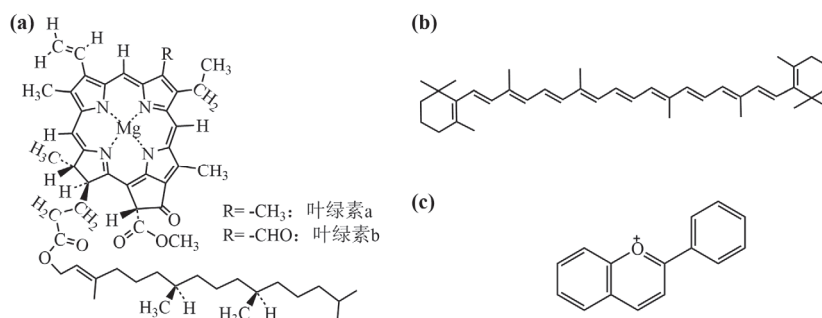
图1 食品中天然色素分类^{[2]15}

谷薯家族族长——紫薯小姐兴奋地说道：“我对它们的溶解性有所了解。根据溶解性质可以将色素分为脂溶性色素与水溶性色素(图1)，像叶绿素和类胡萝卜素具有较强的亲脂性，几乎不溶于水，属于脂溶性色素，而花青素表现较强的亲水性，能够溶解于水并呈现令人赏心悦目的色彩。”

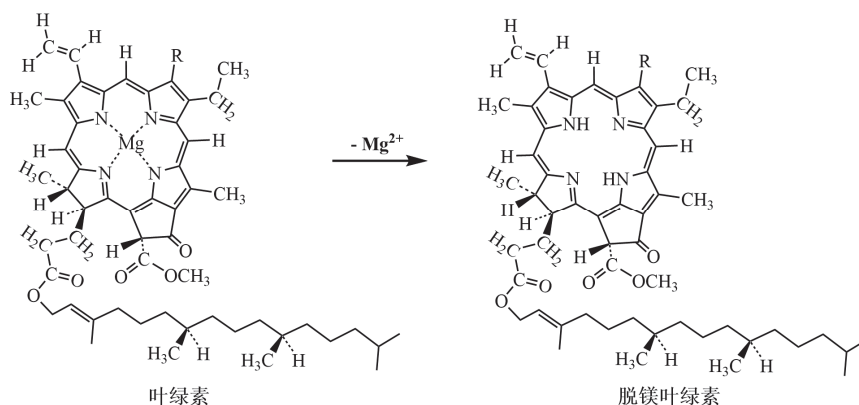
居民们恍然大悟道：“像紫米、桑葚、紫甘蓝等食物中均含有丰富的花青素^[3]，难怪我们在清洗这些食物时会发现掉色现象，这便是花青素流失所致。特别是我们切开紫甘蓝冲洗时，会破坏细胞结构，导致细胞液中的花青素流失更为严重^{[2]38}。”

牛小厨点头道：“没错，你们在洗富含类胡萝卜素的胡萝卜、番茄、辣椒、南瓜时就不会出现这种变色现象。色素溶解性的差异与其结构密切相关。根据相似相溶原理，溶质与溶剂的结构越相似，溶解前后分子周围作用力变化越小，溶解过程越容易发生。叶绿素是绿色植物、海藻和光合细菌中主要的光合色素，它的结构像蝌蚪，含有‘头部’卟啉环、‘颈部’酯键与‘尾部’叶绿醇^[4]，其中‘尾巴’是条疏水性的脂肪链，决定了叶绿素的脂溶性(图2a)。类胡萝卜素是自然界中分布最广的天然色素，经鉴定的类胡萝卜素结构已超过700种，可被分为烃类胡萝卜素(如 β -胡萝卜素，图2b)和氧合叶黄素(如辣椒红素)两大类^[1]。这些类胡萝卜素都含有较长的疏水性脂肪链，具有较强的亲脂性。我们现在对于这些结构了如指掌，都要归功于科研工作者不懈的研究发现。早在1915年，德国化学家Richard Martin Willstätter因对植物中色素特别是叶绿素的研究成就荣获诺贝尔化学奖。1937年，英国化学家Walter Norman Haworth与瑞士化学家Paul Karrer共同荣获诺贝尔化学奖，其中Karrer教授的主要成就是对类胡萝卜素、核黄素及维生素A和B的突破性的研究^[5]。”

紫薯小姐接着说道：“花青素是一类广泛存在于植物中的水溶性色素，是构成植物花、果实、叶等多彩颜色的物质基础。花青素的基本结构单元是2-苯基苯并吡喃阳离子(图2c)，具有 $C_6-C_3-C_6$ 的碳骨架^[6]，同时在苯环上具有两个及以上的羟基，这种结构赋予花青素显著的极性，使其易溶于水等极性溶剂^[7]。由于取代基的数量和种类的不同，目前已发现有20种花青素，如天竺葵素、矢车菊素^[8]。”

图2 叶绿素结构(a)、 β -胡萝卜素结构(b)和花青素基本结构单元(c)示意图

牛小厨称赞道：“紫薯小姐所言甚是。关于色素的溶解性相信大家都有了新的认识，接下来我们了解色素的另外一个重要性质——稳定性。植物性食品中含有的色素一般稳定性较差，容易受到光、热、空气和金属离子等因素影响而发生变化。比如，绿色蔬菜在贮藏过程中进行呼吸作用，并产生有机酸，促使叶绿素发生脱镁反应(图3)，温度升高则会加速反应；随着贮藏时间延长，叶绿素在酸、氧和酶的作用下，逐渐降解为无色低分子化合物使蔬菜的绿色部分消失或完全消失。与叶绿素共存于叶绿板层中的类胡萝卜素，就显露出黄色来，出现蔬菜变黄的现象^{[2]14-17}。类胡萝卜素在加工中也会受到外界因素的影响而发生异构化和降解反应，从而失去原有的色泽和生理活性作用，其中氧化是类胡萝卜素降解的主要原因^{[2]31-33}。”

图3 由叶绿素生成脱镁叶绿素^{[2]14-17}

“花青素分子吡喃环上的氧原子具有孤对电子，能接受质子，具有碱的性质，而其酚羟基则具有酸的性质，这种色素分子结构会由于介质pH的改变而改变，从而在不同pH下呈现不同的颜色^[8]。如矢车菊素，其结构在不同pH下发生可逆变化，由酸至碱时，溶液呈现红、紫、蓝、绿、黄多种颜色的变化(图4)^[6]。”

这时，有居民国的代表举手示意道：“我和同伴还发现香蕉放置一段时间后，香蕉皮慢慢变成褐色，请问也是因为色素稳定性较差导致的么？”

水果家族族长——香蕉小姐抢先说道：“这是由于多巴胺的酶促氧化所致，我的皮肤中含有丰富的多巴胺，能够被皮肤中的多酚氧化酶(PPO)强烈氧化，形成褐色色素(图5)^[9,10]。当我不小心受伤时，体内的酚类物质也会被酶促氧化，留有褐色痕迹^[11]。这不仅影响了我美丽的容颜，也降低了营养价值。”

居民继续问道：“那为什么我们吃西瓜的时候没有发生这种现象？”

牛小厨解释道：“酶促褐变的发生需要三个基本条件，即酚类底物、酶和氧气。像西瓜、柠檬、

橘子体内不含多酚氧化酶，因此不会发生褐变，所以能保持美丽的外观。要想有效减缓褐变，可以从控制酚酶活性和氧气含量两方面着手，例如沸水焯烫钝化酶的活性、水中浸泡隔绝氧气。”

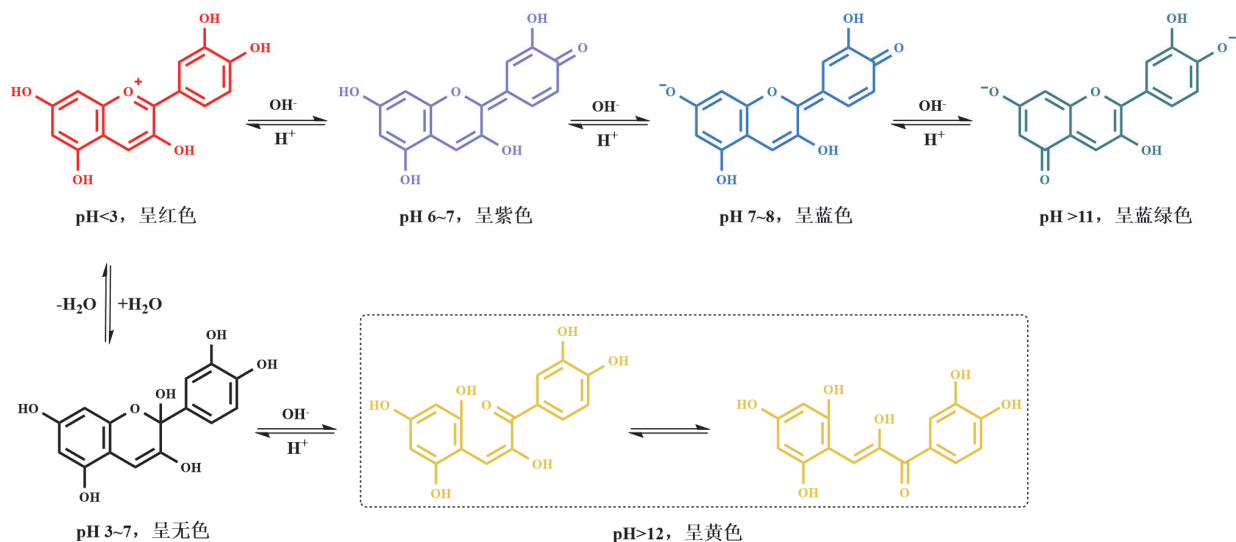


图4 矢车菊素的结构和颜色随pH改变



图5 多巴胺氧化的反应过程

水产家族族长——扇贝问道：“对于香蕉小姐遭遇我深表同情，想知道所有的酶促褐变都是不好的么？”

牛小厨摇头道：“酶促褐变有利有弊，须辩证看待。酶促褐变是红茶形成优质色泽和风味所必需的呢。红茶发酵过程中，主要的生化变化是多酚类化合物的酶促氧化，其中以儿茶素的氧化为主，最终生成茶黄素和茶红素等有色物质，它们是构成红茶色泽的主要成分^{[2]64}。”

居民国代表好奇地问道：“既然您刚提到能够采取有效措施减缓酶促褐变的发生，那对于色素不稳定性导致的变色问题，是否也有有效的护色方法延缓色素的变化呢？”

牛小厨回答道：“天然色素种类多样，结构不同，性质各异，需要根据色素性质、加工方式等采取相对应的措施。以叶绿素为例，目前对蔬菜绿色保护所进行的工作主要集中在叶绿素的保留、叶绿素酸盐的形成和保留(图6a)、通过生成金属络合物形成更稳定的绿色物质(图6b)这三方面^{[2]14-17}。”

“为了有效护色，各国居民收到蔬菜后首先要低温贮藏，降低脱镁反应的速率，尽可能延长叶绿素的保留时间；烹饪时控制适宜的pH和时间，可以用弱碱液清洗蔬菜，并且在烹制时敞开锅盖，使有机酸受热后及时挥发；脱镁反应的程度随着烹饪时间的延长而增加，应该采取爆炒蔬菜的方式，减少烹饪的时间。加工厂生产绿色类蔬菜饮料、菜泥等产品时，加工制造过程中叶绿素受热、氧化等因素的影响更强烈，会使产品褪色变色程度更大，需要采用针对性的护色技术，例如添加前面提到的比叶绿素更稳定的绿色物质。”

蔬菜家族族长——土豆先生补充道：“你说的绿色物质我略有耳闻，叶绿素形成脱镁叶绿素后四吡咯环核中的两个氢原子能够被铜、锌、铁等金属离子取代。由于铜络合物在大多数食品加工条件下性质稳定，因而常作为着色剂。”

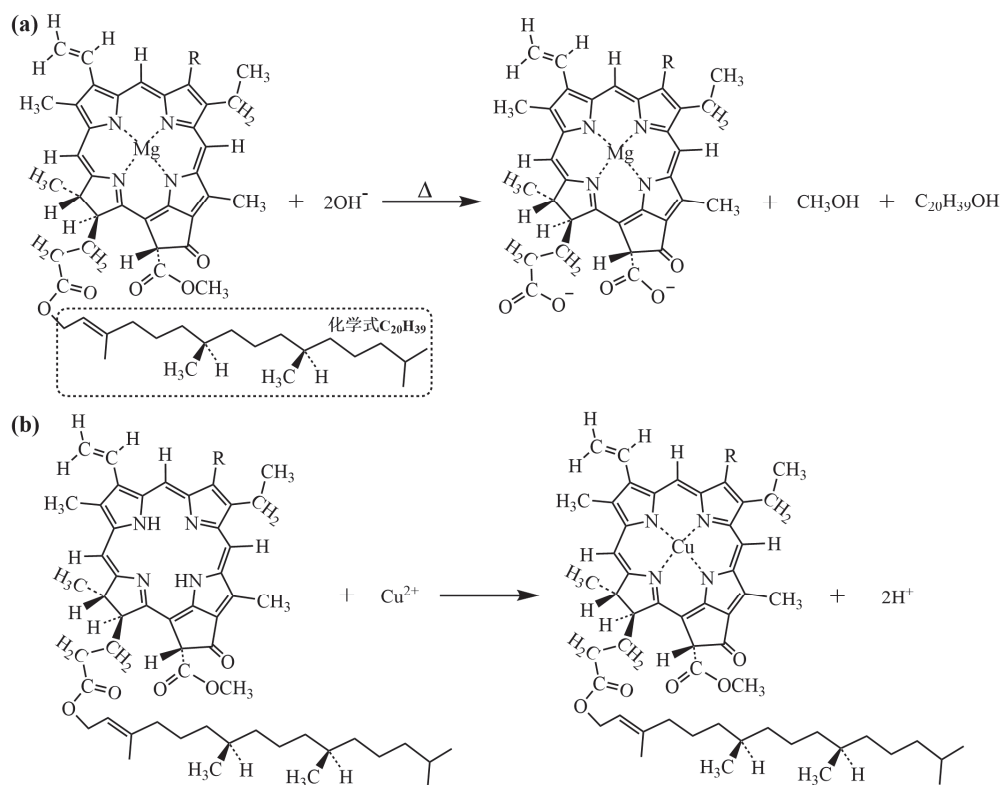


图6 叶绿素酸盐(a)和叶绿素铜络合物(b)形成的反应式

牛小厨点头道：“是的，叶绿素提取物经过皂化、分离、酸化、铜代、成盐等步骤最终转化为叶绿素铜钠，它的光、热稳定性强于叶绿素^[12]。这种由天然原料中提取并经过精制而得到的对人体无毒或低毒的具有某种特定颜色的一类产品是天然食用色素。除了天然食用色素，还有食用合成色素。这些合成色素按化学结构分为偶氮类和非偶氮类，前者有苋菜红、柠檬黄等，后者有赤藓红、亮蓝等^{[2]109-115}。”

居民国代表继续问道：“着色剂作为食品添加剂能改善食品色泽，但是食用是否真的安全呢？”

匹格秘书长说道：“我非常理解大家的担心，但请大家放心，已批准使用的着色剂等食品添加剂都是经过安全性评价，经长期毒性试验证明其没有危害的。在使用前，相关部门也会对添加剂成分进行严格的质量指标及安全性检测^[13]。对于各种食品添加剂能否使用、其使用范围以及最大使用量，我国都有严格的规定并受法律制约。比如，我国《食品安全国家标准-食品添加剂使用标准》规定叶绿素铜钠作为重要的天然着色剂，可用于蔬菜罐头、糖果、果冻、配制酒等食品，最大使用量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[14]。”

居民国代表听完后，长舒一口气，感叹道：“如此看来，大家不用对食品添加剂唯恐避之不及，一味追求0添加。”

大家纷纷表示赞同，匹格秘书长看了看时间总结道：“今天牛小厨带着大家聚焦植物性食品的‘色’，一起透过植物性食品颜色及其变化的现象探寻其中蕴含的科学原理。大家首先热烈讨论了关于植物性食品中主要色素(叶绿素、类胡萝卜素、花青素)的结构与性质(溶解性与稳定性)，并以食品中色素稳定性弱为切入点延伸至对于植物性食品中常见的酶促褐变现象的介绍，增加大家对酶促褐变产生原理以及阻褐方法的了解，另一方面拓展到食用天然色素与合成色素的介绍，引发对于食品添加剂安全性的思考。相信大家对于植物性食品‘颜’之后的‘理’有了更充分更全面的认识。生活处处皆学问，让我们再次感谢牛小厨带来的科学知识盛宴，让我们期待再次相聚。”

参 考 文 献

- [1] Damodaran, S.; Parkin, K. L.; Fennema, O. R. 食品化学. 江波, 杨瑞金, 钟芳, 张晓鸣, 卢蓉蓉, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 2013: 528–548.
- [2] 黄梅丽, 王俊卿. 食品色香味化学. 第2版. 北京: 中国轻工业出版社, 2008.
- [3] Roberto, M.; Antonio, F.; Luciana, M.; Paula, S. *Molecules* **2020**, *25*, 3809.
- [4] 姜雅茹, 赵亮, 赵卫光, 关英. 大学化学, **2020**, *35* (11), 195.
- [5] 付炎, 王于方, 李力更, 张嫚丽, 史清文. 中草药, **2016**, *47* (21), 3749.
- [6] 郭笑汝, 于小满, 张伊径, 卢忠林. 大学化学, **2023**, *38* (4), 124.
- [7] Li, Q.; Zhang, F. Z.; Wang, Z. Z.; Feng, Y. Z.; Han, Y. H. *Foods* **2023**, *12*, 3969.
- [8] 李春美, 何慧. 食品化学. 第1版. 北京: 化学工业出版社, 2021: 240, 241.
- [9] Chang, P. Y.; Shuji, F. J.; Koei, K.; Akiko, K.; Ashrafuzzaman, M.; Nobuyuki, H. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 1446.
- [10] Falk, B.; Vincent, B.; Frédéric, A.; Arnaud, P.; Marc, M.; José, J. A.,G.; Valérie, T.; David, R. *Langmuir* **2011**, *27*, 2819.
- [11] Chitsuda, C.; Chockchai, T.; Wrolstad, R. E. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 4252.
- [12] 马自超, 陈文田, 李海霞. 天然食用色素化学. 北京: 中国轻工业出版社, 2015: 396.
- [13] 孙宝国. 躲不开的食品添加剂. 北京: 化学工业出版社, 2012: 145.
- [14] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 2760-2014 食品安全国家标准-食品添加剂使用标准. 北京: 中国标准出版社, 2015: 100.