

文章编号:1673-1689(2007)02-0053-05

辣椒红色素的分离及光稳定性研究

金青哲¹, 齐策², 王兴国¹, 王鑫¹

(1. 江南大学食品科学与安全教育部重点实验室, 江苏无锡 214122; 2. 东海粮油工业(张家港)有限公司, 江苏张家港 215634)

摘要: 利用硅胶柱层析法分离辣椒红色素, 得到黄色素酯和辣椒红素二酯, 比较它们的光稳定性。结果表明, 在光照条件下, 辣椒红素二酯稳定性较高, 4 d后仍有50%未被降解; 避光存放3个月, 辣椒红素二酯最稳定, 降解率不到0.5%, 而混合色素的稳定性降低。

关键词: 辣椒红色素; 辣椒红素二酯; 光稳定性

中图分类号: S 641.3

文献标识码: A

Study on the Separation and Photostability of the Paprika Pigments

JIN Qing-zhe¹, QI Ce², WANG Xing-guo¹, WANG xin¹

(1. School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Key Laboratory of Food Science and Safety, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214122, China; 2. Eastocean Oils and Grains Industries (ZhangJiaGang) Co. Ltd, ZhangJiaGang 215634, China)

Abstract: In this manuscript, the separation and photostability of the paprika pigments. Yellow pigments mixture (β -carotene, β -cryptoxanthin ester and zeaxanthin esters) and capsanthin esters were obtained by silica gel column separation and their photostability were compared with paprika pigments. Capsanthin esters were the highest photostability either with or without light, and their degradation ratio were 50% for 4 days and less than 0.5% for 3 months, respectively. However the paprika pigments was unstable.

Key words: paprika pigments; capsanthin esters; photostability

天然辣椒红色素的光稳定性较差, 其应用受到一定的限制。为增强其稳定性, 有人向其中添加人工合成色素或工业染料如“苏丹红”, 给产品安全性带来隐患。因此, 如何提高辣椒色素的光稳定性是值得研究的课题。

商品辣椒红色素实际上是辣椒红、黄色素的混合物, 红、黄两种色素的结构和结合的脂肪酸种类不同, 故两类色素的稳定性有差异。一般, 黄色素不如红色素稳定, 但黄色素的存在对红色素的稳定

性是否有不利影响尚有待研究。

成熟红辣椒中的色素有质量分数70%~80%与脂肪酸结合成酯, 其中约50%为二酯形式。红色素中主要是辣椒红素二酯(capsanthin esters, CE), 黄色素中 β -胡萝卜素、 β -隐黄素酯和玉米黄素二酯三者的结构和性质极为相似, 将其合为黄色素酯(yellow pigments, YP)共同考察。红、黄色素极性有差别, 可用硅胶柱层析法分离。

收稿日期: 2006-03-15.

作者简介: 金青哲(1963-), 男, 浙江金华人, 高级工程师, 食品科学与工程博士研究生, 主要从事油脂资源研究。

Email: oileng@sytu.edu.cn

1 实验材料

1.1 材料与试剂

辣椒红色素(简称辣椒色素, paprika pigments, PP), 由红辣椒为原料自制; 柱层析用硅胶: 200~300目, 青岛海洋化工制造有限公司产品; 层析用硅胶板 GF₂₅₄, 烟台市芝罘江友胶业经营部产品; 丙酮、正己烷、无水乙醇、乙酸乙酯, 均为 AR 级, 国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 仪器

玻璃层析柱, 径柱比 1:20; UV-2100 型分光光度计, 尤尼科(上海)仪器有限公司产品。

2 实验方法

2.1 辣椒色素的薄层色谱分离

将硅胶板在 110 °C 活化 0.5 h, 将辣椒色素(PP)溶解于正己烷中, 用微量毛细管点样, 置于层析缸中, 按上行法展开, 展开剂为 V(正己烷): V(乙酸乙酯): V(乙醇): V(丙酮)=95:3:2:2, 至斑点分开时终止, 取出薄板暗处晾干。计算各色素的 R_f 值。

2.2 辣椒色素的硅胶柱层析法分离

2.2.1 分离混合红、黄色素二酯 用正己烷湿法装柱, 流动相为 V(正己烷): V(无水乙醇)=90:1.5, 辣椒色素(PP)用正己烷稀释, 上柱洗脱, 体积流量 1 mL/min, 每 10 min 接 1 管, 洗脱液用 TLC 法检测。分离出的红、黄色素二酯混合液经旋转蒸发, 浓缩至干。

2.2.2 分离辣椒红素二酯(CE)和黄色素酯(YP)

以辣椒色素(PP)为原料, 采用硅胶柱层析法进行分离, 流动相为 V(正己烷): V(乙酸乙酯)=95:3, 其它条件同 2.2.1。椒红素二酯(CE)和黄色素酯(YP)溶液分别旋转蒸发, 浓缩至干。

2.3 色素溶液光稳定性的测定

将辣椒色素(PP)和经柱层析分离的混合红、黄色素二酯、黄色素酯及辣椒红素二酯用丙酮稀释, 在可见光区域内每隔 10 nm 波长测定吸光度, 绘制吸收曲线。

上述 4 种样品分别用丙酮配成 1 mg/mL 溶液, 移取 5 mL 定容至 100 mL, 各样品分为两组测定稳定性。一组置于自然光下, 每天测定一次吸光度, 绘制吸收曲线; 另一组暗处避光存放, 每 30 d 测定一次吸光度, 绘制吸收曲线。

计算各色素溶液最大吸收处的吸光度的变化值, 得到色素降解率, 作为光稳定性指标。

色素降解率(%)=

$$\frac{(\text{原始吸光度} - \text{吸光度测定值})}{\text{原始吸光度}} \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 TLC 法分离分析辣椒色素

辣椒色素(PP)经 TLC 分离后, 游离态辣椒红素、辣椒玉红素和玉米黄素极性较强, 展开后位于基线附近; 辣椒红素单酯、辣椒玉红素单酯和二酯以及玉米黄素单酯极性稍弱, 稍远离基线; 极性弱或非极性的辣椒红素二酯、玉米黄素二酯、β-隐黄素酯和 β-胡萝卜素位于层析板上端。几种主要色素的 R_f 值见表 1。

表 1 辣椒色素(PP)的 TLC 法分析

Tab. 1 TLC analysis of the paprika pigments

名称	色泽	R _f	
		文献值 ^[1,2]	测定值
β-胡萝卜素	黄	0.96~1.0	0.95
β-隐黄素酯	黄	0.85	0.86
玉米黄素二酯	黄-橙	0.69	0.72
辣椒红素二酯	深红	0.37~0.40	0.49

3.2 色素溶液的吸收曲线

辣椒色素(PP)、黄色素酯(YP)、辣椒红素二酯(CE)和混合红、黄色素酯(MCEYP)溶液在可见光区域内的吸收曲线分别见图 1~4。

辣椒色素分子为多个共轭双键结构, 分子吸收在可见光区域内。由图 2 可见, 黄色素酯最大吸收波长为 450 nm, 在 480 nm 处有一肩峰, 与文献报道一致^[3,4]。而辣椒红素除含 11 个共轭双键外, 6 位上还有 1 个共轭酮基, 故吸收谱移向长波方向。由图 3 可知, 辣椒红素二酯的最大吸收波长在 470 nm, 500 nm 处有一肩峰, 文献报道为 468 nm 和 496 nm^[3,5]。酯化不影响生色团的性质, 故不会改变色素吸收波长, 但可改变色素的极性大小。

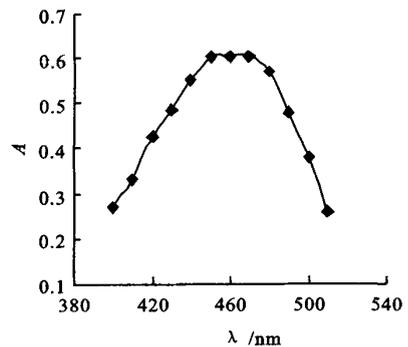


图 1 辣椒色素(PP)的吸光曲线

Fig. 1 Absorbency of paprika pigments

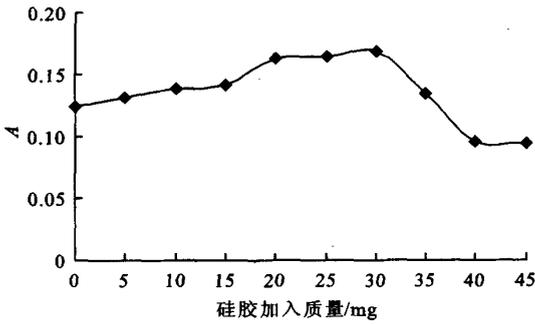


图 2 黄色素酯(YPM)的吸光曲线
Fig.2 Absorbency of yellow pigments

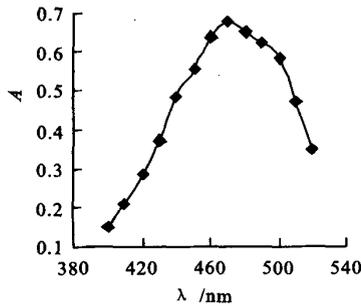


图 3 辣椒红素二酯(CE)的吸光曲线
Fig.3 Absorbency of capsaanthin esters

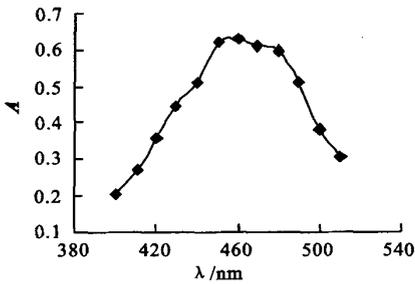


图 4 混合红、黄色素二酯(MCEYP)的吸光曲线
Fig.4 Absorbency of mixtures of MCEYP

3.3 色素的光稳定性

3.3.1 光照实验 3~4 d后,光照组试样除辣椒红素二酯溶液外,其余均已褪色。光照过程的吸收曲线分别如图 5~8 所示,各种色素的降解率见图 9。

光和热一样,可活化参加化学反应的色素分子,分子受光照射时间越长,吸收的辐射能频率越高,光分解就越激烈。一般认为,光对类胡萝卜素的作用有两种,一是形成顺反双键,使电磁波谱蓝移 2~10 nm;二是加速类胡萝卜素链的氧化和降解断裂,光谱向紫外区漂移,并且失去颜色^[4]。色素吸收了日光中的紫蓝、紫外光,而引起一系列的光

催化氧化、自动氧化、自由基链反应、环重排、异构化等光降解反应,特别是导致 7-8、9-10 和 8-9 位的碳-碳断裂,最终导致色素褪色。如图 5、6、8 所示,黄色素酯及其混合色素经光照后吸收曲线变化较大,降解速率较快。

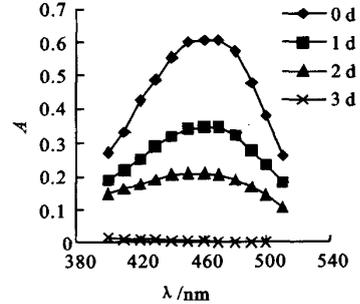


图 5 辣椒色素(PP)吸光曲线
Fig.5 Changes of PP absorbency

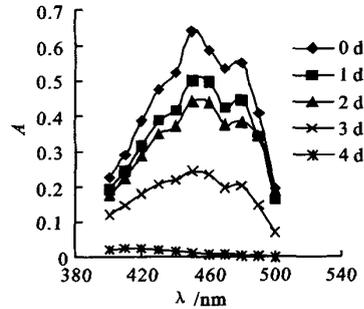


图 6 黄色素酯(YP)吸光曲线
Fig.6 Changes of YP absorbency

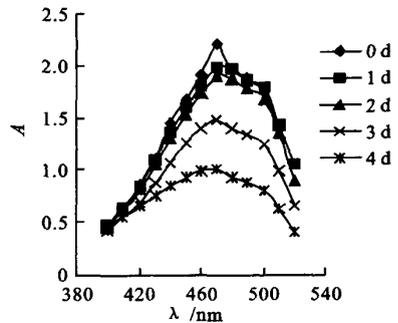


图 7 辣椒红素二酯(CE)吸光曲线
Fig.7 Changes of CE absorbency

由图 9 可见,质量浓度为 50 μg/mL 的各种色素溶液,辣椒红素二酯的光稳定性最好,光照 4 d 时仍有一半色素未降解,黄色素在 4 d 时完全褪色,而辣椒色素在 3 d 时已完全褪色。

值得注意的是,混合红、黄色素二酯在最初 2 d

里降解较少,与红素二酯接近,至3 d时降解了46.1%,但到4 d完全褪色,说明黄色素酯有促进辣椒红素二酯光氧化降解的作用,混合后色素光稳定性变差。

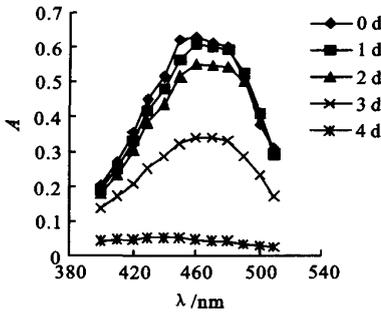


图8 混合红、黄色素二酯(MCEYP)吸光曲线
Fig. 8 Changes of MCEYP absorbency

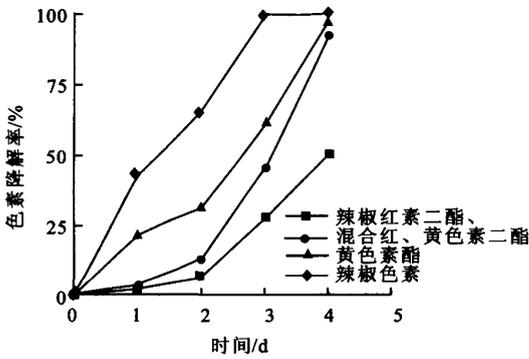


图9 色素光照降解率
Fig. 9 Degradation ratio of pigments with light

另外,比较混合红、黄色素二酯与辣椒色素的光稳定性发现,光照至3 d前,前者均比后者稳定得多,这是辣椒色素中含有的未酯化的游离色素(约20%)及单酯(约20%)不如二酯态色素稳定之故。游离色素分子端基上的羟基对光敏感,易氧化为酮基,然后在6-酮基的内链 α -碳碳键断裂,降解成无色物质;羟基被脂肪酸酯化,则氧化稳定性和光稳定性增强。

3.3.2 避光实验 避光组试样的吸收曲线分别如图10~13所示,各色素的降解率如图14所示。

在避光条件下,氧是影响类胡萝卜素稳定性的主要因素,由于共轭双键的存在,类胡萝卜素对氧敏感,易发生异构和降解。从实验结果看,避光存放3个月后稳定性均较好,吸收曲线变化不大,说明避光条件下,色素降解反应的诱导期较长。

避光条件下,色素以自氧化反应为主,色素降解和吸光值降低的过程较为缓慢。由图14可知,

辣椒红素二酯在避光条件下最稳定,放置3个月损失不到0.5%,黄色素酯不如辣椒红素二酯稳定。这两种色素酯分子中脂肪酸种类不同,黄色素酯主要是长链不饱和脂肪酸酯,而红色素酯是短链饱和脂肪酸酯^[8]。混合红、黄色素二酯稳定性也较好,而辣椒色素(PP)稳定性相对来说最差,与其中游离色素和色素单酯的自氧化反应速率比色素二酯更快有关。

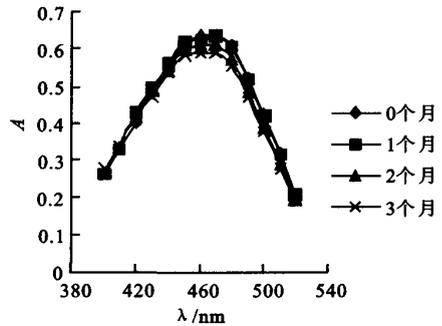


图10 辣椒色素(PP)吸光曲线
Fig. 10 Absorbency of PP without light

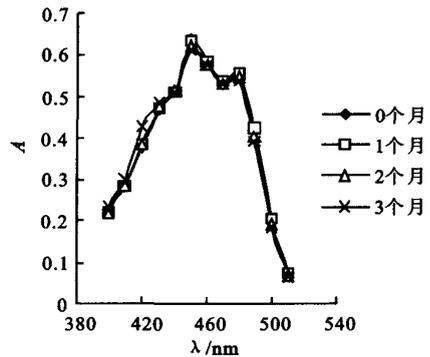


图11 黄色素酯(YP)吸光曲线
Fig. 11 Absorbency of YP without light

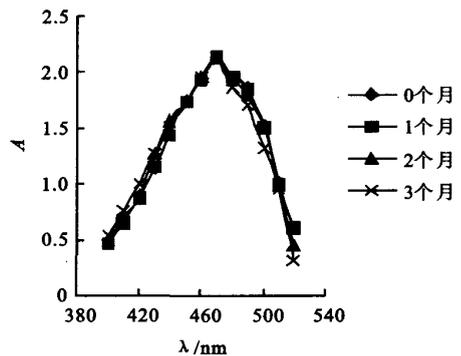


图12 辣椒红素二酯(CE)吸光曲线
Fig. 12 Absorbency of CE without light

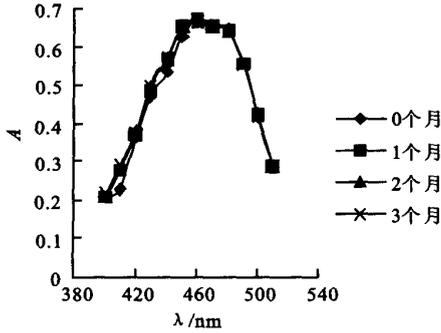


图 13 混合红、黄色素二酯(MCEYP)吸光曲线
Fig. 13 Absorbency of MCEYP without light

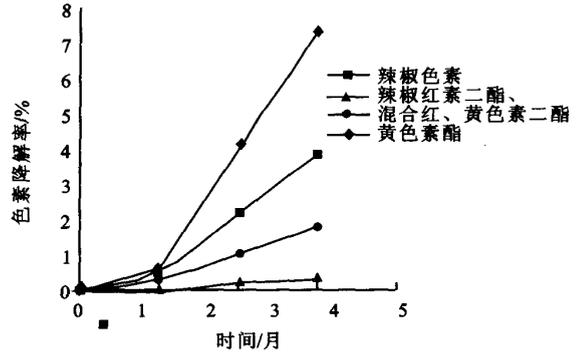


图 14 避光条件下色素降解率
Fig. 14 Degradation ratio of pigments without light

4 结 论

- 1) 硅胶柱层析法可分离纯化辣椒色素中的辣椒红素二酯。
- 2) 由于特殊的分子结构和脂肪酸组成,辣椒红

素二酯具有较好的光稳定性及自氧化稳定性,而与辣椒中其他色素混合后稳定性大大降低。高纯辣椒红素二酯产品有望解决目前商品辣椒红色素(PP)光稳定性差的问题,为辣椒色素的应用提供新的思路。

参考文献(References):

[1] Mínguez Mosquera. Separation and quantification of the carotenoid pigments in red peppers(*Capsicum annum L.*) paprika and oleoresin by reversed-phase HPLC[J]. *J Agri Food Chem*,1993,41:1616-1620.

[2] Mínguez Mosquera. Color quality in paprika[J]. *J Agri Food Chem*,1992,40:2384-2388.

[3] D maso Hornero. Rapid spectrophotometric determination of red and yellow isochromic carotenoid fractions in paprika and red pepper oleoresins[J]. *J Agri Food Chem*,2001,49:3584-3588.

[4] 郑裕国,王远山,薛亚平. 抗氧化剂的生产及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

[5] Philip T, Nawar W W, Francis F J. The nature of fatty acids and capsanthin esters in paprika[J]. *J Food Sci*,1971,36:98-100.

(责任编辑:朱 明)