

萝卜红色素异味产生原因及脱味进展

吕晓玲, 龚鹏飞

(天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

摘要: 萝卜红色素是一种具有广泛应用前景的天然色素, 但因其含有萝卜特征异味, 使得应用受到一定的限制。本文则就萝卜红色素异味产生的原因、机理以及制取脱味萝卜红色素的进展进行简要的阐述。

关键词: 萝卜红色素; 脱味; 机理

中图分类号: TS202.3; 文献标识码: A; 文章篇号: 1673-9078(2007)02-0094-04

Formation Reasons and Deodorization of Peculiar Smell of Red Radish Color

LV Xiao-ling, GONG Peng-fei

(College of food science and biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Red radish color is widely used as a natural pigment, but its peculiar smell limits its application. The objective of this paper is to discuss the reasons and mechanism of peculiar smell formation and the advance of deodorization of the pigment.

Key words: red radish color; deodorization; mechanism

红心萝卜 (red radish, 学名 *Raphanus sativus var. Chinese red meat*) 属十字花科萝卜属一年生跨年度草本植物, 叶柄、表皮和肉质均呈紫红色, 根须部可呈白色。我国大部分地区均有栽培, 以四川、湖北等地为多, 为中国原产种。据日本报道, 中国原料比日本产色价高^[1,2]。

近十多年来, 多用红心萝卜提取萝卜红色素, 它是一种天然色素, 安全、无毒、资源丰富, 而且具有一定的营养和药理作用^[3]。萝卜红色素是一种以天竺竺^[4]色为主要成分的天然色素, 是国家添加剂标准委员会批准使用的天然色素之一。在食品、化妆品和医药领域有巨大的应用潜力。不仅如此, 萝卜红色素还可以强烈地抑制亚油酸在 40 °C 时的过氧化反应^[5], 可以抑制氢过氧化物的形成, 从而终止自动氧化反应, 保护必需脂肪酸不受破坏; 另一方面, 萝卜红色素可以显著地抑制在 93 °C 高温下芥菜籽油对氧的吸收。具有抑制高温下油脂分子中双键的破坏, 防止油脂的酸败。其抗氧化能力与相同浓度的 BHT 相近。是一种具有广阔应用前景和市场潜力的天然抗氧化剂。

由于萝卜中含有萝卜苷, 经酶水解后产生特异臭味, 不易除去, 因此限制了萝卜红色素应用的扩大。

董全、李洪军等曾对萝卜红色素结构、影响其稳定性

收稿日期: 2006-07-05

作者简介: 吕晓玲: 教授, 博士生导师。研究方向: 天然产物提取与分离

的因素及提取工艺的研究进展进行了阐述^[6]。本文则就萝卜红色素产生异味的原因、机理以及制取脱味萝卜红色素的进展进行简要的阐述。

1 异味产生的原因

1.1 萝卜在储藏中产生异味的原因^[7]

十字花科植物, 例如甘蓝 (*Brassica oleracea*)、龙眼包心菜、芜菁、黑芥子、水田芥菜、小萝卜和辣根中的活性辣味成分也是挥发性物质, 具有特征风味。辣味常常是刺激感觉, 刺激鼻腔和催泪。在这种食物组织破碎以及烹煮时更加明显。这种食物组织的风味主要是硫葡萄糖苷酶作用于硫葡萄糖苷前提所产生的异硫氰酸酯 (图1) 所引起的。

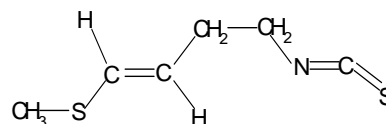


图1 异硫氰酸酯的结构式

十字花科植物中存在多种其它硫葡萄糖苷, 都产生特征风味。小萝卜中的轻度辣味是由香味化合物4-甲基硫基-3-叔丁烯基异硫氰酸酯产生的。除异硫氰酸酯外, 硫葡萄糖苷还产生硫氰酸酯 (R-S=C=N) 和腈, 辣根、黑芥菜、甘蓝和龙眼包心菜含有烯丙基异硫氰酸酯和烯丙基腈, 各种物质浓度的高低随生长期、可食

用的部位和加工条件不同而有不同。在温度比室温高很多时，加工（烹煮和脱水）往往破坏异硫氰酸酯，提高腓含量并促进其他含硫化合物的降解和重排。

研究发现，造成十字花科蔬菜（包括萝卜）在储藏中产生异味的原因是在低氧和高二氧化碳条件下，蔬菜会产生具挥发性难闻的乙醇、甲醛、甲硫醇、二甲基二硫化物和二甲基三硫化物，它们都具有难闻和易挥发的特点。其中乙醇和甲醛是蔬菜厌氧呼吸产生的代谢产物，而含硫挥发物是使十字花科蔬菜产生异味的主要原因。

甲硫醇和二甲基二硫化物是引起十字花科蔬菜产生异味的主要挥发物。过去人们多认为异味的产生是由于微生物厌氧呼吸引起的。研究发现虽然某些微生物在厌氧条件下释放甲硫醇等含硫物质，但不是蔬菜产生异味的主要原因。十字花科蔬菜均含有一种含硫物质—S-甲基-L-半胱氨酸-亚砷，它是十字花科蔬菜具有独特风味的主要原因之一。但是当蔬菜细胞结构受到损害时，在半胱氨酸-亚砷裂解酶的作用下与氨基酸发生反应，生成甲硫醇。甲硫醇进一步反应生成一系列含硫衍生物。贮存温度越高和蔬菜组织受到的伤害越重，甲硫醇等挥发物释放量越高，异味也就越重。

1.2 萝卜红色素产生异味的原因

萝卜的萝卜苷是一种负离子（图2），系葡萄糖与1-甲基硫氧、5-异硫氰酸基戊烯-1硫酸盐形成的硫苷。

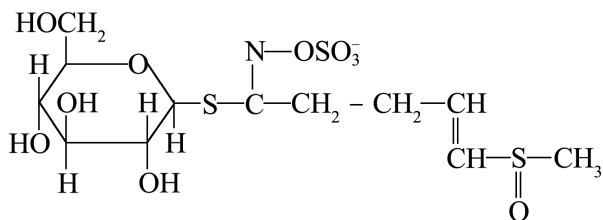
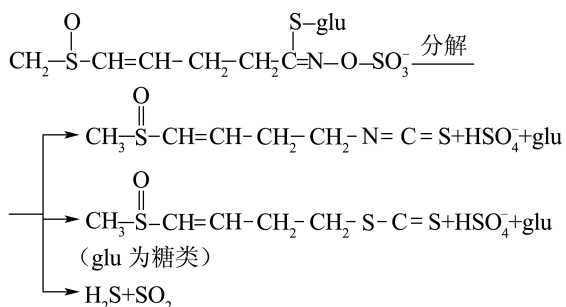


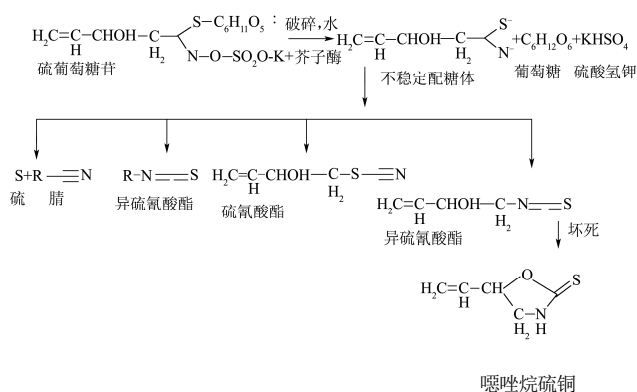
图2 萝卜苷结构式

红心萝卜的细胞不同部位含有萝卜苷及萝卜酶，当红心萝卜的细胞发生破坏时（如红萝卜切片时），萝卜苷^[8,9]在萝卜酶的酶解和非酶解成小分子含硫化合物后，使萝卜红色素产生异味。小分子含硫化合物包括硫氰酶酯、异硫氰酸酯、二氧化硫、硫化氢等，即：



萝卜苷是硫苷的一种，硫苷广泛存在于十字花科植物中。苷类又称配糖体，是由糖或糖的衍生物（如糖醛酸）的半缩醛羟基与另一非糖物质中的羟基以缩醛键脱水缩合而成的环状缩醛衍生物。水解后能生成糖与非糖化合物，非糖部分称为苷元，通常有酚类、黄酮类等化合物。

硫苷降解途径如下：



而萝卜红色素结构式如图3^[10]所示。

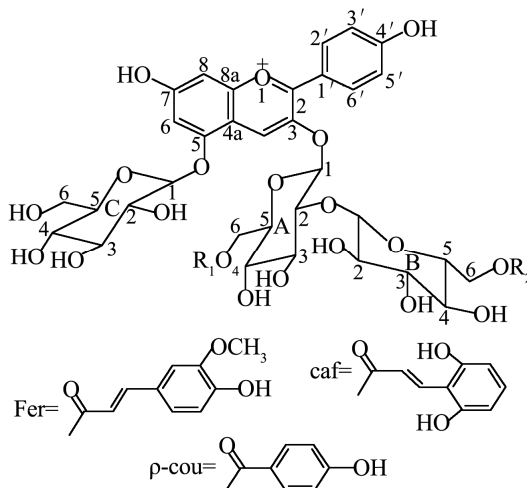


图3 萝卜红色素的结构式

2 国内外脱味萝卜红色素制取现状

2.1 国内脱味萝卜红色素制取现状

2.1.1 云南瑞宝公司^[11]经过反复研究，从小试、中试到批量生产，得到一种得率高、色价高，保留萝卜红色素原有成份、结构及性质不被破坏的脱除萝卜特征异味的脱味萝卜红色素制品及其制取方法，该方法是通过以下主要步骤实现的：以红心萝卜为原料，经清洗、切片、酸性溶液浸提，用酶制剂、调节剂、抗氧化剂对浸提所得滤液进行初步处理，再经树脂处理，精滤，加调节剂，真空浓缩、灭菌，得液状脱味萝卜红色素，将灭菌的液状脱味萝卜红色素喷雾干燥，得粉状脱味萝卜红色素，上述过程可表示如下：

红心萝卜→清洗→切片→酸溶液浸提→加辅料初步处理→树脂处理→色素液过滤→加调节剂→真空浓缩→灭菌→液状产品→喷雾干燥、粉状产品。

该研究制取的萝卜红色素产品, 由于大量杂质在制取过程中被分离剔除, 故产品纯度高、色价高, 液状产品 $E_{1\text{cm}}^{1\%}_{514\text{nm}} \geq 20$, 粉状产品 $E_{1\text{cm}}^{1\%}_{514\text{nm}} \geq 50$, 色价可高达 80 以上, 经脱味处理, 萝卜红色素基本无特征异味, 溶解性好, 溶于水后无絮状沉淀, 色素稳定性好, 粉状产品易于运输和保存, 产品竞争能力强, 特别适用饮料、糖果、冰淇淋、果冻、果酱、菜肴等着色。

脱除萝卜红色素的特征异味, 成为提高萝卜红色素质量中一个多年未解决的关键性技术难题。该制备方法所得萝卜红色素产品的萝卜特征异味已基本脱除, 而且产品色价高, 溶解性好, 质量达到国家标准。并申请专利^[12]。

2.1.2 权清转, 党蕊叶, 李同生^[13]研究了大孔吸附树脂 X-5 吸附和分离萝卜红色素的方法及条件, 在萝卜红色素提取过程中, 萝卜昔在酶的作用下分解成产生强烈异味的 1-甲基硫氧、5-异硫氰酸戊烯-1^[14]。本研究用硫氰酸铵法^[15]检测试验过程中异硫氰酸衍生物的含量变化及树脂对其的吸附状况。结果表明, X-5 树脂对此物质的吸附能力很弱, 用热水即可除去。

大孔吸附树脂 X-5 比 D61 对萝卜红色素具更高的吸附能力和吸附选择性, 其吸附量高达 82.6 mg/g 湿树脂, 静态吸附平衡时间为 30 min。另外, X-5 树脂对产生萝卜异味的萝卜昔几乎不吸附, 用热微酸水清洗即可除去, 同时除去了大量的水溶性杂质, 使产品得到纯化。

2.1.3 万里平^[16]采用水蒸馏法除去粗产品中的萝卜异味, 也得到了较为纯净的胭脂红色素。

(1) 水蒸汽蒸馏法去除萝卜味

将得到的糊状红色素粗品加入 5%白萝卜汁, 用 5%乙酸调节 pH 值为 3.5, 进行水蒸汽蒸馏, 蒸馏时间为 5~6 h。开始馏出液中有很浓的萝卜味, 蒸馏 5-6h 后萝卜味逐渐淡化, 至异味消失。

(2) 用高压锅法去除萝卜味(此法工业化危险!)

将去掉果胶和糖份的糊状红色素粗品, 加入 5%白萝卜汁, 用 5%乙酸调节 pH 值为 3.5, 在 35 °C 下放置 1 h。然后把红色溶液放入高压锅内, 在尽量短的时间内将温度升高 100 °C, 然后立即放掉蒸汽, 每隔 10 min 放掉蒸汽 1 次, 连续放蒸汽 5 次。开始放掉的蒸汽有很浓的萝卜味, 放汽 5 次后萝卜味逐渐淡化。用该方法除萝卜味, 操作简单且容易掌握。

2.2 国外脱味萝卜红色素生产现状

2.2.1 日本三荣源公司^[17]采用一种特殊的专用脱臭技术进行脱臭, 以取得臭味很少制品。经 GC-MS 分析, 经特殊处理后, 几乎仅有一格挥发性香气成分的内标峰出现, 而过去的传统制品则有多个峰出现说明前者香气已得到纯化(见图 4)。

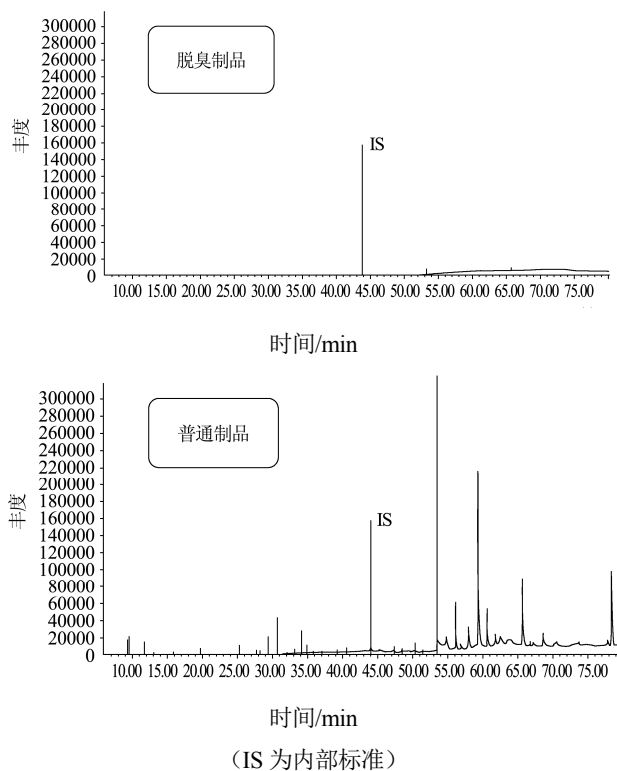


图 4 两种红萝卜色素香气成分比较

2.2.2 Rodrigueg-saona^[2]采用渗透精制法, 也取得了较好的脱臭效果(香度从 6.6 降至 5.7)。该方法先将红萝卜榨汁、渣用水复提一次, 出汁率 70%, 汁液浓度 5.1°BX, 原料种花色苷含量 39.3 mg/100 g, 榨出液中花色苷浓度 19.2 mg/100 ml, 花色苷得率约 86%。用食用级磷酸调节至 pH 3.0, 再热处理以降低可溶性多糖或沉淀蛋白质, 4 °C 下放置过夜, 分层, 离心, 滤液中花色苷含量 18.6 mg/100 ml, 40 °C 旋转蒸发浓缩, 至汁液浓度 9.5°BX, 花色苷含量 94.7 mg/100 ml。然后用直接渗透浓缩装置(Direct osmotic concentration-DOC; 由美国“Osmoticiuc., Corvallis, OR”生产)浓缩, 所用条件和情况为:

汁液浓度(°BX): 开始 9.5, 最后 27.8; 汁液量(L): 17.5→5.0; 汁液压力(Psi): 5.5~6.5; 渗透剂: 浓度(°BX) 65.0 (高果糖浆); 压力(Psi): 7.0~8.5; 平均脱水率(L/h): 1.0 h; 加工时间(h): 13.5; 花色苷浓度(mg/100 ml): 185.0; 花色苷提取率(%): 80~90。

3 展望

作为食品添加剂中的一种食用天然色素,萝卜红色素因耐热性更好^[18],稳定性更高,且具有一定的抗氧化作^[5]用和药理特性。因此,具有相当广阔的市场空间。脱除萝卜红色素特异气味以制取高品质的色素显得至关重要。

(1) 由于萝卜中含有S-甲基-L-半胱氨酸-亚砷,其结构类似于大蒜中大蒜素的前体—大蒜氨酸^[19]。即S-烯丙基-L-半胱氨酸亚砷。蒜氨酸的分解物具有强烈的蒜臭味,在很大程度上限制了大蒜在食品工业上的应用。目前研究发现,脱除大蒜臭味的法有多种^[21],钝化蒜氨酸酶是一种有效的方法。鉴于此,可以考虑先钝化S-甲基-L-半胱氨酸-亚砷裂解酶活性,再制取色素。

(2) 萝卜红色素提取工艺^[22]如下:

原料预处理→浸提→富集→浓缩→干燥→成品

如若能在现有工艺中有所改进以制得脱味萝卜红色素,不仅获得了高品质的萝卜红色素,而且使可操作性有所保障;也有人使萝卜中萝卜苷和萝卜红色素分离,以制取脱味萝卜红色素^[23]。

(3) 通过对有特征异味的萝卜红色素进行 CO₂超临界分离技术、膜分离技术有望使产品质量得到进一步提高。

参考文献

- [1] 凌关庭.脱臭红萝卜色素及其抗氧化作用[J].粮食与油脂,2003,(4):48-50.
- [2] L.E.Rodriguesaona.et al. Development and Process optimization of red radish extract as potential natural red color [J]. Food Processing and Preservation, 2001,(3): 165-179.
- [3] Annamaryju, D S. Antioxidant ability of anthocyanins against ascorbic acid oxidation [J]. Photochemistry, 1997, 45 (4): 671-674.
- [4] 孙达旺.植物单宁化学[M].中国林业出版社, 1992.108.
- [5] 吕晓玲等.天然萝卜红色素的抗脂质过氧化功能[J].食品科学,2001, 21 (5) :19-21.
- [6] 董全,李洪军.食用天然色素—萝卜红研究进展[J].保鲜与加工,2004, (6) :9-11.
- [7] 郑淑芳.十字花科蔬菜运输贮存期间异味产生的原因及解决方法[J].农业新技术,2003, (2): 22-23.
- [8] Martin, V . Pet al, J. Agric[J]. Food Chem, 1987 (35): 262-265..
- [9] O.Olsen and H. Sorensen[J].JAOCS, 1981, (9):857-865.
- [10] 凌关庭. 抗氧化食品与安全[M].化学工业出版社
- [11] 陈亚平,姜涛.萝卜红色素脱除异味技术研究(A).中国食品添加剂生产应用工业协会:2002 年着色剂专业委员会年会资料汇编(C).200.96-99
- [12] 脱味萝卜红色素的制备方法.中国专利: 981240.
- [13] 权清转,党蕊叶,李同生.X-5 树脂吸附和分离萝卜红色素[J].西北植物学报,2001,21(6):1218- 1222
- [14] 张志红,陈清轩.萝卜色素的提取及性质[J].食品科学, 1992, (7): 12-16.
- [15] 黄伟坤.食品检验与分析[M].北京轻工业出版社,1989. 160.
- [16] 万里平.从胭脂萝卜中提取食用红色素的探讨[J].重庆三峡学院学报, 2002, 18 (2): 117-120.
- [17] 三荣源公司.赤ダイコン色素[J].FFI J.Jpn.2001,192:85.
- [18] 宋常春,王晓鹏,陈忠平,张万山.萝卜红色素及其稳定性研究[J].安徽农业技术师范学院学报, 2000,14(4) :11-13.
- [19] 孙东,孙毅.脱臭蒜素提取机理及脱臭蒜素多糖的研制[J].黑龙江农业科学,2003, (2) :40-41.
- [20] 孙毅,曾伏虎.脱臭蒜素碎大蒜的开发[J].贵州农业科学, 2004 ,32(5) :84-85.
- [21] 彭子模,孟冬丽,赵红艳.大蒜的二十三种快速脱臭方法[J].食品科技, 2000, (6) :32-33.
- [22] 李月秀,康云川,王吉华.萝卜红天然食用色素生产新工艺研究[J].精细化工, 2000, 17 (10) .
- [23] 周小华,文远安.201×7 树脂去除萝卜苷的研究[J].离子交换与吸附,1997,13(1):83-87.