

红曲红色素光稳定性测定方法探讨

王红娟, 连喜军*, 郭坤亮, 王昌禄, 刘 秀
(天津科技大学食品科学与生物工程学院, 天津 300222)

摘 要: 对市售红曲红色素粉进行了分离, 得到红色色素、桔红色色素和黄色色素, 其最大吸收波长分别为 $490 \pm 5\text{nm}$, $374 \pm 5\text{nm}/490 \pm 5\text{nm}$, $367 \pm 5\text{nm}$ 。在固定光源、固定照射距离的条件下对红色色素的光稳定性进行了测定, 确定出了最适合的初始光照色素浓度为 0.01% (吸光度为 1.089), 最适合的色素液厚度为 4.5mm , 光照 1h 红色素的保存率为 35% 。

关键词: 红曲红色素; 褪色; 测定方法

Photostability Discussion on Method of Determination of Monascus Pigments Powder

WANG Hong-juan, LIAN Xi-jun*, GUO Kun-liang, WANG Chang-lu, LIU Xiu
(School of Food Science and Bioengineering, Tianjin University of Science and Technology,
Tianjin 300222, China)

Abstract: The red, orange and yellow pigments were obtained by separating monascus pigments powder, their maximum absorbance were $490 \pm 5\text{nm}$ (red pigments), $374 \pm 5\text{nm}/490 \pm 5\text{nm}$ (orange pigments) and $367 \pm 5\text{nm}$ (yellow pigments). The optimum original concentrations and thickness of red pigments solutions for shining were established by determining the fading of red pigment solutions in the conditions of fixed light source and irradiating distance. They were 0.01% (absorption 1.089) and 4.5mm . The percent of residue of red pigment in this condition for 1h was 35% .

收稿日期 2003-12-25

* 通讯作者

作者简介: 王红娟 (1981-), 女, 在读硕士, 研究方向为农产品加工与贮藏。

故常量蒸馏微量滴定法与常量蒸馏常量滴定法之间不存在显著性差异。

2.8 样品分析

湖北魔芋资源非常丰富, 魔芋精粉年产量很大, 出口前景广阔。采用上述方法对实际样品进行了分析, 结果见表 8。

表8 实际样品分析
Table 8 Sample analysis

| | | | |
|--|--------|--------|--------|
| 样品质量 $m(\text{g})$ | 0.2002 | 0.2002 | 0.2002 |
| SO_2 含量 $\omega(\text{g/kg})$ | 2.245 | 2.277 | 2.265 |
| 平均值 (g/kg) | 2.262 | | |
| Average (g/kg) | | | |
| 相对标准偏差 $(\%)$ | | | |
| Relative standard deviation $(\%)$ | 0.51 | | |

3 结 论

常量蒸馏微量滴定法测定魔芋精粉中二氧化硫含量准确度高, 消耗样品与试剂少, 耗时短, 降低了成本, 而且还可应用于其他植物样品中二氧化硫的测定。

参考文献:

- [1] 王肇慈. 粮油食品卫生检测(第二版)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [2] 王义华, 卿晓红, 钱龙, 等. 魔芋精粉中二氧化硫含量的简便测定方法——碘直接滴定法[J]. 贵州农学院学报, 1996, 15(2): 68-71.
- [3] 王中凤, 刘佩瑛, 张盛林. 魔芋粉中 SO_2 测定方法的比较研究[J]. 西南农业大学学报, 2001, 23: 422-424.
- [4] 武汉大学. 分析化学(第四版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.

Key words: monascus pigments powder; bleaching method of determination

中图分类号 TS264.4

文献标识码 A

文章编号 1002-6630(2005)01-0201-04

红曲色素的光稳定性不高^[1~11],这是众所周知的,对于其光稳定性的测定方法大致有以下几种:一是采用太阳光照的方法,配置一定浓度的色素液置于透明玻璃容器中,然后放在太阳光下照射,隔一定时间测定色素液的色价,用照射后的色价除以照射前的色价即为色素的保存率^[1~5]。更准确的测定是将太阳光能量换算成 langleys(500 langleys 相当于夏日太阳光照射一天的能量)来衡量照射强度^[11]。二是用紫外灯照射的方法,将盛有一定浓度色素液的容器(试管或烧杯等)放置于距离紫外灯(40W, 30W)下一定距离(15cm、25cm)处照射,每隔一定时间测定液体色价,计算色价保存率^{[1][3][5][8]}。三是将分离到的水溶性红曲红色素 glutaryl rubropunctamine、N-glutaryl monascorubramine、N-glucosyrubropunctamine、N-glucosymonascorubramine 在水溶液中调吸光度为 0.5 (500nm),置于 Pyrex tube 中,于自然光下放置,测定 500nm 下吸光度的变化^[10]。以上所有测定方法中均涉及到五方面的因素:照射光源,照射距离,色素液照射面积,照射前色素液的吸光度和照射时间。照射光源中太阳光和自然光都不是稳定可靠的光源,其光照能量随气候变化而不同,唯有紫外光在特定功率下光能较稳定,因而紫外灯照射法测定红曲色素光稳定性较为可靠。有机物对紫外光的吸收与距离的关系很大,太近不能区分出不同红曲色素间光稳定性的差别,太远测定时间又太长,不便于操作,根据文献报道^[8~11],距离 15~25cm 比较适宜。玻璃可吸收 90% 以上的紫外光,所以以上文献所用透明容器是玻璃制造的话,用紫外灯照射测定的方法失去意义。在紫外灯下,同一色素液置于试管中和置于烧杯中测定光稳定性,二者结果肯定差别很大。作者本人对此做过实验,即使同一支试管中,敞口和盖塞的测定结果都有很大的差别,这是可以理解的。对于一定量色素液,紫外照射面积的大小对测定结果肯定也有很大的影响,这实质上是一个色素液的厚度问题。另外,根据有机光化学知识^[12],有机染料的光褪色主要原因是氧化反应,其机理是,有机染料受光照射转化为激发三重态,此激发三重态的能量转移给氧,使氧成为激发单重态,单重态氧作为氧化剂,与基态染料分子作用,经过烯型氢化过氧化物、对氧六圆或过氧化物中间体而褪色。当有机染料处于激发三重态时,测定特征波长吸光度,有机物分子的吸光度会因光照而升高,随后因能量转移而下降。因而要准确测定红曲色素光稳定性应选择合适的色素液初始光照浓度。有机物的光化学反应大都涉及自由基的反应^[13],通常市售红曲红色素粉中含有相当量的桔红色色素

和黄色色素(据作者所测二者含量分别达 6% 和 4% 左右),这些色素与红色素产自由基能力不同,它们含量的多少会影响红曲红色素中主要成分红色素光稳定性的测定,因而应首先将三种色素分离,再测定红色素的光稳定性。

1 材料与方法

1.1 材料

红曲红色素选用市售食品用。分离试剂均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 红曲红色素粉的分离

参考文献^[8],将粉状红曲色素和膏状红曲色素先用氯仿:甲醇=50:50 提取,再过硅胶柱(氯仿浸泡)。之前先用氯仿:甲醇=90:10 洗,除去极性小的游离色素,再用氯仿:甲醇=50:50 洗,分离得到色素再用硅胶板薄层层析,层析剂为氯仿:甲醇:水=65:5:4。

1.2.2 色素液紫外可见吸收测定

将红色、桔红色和黄色色素或三种色素的混合液溶于相应溶剂中,以溶剂为空白,用日本津岛紫外可见分光光度计 uv-2501pc, uv-vis recording spectrophotometer shimadzu 测定。

1.2.3 色素液光稳定性测定

取一定浓度的色素液置于($\Phi=12\text{cm}$)平皿中,将平皿置于 40W 紫外灯下距离 15cm 照射,每个 20min 取出定容,测吸光度,色素保存率=(照射后的吸光度/照射前的吸光度) $\times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 红曲色素中红色素、桔红色素和黄色色素的光谱

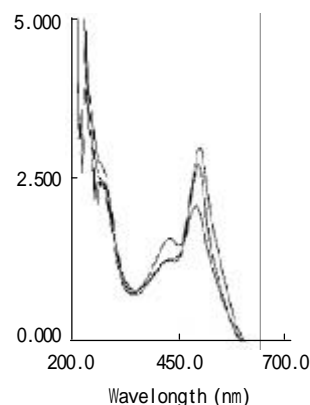


图1 不同溶剂中红色素的可见吸收

Fig.1 Absorption of red pigment in different solvents

学特性

图1是红曲红色素中红色素在甲醇、水、乙醇中的可见吸收,由图中可以看出红色素的最大吸收在 $490 \pm 5\text{nm}$,在甲醇和乙醇中还有 430nm 左右的一个小的吸收峰。图2是桔红色色素在甲醇、水、乙醇和乙酸乙酯中的吸收峰,由图中得知最大吸收在 $374 \pm 5\text{nm}$ 和 $490 \pm 5\text{nm}$,两峰中前者较后者高一些。图3为黄色素在甲醇、乙醇和正己烷中的可见吸收,最大吸收在 $367 \pm 5\text{nm}$ 。红曲色素发酵过程中先生成桔红色色素,然后转化为红色素和黄色素^[10],这一点从桔红色色素所具有的可见吸收可以看出,它具有红色和黄色的吸收峰。

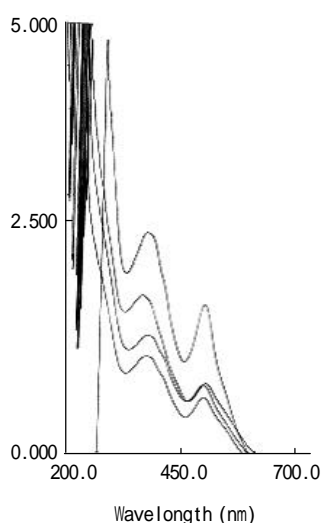


图2 不同溶剂中桔红色色素可见吸收

Fig.2 Absorption of orange pigment in different solvents

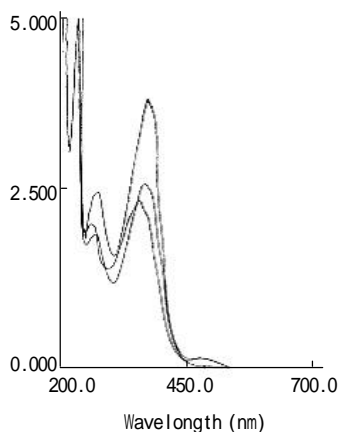


图3 不同溶剂中黄色素的可见吸收

Fig.3 Absorption of yellow pigment in different solvents

2.2 红曲红色素中红色素光稳定性测定色素液最适初始浓度确定

图4为四种不同初始吸光度红色素在紫外照射下吸光度的变化图,其中色素液厚度选为 5.0mm ,由图中可

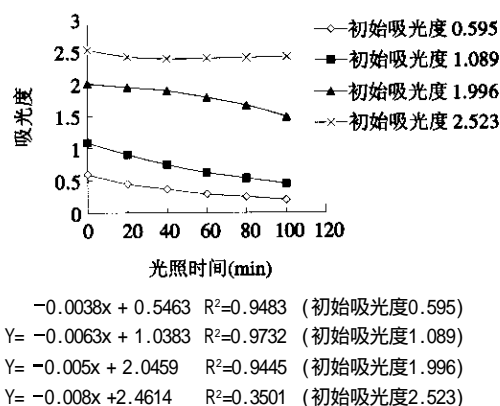


图4 不同初始吸光度对红色素褪色的影响

Fig.4 Effect of different original absorptions of red pigments on its photobleaching

,初始吸光度的同一红色素的光稳定性测定影响很大,当初始吸光度为 2.523 时,光照出现了吸光度先下降然后上升的现象,这与前言中理论所预料吻合,图下四组方程分别为四种不同初始吸光度色素液随时间变化的回归方程,只有当初始吸光度为 1.089 时,回归系数最大为 0.9732 ,初始吸光度过高或过低,回归系数均减小,因而选定色素液的最适合初始吸光度为 1.0 。

2.3 红曲红色素中红色素光稳定性测定过程中色素液厚度的确定

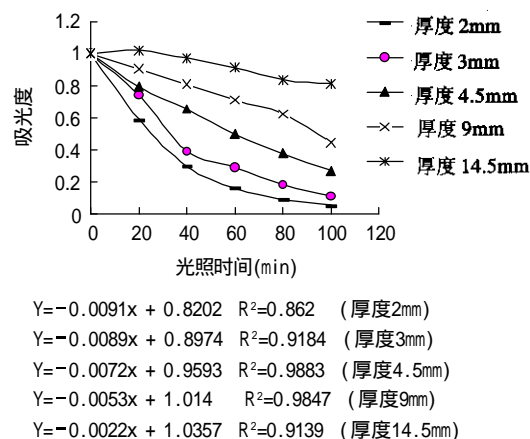


图5 光照色素液厚度对红色素褪色的影响

Fig.5 Effect of different thickness of liquids of red pigments on its photobleaching

图5为不同厚度色素液在紫外光照下随时间变化趋势图,由图中可知,随着色素液厚度增加,色素光稳定性测定的结果越来越大,从趋势图中明显可以看出,厚度为 4.5mm 和 9.0mm 两组的降解曲线接近直线,线性回归分析,二者的相关系数分别为 0.9883 和 0.9847 ,在 80min 以前,二者的曲线类似,厚度 9mm 一组是在 $80 \sim 100\text{min}$ 之间降解突然加快的,因而选择厚度为 4.5mm 一

组作为光稳定性分析的厚度。

2.4 在选定条件下三种色素的光稳定性

表1 红曲红色素中三种色素的光稳定性

Table 1 Photostability of three kinds of monascus red pigments

| 红曲色素 | 初始吸光度 | 光照1h后吸光度 | 色素保存率% |
|------|-------|----------|--------|
| 红色素 | 1.0 | 0.35 | 35 |
| 桔红色素 | 1.0 | 0 | 0 |
| 黄色素 | 1.0 | 0.94 | 94 |

表1为红曲红色素中红、桔红和黄三种色素分别在水、乙酸乙酯和正己烷中的光稳定性结果,紫外光照1h后,红色素保存率为35%,桔红色为0,黄色素为94%,可见黄色素是红曲色素中对光最稳定成分,桔红色对光最不稳定。

3 结 论

3.1 桔红色色素是红曲红色素中对光最不稳定成分。

3.2 红曲红色素中红色素光稳定测定中初始吸光度和色素液厚度应选择在1.0和4.5mm左右。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.

- [4] 陈家文.水溶性红曲色素工业性实验研究[J].食品与发酵工业,1999,26(2):20-24.
- [5] 宋水山,崔慧宵,司世林.红曲色素稳定性研究[J].河北省农科院学报,1995,(2):27-33.
- [6] 周建钟,郭建忠,吴慧英.引起红曲色素降解因素的探讨[J].江西师范大学学报(自然科学版),2003,27(4):161-163.
- [7] Sweeny J G, Estrada-Valdes M C, Iacobucci G A, etc. Photoprotection of the red pigments of *Monascus anka* in aqueous media by 1,4,6-trihydroxynaphthalene[J]. J Agric food chem, 1981, 29: 1189-1193.
- [8] Wong H C, Kehler P E. Production of red water soluble *Monascus* pigments[J]. J Food Sci, 1983, 48: 1200-1203.
- [9] Fabre C E, Santerre A L, Loret M O etc. Production and Food application of the red pigments of *monascus ruber* [J]. J Food Sci, 1993, 58(5): 1099-1102.
- [10] Hajjaj H, Klæbe A, Loret M O, et al. Production and identification of N-glucosyl rubropunctamine and N-glucosyl monascorubamine from *Monascus ruber* and the occurrence of electron donor-acceptor complexes in these red pigments[J]. Appl Environ Microbiol, 1997, 63: 2671-2678.
- [11] Sweeny J G, Wilkinson M M, Iacobucci G A. Effect of flavonoid sulfonates on the photobleaching of anthocyanins in acid solution[J]. J Agric Food chem, 1981, 29: 563-567.
- [12] 曹瑾.光化学概论[M].北京:高等教育出版社,1985.74.
- [13] D O 科恩, R L 德里斯科, 丁树明, 等.有机光化学原理[M].北京:科学出版社,1989.73-78.

信息

湖南粮食流通管理条例将施行

据悉,《湖南省实施〈粮食流通管理条例〉办法》将于2005年1月1日起施行。这标志着湖南省粮食流通管理从此将走上法制化、规范化的道路。据湖南省粮食局局长介绍,湖南省粮食流通量巨大,每年原粮流通量达50亿公斤,成品粮流通量也有20~25亿公斤。

此次即将实施的《办法》按照有利于农民增收、有利于维护粮食市场秩序、有利于保证粮食供应与市场稳定、有利于保障国家粮食安全的原则,重点强调了粮食经营者在收购、储存、加工、销售等经营活动中的行为规范,明确了粮食宏观调控手段和应急机制。为发挥市场机制在粮食资源配置中的基础性作用,《办法》降低市场门槛,允许与培育购销市场主体多元化,鼓励多种所有制市场主体从事粮食经营活动,同时对粮食收购实行许可制度。经营者取得《粮食收购许可证》后,可以在湖南省及全国范围内从事粮食收购活动,严禁任何单位和个人以非法手段阻碍粮食自由流通。

今后,粮食价格将主要由市场形成。《办法》规定,当粮食供求关系发生重大变化时,依国务院的规定执行最低收购价;当粮食价格显著上涨或可能显著上涨时,湖南省人民政府可以采取价格干预措施。其他任何情况都得遵从市场经济规律,由市场供求决定粮食价格。