

食品中虾青素的研究进展

宋瑞龙¹, 马碧霞², 赵 廉², 李春梅^{2*}

(1. 扬州大学 兽医学院, 江苏 扬州 225009; 2. 扬州大学 旅游烹饪学院, 江苏 扬州 225127)

摘要: 虾青素是普遍存在于虾、蟹、大马哈鱼等水产原料中的一种天然色素,也是目前发现的具有最强抗氧化活性的物质,具有多种保健功能。在食品加工过程中,虾青素易发生降解反应,既导致其功能性丧失,又降低了食物的营养价值和食物的色泽等感官特性。

关键词: 虾青素; 食品加工; 降解; 烹饪原料

中图分类号: TS 972.11 文献标志码: A 文章编号: 2095-8730(2019)04-0073-04

虾青素是普遍存在于虾、蟹、大马哈鱼等水产原料中的一种天然色素,作为类胡萝卜素家族的重要一员,是目前被发现的具有最强抗氧化活性的物质,其抗氧化能力远远高于维生素 E、 β -胡萝卜素、葡萄籽、黄体素、原花青素、辅酶 Q10、茶多酚和番茄红素等现有的天然抗氧化剂。^[1-2] 虾青素的超强抗氧化能力激发了研究者关于虾青素对人体健康保健功能的探索。研究表明,虾青素具有预防心血管疾病、保护视力、抗衰老、提高人体免疫力和生育能力等诸多保健功能,^[3-5] 并已被纳入保健食品的范畴。

在食品加工过程中,由于虾青素分子结构稳定性弱,易受加工方式和温度、加工和贮藏过程中氧气、光照、pH 和金属离子等因素的影响而发生降解。^[6] 热加工是使其分子结构异化或者降解的重要影响因素之一。虾青素的降解不仅会导致失去其功能性,还会损失食物的营养价值,影响食物的色泽等感官特性。^[7] 此外,虾青素的降解产物中可能含有带苯环的醛类和酮类物质,对人体健康造成影响。^[8] 因此,了解虾青素在食品加工中的变化规律,有助于指导选择合适的加工方式以维持虾青素的结构稳定性,保持虾青素特有的理化特征,对营养膳食和人体健康有重要的科学价值。

1 虾青素的结构特征

虾青素($C_{40}H_{52}O_4$),又名变胞藻黄素,属于类胡萝卜素的含氧衍生物,相对分子质量为 596.86。1938 年从龙虾中首次被分离出来,由四个异戊二烯单元以共轭双键形式衔接,两端有两个异戊二烯单元构成的六元环(图 1)。虾青素化学名称是 3,3'-二羟基-4,4'-二酮基- β , β' -胡萝卜素。^[2,6]

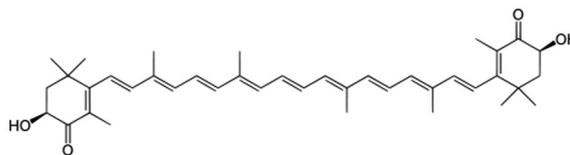


图 1 虾青素的结构

由于虾青素两端的羟基旋光性,使其具有左旋(3S-3'S)、右旋(3R-3'R)和内消旋(3R-3'S)3 种光学异构型态(表 1)。自然界中的虾青素广泛存在于虾、蟹、大马哈鱼和微藻等海洋生物中,少量存在于酵母当中,如红发夫酵母。

虾青素在不同生物体中的存在其光学构型具有一定的差异性。^[2] 被公认为自然界中生产天然虾青素最好的雨生红球藻,其虾青素主要以 3S-3'S 结构存在,以此等藻类为食的虾、蟹等生物体内的虾青素也具有同样构型。虾青素在红发夫酵

收稿日期: 2019-03-20 * 通信作者

基金项目: 江苏省高校自然科学研究面上项目(17KJD330004); 江苏高校优势学科建设工程项目(PAPD); 扬州大学大学生科技创新基金项目(x20180883)

作者简介: 宋瑞龙(1984-),男,山东诸城人,扬州大学兽医学院实验平台讲师,博士,从事实验仪器操作和营养代谢机制研究; 李春梅(1985-),女,江苏南通人,扬州大学旅游烹饪学院副教授,博士,从事功能食品和功能因子机理研究。

母中则主要以3R-3'R构型为主。人工合成虾青素又以3种构型混合存在(约3S-3'S占25%、3R-3'S占50%、3R-3'R占25%)。^[2,9]

表1 虾青素的异构形态及来源

构型	来源	使用范畴
3S-3'S	虾、蟹、鲑鱼、微藻等生物体中	食品添加剂,保健范畴
3R-3'S	红发夫酵母中提取	使用较少
3R-3'R	以胡萝卜素为基质的人工合成	仅用于动物染色

2 虾青素在食品加工过程中结构和功能变化

虾青素在虾蟹外壳中以虾青素酯的形式存在,这是由于虾青素分子结构尾部的羟基(OH)和酮(C=O)使其具有特殊的酯化能力。^[10] 虾青素酯外包裹甲壳蓝特殊蛋白使得鲜活的虾蟹呈现蓝灰色。在加热、光照或者环境(高压、有机溶剂、金属离子等)刺激下,外层的甲壳蓝蛋白会发生降解,虾青素脂质部分溶解形成自由状态,这也是虾蟹会变红的原因。^[11] 在大马哈鱼体内,虾青素往往直接以游离态存在于肌肉组织间隙,所以新鲜大马哈鱼肉呈红色。在虾、蟹、大马哈鱼体内的虾青素,他们的几何结构都主要以全反式结构为主。但是在蒸、煮、炸、炒等烹饪加工过程中,虾青素会发生氧化降解,其分子结构逐渐向顺式结构发生变化,继而发生异构化,形成9-顺式,13-顺式或13,15-双-顺式异构体。^[12-13] BOON等^[8]使用 β -类胡萝卜素作为模型评估氧化效果的研究表明,在异构化过程中,分子发生扭曲形成不成对的旋转状态,而这种状态极易与氧气发生反应。氧化降解导致产生环氧化物、羰基化合物和未表征的低聚物,进一步氧化最终产生短支链羰基化合物、二氧化碳和羧酸链。

随着虾青素的降解,其抗氧化等生物活性也发生变化。LIU等^[14]研究发现,在全反式、9-顺式和13-顺式三种虾青素中,9-顺式虾青素的抗氧化活性最强,具有较强的DPPH自由基清除能力。孙伟红^[15]的研究表明,13-顺式虾青素对DPPH自由基的清除能力和还原力最强,9-顺式虾青素对二十二碳六烯酸过氧化的抑制作用最强。刘涵等^[16]用碘光照法,结果也表明9-顺式虾青素的抗氧化性能显著优于13-顺式虾青素

和全反式虾青素。但随着降解的进程,其抗氧化能力会急剧降低直至消失。

3 食品加工过程中影响虾青素稳定性的因素分析

食品加工过程对虾青素稳定性的影响首先取决于热加工的方法。HERNANDEZ等^[17]实验发现煮熟后虾中虾青素含量比鲜虾显著降低,认为是由于虾青素在虾体内形成的组合蛋白在加热过程中发生了变化所导致。MARTINEZ-DELGADO等^[18]研究也表明,由于复合载体蛋白的部分溶解,与生虾相比,煮熟虾中虾青素的损失更大。由此可以看出,加热对虾青素的稳定性有较大的影响,主要原因在于破坏了包裹虾青素的组合蛋白,使虾青素暴露后发生降解。同等热处理下,虾蟹体内虾青素降解比大马哈鱼的稍缓慢,这是由于酯化虾青素的结构更稳定,这也是虾青素抗氧化能力高于其他类胡萝卜素的原因。^[7,19] 董志俭等^[20]实验发现,相比于煮制工艺,蒸制的南美白对虾具有更高的虾青素含量,并在6min时含量最高(58.00 $\mu\text{g/g}$),并认为蒸制是南美白对虾的一种良好热加工方式。也有研究显示,相对水煮,微波加工能更好地保留虾中的虾青素。微波处理可能会通过极性分子相互作用,使溶液稳定上升得较慢。而水煮加工时,虾的各个部位完全浸没在水中,传热系数在水溶液中更高,高温使得虾青素降解更严重。^[21] 油炸的温度相对更高(100~230 $^{\circ}\text{C}$),对虾青素的破坏也更为显著。此外,虾青素作为一种脂溶性的胡萝卜素更容易溶解在油中,所以油炸时原料中的虾青素更容易从组织中释放出来,从而使原料中的虾青素含量会进一步降低。但是无论是何种热加工方式,如果热处理时间过长,虾青素都会随着水分流失而减少,导致含量下降。

食品加工过程中,除了热加工方式,还有储存方式、光照、酸、碱、乙醇、金属离子等都可能引起虾青素从反式到顺式异构化,进而发生降解。^[22-23] 袁超等^[24]利用热重/差热分析了虾青素的热稳定性,发现其开始分解的温度为250 $^{\circ}\text{C}$ 左右。将虾青素置于70~90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的米糠、芝麻油、棕榈油中,可保证虾青素的含量在84%~90%,但在120~150 $^{\circ}\text{C}$ 下,虾青素的浓度会迅速下降。^[25] BOON等^[8]注意到光能刺激类胡萝卜素

与自由基的结合,从而加快降解。NIAMNUY 等^[26]也曾报道,晒干的虾中虾青素的损失高于使用干燥剂的虾,这表明光化学反应加速了虾青素的损失。酸和碱都可能引起双键异构化和酯化,而虾青素在碱性介质中更不稳定。VILLALOBOS - CASTILLEJOS 等^[27]发现虾青素在 pH4 时表现出稳定性增加,而当 pH 从 4 增加到 7 时,其浓度降低了 60%。金属离子铜与乙醇同在时,也会加速虾青素的降解。

由此可见,在食品加工过程中,为了降低虾青素的降解,首先要考虑选择合适的热加工方式,加工过程中避免与光和氧接触,以及减少油脂的使用等。^[8,10]同时,可以选择氧化稳定性较强的制剂或者与虾青素相互作用后可以发挥抗氧化保护作用的其他食物成分,^[10]如 pH 值接近 4 的柑橘类饮料、酸奶和明胶甜点等。ANARJAN 等^[28]报道,适当的维生素 C 和维生素 E 等抗氧化物可以很好地保护虾青素避免降解。

4 结语

虾青素在食品加工时的降解机制十分复杂。一方面,由于食品加工程序复杂,涉及到光、热、金属离子等,都会对虾青素的降解产生影响;另一方面,食品原料体系复杂,不同的原料中主要成分如纤维素、淀粉、蛋白质、脂、糖等对虾青素的影响尚未可知。因此,我们需要采用科学的手段进一步探索研究其降解机制,从而为维持食品加工过程中虾青素的结构稳定性,保持虾青素特有的颜色特征及功能特性提供理论依据。

参考文献:

- [1] LEE S H, MIN D B. Effects, quenching mechanisms and kinetics of carotenoids in chlorophyll - sensitized photooxidation of soybean oil [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1990, 38(8): 1630 - 1634.
- [2] AMBATI R R, PHANG S M, RAVI S, et al. Astaxanthin: Sources, extraction, stability, biological activities and its commercial applications - A review [J]. *Marine Drugs*, 2014, 12(1): 128 - 152.
- [3] YUAN J P, PENG J, YIN K, et al. Potential health - promoting effects of astaxanthin: A high - value carotenoid mostly from microalgae [J]. *Molecular Nutrition and Food Research*, 2011, 55(1): 150 - 165.
- [4] ABDELZAHER L A, IMAIZUMI T, SUZUKI T, et al. Astaxanthin alleviates oxidative stress insults - related derangements in human vascular endothelial cells exposed to glucose fluctuations [J]. *Life Science*, 2016, 150: 24 - 31.
- [5] CHEN J T, KOTANI K. Astaxanthin as a potential protector of liver function: A Review [J]. *Journal of Clinical Medicine Research*, 2016, 8(10): 701 - 704.
- [6] HERRERA - ANDRADE M H, SÁNCHEZ - MACHADO D I, LÓPEZ - CERVANTES J, et al. Extracción de la astaxantina y su estabilidad [J]. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 2011, 7(1): 21 - 27.
- [7] MARTÍNEZ - DELGADO A A, KHANDUAL S, VILLANUEVA - RODRÍGUEZ S J. Chemical stability of astaxanthin integrated into a food matrix: effects of food processing and methods for preservation [J]. *Food Chemistry*, 2017, 225: 23 - 30.
- [8] BOON C S, MCCLEMENTS D J, WEISS J, et al. Factors influencing the chemical stability of carotenoids in foods [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2010, 50(6): 515 - 532.
- [9] HIGUERA - CIAPARA I, FELIX - VALENZUELA L, GOYCOOLEA F M, et al. Microencapsulation of astaxanthin in a chitosan matrix [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 56(1): 41 - 45.
- [10] MELÉNDEZ M A, VICARIO I, HEREDIA F. Estabilidad de los pigmentos carotenoides en los alimentos [J]. *Archivos Latinoamericanos Nutrition*, 2004, 54(2): 209 - 215.
- [11] HENMI H, HATA M, HATA M. Astaxanthin and/or - canthaxanthin - actomyosin complex in salmon muscle [J]. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 1989, 55(9): 1583 - 1589.
- [12] YUAN J P, CHEN F. Hydrolysis kinetics of astaxanthin esters and stability of astaxanthin of *haematococcus pluvialis* during saponification [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, 47(1): 31 - 35.
- [13] LERFALL J, BIRKELAND S. Effect of high pressure processing on astaxanthin stability [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2014, 9(1): 294 - 297.
- [14] LIU X, OSAWA T. Cis astaxanthin and especially 9 - cis astaxanthin exhibits a higher antioxidant activity in vitro compared to the all - trans isomer [J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2007, 357(1): 187 - 193.
- [15] 孙伟红. 不同来源虾青素的分离制备及其构效关系研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015: 82 - 83.

- [16] 刘涵,陈晓枫,刘晓娟,等.不同几何构型虾青素的体外抗氧化作用及对秀丽隐杆线虫氧化应激的保护作用[J].食品科学,2019,40(3):178-185.
- [17] HERNANDEZ B J A, OCHOA A A, VALERIO - ALFARO G, et al. Cholesterol oxidation and astaxanthin degradation in shrimp during sun drying and storage [J]. Food Chemistry, 2014, 145: 832 - 839.
- [18] MARTINEZ - DELGADO A A, KHANDUAL S, VILLANUEVA - RODRIGUEZ S J. Chemical stability of astaxanthin integrated into a food matrix: Effects of food processing and methods for preservation [J]. Food Chemistry, 2017, 225: 23 - 30.
- [19] HUSSEIN G, SANKAWA U, GOTO H, et al. Astaxanthin, a carotenoid with potential in human health and nutrition [J]. Journal of Natural Products, 2006, 69 (3): 443 - 449.
- [20] 董志俭,王庆军,孙丽平,等.热处理方式对南美白对虾虾青素含量、氨基酸组成及脂肪酸组成的影响[J].食品工业科技,2017,23(38):14-28.
- [21] ZHAO L, ZHAO G, CHEN F, et al. Different effects of microwave and ultrasound on the stability of (all - E) - astaxanthin [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54 (21): 8346 - 8351.
- [22] BRUJIN W, WEESEPOEL Y, VINCKEN JP, et al. Fatty acids attached to all - trans - astaxanthin alter its cis - trans equilibrium, and consequently its stability, upon light - accelerated autoxidation [J]. Food Chemistry, 2016, 194: 1108 - 1115.
- [23] ZHAO L, CHEN F, ZHAO G, et al. Isomerization of trans - astaxanthin induced by Copper(II) ion in ethanol [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(24):9620-9623.
- [24] 袁超,金征宇.虾青素的热稳定性及分解动力学[J].天然产物研究与开发,2010,22(6):1085-1087.
- [25] RAO A R, SARADA R. Stabilization of astaxanthin in edible OILS AND ITS use as an antioxidant [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2007, 87 (6): 957 - 965.
- [26] NIAMNUY C, DEVAHASTIN S, SOPONRONNARIT S, et al. Kinetics of astaxanthin degradation and color changes of dried shrimp during storage [J]. Journal of Food Engineering, 2008, 87(4):591-600.
- [27] VILLALOBOS - CASTILLEJOS F, CEREZAL - MEZQUITA P, JESÚS H D, et al. Production and stability of water - dispersible astaxanthin oleoresin from *Phaffia rhodozyma* [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2013, 48(6):1243-1251.
- [28] ANARJAN N, TAN C P. Chemical stability of astaxanthin nanodispersions in orange juice and skimmed milk as model food systems [J]. Food Chemistry, 2013, 139: 527 - 531.

Research progress on astaxanthin in food

SONG Ruilong¹, MA Bixia², ZHAO Lian², LI Chunmei²

(1. College of Veterinary Medicine, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225009, China;

2. College of Tourism and Cuisine, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225127, China)

Abstract: Astaxanthin is a natural pigment commonly found in aquatic raw materials such as shrimp, crab, and salmon. It is also the most potent antioxidant activity found at present, and has many health functions. During the food processing process, astaxanthin is prone to degradation, which leads to the loss of its functional properties, and reduces the nutritional value and the sensory properties, like colour and lustre, of food.

Key words: astaxanthin, food processing, degradation, cooking material

(责任编辑:赵勇)