

玫瑰茄红色素在金属盐溶液中的稳定性研究

王丽霞¹, 肖丽霞^{2*}, 吴志玲¹, 范伶俐¹, 陆 丞³

(1. 莆田学院环境与生物工程学院枇杷种质资源创新与利用福建省高校重点实验室, 福建 莆田 351100; 2. 扬州大学食品科学与工程学院, 江苏 扬州 225127; 3. 福建省农业科学院农业生态研究所, 福州 350013)

摘要:玫瑰茄红色素的主要成分为花色苷, 其性质不稳定。为有效利用玫瑰茄红色素, 研究了其在金属盐溶液中的呈色及热稳定性。结果表明, 玫瑰茄红色素在 KCl 溶液中的呈色及热稳定性变化不大, CaCl₂、ZnSO₄ 及 MgCl₂ 溶液对玫瑰茄红色素具有增色作用, 并能增强玫瑰茄红色素的热稳定性, CuCl₂、FeCl₂ 及 FeCl₃ 溶液对玫瑰茄红色素具有变色并破坏其热稳定性的作用, 而 Na₂CO₃ 可能由于改变了溶液 pH 值而影响玫瑰茄红色素的色泽稳定性。

关键词:玫瑰茄红色素; 金属盐溶液; 呈色; 热稳定性

中图分类号: TS264.4

文献标识码: A

文章编号: 2096-5877(2022)01-0156-05

Study on the Stabilities of Roselle Red Pigment in Metal Salt Solutions

WANG Lixia¹, XIAO Lixia^{2*}, WU Zhiling¹, FAN Lingying¹, LU Zheng³

(1. School of Environmental and Biological Engineering, Key Laboratory of Loquat Germplasm Innovation and Utilization, Putian University, Putian 351100; 2. College of Food Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127; 3. Agricultural Ecology Institute, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou 350013, China)

Abstract: The key component of red pigment in roselle is anthocyanins, which is of unstable properties. In order to effectively use the pigment, the coloration and thermal stabilities of the pigment in metal salt solutions were investigated. Results showed that KCl solution have little effect on the coloration and thermal stabilities of roselle red pigment. CaCl₂, ZnSO₄ and MgCl₂ solutions can not only strengthen the color, but enhance the thermal stabilities of roselle red pigment. CuCl₂, FeCl₂ and FeCl₃ solutions make the color change and have destructive effect on the stabilities of the pigment. While Na₂CO₃ solution may affect the color stabilities of the pigment by changing pH value of the solution.

Key words: Roselle red pigment; Metal salt solutions; Coloration; Thermal stability

玫瑰茄红色素又称班瑰茄, 是从玫瑰茄花萼中提取的花色苷类色素, 是一种安全、无毒的天然食用色素, 具有抗氧化、降血脂、降血压、降低脉搏、抗白血病、保护肝脏、抗肿瘤、预防动脉粥样硬化和氧化应激、抗菌、调节脂质代谢、抗糖尿病等作用^[1-2]。其主要呈色成分包括矢车菊素-3-葡萄糖苷、飞燕草素-3-葡萄糖苷、矢车菊素-3-接骨木二糖苷和飞燕草素-3-接骨木二糖苷四种花色苷^[3-4]。然而, 花色苷性质不稳定, 易受多种

外界环境因素的影响, 限制了其广泛且有效的应用。

关于玫瑰茄红色素稳定性研究的报道, 主要集中于 pH、温度、光照、金属离子、氧化剂和还原剂、食品添加剂等对玫瑰茄红色素粗提液稳定性的影响^[5], 对于玫瑰茄红色素纯化物稳定性的研究较少。其中, 金属盐溶液对玫瑰茄红色素稳定性的影响及增色或破坏性机理还有待于进一步研究与探讨。本文研究了儿种不同价态金属盐溶液中玫瑰茄红色素纯化物的呈色稳定性及热稳定性规律, 为其进一步开发利用提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

玫瑰茄干花萼, 购于漳州市金三角生物科技有限公司, NaH₂PO₄·2H₂O、C₆H₈O₇·H₂O、CaCl₂、KCl、ZnSO₄·7H₂O、CuSO₄、FeCl₂·4H₂O、MgCl₂·

收稿日期: 2019-10-11

基金项目: 莆田学院博士科研启动基金(2019022); 国家级大学生创新创业训练计划项目(202011498013); 福建省科技计划重点项目(高校产学研项目)(2015N5003)

作者简介: 王丽霞(1979-), 女, 副教授, 博士, 主要从事玫瑰茄、魔芋葡甘聚糖结构、功能、高值化方面的研究。

通讯作者: 肖丽霞, 女, 博士, 教授, E-mail: lxxiao@yzu.edu.cn

6H₂O、FeCl₃、Na₂CO₃,均为分析纯,购自漳州市翠林化玻仪器有限公司。pH3.0柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲液的配制:分别称取10.507 g一水合柠檬酸及17.8 g二水合磷酸氢二钠,用去离子水溶解后,分别定容至500 mL,得0.1 mol/L柠檬酸标准溶液及0.2 mol/L磷酸氢二钠标准溶液,备用;将两种溶液混合,并用pH计调节pH至3.0,得柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲液。

1.2 仪器设备

WK-150全新气流式超微粉碎机(欣镇企业有限公司);FA2004电子天平(广州市博勒泰贸易有限公司);KQ-200VDE型双频数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);TGL-20M台式高速冷冻离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵/RE-301旋转蒸发仪(巩义市予华仪器有限责任公司);自动收集器(上海青浦沪西仪器厂);ZK-82A真空干燥箱(上海实验仪器总厂);STARTER 2100/3C PRO精密数显酸度计(上海旦鼎国际贸易有限公司);UV-1100紫外分光光度计(上海美谱达仪器有限公司);DHG-9030A电热鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 玫瑰茄花色苷的制备

玫瑰茄干花萼经WK-150全新气流式超微粉碎机粉碎,粒径0.074 mm,未过粗末继续粉碎至完全通过。称取超微粉碎粉与蒸馏水以1:130(W/V)的比例混合均匀,于50℃超声波清洗器中超声处理30 min,超声功率60%,冷冻离心,取上清液^[6]。再于40℃减压旋转蒸发浓缩得到红色黏稠的粗提液,并经HPD-100大孔树脂纯化^[7],进一步减压浓缩得到纯化的玫瑰茄色素浓缩液,真空干燥得到紫红色粉末,即为玫瑰茄红色素。采用pH示差法测定花色苷含量为10.81 mg/g^[6]。

1.3.2 玫瑰茄红色素在金属盐溶液中的稳定性

称取一系列质量梯度的金属盐于烧杯中,加入少量pH3.0缓冲溶液溶解后,定容至50 mL,倒入烧杯,然后在50 mL金属盐溶液中加入0.025 g玫瑰茄红色素,缓慢摇匀。以未添加金属盐溶液的红色素溶液为对照,在520 nm波长下测定吸光值,接着70℃恒温加热1 h,迅速冷却后再次测定吸光值,加热、冷却、测定步骤重复5次。以研究随着加热时间的延长,玫瑰茄红色素在不同浓度金属盐溶液中的呈色稳定性及热稳定性规律。每处理重复测定3次,取平均值。

2 结果与分析

2.1 玫瑰茄红色素在KCl溶液中的稳定性

由图1可知,玫瑰茄红色素在不同浓度KCl溶液中的吸光值均随加热时间延长而降低,且变化趋势相同。即加热1 h时,吸光值降低趋势明显,加热2 h后吸光值降低趋势减缓,表明加热对花色苷起降解作用,且花色苷的降解是一个吸热过程^[8];比较同一时间含不同浓度KCl玫瑰茄红色素溶液的吸光值,差异不明显,总体上稍微小于对照组,说明KCl对玫瑰茄红色素溶液的稳定性不会造成较大破坏,也不会对玫瑰茄红色素稳定性起到保护作用。与KCl对野生毛葡萄皮渣花色苷稳定性影响较小的结论一致^[9]。但KCl对越橘花色苷具有一定的护色作用^[10],说明K⁺对不同来源的花色苷稳定效果存在差异。这可能是由于花色苷来源不同,而不同来源的花色苷种类和结构不同所致^[11]。

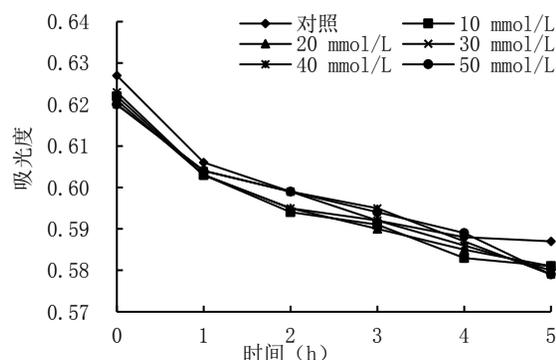


图1 玫瑰茄红色素在不同浓度KCl溶液中的稳定性

2.2 玫瑰茄红色素在CaCl₂溶液中的稳定性

由图2可知,玫瑰茄红色素在不同浓度CaCl₂溶液中的吸光值均高于未添加Ca²⁺的溶液,且随着CaCl₂浓度的增加,同一时间测得的玫瑰茄红色素溶液吸光值增大,说明CaCl₂对玫瑰茄红色素具有增色作用。此外,在加热5 h后,玫瑰茄红色素在不同浓度CaCl₂溶液中的吸光度均高于对照组,说明CaCl₂能够增强玫瑰茄红色素的热稳定性。这可能是由于Ca²⁺与花色苷的邻位羟基结构发生络合反应形成了稳定的螯合物,从而对花色苷起到保护作用^[12],也有观点认为CaCl₂对玫瑰茄红色素起护色作用的机理是由于Cl⁻与花色苷结合形成稳定结构^[13]。然而,结合考虑KCl对玫瑰茄红色素无护色或增色效应,认为CaCl₂对玫瑰茄红色素起护色作用的原因可能是Ca²⁺的作用。此结论与谷玉娟等^[14]对于CaCl₂对彩麦麸皮花色苷

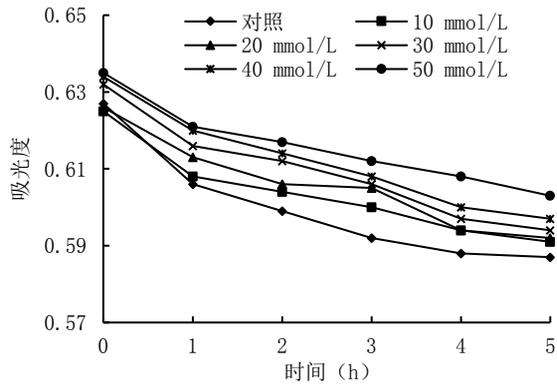


图2 玫瑰茄红色素在不同浓度 CaCl_2 溶液中的稳定性

起护色作用的结果一致;但也有研究表明, CaCl_2 对马齿苋花色苷有明显的破坏作用^[15]。

2.3 玫瑰茄红色素在 ZnSO_4 溶液中的稳定性

由图3可知,玫瑰茄红色素在不同浓度 ZnSO_4 溶液中的吸光值均高于未添加 Zn^{2+} 的色素溶液,且随着 ZnSO_4 浓度的增大而增大。加热5 h时,含不同浓度 ZnSO_4 的色素溶液吸光值均高于对照组。由此可见, ZnSO_4 对玫瑰茄红色素具有增色作用,且能够增强玫瑰茄红色素的热稳定性。这可能是由于 Zn^{2+} 与花色苷B-环上的邻位羟基形成配合物^[16],这种配合物的稳定性高于花色苷,且一旦生成不易逆转,从而体现出对花色苷的保护作用。该结论与唐东芹等^[17]研究得出的高浓度 Zn^{2+} 对风信子花色苷具有增色作用的结果一致,但与杨晓娜等^[18]研究发现 Zn^{2+} 引起龙陵紫皮石斛花色苷褪色的结果相反。比较发现,前者研究的 Zn^{2+} 浓度范围为 0.000 1~0.100 0 mol/L,认为高浓度 Zn^{2+} 对花色苷具有增色作用,而后者所研究的 Zn^{2+} 浓度始终保持在 0.000 5 mol/L。由此可见,高浓度的 Zn^{2+} 对花色苷起增色作用,因此在玫瑰茄产品的加工过程中,可加入适当浓度的 Zn^{2+} ,从而保证产品在加热过程中仍然拥有诱人的色泽。

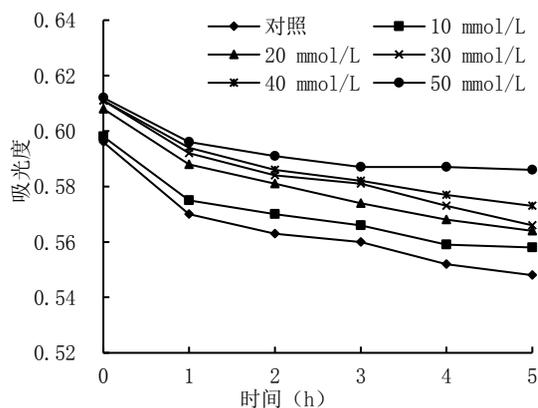


图3 玫瑰茄红色素在不同浓度 ZnSO_4 溶液中的稳定性

2.4 玫瑰茄红色素在 MgCl_2 溶液中的稳定性

由图4可知,随着加热时间的延长,所有组别溶液的吸光值都在降低,在同一时间,含不同浓度 MgCl_2 的色素溶液吸光值均高于对照组,且随着 Mg^{2+} 浓度的增加,溶液吸光值增大,加热5 h后,所有组别色素溶液吸光值均高于对照组。表明 Mg^{2+} 对玫瑰茄花色苷具有的增色及稳定作用,可能是由于 Mg^{2+} 与花色苷发生螯合反应,起到护色的作用^[16];杨晓娜等^[18]研究表明 MgCl_2 对龙陵紫皮石斛花色苷具有增色及稳定作用,但肖凤燕^[19]研究表明 Mg^{2+} 对山葡萄花色苷稳定性无影响。说明 Mg^{2+} 对不同来源的花色苷影响不同。

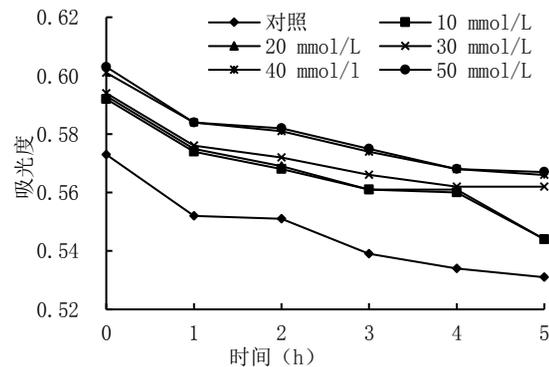


图4 玫瑰茄红色素在不同浓度 MgCl_2 溶液中的稳定性

2.5 玫瑰茄红色素在 CuSO_4 溶液中的稳定性

由图5可知,未加热时,玫瑰茄红色素在 CuSO_4 溶液中的吸光值均高于未添加 Cu^{2+} 的色素溶液。随着加热进行,同一时间测得玫瑰茄红色素在 CuSO_4 溶液中的吸光值均比对照组低,且玫瑰茄红色素溶液由鲜红色变成了红棕色,尤以加热3 h后颜色变化明显。由此得出, CuSO_4 对玫瑰茄红色素的稳定性影响很大,且在加热过程中起到变色作用,这可能是由于 Cu^{2+} 催化花色苷结构上的酚羟基氧化,促使花色苷降解而变色。该结果与郭思杙等^[20]、孟庆昕等^[21]的研究一致。

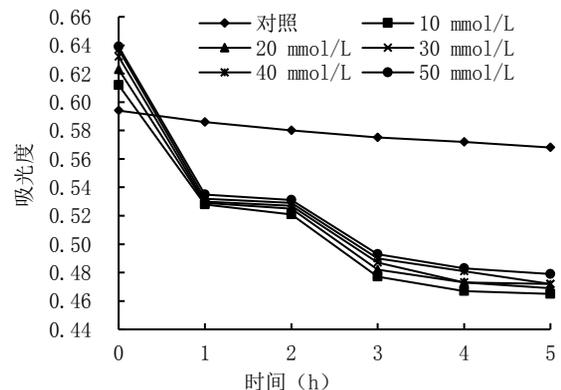


图5 玫瑰茄红色素在不同浓度 CuSO_4 溶液中的稳定性

2.6 玫瑰茄红色素在 FeCl_2 溶液中的稳定性

由图6可知,在0~1 h内,六组玫瑰茄红色素溶液的吸光值相差不大,随着加热进行(2~5 h),含不同浓度 FeCl_2 的玫瑰茄红色素溶液的吸光值显著变化,均高于对照组。随着 FeCl_2 浓度的增大,玫瑰茄红色素溶液的吸光值增大,然而添加 Fe^{2+} 使得玫瑰茄红色素溶液的颜色从玫红色变成红棕色并且产生了白色絮状沉淀,且随着加热时间延长及 Fe^{2+} 浓度的增加,白色絮状沉淀增多,表明 Fe^{2+} 破坏了玫瑰茄红色素的稳定性,并导致其变色。这可能是由于 Fe^{2+} 与花色苷发色团通过阳离子- π 相互作用络合,改变了花色苷的结构,进而改变其色泽,并产生沉淀^[22]。其与 Fe^{2+} 使风信子花色苷变色的结果一致^[17],但 Fe^{2+} 对越橘花色苷却起保护作用^[10],这可能是由于添加的 Fe^{2+} 浓度不同,或者是 Fe^{2+} 对不同来源的花色苷影响不同所致。事实上, Fe^{2+} 对花色苷稳定性的影响不能仅从对花色苷在 520 nm 处的吸光值的影响来判断,还应考虑 Fe^{2+} 对溶液色泽变化、澄清度及沉淀等方面的影响。从图6稳定性规律及实验现象可得出, Fe^{2+} 对玫瑰茄红色素的稳定性产生不利影响,具有使其变色的作用,因此在玫瑰茄色素的提取、加工和贮存过程中应避免接触铁制器具。

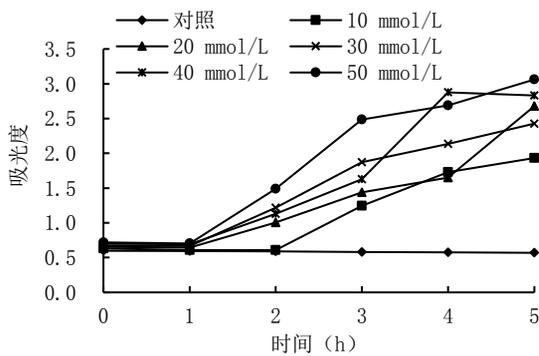


图6 玫瑰茄红色素在不同浓度 FeCl_2 溶液中的稳定性

2.7 玫瑰茄红色素在 FeCl_3 溶液中的稳定性

由图7可知,随着 FeCl_3 浓度的增加,玫瑰茄红色素溶液的吸光值也随之增加,且均比对照组高。但是实验发现,添加了 FeCl_3 的玫瑰茄红色素溶液在加热过程中由玫红色变成了橘黄色,且 FeCl_3 浓度越高,变色程度越明显,即 Fe^{3+} 对玫瑰茄花色苷的稳定性起破坏作用,这可能是由于 Fe^{3+} 加快色素氧化分解成醌式碱^[23]。此外, FeCl_3 本身呈棕黄色,且 Fe^{3+} 也易与花色苷发生络合反应,增加 π 络合物电子层的激发能,使溶液最大吸收波长发生蓝移,改变花色苷的结构,促使其颜色变成姜黄色^[24]。研究表明, Fe^{3+} 对越橘花色苷具有破

坏作用,并推测是由于花色苷中的酚羟基结构与 Fe^{3+} 发生反应产生沉淀,使其稳定性降低^[10];而对红肉桃花色苷有显著护色作用^[25]。表明 Fe^{3+} 对不同来源花色苷稳定性的影响规律不同,对于玫瑰茄产品,在加工及贮存过程中应避免使用铁制容器。

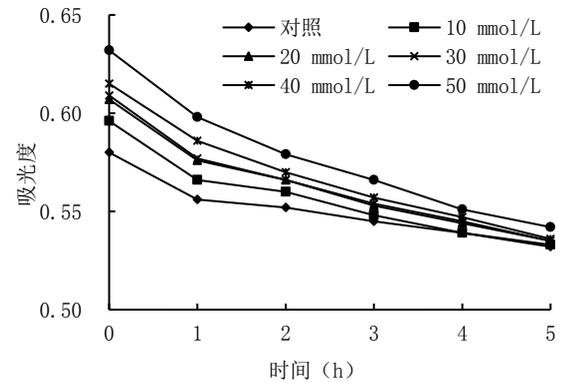


图7 玫瑰茄红色素在不同浓度 FeCl_3 溶液中的稳定性

2.8 玫瑰茄红色素在 Na_2CO_3 溶液中的稳定性

实验可见,加入 Na_2CO_3 所配制的玫瑰茄红色素溶液底部产生气泡,这可能是由于 Na_2CO_3 中的 CO_3^{2-} 离子与玫瑰茄红色素提纯物中所含有机酸发生反应,生成 H_2CO_3 或 CO_2 所致。由图8可知,在同一测定时间,添加 10~30 mmol/L Na_2CO_3 的玫瑰茄红色素溶液的吸光值随着 Na_2CO_3 浓度的增加而减小,这可能是由于 CO_3^{2-} 离子与有机酸反应后, CO_2 逸出,溶液 pH 升高所致。而添加 30~50 mmol/L 浓度 Na_2CO_3 的玫瑰茄红色素溶液,随着 Na_2CO_3 浓度的增加,其吸光值增大。在实验过程中发现,含 Na_2CO_3 的玫瑰茄红色素溶液颜色明显比对照组红,且红色随着 Na_2CO_3 浓度的增加而增加,这可能是由于随着 Na_2CO_3 浓度的增加, Na^+ 效应占优势, Na^+ 对玫瑰茄花色苷具有增色作用^[26]。但总体上含 Na_2CO_3 的玫瑰茄花色苷溶液的吸光值均比对照组低,这是由于 Na^+ 和 CO_3^{2-} 离子综合作用的结果。加热后含 Na_2CO_3 的玫瑰茄红色素溶液

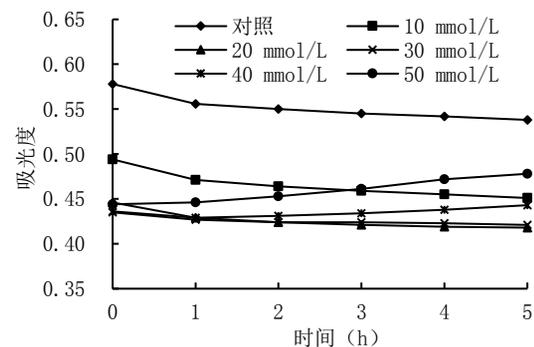


图8 玫瑰茄红色素在不同浓度 Na_2CO_3 溶液中的稳定性

变得澄清透亮,即透光率增加,其结果与吸光值降低一致。

3 结 论

通过研究不同价态金属盐溶液中玫瑰茄红色素的稳定性规律发现,KCl对玫瑰茄红色素的稳定性无明显破坏作用;CaCl₂、ZnSO₄及MgCl₂对玫瑰茄红色素具有一定的增色效应,因此在食品加工过程中可以通过适当添加食品级氯化钙、硫酸锌及氯化镁增强玫瑰茄红色素的呈色稳定性以及热稳定性;CuCl₂、FeCl₂及FeCl₃对玫瑰茄红色素稳定性具有破坏作用,因此玫瑰茄在加工贮藏过程中应避免与铁制、铜制器具接触;而Na₂CO₃可能通过改变溶液的pH值影响花色苷的稳定性,因此在碳酸饮料中不适合使用玫瑰茄红色素作为赋色剂。

参考文献:

- [1] 李玉珠,杜木英,何 瑞,等.玫瑰茄花萼生理活性成分及其开发利用研究进展[J].中国调味品,2017,42(6):170-174.
- [2] Sinela A, Rawat N, Mertz C, et al. Anthocyanins degradation during storage of *Hibiscus sabdariffa*, extract and evolution of its degradation products[J]. Food Chemistry, 2017, 214: 234-241.
- [3] Riaz G, Chopra R. A review on phytochemistry and therapeutic uses of *Hibiscus sabdariffa* L. [J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2018, 102: 575-586.
- [4] Maciel L G, Carmo M A V, Azevedo L, et al. *Hibiscus sabdariffa* anthocyanins-rich extract: Chemical stability, *in vitro* antioxidant and antiproliferative activities[J]. Food and Chemical Toxicology, 2018, 113: 187-197.
- [5] 任建军.水溶性玫瑰茄色素稳定性研究[J].农产品加工,2017(9):5-7.
- [6] 王丽霞,王贤龙,王玉玲,等.超声波辅助提取玫瑰茄色素的工艺研究[J].食品研究与开发,2017,38(14):38-43.
- [7] 祝 波,李永强.山楂中原花青素的大孔吸附树脂纯化工艺研究[J].东北农业科学,2019,44(2):62-67.
- [8] Peron D V, Fraga S, Antelo F. Thermal degradation kinetics of anthocyanins extracted from juçara (*Euterpe edulis* Martius) and 'Italia' grapes (*Vitis vinifera* L.), and the effect of heating on the antioxidant capacity[J]. Food Chemistry, 2017, 232: 836-840.
- [9] 管敬喜,文仁德,成 果,等.野生毛葡萄皮渣花色苷稳定性研究[J].食品科技,2017,42(12):210-214.
- [10] 张志博,李安文,李 勤,等.越橘花色苷稳定性研究[J].食品研究与开发,2013,34(19):5-8.
- [11] 李颖畅,孟宪军,周 艳,等.金属离子和食品添加剂对蓝莓花色苷稳定性的影响[J].食品科学,2009,30(9):80-84.
- [12] 赵 桃,唐亚伟,单月琴,等.青裸紫色素的基本性质及其抗氧化能力[J].食品与发酵工业,2010,36(8):68-73.
- [13] 章建浩,陈 松,刘海斌,等.食用玫瑰茄红色素的稳定性研究[J].食品科技,2001,26(1):49-55.
- [14] 谷玉娟,苏东民,时玉晴,等.彩麦麸皮花色苷的稳定性研究[J].食品工业,2016,37(4):31-33.
- [15] 陈 凌,骆卢佳,曹巧巧,等.马齿苋花色苷的稳定性分析[J].现代食品科技,2019,35(1):227-232.
- [16] Luna-Vital D, Cortez R, Ongkowitzo P, et al. Protection of color and chemical degradation of anthocyanin from purple corn (*Zea mays* L.) by zinc ions and alginate through chemical interaction in a beverage model[J]. Food Research International, 2018, 105: 169-177.
- [17] 唐东芹,徐怡倩,袁 媛,等.理化因素对风信子花色苷稳定性的影响[J].南京农业大学学报(自然科学版),2016,40(4):69-73.
- [18] 杨晓娜,徐 玲,尹卓平,等.龙陵紫皮石斛色素的提取及其稳定性[J].食品科学,2015,36(9):49-54.
- [19] 肖凤燕.山葡萄花色苷稳定性研究[J].北方园艺,2016(16):33-36.
- [20] 郭思杙,张 薇,吕远平.金属离子对紫甘蓝花青素颜色稳定性的影响[J].中国调味品,2017,42(6):152-158.
- [21] 孟庆昕,高逸雯,姚思敏,等.金属离子对黑果枸杞中花青素颜色稳定性的影响[J].湖北农业科学,2018,57(22):113-117.
- [22] Kunsági-Máté S, Ortmann E, Kollár L, et al. Effect of ferrous and ferric ions on copigmentation in model solutions[J]. Journal of Molecular Structure, 2008, 891:471-474.
- [23] 韦边红,李小兰,张明生,等.金铁愈伤组织花色苷的稳定性研究[J].山地农业生物学报,2013,35(2):7-14.
- [24] 唐晓珍,姜红波,孙淑静,等.玫瑰茄红色素稳定性的影响因素[J].中国调味品,2003,28(3):37-40.
- [25] 王 露,孙双勋,邵焯丹,等.红肉桃花色苷的提取纯化及稳定性研究[J].食品工业科技,2014,35(24):113-117.
- [26] 游东宏.玫瑰茄红色素的提取及稳定性的研究[J].宁德师专学报(自然科学版),2001,13(3):201-203.

(责任编辑:王丝语)