

紫甘蓝色素稳定性研究

付世涛, 张剑鸣, 曹灿灿, 汪志慧, 秦超然, 张建*, 熊辉*

华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074

摘要: 本文以紫甘蓝蔬菜为原料, 进行了pH、金属离子和各种食品添加剂等一系列稳定性分析, 探索紫甘蓝色素的最佳存储和使用环境。研究表明, 紫甘蓝色素对pH敏感, 随着pH增大, 色素保留率逐渐减小; 不同金属离子对紫甘蓝色素的稳定性也有影响, Fe^{3+} 会破坏紫甘蓝色素的结构, 降低稳定性, 保留率仅为8.68%; 而 Ca^{2+} 能提高其稳定性。添加剂蔗糖也可提高其稳定性, 其中 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的蔗糖水溶液可将保留率提升至119.48%; 而食盐、苯甲酸钠和山梨酸钾均会降低其稳定性。

关键词: 紫甘蓝色素; 影响因素; 稳定性

中图分类号: G64; O6

Study on the Stability of Purple Cabbage Pigment

Shitao Fu, Jianming Zhang, Cancan Cao, Zhihui Wang, Chaoran Qin, Jian Zhang*, Hui Xiong*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China.

Abstract: A stability study was conducted on the purple cabbage pigment, using purple cabbage as the raw material. The study involved a series of analyses including pH, metal ions, and various food additives, aiming to explore the optimal storage and usage conditions for the pigment. The results showed that the purple cabbage pigment is sensitive to pH, with a decrease in retention rate as pH increases. Different metal ions also have an impact on the stability of the pigment, with Fe^{3+} destroying its structure and reducing stability, resulting in a retention rate of only 8.68%. On the other hand, Ca^{2+} enhances the stability of the pigment. The addition of sucrose as an additive also improves stability, with a retention rate of 119.48% achieved using a $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ sucrose aqueous solution. However, the presence of salt, sodium benzoate, and potassium sorbate decreases the stability of the pigment.

Key Words: Purple cabbage pigment; Affecting factors; Stability

紫甘蓝色素由多种花青素组成, 常见的花青素有天竺葵色素、矢车菊色素、飞燕草色素、芍药色素、牵牛花色素、锦葵色素^[1,2]。花青素的基本结构是2-苯基苯并吡喃, 如图1所示, 自然状态下它会与各种单糖结合形成糖苷, 结合产物叫做花色苷。紫甘蓝色素具有较为稳定的性质如色调柔和、着色能力强、安全性高的特点, 还有清除自由基、抑菌、抑制脂肪过氧化等功能。因此紫甘蓝色素是一种具有开发和应用潜力的天然色素。据文献报道, 花青素的稳定性与糖基化程度呈正比趋势^[3], 甲基化会提高花青素的稳定性, 而羟基化会降低花青素的稳定性。

现有文献中, 对于紫甘蓝色素作为整体分析其稳定性的研究相对较少, 更多的注重于分析不同种类花青素的生理功能和活性。刘玲玲等人研究了林生茜草果实花青素在不同光照下花青素的保留

收稿: 2024-01-22; 录用: 2024-02-02; 网络发表: 2024-02-06

*通讯作者, Emails: xionghui@mail.hust.edu.cn (熊辉); zhangjian@mail.hust.edu.cn (张建)

基金资助: 华中科技大学实验技术研究项目(2023052)

率, 长时间的光照会导致花青素降解及颜色变化; 花青素的保留率与温度成反比, 温度越高, 保留率越低; 花青素在酸性条件下较为稳定^[4]。在影响因素中, pH值被认为是影响花青素稳定性的重要参数, pH值的变化可以诱导花青素的结构转化, 以及颜色的变化, 通常情况下花青素在低pH值下更稳定^[5]。对花青素稳定性的研究主要涉及花青素结构的分子修饰, 加入一些糖类、糖苷、酚类和有机酸, 使花青素更稳定; 其稳定性可以通过结构改性和微囊化技术来改善^[6]。研究紫甘蓝色素在不同条件下的稳定性, 有利于将该色素合理地利用于食品添加剂、药物等方面。

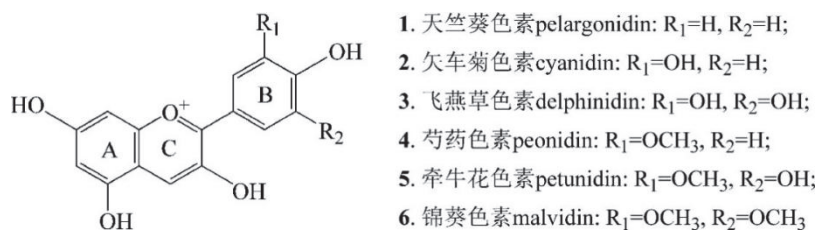


图1 六种常见的花青素

1 实验试剂与仪器

1.1 实验试剂

乙醇、氯化铁、氯化钙、氯化钾、氯化铝、氯化钠、氯化镁、盐酸(以上试剂均为分析纯, 上海国药), 山梨酸钾(分析纯, 宁波王龙科技股份有限公司), 苯甲酸钠(分析纯, 武汉有机实业有限公司), 柠檬酸钠(分析纯, 潍坊英轩实业有限公司), 蔗糖(广西糖业集团西江制糖有限公司), 甜蜜素(金城化学有限公司), 蒸馏水(自制), 紫甘蓝(集贸市场购置低温保存)。

1.2 实验仪器

SB-5200DT超声波清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司), V-1200可见分光光度计(上海翱艺仪器有限公司), 玻璃比色皿(规格10mm, 上海翱艺仪器有限公司), PB-10酸度计(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)。

2 实验步骤

首先对紫甘蓝运用超声波辅助浸提法进行浸提^[7], 以0.1 mol·L⁻¹的稀盐酸溶液为提取液, 在40 °C下, 超声频率40 kHz超声波辅助浸提20 min; 浸提结束后用吸管吸取上清洗液5 mL于洁净的50 mL容量瓶中, 用蒸馏水定容, 然后在不同条件下分别测定紫甘蓝色素在525 nm处的吸光度变化(每组实验进行3次平行测定, 结果取平均值。); 同时考察不同金属离子溶液、防腐剂、甜味剂、酸度调节剂等添加剂对紫甘蓝色素的影响, 测定其吸光度变化; 最后计算保留率, 绘制图表进行分析。

保留率计算公式:

$$\text{保留率}/\% = \frac{A_c}{A_0} \times 100\%$$

式中A₀为初始吸光度, A_c为条件处理一周后的吸光度。

3 结果与讨论

紫甘蓝色素在食品加工和储存中容易受到光、氧、温度、pH值、金属离子等外部因素的影响, 其稳定性研究是其广泛应用的关键。

3.1 pH值对紫甘蓝色素稳定性的影响

在不同pH值的环境下, 紫甘蓝色素的吸光度变化及最终保留率见图2。从图2中可以看出, 紫甘蓝色素在pH值为1-3的环境下有较高的保留率, pH值越高, 保留率越低。观察不同pH条件下紫甘蓝色素提取液的颜色, pH值为1-3时, 颜色保持玫红色, 随着pH值的增加, 颜色逐渐由玫红色转变为

橘红色而后转变为紫红色。当 $\text{pH} > 9$ 时,紫甘蓝色素保留率迅速下降至50%以下,提取液的颜色从蓝色转变为绿色,而后转变为黄色。在水溶液中, pH 值的不同会改变花青素的结构, pH 值增大,花青素结构去质子化,稳定性降低^[8]。因此紫甘蓝色素在实际存储和应用中要注意环境的 pH 值,将 pH 值维持在较低值可以极大地提高紫甘蓝色素的稳定性。

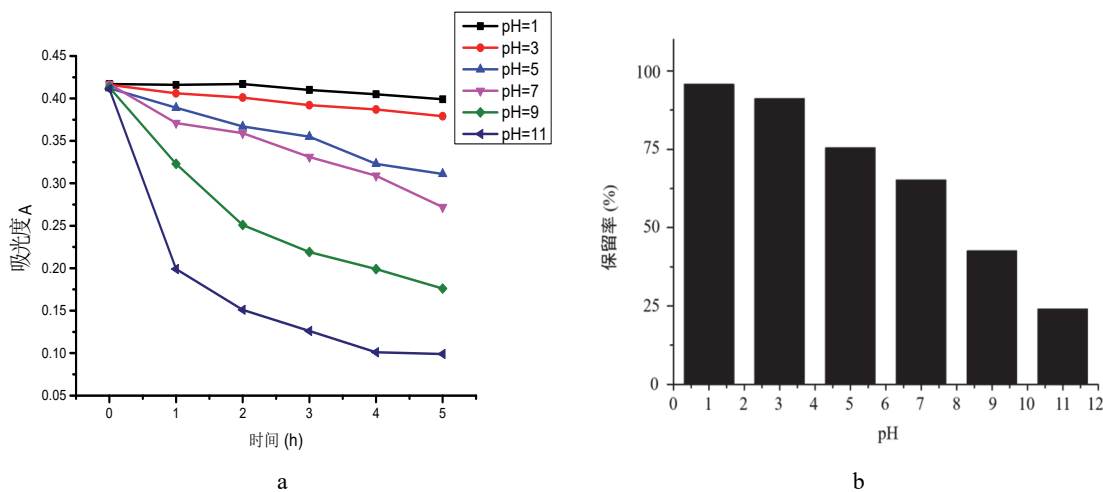


图2 pH值对紫甘蓝色素吸光度(a)及色素保留率(b)的影响

3.2 金属离子对紫甘蓝色素稳定性的影响

以体积比1:10向紫甘蓝色素中添加 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的不同金属离子溶液,测得一周后紫甘蓝色素的吸光度变化及最终保留率见图3。从图3可以看出,在室温避光条件下放置的紫甘蓝色素加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 后,吸光度值相较于未添加金属离子的提取液在一周内降至极低。观察紫甘蓝色素加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 后,溶液颜色迅速由玫红色转变为深黄色,这是因为紫甘蓝色素与 Fe^{3+} 以邻二羟基双齿配位形成环状结构的螯合物^[9],紫甘蓝色素被 Fe^{3+} 严重破坏而失去生理活性。因此紫甘蓝色素在含 Fe^{3+} 溶液中稳定性极差,在食品及药物使用中要注意避免与 Fe^{3+} 接触。

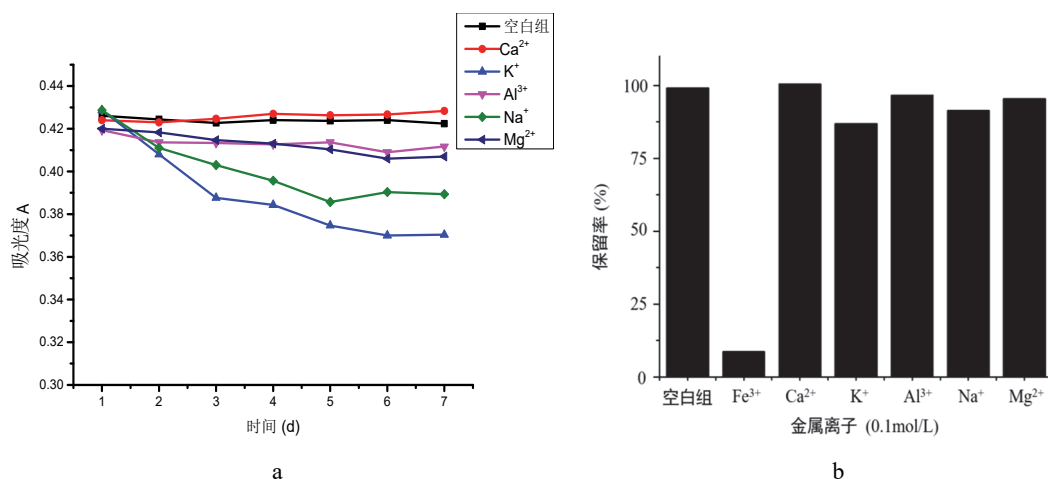


图3 金属离子对紫甘蓝色素吸光度(a)及色素保留率(b)的影响

加入 Ca^{2+} 的紫甘蓝色素在一周内吸光度有小幅上升,逐渐增加并超过空白组。研究表明,当花青素分子结构中存在1个以上自由羟基时,易与相对分子质量大、活泼性高的金属离子发生络合反

应,可能会出现“增色”或“褪色”效果^[10], Ca^{2+} 可能与紫甘蓝色素中的某种花青素发生了“增色”效应。加入 Ca^{2+} 会提高紫甘蓝色素的保留率。相比之下,加入 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的紫甘蓝色素在一周内吸光度有小幅下降,最终保留率分别为96.35%和97.46%。表明添加 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 对紫甘蓝色素的保留率影响很小。而加入 K^+ 和 Na^+ 的紫甘蓝色素在一周内吸光度相较于空白组有较大的降低,这是 K^+ 和 Na^+ 作为活泼性高的金属离子与紫甘蓝色素中的某些花青素发生络合反应,产生“褪色”效应。严汉彬等人的研究表明,金属离子 K^+ 、 Mg^{2+} 对花青素有一定的增色作用^[11]。刘玲玲等人的研究结果则表示 Na^+ 、 K^+ 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 的加入对林生茜草果实花青素的稳定性没有不良影响^[4]。紫甘蓝色素与上述花青素的结果不同,可能是因为植物原料及其中所含有的花青素的种类和比例、所添加金属离子的浓度等因素不同所导致的。

3.3 食品添加剂对紫甘蓝色素稳定性的影响

添加不同食品添加剂的紫甘蓝色素的吸光度变化及最终保留率见图4。从图4可以看出,在加入 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的蔗糖溶液后,紫甘蓝色素的保留率在一周内有小幅度提高,是因为蔗糖水解后的单糖使紫甘蓝色素糖基化而增强其稳定性,说明一定浓度的蔗糖水溶液可以使紫甘蓝色素稳定性增强。

加入 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甜蜜素水溶液和柠檬酸钠水溶液的紫甘蓝色素保留率在一周后分别为99.51%和97.40%,这是因为甜蜜素和柠檬酸钠中的氮硫氧原子中含有的丰富电子可以与2-苯基苯并吡喃阳离子相互作用,避免水的亲核攻击,有辅色效应。说明该浓度的甜蜜素水溶液和柠檬酸钠水溶液对紫甘蓝色素的稳定性没有太大的影响。王宇滨等人的研究结果也表明,柠檬酸可以通过辅色作用在一定程度上提高紫玉米花青素的热稳定性^[12]。

加入 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 山梨酸钾水溶液对紫甘蓝色素的稳定性影响相对较大,一周后色素保留率为81.44%,这是因为高活性钾离子与紫甘蓝色素发生络合反应产生褪色效应。加入 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 食盐水溶液、苯甲酸钠水溶液后,紫甘蓝色素保留率均有较小程度降低;苯甲酸钠中的苯环共轭效应与氢键的共同作用下,形成高空位阻,提高其稳定性。姚思敏蕾等人的研究表明,食品添加剂山梨酸钾对黑果枸杞花青素颜色稳定性具有一定的破坏作用^[13],而严汉彬等人的研究发现食盐对花青素的消色作用较为明显^[11]。

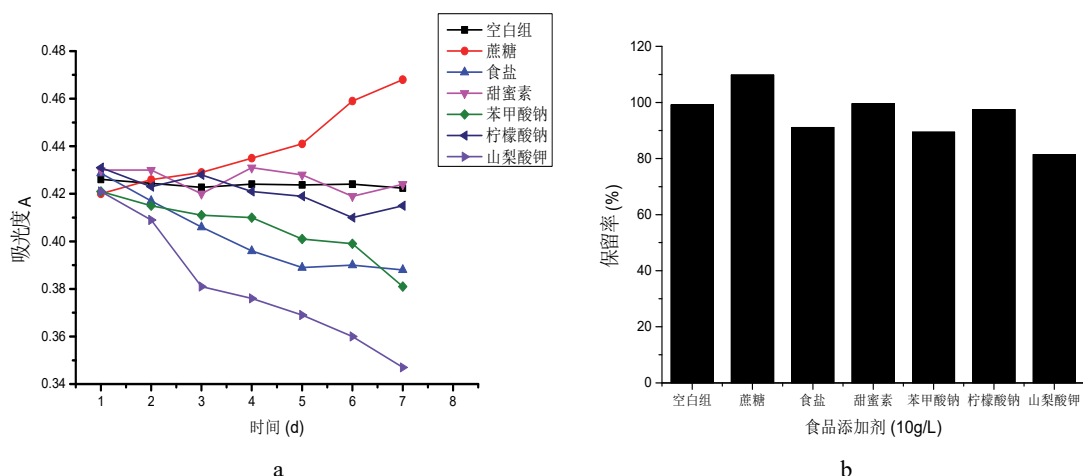


图4 食品添加剂对紫甘蓝色素吸光度(a)及色素保留率(b)的影响

基于一定浓度的蔗糖有利于提高紫甘蓝色素的保留率,我们配制不同浓度的蔗糖水溶液,与紫甘蓝色素按照体积比1:10混合,测定一周后吸光度的变化,其溶液中紫甘蓝色素的最终保留率见图5。从图5可以看出,不同浓度的蔗糖均会提高紫甘蓝色素的稳定性,使紫甘蓝色素保留率增加,这与邓楷等报道的甲基化、糖基化和酰化均会增加花青素稳定性的结论一致^[14]。但蔗糖水溶液浓度

在 $0\text{--}20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,随着蔗糖浓度的增加,紫甘蓝色素的保留率有所提高;当蔗糖浓度提高到 $20\text{--}30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,紫甘蓝色素的保留率不再随着蔗糖浓度的增大而提高,提取液颜色无明显变化。这是因为紫甘蓝色素糖基化达到了饱和程度。严汉彬等人的研究结果也表明适量的蔗糖对火龙果果皮中的花青素有一定的保护作用,最佳浓度为 $40\text{--}80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ [11]。花青素的稳定性随着糖苷分子的数量增加而增加,且二糖苷和三糖苷也被证实比单糖苷的花青素更稳定[15]。蔗糖与葡萄糖的加入对花青素的热稳定性具有促进作用,这可能是因为糖基化造成的,C5位糖基化会显著影响某些植物的色泽,C3位糖基化可增加其结构的稳定性;同时高浓度的糖使水活度降低,从而减慢花青素生成假碱式结构的速度,从而降低花青素的降解速率[16]。

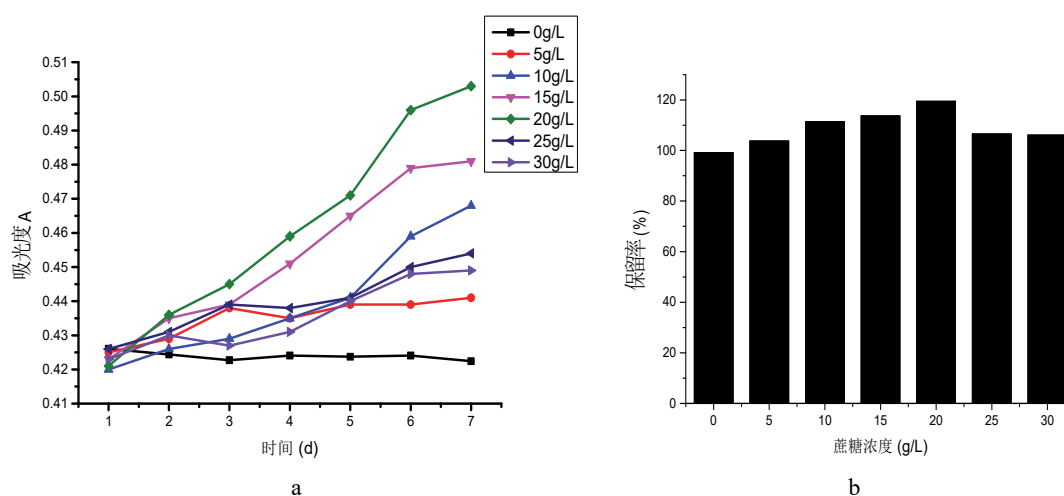


图5 蔗糖水溶液对紫甘蓝色素吸光度(a)及色素保留率(b)的影响

4 结语

我们对紫甘蓝色素进行了一系列稳定性分析研究,包括pH值、金属离子和各种食品添加剂等,探索其最佳使用存储环境。结果表明紫甘蓝色素对pH值的变化十分敏感, $\text{pH} = 1$ 时色素保留率接近100%,且色泽鲜艳,保存良好未被破坏;而随着pH值的增大,色素保留率逐渐减小,颜色逐渐由玫红色变为紫红色而后转变为黄色; $\text{pH} = 9$ 时色素保留率降至50%以下,色泽暗黄,色素结构发生不可逆变化,失去生理活性。 Fe^{3+} 对色素的破坏十分严重,可迅速使其颜色转变为黄色,保留率仅为8.68%; Ca^{2+} 对紫甘蓝色素有稳定作用,与其发生络合反应,产生“增色”效应。研究表明不同浓度的蔗糖水溶液均能增强紫甘蓝色素稳定性,蔗糖水溶液浓度在 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时最佳;而食盐、苯甲酸钠、山梨酸钾会降低色素的保留率。紫甘蓝色素所具有的多种性质仍需要我们进一步发掘,充分开发利用,实现天然产物的绿色应用和持续改进。

参 考 文 献

- [1] Xu, Q.; Zhang, C.; Wu, J.; Ouyang, J. *Chem. Ind. Forest Pd.* **2020**, *40* (3), 1.
- [2] Liang, Z.; Wu, B.; Fan, P.; Yang, C.; Duan, W.; Zheng, X.; Liu, C.; Li, S. *Food Chem.* **2008**, *111* (4), 837.
- [3] Giusti, M.; Rodriguez-Saona, L.; Wrolstad, R. *J. Agric. Food Chem.* **1999**, *47* (11), 4631.
- [4] Liu, L.; Sun, T.; Chen, X. *Fine Chem.* **2021**, *38* (2), 341.
- [5] Li, B.; Wang, L.; Bai, W.; Chen, W.; Chen, F.; Shu, C. *Extraction and Identification of Anthocyanins*; Springer: Singapore, 2021, pp. 53–73.
- [6] Li, B.; Wang, L.; Bai, W.; Chen, W.; Chen, F.; Shu, C. *Scope and Progress on Anthocyanins*; Springer: Singapore, 2021, pp. 1–17.

- [7] 范业刚, 曹利慧. 安徽化工, **2020**, *46* (3), 44.
- [8] 陆卿卿, 张丽霞, 刘小莉, 董明盛, 周剑忠. 江西农业学报, **2012**, *24* (12), 131.
- [9] 乔华, 刘淑玲, 仝建波, 张生万. 山西大学学报, **2005**, *28* (2), 173.
- [10] 左玉, 田芳. 粮食与油脂, **2014**, *27* (7), 1.
- [11] 严汉彬, 骆玮诗, 韩珍, 徐艳, 邱元凯. 农产品加工, **2021**, No. 3, 9.
- [12] Wang, Y.; Zhang, C.; Yue, X.; Zhao, X. *J. Food Sci.* **2010**, *31* (7), 164.
- [13] 姚思敏蕾, 单虹宇, 于雅静, 吕远平. 中国调味品, **2017**, *42* (8), 133.
- [14] 邓楷, 欧阳健, 胡娜, 王洪伦. 天然产物研究与开发, **2022**, *34* (2), 213.
- [15] Wu, X.; Beecher, G.; Holden, J.; Haytowitz, D.; Prior, R. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54* (11), 4069.
- [16] Turkyilmaz, M.; Hamzaoglu, F.; Ozkan, M. *Food Chem.* **2019**, *281*, 242.