

桑椹红色素稳定性的初步研究

李琳娜¹, 周高品²

(1.咸阳职业技术学院, 陕西 咸阳 712000; 2.玉环市卫生监督所, 浙江 玉环 317600)

摘要: 桑椹红色素是一种安全、无毒的天然食用色素。本试验从桑椹果渣中提取桑椹红色素, 从温度、光照、Vc、H₂O₂、亚硫酸钠以及pH值等方面对其稳定性作了初步研究。结果表明, 桑椹红色素在低温避光条件下稳定性较好; 添加一定量的Vc可以起到一定的护色作用; 其耐氧化性和耐还原性较差, 在生产过程中需要注意防氧化和防还原; 它的颜色还与pH值有关, 在酸性条件下有较好的颜色表现力。这些研究结果将为桑椹红色素的进一步开发利用提供一定的理论参考。

关键词: 桑椹; 红色素; 稳定性

中图分类号: TS264.4

文献标识码: A

文章编号: 94047-(2018)01-039-04

食品添加剂的一个重要组成部分就是色素。随着科技的发展, 发现有相当一部分的合成色素对人体存在着或多或少的危害。天然色素色泽自然、柔和、安全、无毒, 且具有一定的营养和药理保健作用, 有的还兼有营养价值。因此天然色素的开发和利用显得尤为重要。桑椹又被称为桑枣、桑果、桑实、椹子、乌椹等, 是桑科、桑属植物桑树的果实, 属于一种聚合果。我国桑树的品种以及桑椹产量均居世界首位, 分布地区很广^[1]。桑椹红色素是很好的天然花青类色素, 着色性很高, 且安全性好。本文从温度、光照、Vc、H₂O₂、亚硫酸钠以及pH值等方面, 对从桑椹果渣里提取出的桑椹红色素的稳定性进行了初步研究, 为其今后的开发利用提供一定的理论参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料

某桑椹果汁饮料公司提供的果渣型桑椹汁, 过100筛, 取大颗粒。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 仪器 紫外-可见分光光度计(UV-1800PC-DS2)、雷磁pHS-3c精密pH计(上海精密科学仪器有限公司)、恒温水浴锅、离心机、旋转蒸发器(上海精密仪器有限公司)。

1.2.2 试剂 95%无水乙醇、KCl-HCl缓冲液、柠檬酸-柠檬酸三钠缓冲液、硼砂-NaOH缓冲液、Vc、亚硫酸钠、H₂O₂溶液。以上试剂均为市购分析纯试剂。

1.3 实验方法

1.3.1 桑椹红色素的提取 将果渣型桑椹汁过100目筛, 收集大颗粒果肉, 以0.1% HCl-95%乙醇溶液(1:1)作为提取剂, 物料/提取剂=1:3, 入蒸馏烧瓶中在温度70℃水浴锅中提取2h, 冷却后抽滤, 再对滤液进行离心, 最后真空浓缩回收乙醇, 得桑椹红色素母液, 棕色玻璃瓶冰箱中低温保存, 以备用。

原料→前处理→浸提→冷却→抽滤→离心→真空浓缩→桑椹红色素母液

1.3.2 桑椹红色素含量和色素损失率的测定方法 将提取到的桑椹红色素母液按一定比例稀释后, 用紫外-可见分光光度计测出OD值, 以OD值的大小代表该溶液中桑椹红色素的含量。以前后两次测定值的比值关系代表该实验中桑椹红色素的损失率与保留率, 即桑椹红色素的损失率M(%)。

$M = (1 - \text{某阶段测定OD值} / \text{原始测定OD值}) \times 100$

1.3.3 桑椹红色素稳定性试验方法 在515nm波长下用紫外可见分光光度计测定桑椹红色素的OD值, 计算色素损失率, 分析温度、光照、Vc、H₂O₂、亚硫酸钠、pH值等因素在此波长下对桑椹红色素稳定

性的影响。

2 结果与讨论

2.1 热稳定性

(1) 温度的影响

将1ml桑椹红色素母液用pH=3的柠檬酸-柠

檬酸三钠缓冲溶液定容至100ml, 取适量分别置于不同温度的恒温水浴锅中加热30min, 加热过程中添加适量的水, 以补充加热过程中损失的水分。迅速冷却至室温, 以pH=3的柠檬酸-柠檬酸三钠缓冲溶液为参比, 用紫外可见分光光度计在515nm处测OD值, 并计算出色素损失率。结果如表1:

表1 桑椹红色素在不同加热温度下的OD值和色素损失率

加热温度(°C)	20	30	40	60	80	100
OD ₅₁₅	0.829	0.821	0.819	0.808	0.755	0.671
色素损失率	0	0.97	1.21	2.53	8.93	19.06

*室温:20°C *加热时间:30min

根据表1的检测结果, 在20-40°C下桑椹红色素的OD值变化很小, 损失率也很小, 也就是说其色度没有显著变化; 当温度超过60°C后OD值明显下降, 色素损失率明显增大, 这充分表明该色素的色度在高温条件下, 随着温度的升高而迅速下降, 其损失率则大幅增加。我们可以得出如下结论: 温度

低于40°C时, 桑椹红色素热稳定性较好; 超过40°C后随着温度的增加, 其热稳定性越差。

(2) 时间的影响

如上法, 将桑椹红色素溶液维持在60°C恒温水浴锅中加热不同的时间, 快速冷却后测出各自OD值, 并计算出色素损失率。结果如表2:

表2 桑椹红色素在60°C不同加热时间下的OD值和色素损失率

加热时间(min)	0	20	40	60	90
OD ₅₁₅	0.829	0.813	0.798	0.786	0.769
色素损失率 M	0	1.93	3.74	5.19	7.24

*室温:20°C *加热温度:60°C

由表2可看到, 在相同温度下随着加热时间的增加, 桑椹红色素的OD值逐渐减少, 损失率逐渐增加。说明长时间的加热, 会造成色素的较大损失。

综合表1和表2的结果, 该溶液中的色素随温度的上升及加热时间的延长, 其OD值不断下降, 损失率也随之不断增大; 低温及短时间加热条件下, 该色素的热稳定性相对较好。所以在生产加工、利用和储存时建议低温短时。

2.2 光稳定性

取6只100ml容量瓶, 将1ml桑椹红色素母液用

pH=3的柠檬酸-柠檬酸三钠缓冲溶液定容于100ml容量瓶中, 记为"样11"、"样12"、"样21"、"样22"、"样31"、"样32"。并于"样12"、"样22"、"样32"中分别加入0.7%的抗坏血酸(Vc); 其余3样未加入抗坏血酸。分别将6个样置于表6所述的环境中。以相同条件下的pH=3的缓冲溶液为参比, 定期测定6个样品的OD值, 算出桑椹红色素的色素损失率。做3组平行试验, OD值的检测结果和色素损失率的计算结果均取平均值。结果如表3:

表3 桑椹红色素不同光照和Vc条件下的色素损失率

放置时间 (d)	阳光直射		室温可见光		低温避光	
	样11	样12	样21	样22	样31	样32
2	12.5	5.6	3.4	1.1	1.1	0
5	23.9	11.3	7.4	2.6	2.1	1.3
10	51.2	17.9	11.0	5.3	5.0	2.0
15	64.7	30.4	13.6	8.4	7.5	2.7
20	75.4	34.7	17.1	10.1	9.6	4.1

*室温: 20°C

*低温: 5°C冰箱

由表3中"样11" "样21" "样31"的色素损失率可见:桑椹红色素随光照强度和时间的加强,该色素的OD值逐渐下降,色素损失率不断增加。室内自然光下放置20d,色素损失率超过了15%;在阳光直射的情况下,色素的损失率更大;而低温避光保存20d时,色素的损失率不到10%。由此可知该色素的光稳定性较差。长时间光照易引起该色素的分解,所以保存时应注意避免阳光直照。由表3中"样12" "样22" "样32"的色素损失率可见:添加抗坏血酸(Vc)对色素的保藏有较大的有利作用,能有效延长色素的保藏期限。从颜色上来分析,"样22"、"样31"、"样32"在保存20d的时间里,依然保持鲜艳的红色,而"样11"颜色减淡,不再鲜艳。由此可见桑椹红色素对光和温度都比较敏感,在光照和高温下色素损失率较大,要想长时间储藏,应储存在低温、避光的环境下,同时还可以适量添加抗坏血酸等添加剂进行护色。

2.3 抗氧化性

用3%的H₂O₂溶液,将1ml桑椹红色素母液定容于100ml容量瓶中,摇匀。以此3%的H₂O₂溶液为参比,在515nm的波长下迅速读取OD值,每10min读取一次,记录如下。

表4 桑椹红色素与H₂O₂不同反应时间下的Od值和色素损失率

反应时间 (min)	0	10	20	30	40	50
OD ₅₁₅	0.823	0.783	0.770	0.762	0.755	0.751
色素损失率 M	0	4.86	6.44	7.41	8.26	8.75

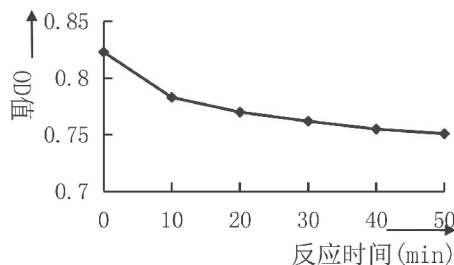


图1 桑椹红色素OD值与H₂O₂反应时间的关系

由表4和图1可见,该色素在加入3%的H₂O₂溶液后,OD值下降,损失率增加,20min后趋于稳定。这说明该色素会被H₂O₂氧化,说明其抗氧化性较差,那么在生产加工过程中应注意防止被氧化。

2.4 抗还原性

用0.1mg/ml的亚硫酸钠溶液,将1ml桑椹红色素母液定容于100ml的容量瓶中,摇匀,以此亚硫酸钠溶液为参比,在515nm的波长下每隔10min测OD值,并计算损失率。记录如下。

表5 桑椹红色素与亚硫酸钠不同反应时间下的Od值和色素损失率

反应时间 (min)	0	10	20	30	40	50
OD ₅₁₅	0.823	0.802	0.791	0.777	0.764	0.741
色素损失率 M	0	2.55	3.89	5.59	7.17	9.96

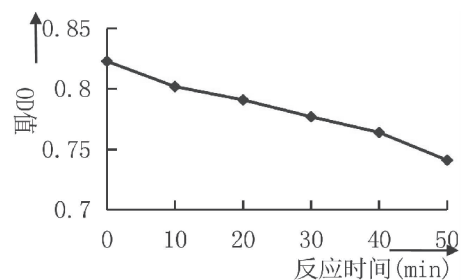


图2 桑椹红色素OD值与亚硫酸钠反应时间的关系

根据表5和图2,加入0.1mg/ml的亚硫酸钠溶液后,该色素的吸光度随着反应时间的延长逐渐下降,且在反应50min后OD值依然下降并没有趋于稳定,表明其抗还原性也较差。因此在桑椹红色素的加工利用过程中也要作好防止被还原的工作。

2.5 pH值的影响

吸取1ml桑椹红色素母液,注入100ml容量瓶,分别用pH=1的KCl-HCl缓冲溶液,pH=3、pH=5的柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲溶液、pH=7、pH=9、pH=11的硼砂-NaOH系列缓冲溶液定容,静置2h,观察颜色变化,并测量OD值。结果如表6所示。

表6 pH值对桑椹红色素呈色的影响

pH值	颜色描述	OD值
1	玫瑰红(鲜艳)	0.822
3	玫瑰红(鲜艳)	0.836
5	浅桃红	0.314
7	浅紫色(浅色)	0.465
9	紫色(较深)	/
11	深蓝紫色	/

从表6中可以看出,桑椹红色素的颜色和OD值随着pH值的不同而发生变化。颜色受pH值变化影响较为明显,在不同的pH值下会表现出不同的颜色^[3]。在酸性条件下有鲜艳的红色,尤其在pH=3以下时具有

最佳的颜色表现力。随着 pH 值的增加,其红色逐渐变浅;当溶液呈中性时开始出现紫色;溶液呈强碱性时,其颜色甚至变为深蓝紫色。其主要原因是桑椹红色素属花青素类色素,其花青素盐上的取代基——羟基决定了花青素为有机弱酸。而弱酸在不同的 pH 条件下,其分子结构会发生相应的一些变化,在外观上则表现为不同的颜色。如果 pH 再高些,桑椹红色素的结构甚至可能会发生裂解^[5]。

3 结论

综上所述,桑椹红色素桑椹红色素在低温避光条件下稳定性较好;添加一定量的Vc可以起到一定的护色作用。其耐氧化性较差,能被低浓度的 H_2O_2 溶液氧化,而食品工厂在对设备消毒时往往选择 H_2O_2 溶液,这就要求在往产品中添加桑椹红色素之前务必保证设备内无 H_2O_2 残留,否则会导致产品颜色变浅从而达不到质量要求。同时其耐还原性较差,在它的生产、储存和利用过程中还需要注意防止被还原。它的颜色还与 pH 值有关,在酸性条件下有较好的颜色表现力,所以适合用于饮料、冷饮、果冻、固体清凉饮料及果酒等酸性食品中。

参考文献

[1]李和生,王鸿飞.桑椹红色素的提取工艺及其稳定性的研究[J].食品科技,2002(3):51-52.

- [2]彭永芳,马银海,闫孝金,杨昌红.金属离子对萝卜红色素稳定性影响[J].食品科学,1997,18(12):52-55.
- [3]高玉清,徐琼.白刺提取物的急性经口毒性和遗传毒性研究[J].医学动物防制,2017(2):179-181.
- [4]张帆,武林,孙芸.天然药桑色素的理化性质研究[J].新疆医科大学学报,2010,33(8):897-898.
- [5]刘邻渭.食品化学[M].郑州:郑州大学出版社,2011.9.
- [6]褚彦茹,张文娜,何建军.桑椹果渣中红色素的稳定性研究[J].食品研究与开发,2007,11(28):59-62.
- [7]朱毛毛.桑椹红色素的提取纯化及其抗氧化活性和稳定性研究[D].镇江:江苏大学,2009.
- [8]赵云霞.桑椹红色素的提取纯化及性质研究[D].镇江:江苏大学,2008.
- [9]徐建国.桑椹红色素的提取纯化技术及其特性研究[D].西安:陕西师范大学,2005.
- [10]罗安伟,刘兴华,任亚梅.桑果汁稳定性研究[J].食品工业科技,2005,26(1):115-117.
- [11]李志洲.桑椹红色素的提取及稳定性研究[J].汉中师范学院学报(自然科学版),2003,21(2):73--78.
- [12]段江莲,徐建国,徐怀德.桑椹果渣中桑椹红色素的提取工艺研究[J].食品科技,2007,32(1):134-136.
- [13]王琳,岳田利.桑椹红色素研究进展[J].食品科技,2004(6):58-61.
- [14]杨伦,李秀玲.桑椹红色素提取试验[J].林产化工通讯,2002,36(4):3-5.

[责任编辑:王军利]

Preliminary Study on the Stability of Mulberry Red Pigment

LI Lin-na¹, ZHOU Gao-pin²

- (1. Xianyang Vocational & Technical College, Xianyang, Shaanxi;
2. Yuhuan health administrative institution, Yuhang, Zhejiang, 317600)

Abstract: Mulberry red pigment is a safe natural edible pigment. The stability of Mulberry red pigment extracted from the Mulberry pomace is studied from the temperature, the Illuminati, VC, H_2O_2 , the sodium sulfite etc in the experiment. The results show the followings: the stability is better under low temperature and dark condition, the pigment can be protected after adding some VC, the antioxidant property needs protected during the process for its weak oxidation and reduction, and its color is better in acidic condition since its color has relation with PH. These findings will have certain theory reference value for further study on Mulberry red pigment.

Key words: mulberry, red pigment, stability