菱角壳色素的理化性质及稳定性研究

邓青，周爱梅，付玉刚, 刘欣
（华南农业大学食品学院，广东广州 510642）

摘要：本实验对菱角壳色素的理化性质和稳定性进行了研究。结果表明，菱角壳色素可溶解于水、乙醇、氢氧化钠等极性较强的溶剂，微溶于石油醚、苯、乙醚等非极性溶剂。pH 值和温度对该色素稳定性有明显影响，金属离子 Cu^{2+}对色素有增色作用，K^{+}、Na^{+}、Ca^{2+}对色素稳定性基本无影响，Fe^{2+}、Al^{3+}、Zn^{2+}离子使其明显褪色。该色素耐氧性、耐光性差，耐还原性好。

关键词：菱角壳；理化性质；稳定性
文章篇号：1673-9078(2013)2-280-283

Properties and Stability of the Pigment from Water Caltrop Outer Peel

DENG Qing, ZHOU Ai-mei, FU Yu-gang, LIU Xin
(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Properties and stability of the pigment from water caltrop outer peel was investigated in this study. Results indicated that this pigment was easily soluble in water, sodium hydroxide and ethanol but insoluble in benzene, ether, and petroleum ether. An obvious effect of pH on stability of this pigment was observed and this pigment exhibited better stability in alkaline environments. In addition, Cu^{2+} revealed a color enhancement effect on this pigment, while K^{+}, Na^{+}, Ca^{2+}, exhibited little effect. In contrast, Fe^{2+}, Al^{3+} and Zn^{2+} contributed obvious adverse effects. It was found that the pigment was poor resistant to light and oxide, but the effects of heat on stability of pigment were little.

Key words: water caltrop outer peel; pigment; properties; stability

食用色素可以改善食品色泽，是食品添加剂中的重要组成部分。食用色素按其来源，可分为天然色素和化学合成色素，天然色素因其色泽自然柔和、安全性较高且具有一定的功能性而逐渐成为研究热点[1~2]。

菱角为菱科菱属（*Trapa bispinosa*）植物，又名龙角和水栗，为一年生水生草本植物，在中国已有 3000 多年的栽培历史，原产于中国南方，中国每年菱的种植面积在 4 万平方千米以上，年产 24 万 t 左右，主要分布在湖网密集地区，如山东、湖北、湖南、江苏、浙江、广东、广西、云南等省。菱角成熟的果实柔嫩多汁，可粮可果，营养价值较高。菱角壳为菱角果实外果皮，成熟后呈紫红至黑色。目前对菱角的研究主要集中在其营养成分、药用价值、以及功能性成分如生物碱、黄酮类化合物、多糖类物质、甾醇、多酚、氨基酸及挥发油等[3~5]。而对于菱角壳中的色素研究得很少。菱角壳材料来源广泛，却并未得到有效利用，多作为废弃物或者燃料，某种程度上已经对环境造成了污染[6]。本文对菱角壳色素进行了初步分离，并探讨了该色素的理化性质及其稳定性，旨在为菱角壳在食品工业中的应用提供理论支持。

收稿日期：2012-10-11
通讯作者：周爱梅

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

自然风干菱角壳（由广州市泮塘食品有限公司提供）；氢氧化钠、盐酸、乙醚、乙酸乙酯、丙酮、苯、乙醇、甲醇、氯仿、过氧化氢、高锰酸钾、次氯酸钠、亚硫酸钠、氯化钾、氯化钙、亚硫酸铁、氢氧化铝、硫酸铜、氯化锌、碳酸铵等均为市售分析纯。

1.2 仪器与设备

UV-1800PC 型紫外可见分光光度计，上海美谱达仪器有限公司；METTLET TOLEDO 型电子天平 梅特勒—托利多仪器（上海）有限公司；WD800 型微波炉 乐金电子（天津）电器有限公司；TGL—16G 型离心机，上海安亭科学仪器厂；W201D 水浴锅，上海申顺生物科技有限公司；1010-2 电热鼓风干燥箱，上海市实验仪器总厂；PB-10/C 标准型 PH 计，上海精密仪器仪表公司。

1.3 方法

1.3.1 菱角壳色素溶解性研究

用无水乙醇、甲醇、氯仿、乙醚、丙酮、乙酸乙酯、苯、蒸馏水各 10 mL 分别在室温下溶解 0.5 g 粉碎并过 40 目筛的干燥菱角壳粉末。摇匀，并每隔 15 min 振荡试管一次，1 h 后观察菱角壳色素在不同溶剂

中的溶解情况和色素液颜色变化，并以 2000 r/min 的速度离心 10 min，取上清液测定吸光值，在 670 nm[6~7] 为检测波长。

1.3.2 菱角壳色素提取液的制备

准确称取 0.5 g 粉碎并过 40 目筛后的菱角壳粉，以 10 mL 蒸馏水作为提取剂，混匀，每 15 min 振荡试管一次，1 h 后以 2000 r/min 的速度离心 10 min，取上清液，即为色素的粗提液。色素提取液于每次实验前现配现用。

1.3.3 温度对菱角壳色素稳定性的影响

取 10 mL 色素提取液，分别放置在 20、40、60、80、100 ℃的水浴中，每 15 min 振荡试管一次，恒温 1 h，立即冷却后，在室温下测定吸光值，并观察色素液的颜色变化。

1.3.4 pH 值对菱角壳色素稳定性的影响

取 9 mL 色素提取液，分别调节色素提取液 pH 值至 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12，然后定容至 10 mL，于室温下放置，每 15 min 振荡试管一次，30 min 后测定不同 pH 值色素液的吸光值，并观察颜色变化。

1.3.5 光照对菱角壳色素稳定性的影响

取 10 mL 色素提取液于 10 支洁净试管，密封，以 5 支试管为一组，共设两组，一组放于暗室中，一组放于稳定的自然光照的环境中，每 1h 从两组各取一支，测定吸光值并观察色素液颜色变化。

1.3.6 氧化还原剂对菱角壳色素稳定性的影响

准确称取 5 g、10 g、15 g 的无水 $KMnO_4$、10%H_2O_2 溶液和无水 NaClO 各三份，分别加入 10 mL 色素提取液，摇匀，于室温下观察色素液颜色变化并测定其吸光值。

准确称取 0.05 g、0.10 g、0.20 g、0.30 g、0.40 g 的无水 Na_2SO_3，分别加入 10 mL 色素提取液，摇匀，在室温下避光放置 24 h，每隔 12 h 测定吸光值并观察色素液颜色变化。

1.3.7 金属离子对菱角壳色素稳定性影响

分别配制浓度为 30 mg/L 的 K^+、Na^+、Ca^{2+}、Fe^{2+}、Al^{3+}、Zn^{2+}、Cu^2 溶液。吸取以上金属离子溶液各 0.2 mL，分别加入 10 mL 色素提取液中，摇匀，于室温下避光放置 24 h，每隔 12 h 观察其颜色变化并测定吸光值。

以上处理均重复 3 次，图表中数据均为 3 次数据的平均值。

2 结果与分析

2.1 溶解性

表 1 中溶剂由极性大小依次排列，可以看出，菱角壳色素能溶于极性溶剂如水、甲醇、乙醇、丙酮，在水中溶解度最大，而在非极性溶剂如乙醚、氯仿、苯和乙酸乙酯中溶解度较小。且经外观观察发现，经过不同有机溶剂的浸提，菱角壳色素没有颜色上的变化，只是由于溶解度的不同呈现出深浅不一的灰黑色。因此可初步判断菱角壳色素为水溶性色素。

表 1 菱角壳色素在不同溶剂中的溶解性

Table 1 Solubility of the pigments from water caltrop outer peel in different solvents

溶剂	水	乙醇	甲醇	丙酮	氯仿	乙酸乙酯	苯	乙醚
颜色	深黑	黑色	深黑	黑色	浅黑	灰色	浅黑	浅黑
吸光度	1.354	1.135	1.201	1.121	0.547	0.507	0.637	0.659

2.2 温度对菱角壳色素稳定性的影响

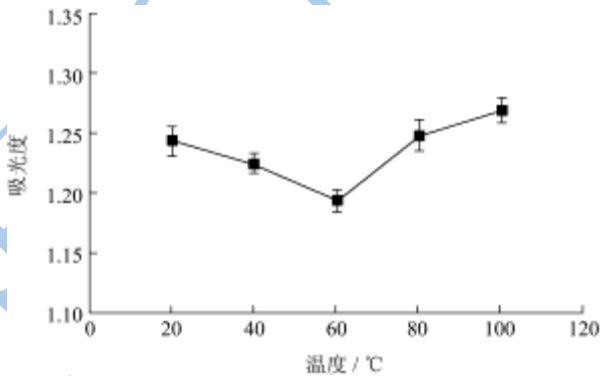


图 1 温度对菱角壳色素稳定性影响

Fig.1 Effect of temperature on stability of pigment from water caltrop outer peel

由图 1 可知，菱角壳色素在从较低温度（20 ℃）到较高温度（100 ℃）的环境变化中，由外观观察发现，色素液的颜色未有明显变化，但随着温度的升高，吸光值波动差异显著（P<0.05）。以上表明温度对菱角壳色素稳定性具有一定的影响。

2.3 pH 值对菱角壳色素稳定性的影响

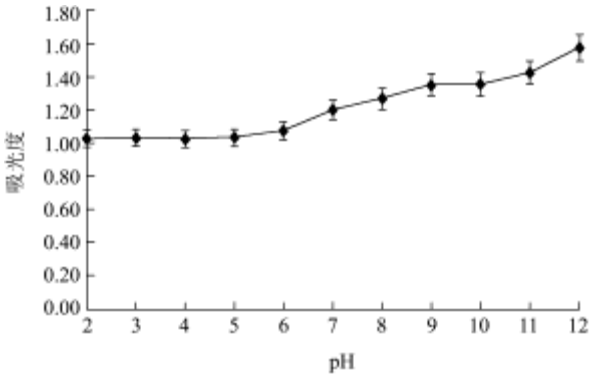


图 2 pH 值对菱角壳色素稳定性的影响

Fig.2 Effect of pH on stability of pigment from water caltrop outer peel

通过图 2 得知，pH=2~5 时，色素液吸光值变化不明显（P>0.05），当 pH≧6 时，吸光值随着 pH 值的升高显著增大（P<0.05），且不同 pH 的色素液吸光值整体差异非常显著（P<0.01）。

由外观观察可知，菱角壳色素提取液原液 pH 值约为 8.6，呈深黑褐色。在酸性条件下，色素液呈深黄色或黄褐色，pH 值越高，颜色越深；当 pH≧7 时，色素液由褐色变黑褐色，再变为黑色，随 pH 值升高色素颜色加深（表 2）。以上结果说明 pH 值对色素稳定性影响较大，特别是在酸性条件下，色素结构易发生变化，稳定性差。

表 2 不同 pH 值下色素颜色反应

Table 2 Color change of the pigments from water caltrop outer peel with pH value

pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	8.6
颜色	深黄	深黄	黄褐色	黄褐色	黄褐色	褐色	黑褐色	黑褐色	黑褐色	黑褐色	深黑	黑褐色

2.4 光照对菱角壳色素稳定性的影响

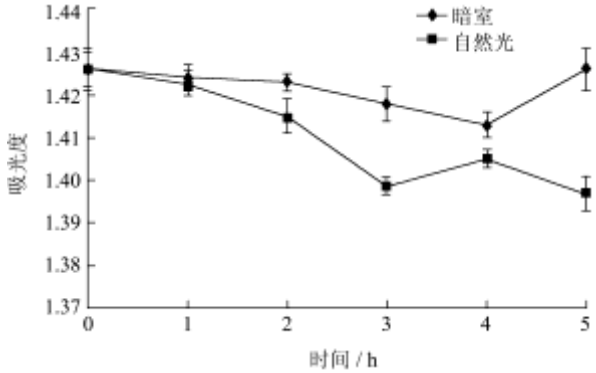


图 3 光照对菱角壳色素稳定性的影响

Fig.3 Effects of light on stability of pigment from water caltrop outer peel

经过一段时间的光照，从外观观察并未发现色素液颜色变化，但由图 3 可知，光照对色素稳定性的影响显著（P<0.01）。随着光照时间的延长，色素液的吸光度显著下降（P<0.01），暗室条件下处理的色素液吸光值波动明显（P<0.05），说明光照对色素稳定性影响显著，菱角壳色素耐光性差。

2.5 氧化还原剂对菱角壳色素稳定性的影响

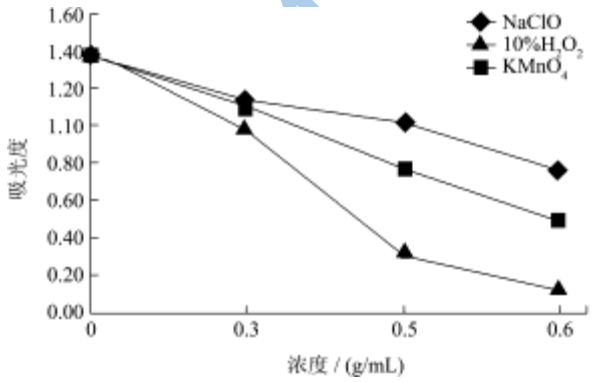


图 4 氧化剂对菱角壳色素稳定性的影响

Fig.4 Effect of different concentrations of oxidants on pigment stability

由图 4 可见，菱角壳色素的耐氧化性很差，随着氧化剂质量分数的增大，色素液的吸光度明显下降，差异显著（P<0.01）。且观察到色素液出现不同程度的褪色，颜色逐渐变淡。三种氧化剂中，无水 $KMnO_4$ 的褪色效果最强，添加量 60%色素液接近无色；10% H_2O_2 次之，NaClO 的褪色效果最差。说明菱角壳色素耐氧化性差，在生产应用中应尽量避免与氧化性物质接触。

表 3 还原剂对菱角壳色素稳定性影响

Table 3 Effect of different concentrations of reducing agent on pigment stability

时间/h	Na_2SO_3添加量/%				
	0.5	1	2	3	4
0	1.258	1.249	1.257	1.250	1.254
12	1.254	1.246	1.255	1.251	1.253
24	1.251	1.243	1.254	1.250	1.249

由表 3 可见，随着 Na_2SO_3 质量分数的增加，色素液的吸光值略有增加；随着放置时间的延长，色素液的吸光度有所下降，但趋势较小，无显著性差异（P>0.05）。经外观观察，发现长时间的处理之后，色素液颜色均无明显变化，说明菱角壳色素对还原剂具有一定的稳定性。

2.6 金属离子对菱角壳色素稳定性的影响

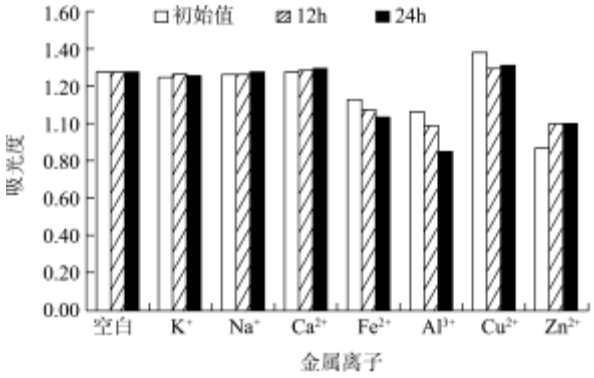


图 5 金属离子对菱角壳色素稳定性的影响

Fig.5 Effect of metal ion on stability of pigment from water caltrop outer peel

图 5 结果表明，不同金属离子对该色素的稳定性作用差异显著（P<0.05）。其中金属离子 K^+、Na^+、Ca^{2+} 使得色素液吸光值保持不变（P>0.05），对色素有较好

的护色作用，Cu^{2+}使得色素液吸光值有所增大（P<0.05），对色素有一定的增色作用，而Fe^{2+}、Al^{3+}、Zn^{2+}使色素液吸光值下降显著（P<0.01），对菱角壳色素有减色作用。经外观观察发现，添加了金属离子K^{+}、Na^{+}、Ca^{2+}、Cu^{2+}的色素液颜色无变化，添加了Fe^{2+}、Al^{3+}、Zn^{2+}离子的色素液颜色稍微变浅。因此，该色素在使用和保存时应注意避免与Fe^{2+}、Al^{3+}、Zn^{2+}等金属离子的接触。

3 结论

3.1 经过研究表明菱角壳色素可溶于水、甲醇、乙醇等极性溶剂、难溶于乙醚，乙酸乙酯等非极性溶剂。它在不同的温度、pH值和光照条件下性质不稳定，且酸性条件容易变性。氧化剂会对其产生漂白破坏作用，对于还原剂则能保持很好的品质。金属离子Cu^{2+}对色素有增色作用，K^{+}、Na^{+}、Ca^{2+}对色素稳定性基本无影响，Fe^{2+}、Al^{3+}、Zn^{2+}离子使其明显褪色，不利于色素的稳定性。

3.2 菱角壳色素粗提液呈黑褐色，是一种混合物，主要成分可能为花色苷类[8]。菱角壳色素作为一种天然色素，色素含量高，原料易得，成本低廉，提取工艺简单，且色素稳定性较好，具有较好的开发利用价值。

3.3 本实验仅对菱角壳色素的稳定性做了初步研究，对于色素的提取纯化工艺、浓缩干燥的条件及使用等还有待于进一步研究。

参考文献

[1] 刘丽娅,陈山,王军等.植物天然食用色素的功能及其制备工艺[J].食品与发酵工业,2006,32(9):96-100

[2] 李次力.黑芸豆中花色苷色素的微波提取及功能特性研究[J].食品科学,2008,29(9):299-302

[3] 牛凤兰,陈林,宋德锋,等.菱角的化学成分及药效活性研究进展[J].中药材,2009,(12)

[4] 梁锦丽.菱角的营养保健功能及其产品开发进展[J].农产品加工学刊,2009,(11):78-80

[5] 盛占武,孙志高,鄞晋晓,等.菱角的保健功能及其产品开发进展[J].食品研究与开发,2006,27(9):160-163

[6] 许广胜,许珊珊.菱角外果皮色素性质初步研究[J].食品科学,2009,17:134-136

[7] 吕俊芳,张美丽,刘启瑞,等.核桃外果皮中棕褐色色素的提取及性质测试[J].化学研究与应用,2001,13(4):387-390

[8] 付湘晋.我国天然黑色素资源研究概况[J].粮食与油脂,2005,(12):42-45