

# 紫玉米色素的稳定性研究

史海英, 吕晓玲

(天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

**摘要:** 本文对紫玉米花色苷稳定性进行了系统的研究, 紫玉米色素对光、pH、温度、金属离子、食品添加剂、辐照、高温高压等具有一定的稳定性。结果表明, 在酸性条件下, 该色素稳定性较好, 在食品工业中具有一定的利用价值。

**关键词:** 紫玉米; 色素; 稳定性

**中图分类号:** TS202.3; **文献标识码:** A; **文章编号:** 1673-9078(2007)11-0007-04

## Study on the Stability of the Purple Corn Pigment

SHI Hai-ying, LV Xiao-ling

(College of Food Engineering & Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** The effects of pH value, temperature, metallic ion, light, food additives, irradiation and high pressure on the stability of purple corn pigment were systematically researched in this paper. Results showed that purple corn pigment was stable under the examined conditions and the highest stability of the pigment was found under acidic condition. This pigment had values for further development in food industry.

**Key words:** purple corn; pigment; stability

紫玉米 (*Zea mays* L.) 原产南美山区, 在原属印加帝国范围内的居民作为粮食食用。其大小与普通玉米相同, 但其种子和苞叶等均近紫黑色。秘鲁除作粮食外, 尚有一种称为“chicha morada”饮料, 由紫玉米粒用水煮后加砂糖和苹果、柠檬等水果制成, 是当地一般家庭和聚会时几乎成为必不可少非常爱喝的饮料<sup>[1]</sup>。紫玉米中含有一种特殊的营养元素-紫玉米色素(紫玉米花色苷), 紫玉米色素具有养颜美容、滋肾补阴、健脾暖肝、明目活血、抗衰防癌等各种药用功能; 另外, 紫玉米含有世界卫生组织唯一认定的, 具有防癌抗癌功效的微量元素硒, 其含量比黄玉米高 7.5 倍<sup>[2]</sup>。可见紫玉米的营养价值和食用价值都是很高的。本论文对紫玉米皮和芯中提取的天然色素的稳定型进行了全面研究, 为紫玉米色素的研究开发提供了重要的实验依据。

## 1 材料与方法

1.1 原料: 紫玉米色素。

1.2 主要仪器

SP-2102UV 紫外可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司); HHS11-B 电热恒温水浴锅(上海医疗器械五厂); DL102 电热鼓风干燥箱(天津市实验仪器

收稿日期: 2007-07-13

基金项目: 天津市科技攻关重点项目(06YFGZNC06900)

作者简介: 史海英(1982-), 女, 硕士研究生, 研究方向为功能性食品

厂); VIS-72 可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); FA2004 电子天平(上海天平厂)等。

1.3 紫玉米色素的制备工艺<sup>[3]</sup>

取紫玉米皮和芯, 用含 0.1 mol/L HCl 的 95 %乙醇溶液浸提, 将多次浸提后的溶液经纯化后喷雾干燥后得紫玉米色素的干粉。紫玉米色素成品为暗红色粉末, 颗粒细致, 无结块等现象。参照 GB6718-86 的测定方法测定紫玉米色素产品的色价。测得其的色价为:

$$E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 25。$$

1.4 紫玉米色素的理化稳定性

1.4.1 不同 pH 值的光谱特性

取一定量的紫玉米色素, 分别用 pH 值为 1.0、3.0、5.0、6.0、7.0、8.0、12.0 的缓冲液定容, 在 400~700 nm 范围内扫描测定, 以确定在不同 pH 值条件下色素溶液的特征吸收峰及相应的吸光度。

1.4.2 pH 稳定性

将 1.4.1 所配制的不同 pH 值的色素液放置在冰箱中(约 4 °C)冷藏, 每隔一周取样, 测定其吸光度 A 值, 计算色素残存率 R, 以此分析 pH 值对色素稳定性的影响。R = (A/A<sub>0</sub>) × 100%, 式中的 A<sub>0</sub> 为初始吸光度。

1.4.3 热稳定性

取一定量色素液, 用 pH=3 的缓冲溶液定容, 摇匀。分别放入 30 °C、50 °C、70 °C、90 °C 恒温水浴中加

热,每隔一个小时取样,测定吸光度,计算色素残存率 R,并作 R-t 曲线,分析热稳定性。

1.4.4 光稳定性

取一定量的色素原液,用 pH=3 的缓冲溶液定容。实验的光线条件分别为室内暗处、室内自然光、日光直射 3 种,在室温(20℃左右)下放置,每隔一周取样,测定吸光度 A,计算色素残存率 R,并作 R-t 曲线,分析光稳定。

1.4.5 耐金属离子性<sup>[4]</sup>

分别配制含 Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup> 六种不同金属离子的色素液,用 pH=3 的缓冲液定容,每种离子浓度为 50 μg/mL、100 μg/mL、200 μg/mL。室温下放置,定时取样,观测各色素液的吸光度变化。

1.4.6 抗坏血酸的影响

在 pH=3 的色素液中,添加抗坏血酸,配成不同浓度(0.1%、1.0%、2.0%)室温下放置,定时取样测其吸光度 A,观察色素稳定性,以确定抗坏血酸的影响。

1.4.7 氧化剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对色素稳定性的影响<sup>[5]</sup>

配制 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 0、0.03%、0.3%、1.5%、3% 的对照溶液和试验溶液,在室温下避光放置 24 h 后,在 λ<sub>max</sub>=510 nm 下测定不同过氧化氢浓度的色素溶液的吸光值和观察色素溶液颜色的变化。

1.4.8 还原剂 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 对色素稳定性的影响

配制含 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 浓度为 0 mol/L、1×10<sup>-4</sup> mol/L、1×10<sup>-3</sup> mol/L、1×10<sup>-2</sup> mol/L 的对照溶液和色素溶液,在室温下避光放置不同的时间 1 h、5 h、24 h,在 λ<sub>max</sub>=510 nm 下测定不同 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 浓度的色素溶液的色素残存率和观察色素溶液颜色的变化。

1.4.9 防腐剂苯甲酸钠对色素稳定性的影响

配制含苯甲酸钠浓度 0 mol/L、1×10<sup>-3</sup> mol/L、2×10<sup>-3</sup> mol/L、3×10<sup>-3</sup> mol/L 的对照溶液和实验溶液,在室温下放置 1、5、24 h,在 λ<sub>max</sub>=510 nm 下测定吸光值 A,并观察色素溶液颜色的变化。

1.4.10 有机酸对色素稳定性的影响

配制含 0.1% 柠檬酸、苹果酸的试验溶液和对照溶液,在室温下放置 1 h、5 h、24 h 在 λ<sub>max</sub>=510 nm 下测其吸光度 A,并观察色素溶液颜色的变化。

1.4.11 高温高压下色素的稳定性

取一定色素原液用 pH=3 的缓冲液定容至 50 mL,用容器密封好之后放入高压灭菌锅内,温度 121℃、压力 1.1 MPa,处理 20 min 之后取出,冷却后测定其 A 值,并计算色素残存率。

1.4.12 紫外线照射后色素稳定性

取一定色素原液用 pH=3 的缓冲液定容至 10 mL,用功率 500 W 的紫外灯近距离照射,隔一定时间测定其 A 值,并计算色素残存率。

1.4.13 碳水化合物对色素稳定性的影响

将 0.1 g 紫玉米色素溶于 40 mL 蒸馏水中,每管取上述溶液 5 mL,再各加入 0.5 g 蔗糖、葡萄糖、可溶性淀粉,用 pH=3.0 的缓冲液定容至 50 mL,在 λ<sub>max</sub>=510 nm 下分别测定色素溶液的吸光度值 A,并观察色素溶液的颜色变化。

2 结果与分析

2.1 不同 pH 值的光谱特性

紫玉米花色苷在不同 pH 值的缓冲液中的可见光区吸收光谱见图 1。可知,紫玉米花色苷在不同 pH 值的缓冲液中呈现不同的颜色,随着 pH 值增大,颜色由红到蓝,最后变成淡黄色。特征吸收峰向长波方向移动。

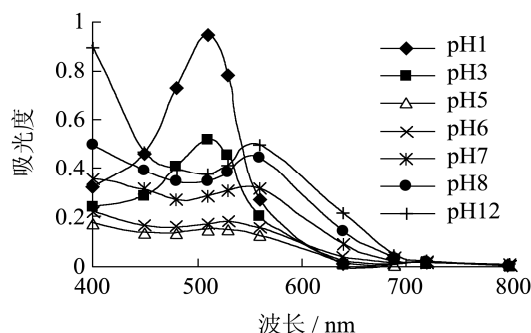


图 1 紫玉米色素在不同 pH 下的吸收光谱

2.2 pH 稳定性

考察存放在冰箱的不同 pH 值的色素液的稳定性。不同时间的色素残存率 R 见图 2。

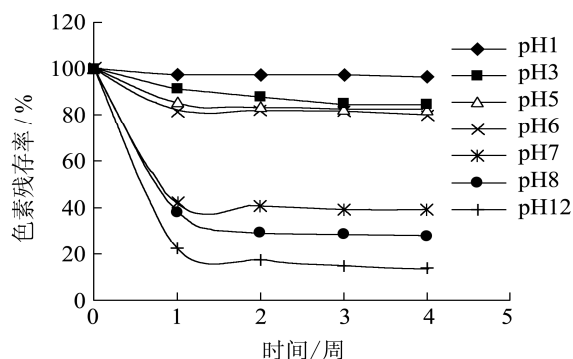


图 2 pH 值对色素稳定性的影响

当 pH≤5 时,色素吸收峰基本没有变化,都在最大吸收峰 510 nm 处。随着时间的延长,吸光度略有下降。pH=1.0 的溶液吸光度值变化很小,在放置四周后色素残存率仍为 96.20%。pH=3~5,吸光度变化稍明显,放置四周后,色素残存率在 80% 以上。

当  $pH \geq 7$ , 经过一段时间的放置, 最大吸收波长蓝移, 稍有减少。颜色也发生很大变化。由此进一步验证该色素具有花色苷色素的通性, 即在酸性条件下较稳定, 而在碱性条件很不稳定。溶液中产生少量絮状沉淀, 稳定性明显下降。

考虑到大多数食品中的酸性不是很强, 以下实验均在  $pH=3$  的条件下进行。

### 2.3 热稳定性

考察不同温度下, 色素残存率  $R$  随时间的变化。结果见图 3。

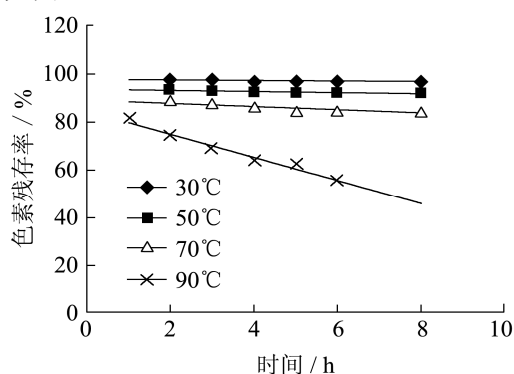


图 3 紫玉米色素的热稳定性

由图 3 及 2.2 的结论可知, 室温和冷温冷藏 (4 °C 左右) 下的紫玉米色素稳定性较好。可长时间放置, 随着温度的升高, 该色素稳定性下降, 在 70 °C 以下受热 8 h, 色素残存率  $R$  仍在 80% 以上; 但是在 90 °C 左右,  $R$  明显下降, 因此, 在保存和使用过程中, 应尽量避免高温和长时间受热。

### 2.4 光稳定性

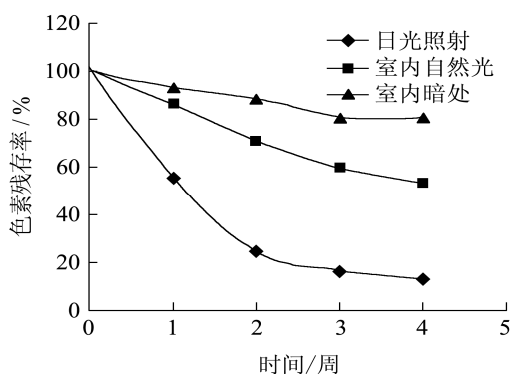


图 4 紫玉米色素的光稳定性

由图 4 可知, 日光直射对色素的稳定性影响很大, 当放置 4 周后, 颜色基本消退, 室内自然光对色素稳定性也有一定的影响。避光保存对色素稳定性影响最小, 放置 4 周后, 色素残存率仍为 80%。因此, 该色素应避光保存。

### 2.5 耐金属离子性

添加不同金属离子后, 定时对各浓度色素液取样,

测定吸光度。结果见表 1。

表 1 金属离子对色素稳定性的影响

金属离子	浓度 / ( $\mu\text{g/mL}$ )	吸光度 $A_{510}$			
		初始值	1 h	5 h	24 h
对照	0	0.533	0.509	0.499	0.492
$\text{Mg}^{2+}$	50	0.516	0.503	0.495	0.488
	100	0.511	0.497	0.490	0.482
	200	0.516	0.504	0.496	0.488
$\text{Al}^{3+}$	50	0.532	0.518	0.511	0.502
	100	0.511	0.501	0.494	0.484
	200	0.533	0.515	0.514	0.503
$\text{Ca}^{2+}$	50	0.532	0.518	0.511	0.502
	100	0.291	0.286	0.285	0.280
	200	0.255	0.253	0.251	0.252
$\text{Fe}^{3+}$	50	0.343	0.338	0.335	0.324
	100	0.291	0.286	0.285	0.280
	200	0.255	0.253	0.251	0.252
$\text{Cu}^{2+}$	50	0.519	0.501	0.492	0.487
	100	0.509	0.496	0.491	0.512
	200	0.534	0.530	0.515	0.511
$\text{Sn}^{2+}$	50	0.508	0.499	0.491	0.484
	100	0.533	0.526	0.521	0.512
	200	0.534	0.530	0.515	0.511

由表 1 可知, 未添加任何金属离子的色素液放置 24 h 后, 色素残存率为 90% 以上。添加金属离子后, 除  $\text{Fe}^{3+}$  呈浅褐色外, 其它均呈红色, 最大吸收峰仍在 510 nm 处, 但不同离子溶液的吸光度和色素残存率发生变化。在最大吸收波长为 510 nm 下,  $\text{Fe}^{3+}$  的加入使得色素的稳定性大幅度下降。放置 24 h 后,  $\text{Fe}^{3+}$  浓度为 200  $\mu\text{g/mL}$  的溶液色素残存率为 47%。

而  $\text{Al}^{3+}$  可以提高色素液的吸光度, 具有增色作用, 且离子浓度越大增色越明显, 当其浓度为 200  $\mu\text{g/mL}$  时, 吸光度由 0.533 增至 0.643。24 h 后, 残存率仍为 95%。其它各离子影响不显著。

### 2.6 抗坏血酸的影响

表 2 抗坏血酸对色素稳定性的影响

抗坏血酸/%	初始值	1 h	5 h	24 h
0	0.508	0.501	0.493	0.466
0.1	0.503	0.518	0.508	0.433
1.0	0.556	0.547	0.486	0.298
2	0.578	0.570	0.432	0.282

在色素液中加入不同浓度的抗坏血酸, 其吸光度变化的关系见表 2, 可知, 紫玉米色素对抗坏血酸较为敏感, 在食品应用中的添加量应小于 0.1%。

2.7 氧化剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对色素稳定性的影响

表 3 氧化剂过氧化氢对色素稳定性的影响

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /%	初始值	1 h	5 h	24 h
0	0.509	0.482	0.465	0.455
0.03	0.469	0.318	0.143	0.073
0.3	0.348	0.117	0.070	0.049
1.5	0.117	0.067	0.046	0.033
3	0.090	0.056	0.039	0.028

由表 3 可知, 氧化剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对色素稳定性影响还是较大的, 在放置 5 h 后, 浓度为 1.5% 和 3% 颜色几乎消失, 呈现淡黄色。

2.8 还原剂 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 对色素稳定性的影响表 4 还原剂 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 对色素稳定性的影响

Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /(mol/L)	初始值	1h	5h	24h
0	0.509	0.482	0.465	0.455
1×10 <sup>-4</sup>	0.469	0.318	0.143	0.073
1×10 <sup>-3</sup>	0.348	0.117	0.070	0.049
1×10 <sup>-2</sup>	0.117	0.067	0.046	0.033

由表 4 可知, 加入 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 各组颜色变浅变紫, 1×10<sup>-3</sup> mol/L 和 1×10<sup>-2</sup> mol/L 组在放置 1 h 后颜色几乎消失。还原剂 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 对色素残存率影响还是较大。在食品添加中应该注意其用量。

## 2.9 防腐剂苯甲酸钠对色素稳定性的影响

表 5 防腐剂对色素稳定性的影响

苯甲酸钠/(mol/L)	初始值	1 h	5 h	24 h
0	0.509	0.491	0.479	0.458
1×10 <sup>-3</sup>	0.503	0.487	0.474	0.454
2×10 <sup>-3</sup>	0.486	0.471	0.458	0.438
3×10 <sup>-3</sup>	0.472	0.457	0.444	0.423

由表 5 可知, 防腐剂苯甲酸钠对色素残存率影响不显著, 高浓度为 3×10<sup>-3</sup> mol/L 的色素液, 在放置 24 h 后色素残存率为 89.6%, 颜色均无明显变化。可知其影响不显著, 在食品应用中可以合理添加。

## 2.10 有机酸对色素稳定性的影响

表 6 有机酸对色素稳定性的影响

有机酸	初始值	1 h	5 h	24 h
对照	0.509	0.491	0.479	0.458
0.1% 柠檬酸	0.503	0.487	0.474	0.454
0.1% 苹果酸	0.486	0.471	0.458	0.438

由表 6 可知, 有机酸对紫玉米色素影响较小, 0.1% 的添加在食品应用中较为合理。

## 2.11 高温高压下色素的稳定性

在温度 121 °C, 1.1 MPa 下处理 20 min 后, 其颜色变成橙红色, 两个平行样的色素残存率分别为 47.48% 和 43.52%, 所以在高温高压下对色素影响还是比较大的, 在食品加工中应该注意其超高温灭菌的时间。

## 2.12 紫外线照射后色素稳定性

把样液放在紫外灯下照射, 24 h 内定时取样测定其吸光度值, 24 h 后其色素残存率仍为 86.37%, 因此, 紫外灯照射对紫玉米色素液影响也不是很大。

## 2.13 碳水化合物对色素稳定性的影响

加入蔗糖、葡萄糖、可溶性淀粉后, 见表 7 其颜色和色素残存率并没有发生明显的变化。

表 7 碳水化合物对色素稳定性的影响

碳水化合物	初始值	1 h	5 h	24 h
对照	0.535	0.518	0.504	0.485
蔗糖	0.532	0.519	0.504	0.484
葡萄糖	0.539	0.522	0.509	0.486
可溶性淀粉	0.537	0.515	0.499	0.515

## 3 结论

紫玉米色素具有花色苷类色素的共同特性, 在酸性条件下呈现稳定的红色, 可见光区最大吸收波长为 510 nm, 在温度小于 70 °C 时稳定性较好; 对日光照射较为敏感, 应该避光保存。Fe<sup>3+</sup> 可以使色素迅速地褪去颜色而 Al<sup>3+</sup> 具有增色的作用, 其它金属离子影响不显著。大部分的食品添加剂对色素稳定性的影响不大。由此可知紫玉米色素具有较好的稳定性, 在食品工业中具有广阔的应用前景。

## 参考文献

- [1] Hiromitsu Aoki, Noriko Kuze, Yoshiaki Kato, Anthocyanins isolated from purple corn (*Zea Mays*.L) [J]. Foods and Food Ingredients J. of Jap. 2002, 199:41-45
- [2] 胡学, 李玉玲, 张效梅. 黑玉米资源的利用与改良[J]. 作物品种资源 1999, 01:8-9
- [3] 吕晓玲, 王冀, 龚鹏飞. 紫玉米芯色素提取工艺条件研究[J]. 食品研究与开发, 2006, Vol(4):76-79
- [4] 杨朝霞. 紫甘薯花色苷色素的提取及稳定性研究[J]. 青岛大学硕士学位论文, 2005
- [5] 陈连文, 刘敬兰, 师建华, 等. 黑糯玉米色素的提取及稳定性研究[J]. 食品科技, 2001(4):39-41