

黑玉米穗轴色素的稳定性研究

肖湘, 王立亚

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要: 研究了pH值、防腐剂、金属离子、氧化还原剂、食品原料等因素对黑玉米穗轴色素提取物稳定性的影响, 以及不同pH值下黑玉米穗轴色素颜色的差异, 保存率及降解机制。结果表明: 随着pH值的增大, 黑玉米穗轴色素的颜色由红色逐渐变为蓝色。色素对苯甲酸钠和山梨酸的稳定性较好。不同的金属离子、氧化还原剂和食品原料均对黑玉米穗轴色素的吸光值有影响, 但是程度不一。40℃下, 保存色素的最佳pH值为2~3, 色素的降解反应符合一级反应动力学。

关键词: 黑玉米; 色素; 花色苷; 稳定性

文章编号: 1673-9078(2012)1-18-22

Study of the Stability of Purple Corn Pigment

XIAO Xiang, WANG Li-ya

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effects of pH value, preservatives, metal ions, redox, and food ingredients on the stability of purple corn anthocyanin were studied. And the different color, preservation rate, and degradation mechanism of the purple corn anthocyanin under different pH value were also investigated. The results indicated that: the color of the purple corn anthocyanin changed from red to blue with the increase of pH value. The anthocyanin showed high stability when mixed with sodium benzoate or sorbic acid. Different metal ions, different redox, different food ingredients had different influence in absorbance of the purple corn anthocyanin, but in varying degrees. The optimum pH value for storage of anthocyanin was 2 to 3 and the anthocyanin degradation followed first-order reaction kinetics.

Key words: purple corn, pigment, anthocyanin, stability

黑玉米(Purple corn, 译名紫玉米, 学名 *Zea mays* L., 为禾本科玉米属, 是玉米栽培种中的一个变种, 是籽粒色泽为乌色、紫色、蓝色、黑色玉米的总称, 因籽粒中含有较高含量的花色苷, 而使其籽粒呈现黑色^[1]。花色苷是植物界中分布很广的酚类化合物, 具有很多的保健及药用功效^[2]。花色苷作为天然色素可以代替人工合成色素, 并且具有抗氧化、抗菌性, 另外还有降低血糖、抗癌等作用^[3]。广东省农科院作物所培育成的粤紫金黑玉米, 其籽粒、穗轴、苞叶和茎秆全部为紫色, 其所含的色素的利用潜力非常大。花色苷的色彩和稳定性是影响其实际应用的首要因素^[4]。本文利用粤紫金黑玉米穗轴提取出色素, 研究了pH值、防腐剂、金属离子、氧化还原剂和食品原料等因素, 对黑玉米穗轴色素提取物稳定性的影响, 以期为其利用提供理论依据。

收稿日期: 2011-07-06

基金项目: 国家级轻工与食品实验教学示范中心建设项目和华南理工大学“学生研究计划”项目

作者简介: 肖湘(1986-), 男, 硕士研究生, 主要从事碳水化合物、蛋白质改性研究

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

黑玉米穗轴色素: 实验室提取、纯化。无水乙醇、盐酸、柠檬酸、磷酸氢二钠等均为分析纯。

1.2 设备及amp;仪器

FW-100 高速万能粉碎机、DZKW 电热恒温水浴锅: 北京市永光明医疗仪器厂; SHZ-D 循环水式真空泵: 巩义市予华仪器有限责任公司; RE-52AA 旋转蒸发器: 上海亚荣生化仪器厂; FA1004 电子分析天平、雷磁 PHS-3C 精密 pH 计、722N 可见分光光度计、WSL-2 比较测色仪: 上海精密科学仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 黑玉米穗轴色素的提取、纯化和花色苷的定量
参见张军娜等^[4]报道的方法。

1.3.2 保存率

分别测定黑玉米穗轴色素物质处理前的吸光值 A_0 和经过各种处理作用后的吸光值 A_1 , 则保存率为: $APR = A_1/A_0 \times 100\%$ 。

1.3.3 花色苷半衰期的计算

参照陈健初等^[5]的方法以保存率的对数的负值为

纵坐标,以贮藏时间(t)为横坐标作图。若成一直线,说明该降解反应符合一级反应动力学方程,故有:

$$-dc/dt=kc。$$

注:式中 c -花色苷的质量分数, t -时间, k -某温度下的降解速率常数。根据郎伯-比尔定律,花色苷的吸光度与其质量分数 C 成正比,故有 $-dA_1/dt=kA_1$, 积分有: $\ln A_1=-kt+\ln A_0$, 则 $\ln(A_1/A_0)=-kt$, $t_{1/2}=0.693/k$ 。其中 $t_{1/2}$ 为半衰期。

1.3.4 黑玉米穗轴色素的稳定性影响

1.3.4.1 pH 值

(1) 不同 pH 下色素可见光吸收光谱

黑玉米穗轴色素浓缩液经花色苷定量后,用分析天平称取一定量,用不同 pH 缓冲液定容成浓度为 0.01% (m/V) 的色素稀释液(以下都为此相同浓度),用紫外可见分光光度计扫描 400~800 nm 之间的光吸收图谱。

(2) 不同 pH 下黑玉米穗轴色素颜色比较

黑玉米穗轴色素浓缩液用不同 pH 缓冲液稀释后,用色差计测定在不同 pH 下的颜色。

(3) 不同 pH 下黑玉米穗轴色素稳定性

配制一定浓度 pH 值为 1~4 的 3 种色素溶液,在 40 °C 水浴中进行加热处理,每间隔一段时间取样测定 A_{530} 值,重复 3 次,计算半衰期和保存率。

1.3.4.2 防腐剂

分别配制 pH 值为 3,一定浓度含不同质量分数防腐剂(苯甲酸钠、山梨酸)的黑玉米穗轴色素溶液,在 0 h、6 h、12 h 测定 A_{530} 值,重复 3 次。

1.3.4.3 金属离子

分别配制 pH 值为 3,一定浓度含不同质量分数 K、Na、Al、Ca 金属离子的黑玉米穗轴色素溶液,在 0 h、8 h 测定 A_{530} 值,重复 3 次。

1.3.4.4 氧化还原剂

分别配制 pH 值为 3,一定浓度含不同质量分数双氧水、亚硫酸钠、维生素 C 的黑玉米穗轴色素溶液,每间隔一段时间取样测定 A_{530} 值,重复 3 次。

1.3.4.5 食品原料

分别配制 pH 值为 3,一定浓度含不同质量分数可溶性淀粉、蔗糖、葡萄糖、柠檬酸、酒石酸的黑玉米穗轴色素溶液,12 h 后取样测定 A_{530} 值,重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 pH 值对黑玉米穗轴色素稳定性的影响

2.1.1 不同 pH 下黑玉米穗轴色素可见光吸收光谱扫描

图 1 是黑玉米穗轴色素在 pH 1~7 下的可见光吸收光谱扫描图,由图可见,在波长 400~800 nm 之间,

黑玉米穗轴色素在不同 pH 下的扫描图谱不一样,尤其是在 400~600 nm 之间,差别很大。在 pH 1~7 下,黑玉米穗轴色素的最大吸收波长都在 530 nm 附近,530 nm 处的吸光值分别为 0.2915, 0.2582, 0.186, 0.1101, 0.0922, 0.0854, 0.0828。可见在不同的酸度下,黑玉米穗轴色素最大吸收波长处的吸光值发生变化,随着酸度的降低,吸光值会逐渐降低,这与花色苷在不同 pH 下结构的变化有关。

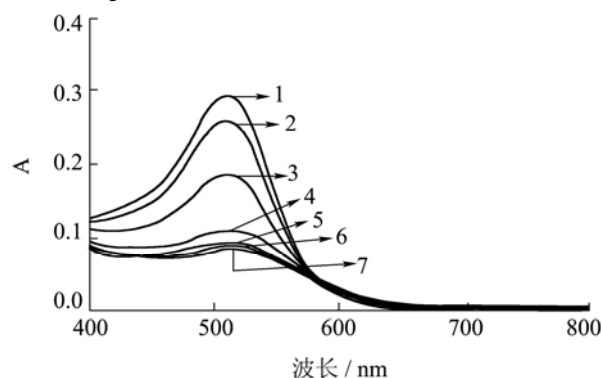


图1 不同pH下黑玉米穗轴色素可见光吸收光谱

Fig.1 UV-visible scan map of purple corn cob pigment at different pH value

2.1.2 不同 pH 下黑玉米穗轴色素颜色比较

在溶液介质中,花色苷结构会随 pH 变化进行变换。在特定的 pH 值下,花色苷是 4 种结构存在的一个平衡。在强酸溶液中,花色苷主要以黄烊盐阳离子形式存在,呈红色;在弱酸性溶液中以脱水碱基阴离子形式存在,呈红紫色;中性条件下,因脱水碱基水化成无色的假碱基,颜色较淡;在碱性溶液中以脱水碱离子存在,呈蓝色^[6]。图 2 是黑玉米穗轴色素在不同 pH 下的颜色变化照片,随着 pH 值的增大,黑玉米穗轴色素的颜色由红色,变为红紫色,在碱性条件下变为了蓝色。

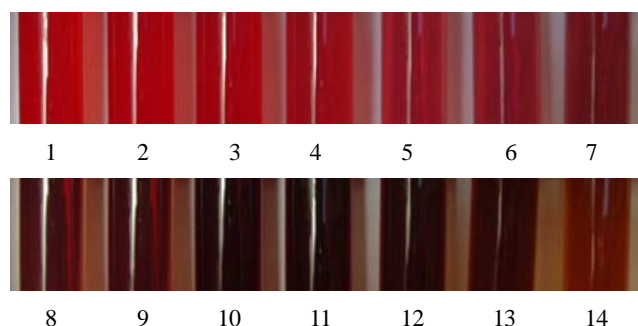


图2 不同pH下黑玉米穗轴色素颜色对比

Fig.2 The contrast of color of purple corn cob pigment in different pH value

2.1.3 pH 值对黑玉米穗轴色素保存率的影响

在 40 °C 下测定 pH 为 1、2、3、4 时黑玉米穗轴色素的 A_{530} 值,并计算半衰期和保存率,结果如表 1

所示。黑玉米穗轴色素在不同的 pH 值条件下, 降解速度有差异。按照陈健初^[5]和巴晓革^[7]的方法计算在不同酸度下的半衰期, 发现色素在 pH 值为 2 及 3 缓冲液中降解速度最慢, 颜色能长时间保持红色。在 40 °C 时 pH 值为 2 时的半衰期最长, 在酸度为 1 的半衰期均最短, 说明在 pH 值为 1 时降解最为迅速, 因此, 最佳保存的 pH 值为 2~3。

表 1 不同 pH 值下色素的保存率和半衰期

Table 1 The preservation rate and half life period of purple corn pigment at pH 1~4

t/h	保存率/%			
	pH=1	pH=2	pH=3	pH=4
2	-	-	-	-
4	-	-	-	-
8	-	-	-	-
16	81.2±3.1	90.2±2.5	86.3±3.3	85.3±2.3
28	40.3±2.0	58.0±1.9	54.1±2.7	50.8±2.5
40	32.5±1.6	47.7±2.4	36.0±1.8	34.2±1.7
52	29.2±1.5	34.1±1.7	28.9±1.4	31.7±1.6
64	26.6±1.3	22.9±1.1	26.4±2.5	25.9±1.4
76	18.2±1.5	22.8±2.1	22.8±1.1	21.3±1.6
t _{1/2}	26.1	38	32.5	31.8

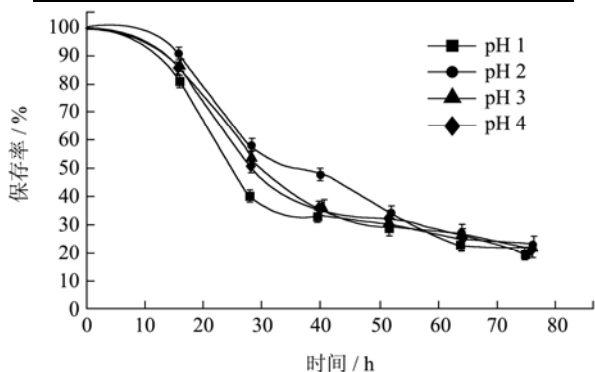


图3 40 °C下不同pH值对色素保存率影响

Fig.3 The effect of pH value on preservation rate under 40 °C

图 3 为黑玉米穗轴色素在 40 °C 时不同 pH 值下的降解情况。由图中可以看出, 在 pH 值为 2 及 3 时, 黑玉米穗轴色素降解速度较慢, pH 值为 1 及 4 时, 色素降解速度较快。

按照陈健初等的方法^[5], 以 40 °C 时色素在波长为 530 nm 处吸光值的对数与贮藏时间作图, 得到图 4。由图 4 可见, lnA₅₃₀ 与 t 呈线性关系, 说明在 40 °C, pH 1~4 环境下, 该黑玉米穗轴色素的降解反应为一级反应, 降解速度与其浓度的一次方呈正比关系。

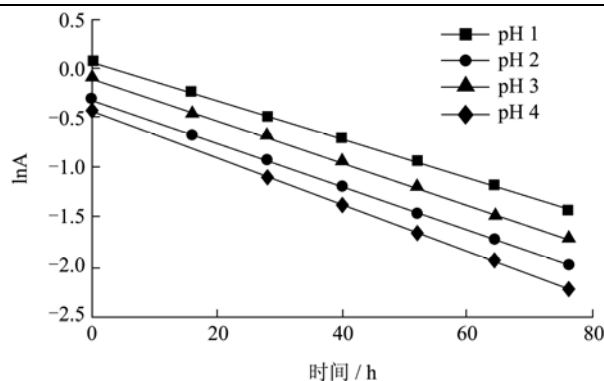


图 4 40 °C 时不同 pH 值下动力学降解曲线

Fig.4 Kinetic Degradation curve with pH 1~4 at 40 °C

2.2 防腐剂对黑玉米穗轴色素稳定性的影响

表 2 防腐剂对黑玉米穗轴色素保存率的影响 %

Table 2 Preservation rates of purple corn pigment in different concentration of preservatives

防腐剂	浓度/%	0 h	6 h	12 h
苯甲酸钠	0.005	100.0	97.5±3.6	86.8±2.7
	0.01	100.0	98.6±2.5	87.2±2.3
	0.02	100.0	99±2.0	86.5±2.4
	0.05	100.0	99.9±3.2	87.7±3.5
	0.1	100.0	99.7±2.3	90.7±2.5
山梨酸	0.005	100.0	98.7±3.3	82.4±2.6
	0.01	100.0	97.9±3.1	86.7±3.4
	0.02	100.0	98.5±2.2	87.2±2.6
	0.05	100.0	98.2±3.7	85.3±2.8
	0.1	100.0	98.9±2.9	85.5±3.5
空白	-	100.0	98.7±1.8	89.2±2.5

防腐剂苯甲酸钠和山梨酸对黑玉米穗轴色素 A530 值的影响见表 2。结果显示, 随防腐剂质量分数的增加, 黑玉米穗轴色素的 A530 值变化不明显, 表明黑玉米穗轴色素对苯甲酸钠和山梨酸稳定性较好。

2.3 金属离子对黑玉米穗轴色素稳定性的影响

金属离子对黑玉米穗轴色素 A530 值的影响见图 5。从图 5 可知, 不同金属离子对色素的 A530 值有不同程度的影响。钾离子在 0~0.005% 浓度范围内, A530 值明显下降, 随着浓度的升高, A530 值又开始上升, 在 0.01% 浓度达到顶点后开始缓慢下降。加入钙离子后黑玉米穗轴色素的 A530 值减小到原来的 50% 左右, 在试验质量浓度范围内, 钙离子浓度对 A530 值的影响较小, 放置 8 小时后, 与 0 小时相比, 色素的 A530 值略微减小。钠离子和铝离子对黑玉米穗轴色素的 A530 值基本无影响, 即稳定性较好。

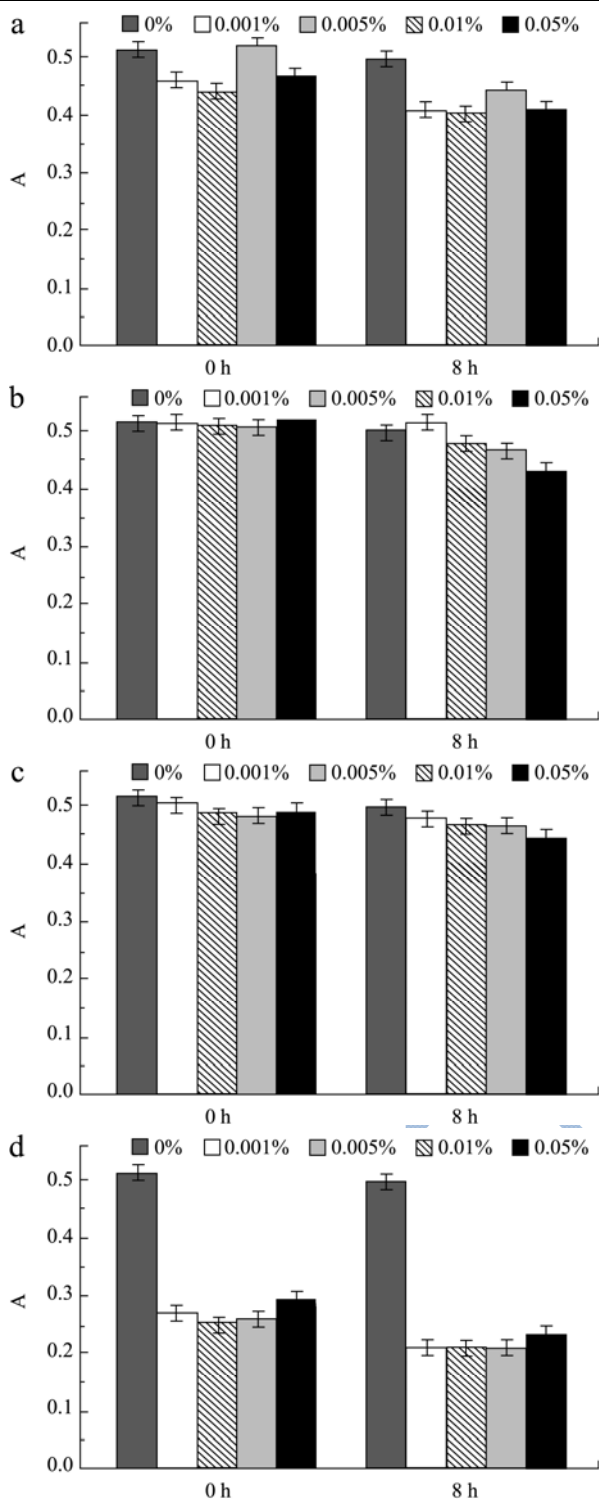


图5 金属离子对黑玉米穗轴色素A530值的影响

Fig.5 Effects of metal ions on A530 of purple corn pigment

注: a-钾离子; b-钠离子; c-铝离子; d-钙离子。

2.4 氧化还原剂对黑玉米穗轴色素稳定性的影响

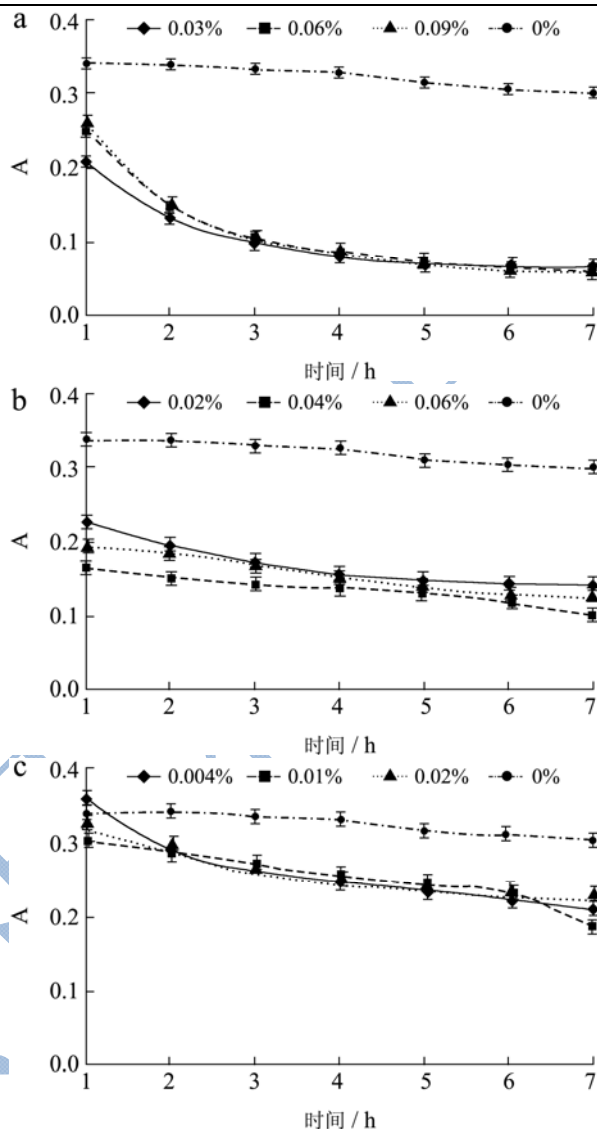


图6 氧化还原剂对黑玉米穗轴色素 A530 值的影响

Fig.6 Effects of oxidant and reducer on A530 of purple corn pigment

注: a-双氧水; b-亚硫酸钠; c-维生素C。

氧化还原剂对黑玉米穗轴色素 A530 值的影响见图 6。从图 6 可知, 双氧水、亚硫酸钠、维生素 C 均会使黑玉米穗轴色素的 A530 值有所下降。其中, 双氧水使色素 A530 值下降的趋势最大, 7 h 后降幅达到了 80%, 其次为亚硫酸钠, 7 h 后降幅约为 60%, 而维生素 C 对色素 A530 值的影响最小, 降幅仅为 30%。另外, 在试验质量浓度范围内, 氧化还原剂的浓度对 A530 值的影响较小。

2.5 食品原料对黑玉米穗轴色素稳定性的影响

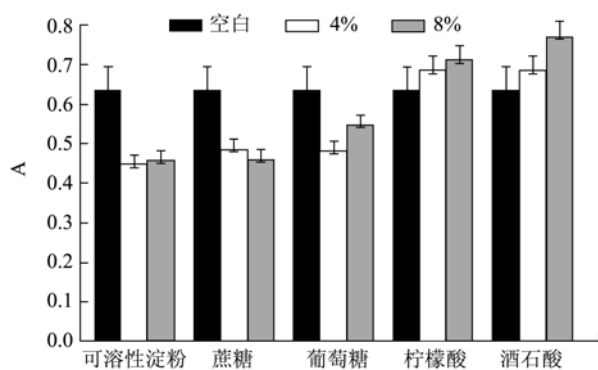


图7 食品原料对黑玉米穗轴色素 A530 的影响

Fig.7 Effects of component of foods on A530 of purple corn pigment

多种食品原料对黑玉米穗轴色素A530值的影响见图7。从图7可知，不同的食品原料在不同程度上对黑玉米穗轴色素A530值有不同的影响。淀粉、蔗糖、葡萄糖会使色素A530值降低，浓度对A530值的影响较小；柠檬酸、酒石酸会使色素的A530值上升。在实验的质量浓度范围内，葡萄糖和酒石酸浓度差异对色素的A530值影响较大。

3 结论

3.1 不同的pH值下黑玉米穗轴色素会呈现不同的颜色，随着pH值的增大，黑玉米穗轴色素的颜色由红色，变为红紫色，蓝色。不同的pH值对黑玉米花色苷的保存率构成影响。

3.2 黑玉米穗轴色素对苯甲酸钠和山梨酸稳定性较好。在实验浓度范围内，钠离子、铝离子对黑玉米穗轴色素的A530值影响不明显；钙离子使黑玉米穗轴色素的A530值降低约50%；较低浓度的钾离子会使色素

的A530值减小，随着钾离子浓度的升高，影响趋弱。

3.3 双氧水、亚硫酸钠、维生素C均会使黑玉米穗轴色素的A530值有所下降。双氧水使色素A530值下降的趋势最大，其次为亚硫酸钠，而维生素C对色素A530值的影响最小。

3.4 不同的食品原料在不同程度上对黑玉米穗轴色素的A530值有不同的影响。淀粉、蔗糖、葡萄糖会使色素的A530值降低。柠檬酸、酒石酸会使色素的A530值上升。

参考文献

- [1] 黄立新,张军娜,李余良,等.黑玉米穗轴色素的分离及组成初探[J].食品工业科技,2010,2:108-110
- [2] Smith M, Marley K, Seigler D, et al. Properties of wild blueberry fruits [J]. Journal of Food Science, 2000 (65): 352-356
- [3] Zhendong Yang, Yonbin Han, Zhenxin Gu, et al. Thermal degradation kinetics of aqueous anthocyanins and visual color of purple corn (*Zea mays* L.) cob [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2008, 9: 341-347
- [4] 张军娜,黄立新.光照和温度对黑玉米花色苷稳定性的影响[J].现代食品科技,2009,25(11):1282-1285
- [5] 陈健初,苏平,叶兴乾.杨梅花色苷及色泽稳定性研究[J].浙江农业大学学报,1994,20(2):178-182
- [6] Francis G W, Andersen O M. Dropler counter-current chromatography of anthocyanins [J]. J. Chromatogr, 1984, 283: 445-448
- [7] 巴晓革.物理化学[M].北京:中国医药科技出版社,1999