

不同因素对磨盘柿色素稳定性的影响

闫小艳¹ 李宝¹ 冷平¹ 梁学军² 高琪洁¹ 张丽珍¹

(1. 中国农业大学 农学与生物技术学院,北京 100094; 2. 北京龙徽葡萄酒酿酒有限公司,北京 100039)

摘要 通过对磨盘柿果实色素的乙醇提取液进行不同处理,对果实色素的稳定性进行了研究。在阳光直射 5 d 以内、室内自然光照射 25 d 以内或在室内避光保存 30 d 以内的条件下,磨盘柿色素在可见光区的最大吸收波长未发生改变,但吸光值降低,柿色素保留率在 60% 以上;80 ℃ 以上的高温对柿色素有破坏作用,但 60 ℃ 以内的高温条件下柿色素的稳定性良好;柿色素溶液在 pH 6~11 范围内呈稳定状态;供试的 9 种金属离子中,铁离子对柿色素的稳定性影响最大,0.125 mmol L⁻¹ 以上的铁离子使柿色素溶液变浑浊,出现沉淀,Cu²⁺、Ca²⁺ 和 K⁺ 次之,而 Al³⁺、Na⁺、Zn²⁺ 和 Mg²⁺ 影响较小。质量分数为 1% 的苯甲酸钠和山梨酸钾对柿色素稳定性影响不大;而质量分数为 2% 的 VC 对柿色素有保护作用。在加工利用和保存柿色素时,需提供有利柿色素的稳定条件,才能保持柿色素的营养价值。

关键词 磨盘柿; 黄色素; 类胡萝卜素; 稳定性

中图分类号 S 665.2

文章编号 1007-4333(2004)06-0049-04

文献标识码 A

Effects of several treatments on pigment stability of Mopanshi persimmon fruits

Yan Xiaoyan¹, Li Bao¹, Leng Ping¹, Liang Xuejun², Gao Qijie¹, Zhang Lizhen¹

(1. College of Agronomy and Biotechnology, China Agricultural University, Beijing 100094, China;

2. Peking Longhui Wine Limited Company, Beijing 100039, China)

Abstract The pigment solution of persimmon (*Diospyros kaki*, cv. Mopanshi) fruit was extracted by ethanol and used to determine the pigment stability under different conditions. Sunshine exposure for 5 d, indoor natural sunlight exposure for 25 d, and dark room storage for 30 d did not alter the maximum absorbance wavelength of pigment, but lowered the absorbance value. More than 60% of the pigment was still in the solution. The pigment was destroyed at the temperature higher than 80 ℃, but stable at 60 ℃ for 2 h. The pigment solution was stable at pH 6~11. Of the tested 9 metal ions, ferric ion (Fe²⁺, Fe³⁺) precipitated pigment at a concentration of 0.125 mmol L⁻¹. The cations of Cu²⁺, Ca²⁺, K⁺ had significant impacts on the pigment solution stability. In contrary, Al³⁺, Na⁺, Zn²⁺, and Mg²⁺ had little influence on the solution stability. One percent of the sodium benzoic acid and the potassium sorbic acid had no effect on pigment stability, but 2% ascorbic acid had some protective effect. The results indicated that effective utilization of persimmon pigment could only be achieved under optimal conditions.

Key words *Diospyros kaki*; pigment; carotenoids; stability

近年来,有研究证明合成色素大多具有慢性毒性和致癌作用,对人体健康有害而无益,各国都开始限制合成色素的使用^[1,2];因此,寻求安全性更高的食用色素,开发天然色素已经成为世界食用色素发

展的总趋势。一些果树^[3~7]和蔬菜^[8]因色泽鲜艳、天然色素含量高而受到关注。柿果中含丰富的类胡萝卜素及脂肪酸酯,并且是优质的维生素 A^[10,11]。天然花色苷色素作为食品添加剂,容易受到光、热、

收稿日期: 2004-07-15

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(6033021)

作者简介: 闫小艳,硕士研究生;冷平,教授,通讯作者,主要从事柿子采后生理及其深加工技术研究。

酸、碱及氧等多方面的影响,稳定性差,因此在食品工业中的应用受到限制。目前缺乏对柿黄色素深加工技术及理化性质的研究。磨盘柿是我国北方的一个优良品种,栽培面积大、产量高,极具开发利用潜力,因此,本文研究了不同影响因素对磨盘柿果实色素提取液中柿黄色素稳定性的影响,旨在为柿深加工和柿黄色素的合理开发利用及安全生产提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 材 料

2002年10月14日于北京市昌平区采收磨盘柿果实,2002年底至2003年初在中国农业大学柿子采后生理与深加工实验室进行测定。

柿色素的提取:称取1 kg 柿果,打碎后加入6倍体积的自来水,充分搅拌后静置30 min,去除上清液,用3层纱布将沉淀物水挤干以去除水溶性杂质,然后用乙醇溶液提取柿渣中色素。

1.2 主要仪器与试剂

日本岛津UV-VIS8500紫外可见分光光度计;上皿电子天平110-2(上海天平仪器厂);pHSJ-4A型pH计(上海雷磁仪器厂);试剂均为分析纯。

1.3 色素稳定性的测定

1)光照对色素稳定性的影响。将色素乙醇提取液倒入无色透明的三角瓶中,分别放置在室外自然光、室内自然光和室内暗处,每隔1,5,10,15,20,25和30 d测定其在可见光区的最大吸收波长及吸光度。

2)温度对色素稳定性的影响。取色素乙醇提取液分装入大三角瓶中,分别在60,80和100 的水浴中加热2 h,快速冷却后测定其在可见光区最大吸

收波长处的吸光度并观察其稳定性。

3)pH值对色素稳定性的影响。于小烧杯中每个加入25 mL色素乙醇提取液,滴加NaOH(体积分数为40%和5%)和HCl(体积分数为35%和5%)溶液调节pH 1~14,再用去离子水定容至50 mL容量瓶中,测定pH后放置在室内暗处48 h,观察色素溶液的稳定性并测定其可见光区最大吸收波长及吸光度。

4)金属离子对色素稳定性的影响。用去离子水配置不同含量的 Al^{3+} , Na^{+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , K^{+} , Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 溶液,取色素乙醇提取液50 mL共9份,分别加入50 mL各种金属离子溶液,对照加50 mL的去离子水,在室内暗处放置48 h后,观察色素溶液的稳定性并测定其在可见光区最大吸收波长及吸光度值。

5)食品添加剂对色素稳定性的影响。取色素乙醇提取液50 mL,分别加入不同含量的苯甲酸钠、山梨酸钾、VC溶液各50 mL,对照加相同体积的去离子水,放置48 h后观察色素溶液的稳定性并用分光光度计分析测定其在可见光区最大吸收波长处的吸光度。

1.4 数据统计处理方法

实验测定重复3次,取平均值进行结果分析。

2 结果与分析

2.1 光照对色素稳定性的影响

从不同光照条件对柿色素稳定性的影响结果(表1)可以看出,阳光直射10 d后色素在可见光区的最大吸收波长开始变化,由448 nm移动至447 nm,25 d后色素在可见光区的最大吸收波长消失,色素溶液变为无色。室内自然光条件下色素放置

表1 光照对柿黄色素乙醇溶液稳定性的影响

Table 1 Influence of sunlight exposure on the stability of Mopanshi persimmon pigment

| 柿色素浸提后的 放置时间/d | 柿色素的最大吸收波长及吸光度 | | |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | 室外自然光处理 | 室内自然光处理 | 室内避光保存处理 |
| 0 | 448 nm,0.858 1 ±0.003 0 | 448 nm,0.858 1 ±0.000 3 | 448 nm,0.858 1 ±0.000 3 |
| 5 | 448 nm,0.515 0 ±0.000 7 | 448 nm,0.824 4 ±0.000 3 | 448 nm,0.836 4 ±0.000 2 |
| 10 | 447 nm,0.349 5 ±0.000 2 | 448 nm,0.768 7 ±0.000 7 | 448 nm,0.804 3 ±0.000 8 |
| 15 | 443 nm,0.240 3 ±0.001 0 | 448 nm,0.736 9 ±0.000 9 | 448 nm,0.800 3 ±0.000 3 |
| 20 | 439 nm,0.188 5 ±0.000 4 | 448 nm,0.670 1 ±0.000 6 | 448 nm,0.791 4 ±0.000 3 |
| 25 | 0 | 447 nm,0.543 7 ±0.000 4 | 448 nm,0.790 5 ±0.000 2 |
| 30 | 0 | 447 nm,0.433 7 ±0.000 5 | 448 nm,0.788 2 ±0.000 4 |

25 d 后最大吸收波长开始变化,由 448 nm 移动到 447 nm,30 d 后色素吸光度值下降 49.46%。色素溶液在室内避光保存条件下 30 d 内最大吸收波长不发生变化,30 d 后色素吸光度值仅下降 8.15%。

2.2 温度对色素稳定性的影响

表 2 显示,100 ℃,2 h 以内的高温处理对柿色素在可见光区的最大吸收波长没有影响,仍为 448 nm;与对照相比,高温处理后色素溶液的吸光度随着加热温度的升高呈逐渐降低的趋势,由吸光度变化率可看出 60 ℃,2 h 以内的高温处理吸光度变化率在 5%,对柿色素的稳定性基本没有影响。

表 2 温度对柿黄色素乙醇溶液稳定性的影响

Table 2 Influence of temperature on the stability of Mopanshi persimmon pigment

| 加热温度/℃ | 2 h 后的吸光度 | 吸光度变化率/ % |
|--------|------------------|-----------|
| 40 | 0.841 6 ±0.000 2 | - 1.92 |
| 60 | 0.832 1 ±0.000 4 | - 3.03 |
| 80 | 0.758 5 ±0.016 8 | - 11.61 |
| 100 | 0.533 9 ±0.018 0 | - 37.78 |

注:以上数值均为 448 nm 处吸光度 3 次重复的平均值,吸光度变化率 = $(D_{\text{加热}} - D_{\text{CK}}) / D_{\text{CK}}$,式中: $D_{\text{加热}}$ 为色素溶液加热处理后的吸光度, D_{CK} 为对照吸光度, $D_{\text{CK}} = 0.858$ 。

2.3 pH对色素稳定性的影响

pH对色素的稳定性有一定的影响(表3)。在

表 3 pH对柿黄色素乙醇溶液稳定性的影响

Table 3 Influence of pH on the stability of Mopanshi persimmon pigment

| pH | 溶液外观及颜色 | 最大吸收波长及吸光度 |
|--------|------------|--------------------------|
| 1.063 | 黄色素沉淀、溶液无色 | — |
| 2.051 | 黄色素沉淀、溶液无色 | — |
| 3.043 | 黄色素沉淀、溶液无色 | — |
| 4.050 | 黄色溶液变浑浊 | — |
| 5.055 | 黄色溶液变浑浊 | — |
| 6.057 | 黄色 | 458 nm, 0.475 7 ±0.028 4 |
| 7.042 | 黄色 | 457 nm, 0.454 2 ±0.000 6 |
| 8.045 | 黄色 | 457 nm, 0.441 7 ±0.000 4 |
| 9.044 | 黄色 | 457 nm, 0.420 2 ±0.000 2 |
| 10.053 | 黄色 | 456 nm, 0.436 0 ±0.000 2 |
| 11.050 | 黄色 | 456 nm, 0.416 4 ±0.000 6 |
| 12.050 | 黄色溶液变浑浊 | — |
| 13.046 | 黄色素沉淀、溶液无色 | — |
| 13.952 | 黄色素沉淀、溶液无色 | — |

48 h 以内, pH 6 ~ 11 的柿色素溶液在可见光区的最大吸收波长基本保持平稳,变化在 2 nm 以内,溶液颜色不变。pH 为 1 ~ 5 和 12 ~ 14 时,溶液中出现色素沉淀,溶液变为无色且在可见光区吸收峰消失。

2.4 金属离子对色素稳定性的影响

大多数金属离子因离子浓度不同而对色素溶液产生不同影响。由表 4 可以看出, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 对柿色素稳定性影响最大,溶液中这些离子的浓度低于 0.025 mmol L^{-1} 时,色素混合液在可见光区的最大吸收波长不变,吸光度变化不大,色素的稳定性可以保持; Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的浓度高于 0.125 mmol L^{-1} 时,溶液中出现色素沉淀,色素的稳定性遭到完全破坏。

表 4 金属离子对柿黄色素乙醇溶液稳定性的影响

Table 4 Influence of metal ion on the stability of Mopanshi persimmon pigment

| 金属离子名称 | 离子浓度/ (mmol L^{-1}) | 溶液外观及吸光度 |
|------------------|----------------------------------|------------------|
| CK | | 0.4132 ±0.0007 |
| Al^{3+} | 2.5 | 黄色素沉淀 |
| | 1.0 | 0.425 3 ±0.000 6 |
| Na^{+} | 2.5 | 黄色素沉淀 |
| | 1.0 | 0.398 9 ±0.000 8 |
| Zn^{2+} | 2.5 | 黄色素沉淀 |
| | 1.0 | 0.428 7 ±0.001 0 |
| Mg^{2+} | 2.5 | 黄色素沉淀 |
| | 1.0 | 0.418 7 ±0.000 5 |
| K^{+} | 1.0 | 黄色素沉淀 |
| | 0.5 | 0.434 1 ±0.000 4 |
| Cu^{2+} | 1.0 | 黄色素沉淀 |
| | 0.5 | 0.414 7 ±0.000 3 |
| Ca^{2+} | 1.0 | 黄色素沉淀 |
| | 0.5 | 0.417 5 ±0.000 3 |
| Fe^{2+} | 0.125 | 黄色素沉淀 |
| | 0.025 | 0.410 0 ±0.000 4 |
| Fe^{3+} | 0.125 | 黄色素沉淀 |
| | 0.025 | 0.386 6 ±0.000 4 |

注:CK为加 50 mL 去离子水。

Cu^{2+} , Ca^{2+} 和 K^{+} 对色素的稳定性影响较大,溶液中这些离子的浓度低于 0.5 mmol L^{-1} 时,色素混合液在可见光区的最大吸收波长不变,吸光度变化不大,色素的稳定性可以保持; Cu^{2+} , Ca^{2+} 和 K^{+} 的浓度高于 1 mmol L^{-1} 时,会出现色素沉淀,色素的稳定性遭到完全破坏。

Al^{3+} , Na^{+} , Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 对色素稳定性影响较小,溶液中这些离子的浓度低于 1 mmol L^{-1} 时,色素混合液在可见光区的最大吸收波长不变,吸光度

变化不大,色素的稳定性可以保持;这些离子的浓度高于 2.5 mmol L^{-1} 时,溶液中出现色素沉淀,色素的稳定性遭到完全破坏。

2.5 食品添加剂对色素稳定性的影响

苯甲酸钠和山梨酸钾及 VC 等对柿色素稳定性有一定的影响。由表 5 可以看出,柿色素乙醇溶液中加入质量分数为 1.0% 的苯甲酸钠、山梨酸钾对色素在可见光区的最大吸收波长没有影响,但与对照相比,色素的吸光度减小,因此苯甲酸钠、山梨酸钾对色素的稳定性均有一定的破坏作用,且相同含量的苯甲酸钠破坏作用比山梨酸钾要大。

柿色素乙醇溶液中加入质量分数为 2.0% 的 VC 对色素在可见光区的最大吸收波长没有影响,但与对照相比,吸光度增大,因此对柿色素有稳定、增色作用。

表 5 食品添加剂对柿黄色素乙醇溶液稳定性的影响

Table 5 Influence of sugar on the stability of Mopanshi persimmon pigment

| 添加剂种类 | 质量分数/ % | 吸光度 | 吸光度变化率 |
|-------|---------|------------------|----------|
| CK | | 0.470 0 ± 0.0005 | |
| 苯甲酸钠 | 1.0 | 0.427 0 ± 0.0005 | - 9.15 % |
| 山梨酸钾 | 1.0 | 0.4331 ± 0.0006 | - 7.89 % |
| VC | 2.0 | 0.4800 ± 0.0005 | + 2.13 % |

注:以上数值均为柿色素在 458 nm 处吸光度,吸光度变化率 = $(D_{\text{柠檬酸}} - D_0) / D_0$,式中: $D_{\text{柠檬酸}}$ 为加入柠檬酸后的色素混合液吸光度, D_0 为 CK 的吸光度; CK 为无任何添加剂。

3 结论与讨论

1) 光照条件不仅可以改变色素溶液在可见光区的最大吸收波长(由 448 nm 移动至 447 nm),而且随着时间延长色素吸光度下降很大(49.46%),并最终在可见光区吸收峰消失,溶液变为无色;而避光保存条件下色素稳定性保持很好,30 d 后保留率仍然为 91.85%。说明强光可以使色素结构发生变化,甚至降解为其他的无色物质。这种现象在越橘^[4]、脐橙^[6]等作物上也有报道。光对天然色素的破坏作用具有一定的普遍性,因此在以天然色素作为食品添加剂的实际应用中应该给予关注。但是强光照射后物质成分或结构的改变有待进一步研究。

2) 较长时间的高温处理(100 °C, 2 h)对柿色素在可见光区的吸光度虽然有一定的影响,但对最大吸收波长没有影响,可能是在较高温度条件下色素的成分或结构也没有改变,这一点与越橘^[4]的有关

报道有差异,可能是因色素种类不同导致的。

3) pH 的变化是天然色素实际应用中常常遇到的问题。实验过程中,柿色素溶液在 pH 为 6~11 时比较稳定,小于 6 和大于 11 时,溶液中的色素出现凝结、絮状沉淀,溶液在可见光区吸收峰消失,沉淀的颜色(黄色)随着放置时间的延长而变浅,色素稳定性遭到严重的破坏;供试的大多数金属离子会依不同离子浓度而对色素溶液产生不同影响,其中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 对柿色素稳定性影响最大,这些离子的浓度很低($< 0.125 \text{ mmol L}^{-1}$)时,色素的稳定性即遭到完全破坏,其他如 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Al^{3+} 、 Na^+ 、 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 等对色素稳定性影响较小。结果说明柿色素应用的最佳 pH 为 6~11,并应该避免使用对色素稳定性有影响的金属离子的容器。

4) 苯甲酸钠和山梨酸钾及 VC 等食品添加剂对柿色素稳定性有影响。其中,相同含量的苯甲酸钠的破坏作用比山梨酸钾大,而质量分数为 2.0% 的 VC 对色素有稳定、增色的作用。

综合来看,柿果实黄色素在稳定性方面与其他作物如沙棘^[12]、越橘^[4]、草莓^[13]等有相似之处。但柿果实色素主要成分为类胡萝卜素,在无氧条件下,受热、酸和光作用易发生顺反异构化;有氧条件下,易受氧化和光化学作用氧化形成加氧产物或进一步分解为更小的分子;在受强热时分解为多种挥发性小分子化合物,尤其是叶黄素类含有的羟基、环氧基、醛基等含氧基可能成为变化的起始部位。因此,在实际应用中应辅以色素和 VC,以维持色素的稳定性。在实践中通过栽培措施或遗传工程来提高柿果实色素含量则更应进一步探索。

参 考 文 献

- [1] 杨虎清, 黄素娟. 食品色素的过去、现在和未来[J]. 中国食品添加剂, 2002(3): 10~14
- [2] Hanson C. The advantage of natural colors in food products[J]. Food Marketing and Technology, 1999, 99: 12~15
- [3] Lancaster J E, Lister C E, Reay P F, et al. Influence of pigment composition on skin color in a wide range of fruit and vegetables[J]. J Amer Soc Hort Sci, 1997, 122(4): 594~598
- [4] 聂芊, 吴艳华, 陈平, 等. 笃柿色素的提取及稳定性的研究[J]. 食品工业科技, 1996(4): 24~27

(下转第 75 页)

算方法,在满足 GB50010—2002《混凝土结构设计规范》对各类钢筋混凝土梁规定的挠度要求和抗弯承载力要求的同时,考虑了梁的经济配筋。

2)本文中提出的确定钢筋混凝土梁跨高比的计算公式考虑了梁的不同材料组合和梁端约束工况,适用范围较广。

3)以简支梁为例,本方法得到的计算结果为:主梁跨高比 8~12,次梁跨高比 12~20,固支梁跨高比约为简支梁的 1.5 倍。此结果与目前常用的工程经验公式接近。

4)连续梁的跨高比介于简支梁与两端固支梁之间,可根据梁端约束弯矩的大小通过计算确定。

参 考 文 献

- [1] GB 50010—2002 混凝土结构设计规范[S]. 9~12, 108~111
- [2] 过镇海,时旭东. 钢筋混凝土原理与分析[M]. 北京:清华大学出版社,2003. 257~271
- [3] 建筑结构构造资料集编写组. 建筑结构构造资料集[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1991. 86
- [4] 滕智明,朱金铨. 混凝土结构及砌体结构(上册)[M]. 第2版. 北京:中国建筑工业出版社,2003. 73
- [5] 赵西安. 钢筋混凝土高层建筑结构设计[M]. 第2版. 北京:中国建筑工业出版社,1995. 205
- [6] 徐娟,邓秀新. 红肉脐橙果肉中主要色素的定性及色素含量的变化[J]. 园艺学报,2002,29(3):203~208
- [7] 刘小珍. 脐橙皮色素的稳定性[J]. 光谱实验室,2002,19(6):784~785
- [8] 陶俊,张上隆,陈昆松,等. GA3 处理对柑橘果皮色素变化的影响[J]. 园艺学报,2002,29(6):566~568
- [9] Yen H C, Shelton B A, Howard L R, et al. The tomato *h1* pigment (*hp*) locus maps to chromosome 2 and influences plastome copy number and fruit quality[J]. Theor Appl Genet,1997,95:1069~1079
- [10] Daood H G, Biacs P, Czinkotai B, et al. Chromatographic investigation of carotenoids, sugars and organic acids from *Diospyros Kaki* fruits[J]. Food chemistry, 1992, 45: 151~155
- [11] Thomas P, Chen T S. Quantitative analyses of major carotenoid fatty acid esters in fruits by liquid chromatography: persimmon and papaya [J]. Food Science, 1998, 53 (6) :1720~1722
- [12] 王静,孙郁柱,王晴,等. 沙棘果实中黄色素的研究[J]. 东北农业大学学报,2001,32(1):80~89
- [13] 杨佩荣,康建彪. 草莓色素的提取及稳定性的研究[J]. 冷饮与速冻食品工业,2003,9(1):24~28

(上接第 52 页)

- [5] 徐娟,邓秀新. 红肉脐橙果肉中主要色素的定性及色素含量的变化[J]. 园艺学报,2002,29(3):203~208
- [6] 刘小珍. 脐橙皮色素的稳定性[J]. 光谱实验室,2002,19(6):784~785
- [7] 陶俊,张上隆,陈昆松,等. GA3 处理对柑橘果皮色素变化的影响[J]. 园艺学报,2002,29(6):566~568
- [8] Yen H C, Shelton B A, Howard L R, et al. The tomato *h1* pigment (*hp*) locus maps to chromosome 2 and influences plastome copy number and fruit quality[J]. Theor Appl Genet,1997,95:1069~1079
- [9] 李卫东,王文江,刘永居. 柿现代生物技术研究进展[J]. 果树学报,2002,19(1):58~61