

1次和2次精制紫甘薯色素理化特性的比较*

吕晓玲,范辉,马淑青,张淑娟

(天津科技大学食品工程与生物技术学院,天津,300457)

摘 要 比较1次和2次精制的紫甘薯色素在不同条件下的理化性质,分析结果显示:2次精制紫甘薯色素具有一般花色苷色素的光谱特性;在pH值3.0以下的水溶液中呈现稳定红色,耐热性和耐光性比1次精制色素降低; Fe^{3+} 、抗坏血酸、 H_2O_2 和焦亚硫酸钠都会使紫甘薯色素发生降解;添加少量苯甲酸钠对颜色没有明显影响; Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 等金属离子和有机酸、蔗糖、葡萄糖、食盐对紫甘薯色素具有增色作用。2次精制色素由于花色苷纯度的增大,体系中除去了一些对色素具有保护作用的非色素多酚黄酮类物质,可能导致其受到的影响略高于1次精制色素。

关键词 紫甘薯,精制,色素,稳定性

紫甘薯俗称“黑红薯”,薯肉深紫色,除具有普通甘薯的营养成分外,还富含花青素和硒元素。花青素属黄酮类物质,自然状态下多以花色苷的形式存在,具有抗氧化、抗突变、抗肿瘤、保护肝脏等功效^[1]。近年来的研究表明,从紫色甘薯的块根中浸提的色素是1种优质的天然食用花青素类色素,具有多种营养、药理和保健功能。因此紫甘薯在国际、国内市场发展前景极为广阔。

紫甘薯色素(purple sweet potato pigment, PSP)是1种天然色素和抗氧化剂,作为花色苷类物质易受溶液酸碱度、金属离子、氧化还原剂以及环境温度、光照条件等的影响^[2]。本试验详细探讨比较了1次精制紫甘薯色素与2次精制的紫甘薯色素在理化性质以及pH值、温度、光照、金属离子、常用食品添加剂——抗坏血酸等因素对该色素稳定性的影响,为紫甘薯色素的加工利用提供理论依据。

1 材料与仪器

1.1 材料

1次精制紫甘薯色素(稀HCl水溶液提取后大孔AB-8树脂精制)。

HCl、氯化镁、氯化锌、氯化铜、氯化锰、氯化铝、氯化铁、 FeSO_4 、 Na_2HPO_4 、柠檬酸、NaOH、抗坏血酸、 H_2O_2 、焦亚硫酸钠等;以上试剂均为分析纯;食盐、蔗糖、山梨酸钾、苯甲酸钠为食品级。

1.2 仪器与设备

第一作者:博士,教授。

* 国家“十一五”科技支撑项目(No. 2006BAD27B06-1)

收稿日期:2008-09-04,改回日期:2008-11-14

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;RE52-AA 旋转蒸发器,上海亚荣生化试剂厂;LGJ0.5 真空冷冻干燥机,北京四环科学仪器厂;UVmini-1240 紫外/可见分光光度计,日本岛津公司;SHB-III 循环水式多用真空泵,郑州长城工贸公司;FA2004 电子天平,上海天平厂。

2 实验方法

2.1 二次精制紫甘薯色素工艺

经过大孔 AB-8 树脂的 1 次精制紫甘薯色素→D061 阳离子交换树脂纯化→色素液真空浓缩除去→真空冷冻干燥→2 次精制紫甘薯色素

2.2 色价和花色苷的含量测定

采用文献^[3~5]中的方法,对1次和2次精制的紫甘薯色素的色价和花色苷含量进行检测。

2.3 紫甘薯色素理化性质及稳定性

2.3.1 不同 pH 值条件下的光谱特性

取18个25 mL比色管,各加入一定量的1次精制色素原液,用柠檬酸- Na_2HPO_4 缓冲液配制成的pH值为3~8的系列缓冲液定容^[6],pH值为1.0、2.0和9.0的用相应的HCl和NaOH溶液定容,摇匀后观察溶液颜色(每1个pH值作2个平行样)。然后取溶液于比色管中,以相应的缓冲溶液作参比,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。(以下每个实验方法2次精制紫甘薯色素同1次精制紫甘薯色素)。

2.3.2 pH 稳定性

将 2.3.1 所配制的不同 pH 值的色素液放在冰箱中(约 4℃)冷藏,定时取样,测定其 A 值,计算色素残存率 R,分析 pH 值对色素稳定性的影响。

$$R/\% = \frac{A}{A_0} \times 100$$

式中: A_0 为初始吸光度。

2.3.3 热稳定性

取 10 个 50 mL 容量瓶,分成 5 组,每组 2 个平行样,在每个容量瓶中加入一定量色素原液,用 pH=3 的缓冲溶液定容,摇匀。分别放入 25、40、60、80、100℃ 的恒温水浴中加热,每隔 1 h 取样,测定吸光度 A,计算色素残存率 R,并作 R-t 曲线,分析热稳定性。

2.3.4 光稳定性

取 6 个 50 mL 比色管,分成 4 组,每组 2 个平行样,每个比色管中加入一定的色素原液,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,定时取样,测定吸光度 A,计算色素残存率 R,并作 R-t 曲线,分析光稳定性。

2.3.5 耐金属离子性

分别配制含 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 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 0.05%。室温下放置 1 h 后,测定吸光度 A,观测各色素液的颜色变化。

2.3.6 常用食品添加剂——抗坏血酸的影响

在 pH=3 的色素液中,添加抗坏血酸,配成不同质量分数(0.1%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%)在室温下放置,定时取样测其吸光度 A,观察色素稳定性,以确定抗坏血酸对色素的影响。

2.3.7 还原剂和氧化剂对色素稳定性的影响

分别配制含 $Na_2S_2O_5$ 、 H_2O_2 浓度为 0.05%、0.1% 的试验溶液,在室温下放置,定时取样测其吸光度 A 和观察色素溶液颜色的变化,计算色素残存率 R,并作 R-t 曲线。

2.3.8 苯甲酸钠对色素稳定性的影响

配制质量分数为 0.05%、0.1%、0.2%、0.4% 的苯甲酸钠的色素溶液,用 pH=3 的色素液做对照,在室温下放置,定时取样测其吸光度 A 和观察色素溶液颜色的变化,计算色素残存率 R,并作 R-t 曲线。

2.3.9 有机酸对色素稳定性的影响^[7]

配制含 0.1% 的柠檬酸、苹果酸、酒石酸、草酸的

试验溶液和对照溶液,在室温下放置 1 h 后,在 $\lambda_{max} = 527$ nm 下测其吸光度 A,并观察色素溶液颜色的变化。

2.3.10 蔗糖、葡萄糖和食盐的影响

配制含不同质量分数的蔗糖和食盐(NaCl)色素液,放置 1 h,与 pH=3 的色素液做对照,在 λ_{max} 处测定吸光度,并观察颜色变化。

3 结果与分析

3.1 色价和花色苷含量测定结果

1 次精制紫甘薯色素(色价为 62.4,花色苷含量为 15.71%),2 次精制紫甘薯色素(色价为 136.8,花色苷含量为 29.38%)。

3.2 一次精制与二次精制紫甘薯色素理化性质和稳定性的比较

3.2.1 不同 pH 值的光谱特性

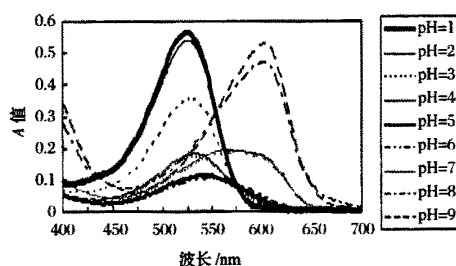


图 1 一次精制 PSPP 可见光区光谱扫描图

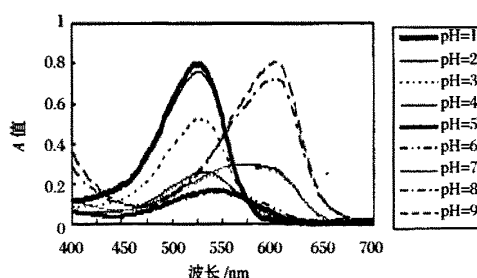


图 2 二次精制 PSPP 可见光区光谱扫描图

由图 1 和图 2 可以看出,1 次和 2 次精制紫甘薯色素在不同 pH 值的缓冲溶液中光谱的吸收特性基本没有变化,说明只是紫甘薯的花色苷含量提高了,其性质没有改变。随着 pH 值的增大,颜色由红到紫,最后变成蓝黑色,特征吸收峰也向长波方向移动。

3.2.2 pH 稳定性

当 $pH \leq 4$ 时,色素最大吸收峰都在 527 nm 左右,色素液颜色变化缓慢; $pH = 4 \sim 5$ 时,吸光度变化稍明显,色素残存率在 70% 以上;当 $pH \geq 7$,最大吸

收波长蓝移,色素变得不稳定,2次精制的 PSPP 的色素残存率明显比1次精制的低,由此验证该2次精制的色素由于花色苷纯度提高的原因而变得更不稳定。但该种 PSPP 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。考虑到大多数食品中的酸性不是很强,以下的实验均在 pH=3 的条件下进行。

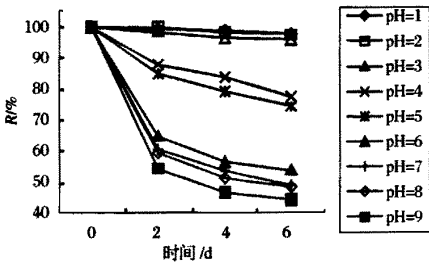


图3 不同 pH 对 1 次精制 PSPP 的影响

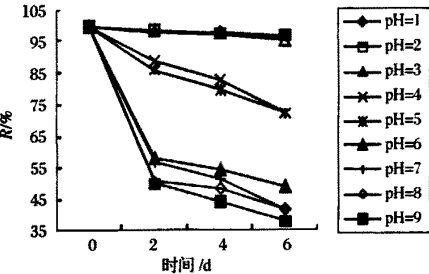


图4 不同 pH 对 2 次精制 PSPP 的影响

3.2.3 热稳定性

由图 5、图 6 及 3.2.2 的结论可知,室温和低温冷藏(4℃左右)下的 PSPP 稳定性较好,可长时间放置。1 次精制色素在在 100℃下受热 8h, R 下降至 83.49%,说明该色素的稳定性相比其他同类色素更好一些;2 次精制色素由于本身体系中除去了一些对色素具有保护作用的非色素多酚黄酮类物质,其性质变得不稳定,在 100℃下受热 8h 色素残存率降至 65.13%。

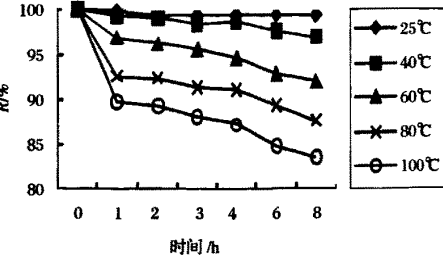


图5 一次精制 PSPP 受热的影响

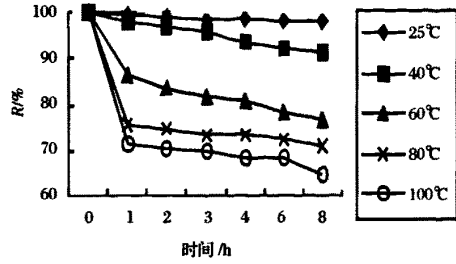


图6 二次精制 PSPP 受热的影响

3.2.4 光稳定性

由图 7 和图 8 可知,日光直射对色素光稳定性影响很大,放置 2 w 后,颜色基本消退;室内自然光对色素稳定性影响较小,颜色变化缓慢;避光保存的影响最小,放置 2 w 后,2 次精制色素残存率为 88.29%。

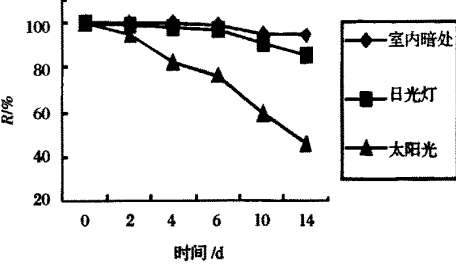


图7 光线对 1 次精制 PSPP 的影响

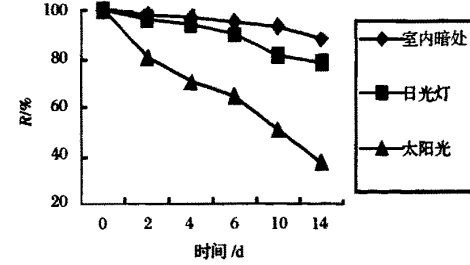


图8 光线对 2 次精制 PSPP 的影响

3.2.5 耐金属离子性

表1 不同金属离子对色素稳定性的影响

金属离子	1 次精制 PSPP(A ₅₂₇)	2 次精制 PSPP(A ₅₂₇)
对照	0.535	0.51
Fe ²⁺	0.539	0.514
Zn ²⁺	0.566	0.544
Ba ²⁺	0.545	0.53
Mn ²⁺	0.556	0.532
Fe ³⁺	0.570	0.551
Mg ²⁺	0.555	0.531
Ca ²⁺	0.562	0.538
Al ³⁺	0.568	0.549
Cu ²⁺	0.568	0.546

由表 1 可知 Fe^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 对 2 种精制色素没有不良影响,吸光度值略有增加; Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 使此色素变得更鲜艳,说明能稳定花色苷构型; Fe^{3+} 和 Al^{3+} 对色素的影响较大, Fe^{3+} 使颜色变褐, Al^{3+} 使颜色变棕黄色,这是由于它们与色素发生了反应,所以在 PSPP 的应用过程中应尽量避免与铁器、铝器接触。以上各种金属离子对 2 次精制色素的影响均高于 1 次精制色素,这可能是 2 次精制 PSPP 的花色苷纯度提高使其与金属离子的作用变得更加明显。

3.2.6 常用食品添加剂——抗坏血酸 Vc 的影响

由图 9 和图 10 可知,随着抗坏血酸浓度的增大,色素液颜色降幅愈明显。这与前人报道的花色苷在有抗坏血酸存在的条件下,会加速分解的结果相一致^[8,9]。这是由于作用长时间后,抗坏血酸本身被氧化,形成 H_2O_2 ,从而发生强烈的氧化作用使色素液颜色变浅^[10]。同时,2 次精制色素对抗坏血酸更为敏感。因此,该色素尽量避免与抗坏血酸一起使用。

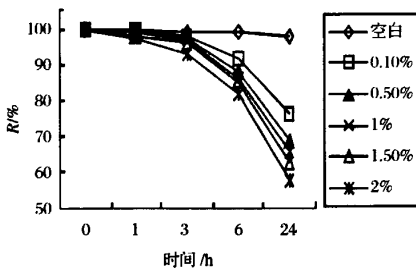


图 9 Vc 对 1 次精制 PSPP 的影响

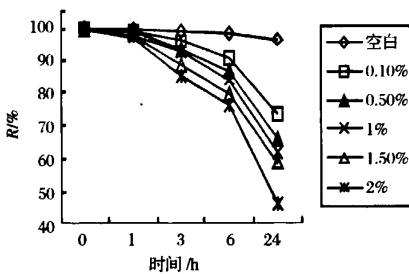


图 10 Vc 对 2 次 PSPP 色素的影响

3.2.7 氧化剂和还原剂对色素稳定性的影响

比较图 11、图 12 可知,2 种色素溶液在低浓度 0.05% H_2O_2 的作用下,4 h 内色素液仍呈现淡红色,而在加入焦亚硫酸钠以后色素液的颜色迅速变浅,几乎至无色。食品工业中常用焦亚硫酸钠做防腐剂、护色剂、保鲜剂、抗氧化剂等,但在添加 PSPP 时最好避免用此还原剂。

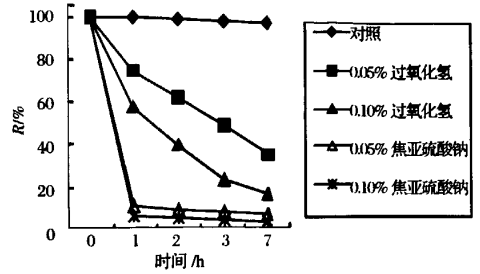


图 11 对 1 次精制 PSPP 的影响

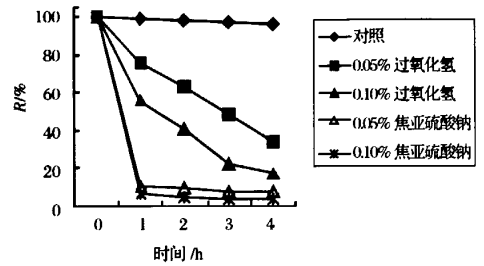


图 12 对 2 次精制 PSPP 的影响

3.2.8 防腐剂——苯甲酸钠对色素稳定性的影响

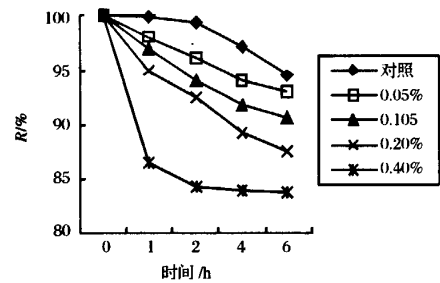


图 13 对 1 次精制 PSPP 的影响

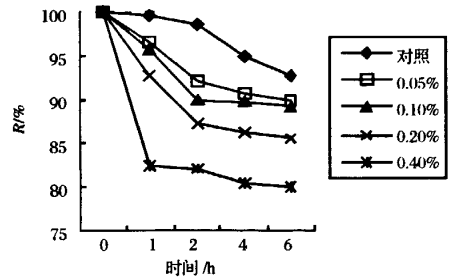


图 14 对 2 次精制 PSPP 的影响

从图 13 可知,苯甲酸钠对于 1 次精制紫甘薯色素液没有明显减色作用,对色素液贮藏稳定性的影响也较小。从图 14 可知,低浓度苯甲酸钠(0.1%)对 2 次精制 PSPP 颜色和稳定性影响不明显,而较高浓度($\geq 2\%$)则会导致色素液褪色,但总体来看苯甲酸钠对 PSPP 的稳定性影响不大。根据食品添加剂使用卫生标准规定,苯甲酸钠用于酱油、食醋、果

酱、氢化植物油、软糖、鱼干制品、糕点、馅、面包、蛋糕、等食品中，最大使用量为 0.1%^[1]。因此，按照国家标准添加的这种防腐剂对紫甘薯色素稳定性无明显影响。

3.2.9 有机酸对色素稳定性的影响

由表 2 可知，加入有机酸以后 2 种色素液均有明显的增色作用，颜色更鲜艳，稳定性增加。其实质是有机酸降低了色素液的 pH 值，酸度变大，稳定性提高，而 2 次精制色素液的增色效果均高于 1 次精制色素，原因可能在于其花色苷的含量的提高，当酸度变强时，增色作用更显著。

表 2 有机酸对 PSPP 稳定性的影响

有机酸	对照	苹果酸	酒石酸	柠檬酸	草酸
pH 值	3.02	2.76	2.63	2.74	1.95
1 次精制色素 A 值	0.367	0.420	0.441	0.427	0.537
2 次精制色素 A 值	0.444	0.499	0.532	0.51	0.636

3.2.10 蔗糖、葡萄糖和食盐的影响

由表 3 和表 4 可知，随着食盐浓度的升高，2 种色素液均有增色的作用，其原因在于： $AH + Cl^- + H_2O \rightarrow AH^+ + Cl^-$ 反应向有利于黄盐氯化物的方向进行^[2]。而加入蔗糖浓度达到 5% 时 2 种色素液的吸光度值最大；加入葡萄糖对色素液也有增色作用，浓度在 7% 左右时效果最明显且趋于稳定。

表 3 蔗糖、葡萄糖和食盐对 1 次精制 PSPP 稳定性的影响

浓度/%	0	1	3	5	7	9
蔗糖	0.467	0.472	0.488	0.511	0.492	0.487
葡萄糖	0.467	0.476	0.489	0.513	0.519	0.517
食盐	0.467	0.469	0.486	0.51	0.517	0.525

表 4 蔗糖、葡萄糖和食盐对 2 次精制 PSPP 稳定性的影响

浓度/%	0	1	3	5	7	9
蔗糖	0.378	0.382	0.395	0.421	0.391	0.387
葡萄糖	0.378	0.388	0.399	0.418	0.421	0.417
食盐	0.378	0.38	0.389	0.411	0.417	0.422

4 结论

紫甘薯色素中主要成分为花色苷色素，具有一般花色苷类色素的共同特性，其颜色稳定性受多种因素的影响。pH 值不仅影响紫甘薯色素的色调和颜色强度，对其稳定性的影响也很大。花色苷颜色的损失，在于 pH 变化引起的 4 种平衡形式的不同，黄烺阳离子(AH⁺)是最稳定也是颜色最深的，在酸性

介质中，黄烺阳离子占主导，而在碱性条件则迅速降解^[9]。因此，该种色素应在酸性环境中使用，在食品应用中一般选择 pH=3~4 的条件。

试验中 2 种精制紫甘薯色素只是在长时间高温受热时略显褪色，说明该色素耐热性在花色苷类天然色素中是较好的，在实际应用中可弥补多数天然色素对光、热稳定性较差的缺陷。

2 次精制色素由于本身体系中除去了对色素具有保护作用的非色素多酚黄酮类物质，花色苷纯度的增加，因此对抗坏血酸、H₂O₂ 和焦亚硫酸钠更加敏感，这几类物质的存在会导致该色素的迅速降解褪色，颜色变淡。所以在含有花色苷色素的食品中，应尽量避免使用这几类杀菌防腐剂。

在含有紫甘薯色素的食品中，按国家标准添加苯甲酸钠对颜色没有明显不良影响。试验中葡萄糖、蔗糖和食盐的加入对紫甘薯色素具有增色作用，在实际应用中添加能增加该类食品的稳定性。

参考文献

1 杨秀娟,赵晓燕,马越,等. 花青素研究进展[J]. 中国食品添加剂,2005 (4): 40~42

2 高彦祥,许正虹. 紫甘薯色素研究进展[J]. 中国食品添加剂,2005 (1): 1~6

3 任玉林,李华,郇贵德,等. 天然食用色素—花色苷[J]. 食品科学,1995,16(7): 22~27

4 Dangles, Saito, Brouillard. Kinetic and thermodynamic control of flavylirum hydration in the pelargonidin—cinnamic acid complexation. origin of the extrodinaary flower color diversity of Pharbitis nil[J]. J Am Chem Soc, 1993, 115: 3 125~3 132

5 Alejandro Ordaz—Galindo. Purification and identification of *Capulin anthocyanins*[J]. Food Chemistry, 1999, 65: 201~206

6 邓天龙,廖梦霞. 生物化学实验[M]. 成都:电子科技大学出版社,2006.72

7 丁利君,赵丽琴. 红甘蔗皮红色素的提取及稳定性研究[J]. 食品与机械,2005,21(2): 29~31

8 Marti N, Perez Vicente A, Garcia Viguera C. Influence of storage temperature and ascorbic acid addition on pomegranate juice [J]. J Sci Food Agric, 2002 (82): 217~221

9 Markakis P. Anthocyanins as Food Colors[M]. New York: Academic Press Inc ,1982. 163~178

10 刘邹渭主编. 食品化学[M]. 北京:中国农业出版社,2000.116~121

11 食品添加剂使用卫生标准[S]. GB2760—1996

(下转第 16 页)

- Arch Biochem Biophys, 1955, 54: 406~423
- 14 张星元, 发酵原理[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 52~53
- 15 Neal AL, Weinstock J, Oliver Lampen J. Mechanisms of fatty acid toxicity for yeast [J]. Journal of Bacteriology, 1965, 90: 126~131
- 16 Suomalainen H, Oura E. Buffer effect in fermentation solutions [J]. Exptl Cell, 1955, 9: 355~359
- 17 Lin SKC, Du C, Koutinas A, et al. Substrate and product inhibition kinetics in succinic acid production by *Actinobacillus succinogenes* [J]. Biochemical Engineering Journal, 2008, 41: 128~135

Effect of Organic Acids Inhibition on Anaerobic Fermentation by *Actinobacillus succinogenes*

Zuo Peng, Wu Hao, Li Jian, Chen Kequan, Jiang Min, Wei Ping

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Life Science
and Pharmacy, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT The effect of organic acids inhibition on the cell growth and products accumulation by anaerobic fermentation with *Actinobacillus succinogenes* NJ113 was investigated by adding different concentrations of succinic acid, formic acid and acetic acid, respectively. It was shown that formic acid had most significant influence on cell growth and succinic acid production, acetic acid also had stronger influence, but succinic acid had no serious influence in three factors within the initial glucose concentration of 40g/L. When the total concentration of formic and acetic acid reached 13.70 g/L, cell growth was ceased. By removing parts of the organic acids through coupling reaction and separation with membrane-reactor at the 13.70 g/L of total concentration of formic and acetic acid, inhibition was reduced successfully. The productivity of succinic acid could reach 1.70 g/(L · h), 17.2% higher than that obtained by batch culture.

Key words *Actinobacillus succinogenes* NJ113, anaerobic fermentation, organic acid inhibition, succinic acid, membrane-reactor

(上接第 11 页)

Compared the Physicochemical Quality of Purple Sweet Potato Pigment Between the First Refine and the Second Refine

Lv Xiaoling, Fan Hui, Ma Shuqing, Zhang Shujuan

(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

ABSTRACT Under different environmental conditions, compare the physicochemical quality of purple sweet potato pigment (PSPP) between the first refine and the second refine, the results indicate that: the second refine PSPP had spectral characteristics of the general anthocyanin pigment. The color of anthocyanin solution was bright red at pH 3.0 and the resistant to heat and the light was lower to the first refine PSPP. Fe^{3+} , H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ and Vc can decompose it by oxidization, low concentration of Benzoic Acid has little influence on the stability of PSPP. The light absorbency of PSPP solution increased after added Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} and other metalline hydronium and organic acid, sucrose, dextrose and salt; the second refine PSPP was easier to effect than the first one because of the increase of the anthocyanin content and the elimination of polyphenols flavonoid that are not part of pigment but protect pigment.

Key words purple sweet potato, refine, pigment, physicochemical quality