

## 柑橘皮水溶性黄酮的稳定性研究

张久春 赵哲勋

(天津商学院食品工程系, 天津, 300134)

**摘要** 研究了水溶性黄酮化合物在不同条件下的稳定性,结果表明,水溶性黄酮在  $5 \leq \text{pH} \leq 6$  和有碳水化合物条件下稳定,自然光对产品有一些降解作用,金属离子  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  对产品有稳定作用, $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  影响明显。还原剂质量分数 2% Vc、氧化剂质量分数 2%  $\text{H}_2\text{O}_2$  对该黄酮化合物影响不明显,还原剂  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  对化合物稳定性影响较大。

**关键词** 橘皮,黄酮化合物,稳定性

水溶性黄酮化合物主要存在于柑橘、柠檬、甜橙等水果中<sup>[1]</sup>。从柑橘皮中提取的水溶性黄酮化合物主要成分为橙皮苷、新橙皮苷。可作为功能食品添加剂、天然抗氧化剂使用,黄酮化合物又具有扩张冠状动脉、增加冠脉血流量、降低血糖、抗炎、止咳化痰、镇痛等作用。文中着重对水溶性黄酮的稳定性进行了研究,为综合利用与开发提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料及试剂

$\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、Vc、葡萄糖、淀粉、蔗糖、正己烷、体积分数 95% 乙醇、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NaOH}$  等均为分析纯。

柑橘皮从市场购得,AB-8 树脂来自南开大学化工厂。

### 1.2 试验仪器

FA 电子天平,旋转蒸发器,真空干燥箱,pHS-3C 型酸度计,紫外可见分光光度计 UV-2501PC(岛津),恒温水浴等。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 水溶性黄酮的提取

柑橘皮干燥后,用体积分数(下同)95%乙醇提取、减压蒸馏、正己烷水溶液萃取,除去脂溶性成分,再经 AB-8 树脂吸附、95%乙醇洗脱、真空干燥得到水溶性黄酮化合物粉末。

#### 1.3.2 水溶性黄酮的光谱学特征

取一定量的水溶性黄酮化合物配制成  $11.72 \mu\text{g/mL}$  水溶液,在 200~400 nm(在 400~700 nm 范围内无吸收)范围内进行扫描,在 280、324 nm 处出现了 2 个最大吸收峰,这是黄酮类物质在紫外区特有的吸收峰<sup>[1]</sup>。280 nm 处的吸收值为 0.184 0,324 nm 处的吸收值为 0.160 7。故选用 280 nm 为试验用波长。

## 2 结果与讨论

### 2.1 自然光对水溶性黄酮稳定性的影响

取一定量的样品配制成  $64.29 \mu\text{g/mL}$  溶液,在自然光和避光 2 种情况下进行对比试验。放置 0、1、2、3、4 d,然后在 280 nm 用 1 cm 比色皿进行比色。测定数值见表 1。结果表明,自然光对水溶性黄酮有降解作用,在避光条件下分解作用减缓。

表 1 自然光对水溶性黄酮稳定性的影响

时间/d	0	1	2	3	4	5
自然光条件(A)	0.719	0.708	0.674	0.6450	0.623	0.612
避光条件(A)	0.719	0.714	0.705	0.700	0.692	0.687

### 2.2 温度对水溶性黄酮稳定性的影响

取一定量的样品配制成  $16.54 \mu\text{g/mL}$  溶液,在 40、60、70、80、100℃ 水浴条件下保温 30 min,冷却至室温,在波长 280 nm 处用 1 cm 比色皿进行比色,测得吸光度值(见表 2)。结果表明,在 30、40、60、70℃ 温度下吸光数值无变

第一作者:学士,实验师。

收稿时间:2004-07-29,改回时间:2004-09-15

化,在 80~100℃ 时吸光数值有增加的趋势,温度对水溶性黄酮的稳定性影响不明显。

表 2 温度对水溶性黄酮稳定性的影响

温度/℃	30	40	60	70	80	100
A(280nm)	0.185	0.186	0.185	0.184	0.188	0.199

2.3 pH 值对水溶性黄酮稳定性的影响

用 HCl、NaOH 配制 pH 值为 1、2、3、4、5、

6、7、8、9、10 的水溶液,在 10 支比色管中分别加入 3 mL 已调节 pH 的水溶性黄酮溶液,用相应溶液稀释至 10 mL。在波长 280 nm 处测定其吸光值(见表 3)。结果表明:pH=5~6 时吸光值较大,与原样液吸光数值接近;pH=1~4 黄色逐渐变浅,pH=7~10 黄色逐渐变深,吸光度数值均较小。水溶液在酸碱较强时不稳定。在 pH=5~6 的弱酸条件下稳定。

表 3 pH 值对水溶性黄酮稳定性的影响

pH 值	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
吸光度	0.312	0.306	0.304	0.310	0.365	0.368	0.312	0.308	0.304	0.297

2.4 碳水化合物对水溶性黄酮稳定性的影响

取一定量的样品配制成 38.57 μg/mL 溶液,于 3 支 25 mL 比色管中分别加入 20 mL 样品溶液,分别加入葡萄糖、蔗糖、淀粉各 0.1 g,测定其吸光值(见表 4)。结果表明,葡萄糖对样品稳定性无影响,淀粉和蔗糖使样品吸光度值增大。但放置 24 h 后,吸光度数值均有所降低,与未加碳水化合物的溶液相比较吸光数值差别不明显,碳水化合物对水溶性黄酮无明显影响。

表 4 碳水化合物对水溶性黄酮稳定性的影响

碳水化合物	0	葡萄糖	淀粉	蔗糖
吸光度(0 h)	0.304	0.307	0.318	0.315
吸光度(24 h)	0.281	0.270	0.296	0.285

2.5 金属离子对水溶性黄酮的影响

表 5 金属离子对水溶性黄酮的影响

元素	H <sub>2</sub> O	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
A(0 d)	0.237	0.245	0.243	0.237	0.213	0.246	0.504	0.236
A(1 d)	0.230	0.209	0.220	0.210	0.193	0.225	0.450	0.220
A(2 d)	0.220	0.204	0.219	0.213	0.166	0.223	0.440	0.218
A(3 d)	0.187	0.201	0.218	0.185	0.151	0.216	0.435	0.214
A(4 d)	0.175	0.194	0.213	0.173	0.143	0.207	0.427	0.209

2.6 氧化剂、还原剂对水溶性黄酮稳定性的影响

取样液 50 mL 分别加入质量分数 2% V<sub>C</sub>、2% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、及水各 0.2 mL,在 280 nm 处用 1 cm 比色皿测定其吸光值(见表 6)。结果表明,还原剂 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 使吸光值降低,还原剂 V<sub>C</sub> 和氧化剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 使吸光值升高,但放置 24 h 后再次测定,几个试样都有所降低。2%

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、2% V<sub>C</sub> 溶液的吸光度值与空白溶液比较变化不大,Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 使吸光数值降低明显,对水溶性黄酮稳定性影响较大。

表 6 氧化剂、还原剂对水溶性黄酮稳定性的影响

氧化、还原剂	H <sub>2</sub> O	2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	2% V <sub>C</sub>
吸光度(0 h)	0.065	0.071	0.043	0.824
吸光度(24 h)	0.040	0.056	0.019	0.043

### 3 结 论

(1) 水溶性黄酮化合物在  $\text{pH}=5\sim6$  条件下比较稳定,在强酸和强碱溶液中不稳定;对还原剂  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  不稳定,对还原剂  $\text{V}_\text{C}$  和氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  稳定。

(2) 水溶性黄酮对葡萄糖、淀粉、蔗糖较稳定。金属离子如  $\text{Ca}^{2+}$  对其无明显影响,但  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  离子对其影响较大。 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  离子对水溶性黄酮具有稳定作用,可能是形成稳定络合物的缘故。在生产、贮存及使用过程中以避免与含  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  离子的容器接触。

(3) 高温加热对水溶性黄酮化合物的吸光度数值稍有增加;自然光照对产品的吸光度数值有降低的作用,长时间贮存应避光存放。

(4) 水溶性黄酮化合物具有极好的水溶

性,在医药、食品等方面应用更加广泛。

### 参 考 文 献

- 1 哈本 J B [英]编,戴伦凯编译. 黄酮类化合物 [M]. 北京:科学出版社,1983. 35~48
- 2 孟宪昌,王孟歌,康永胜等. 橘皮黄色素的提取及性能研究[J]. 化学世界,2001(3): 138~141
- 3 阮 伸. 新橙皮苷结构的波谱分析[J]. 江苏化工,1994,22(3): 36~40
- 4 沙世炎. 中草药有效成分分析[M]. 北京:人民卫生出版社,1982. 212
- 5 朱蓓薇,金英实,张 璠. 提高越橘天然色素稳定性方法的研究[J]. 食品科学,2003,24(5): 81~84
- 6 钦传光,丁 焰,王顺朝. 柑橘皮色素的提取及其性质研究[J]. 食品工业科技,1997, (5): 10~12
- 7 赵雪梅,朱大元,叶兴乾等. 柑橘属中类黄酮的研究进展[J]. 天然产物研究与开发,2002,14(1): 89~91

## Research on Stability of Water-soluble Flavonoids of Orange Peel

Zhang Jiuchun Zhao Zhexun

(Department of Food Science and Engineering, University of Tianjin Commerce, Tianjin, 300134)

**ABSTRACT** This article studied the stability of water-soluble flavonoid compound in different condition. The results showed that the water-soluble flavones compound is more stable in the range of  $5\leq\text{pH}\leq7$  and in the presence of carbohydrates. The natural light could lead to certain degree of decomposition while  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  contribute to the stability of the product. The stability is also affected by the following compounds:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  having significant effects, reducing agent 2% Vc and oxidizing agent 2%  $\text{H}_2\text{O}_2$  having no influence,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  having remarkable influence on the flavones compound.

**Key words** orange peel, flavones compound, stability

政策  
法规  
标准  
规范

### 大豆肽粉行业标准正式颁布实施

由中食都庆(菏泽)生物技术有限公司与中国食品发酵工业研究院共同起草制定的大豆肽粉行业标准(QB/T2653—2004)经中国轻工联合会审定,并报请国家发展和改革委员会批准,将于2005年1月1日起正式实施。

中食都庆(菏泽)生物技术有限公司是山东都庆股份有限公司、中国食品发酵工业研究院与山东省高新技术投资有限公司共同投资兴建的一家高新技术企业,是目前亚洲最大的大豆肽生产基地。大豆多功能肽粉具有降低血压和胆固醇、调节血脂、增强免疫力、促进脂质代谢、抗疲劳等独特的生理功能,是优质的功能性蛋白添加剂。

大豆肽粉标准的颁布实施,规范了国内的大豆肽市场,为市场的健康发展奠定了良好基础。