

山楂新品种红色素的提取及其稳定性研究

孟凡蕾¹, 王光全², 韩丽蓉², 孟庆杰²

(1. 临沂大学 费县分校, 山东 费县 273400; 2. 聊城大学 生命科学学院, 山东 聊城 252059)

摘要:以5个山楂品种为原料提取山楂红色素,并对色素最稳定的pH范围和受热变化及一些金属离子、氧化剂、还原剂、酸类、糖类等食品中常见物质对山楂红色素的稳定性影响进行了研究。结果表明:5个山楂品种中天宝红色素含量最高。山楂红色素在酸性条件下性能稳定;在强碱条件下,色素会发生改变。在60℃以下具有良好的热稳定性,高温加热会使其色暗、浑浊。氧化剂和还原剂对色素有降解作用。柠檬酸、草酸对色素有明显的增色作用,而抗坏血酸能减弱色素吸光值。对于糖类和金属离子 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等较为稳定, Fe^{3+} 有明显增色作用。

关键词:山楂;红色素;粗提取;稳定性

中图分类号:S 661.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2012)03-0014-03

山楂(*Crataegus pinnatifida* Bag.)为蔷薇科山楂属植物^[1],是起源于我国的特产果树,有3 000多年的栽培历史^[2],适应性强,在我国广泛栽培^[3]。山楂果实酸甜适中,是良好的加工原料^[4]。《本草纲目》记载“山楂性酸甘、微温”,“化饮食,消肉积症瘕、痰饮痞满吞酸、瘀血痛胀”。果实含有丰富的营养物质,是“药食同用”的上等补品^[5],特别是维生素C、黄酮类化合物等含量高,并含有人体需要的多种矿质营养元素,这些物质具有很高的营养保健价值,可起到消食健胃、消炎止咳、降血压、降血脂、增进冠状动脉血流量和防治冠心病、心绞痛等作用^[6],通过抗氧化和清除氧自由基而具有抗癌、防癌功效^[7]。

山楂果中不但含有很高的营养成分,还含有大量天然红色素。食用色素是食品添加剂的重要组成部分,应用广泛^[8]。许多合成色素有慢性毒性及致癌作用,天然色素的研究和开发日益引起人们的重视^[9]。而山楂红色素中含有可溶性糖、酸和黄酮类物质,属于天然花青素类色素^[10-11]。具有抗氧化和消除自由基的作用,有一定的药用和保健价值^[12-14]。安全、无毒,且含一定营养成分,可用于食品、化妆品和饮料的配制等^[15]。试验以5个山楂新品种的果实为原料对其红色素进行了提取分析,并测定了pH、温度、光、不同介质等各种因素对其稳

定性的影响,旨在为不同山楂新品种的开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试材为蒙山红、辐泉红、五星红、天宝红、沂蒙红5个山楂新品种的成熟果实。供试药品:乙醇、乙酸乙酯、盐酸、氢氧化钠、氯化铝、氯化钙、氯化钠、氯化钾、氯化铁、抗坏血酸、草酸、柠檬酸、葡萄糖、蔗糖等。供试仪器:722型可见分光光度计(山东高密仪器有限公司)、蒸馏设备、粉碎机、HH-2恒温水浴锅(金坛市新航仪器厂)、鼓风干燥箱(上海福玛实验设备有限公司)、pH/离子计(pHS-3C上海康仪仪器公司)、电子天平(HANGPINGG FA1004)等。

1.2 试验方法

1.2.1 色素的提取 工艺流程:原料→预处理→浸提→过滤、浓缩→乙酸乙酯萃取→浓缩→干燥→色素胶质^[16]。以新鲜山楂果实为原料,将山楂清洗干净,去核后粉碎,放入容器中烘干。浸提:取山楂干粉1 g于容器中加入100 mL 70%乙醇,调pH 3,50℃水浴6 h^[17]。过滤、浓缩,将浸提液蒸馏浓缩,回收乙醇,控制温度升到98℃时停止蒸馏。收集深红色浓缩液,静置,过滤,除去水不溶物。萃取:滤液用乙酸乙酯萃取,萃取液为黄色,颜色较浅,弃去。水相为黑红色透明液体。分离出水相中的黑红色透明液体,经水浴蒸发浓缩为紫黑色膏状物。紫黑色膏状物于60℃干燥,得黑色胶状物固体。

1.2.2 色素稳定性试验 取山楂干粉2 g,各加150 mL 70%的酒精溶液,50℃水浴6 h,收集深红色浓缩液,静置,过滤,除去水不溶物。用蒸馏水稀释1倍,调pH 3,再用722型分光光度计在460 nm波长下测定浸提液受介质pH、光、热、酸、糖、金属离子等作用时的吸光值,以测试这些因素对山楂红色素稳定性的影响,分析山楂红

第一作者简介:孟凡蕾(1975-),女,本科,讲师,现主要从事园艺植物资源研究工作。

责任作者:孟庆杰(1960-),女,本科,副教授,现主要从事植物学教学及研究工作。E-mail:mengqingjie@lcu.edu.cn。

基金项目:山东省科技攻关资助项目(2009GG1000931);山东省农业科技成果转化资助项目(鲁科农字[2010]79号)。

收稿日期:2011-11-24

色素对光、热和介质的稳定性。稳定 pH 范围测定:用 HCl、NaOH 溶液调不同 pH,测定溶液颜色及最大吸收波长。热稳定性测定:pH 2 的色素稀释液在不同的温度下,恒温 2 h,观察其颜色变化,并测其吸光值。抗氧化性测定:向 pH 3 的色素稀释液分别加入浓度为 1%、5%、15% 的 H_2O_2 溶液放置 20 min,测定溶液吸光度。耐还原性测定:向 pH 3 的色素稀释液分别加入浓度为 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-4} mol/L 的 Na_2SO_3 放置 20 min,测定溶液吸光度。对金属离子及酸、糖稳定性测定:pH 3 的山楂红色素稀释液分别加入浓度为 1 g/L 的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 及柠檬酸、草酸、抗坏血酸、葡萄糖、蔗糖后,测定溶液吸光度。

2 结果与分析

2.1 山楂红色素的含量

对 5 个山楂品种的色素提取分析见表 1,1 g 山楂干粉中红色素含量蒙山红为 0.3115 g,辐泉红为 0.4132 g,五星红为 0.5083 g,天宝红为 0.6007 g,沂蒙红为 0.5501 g。

表 1 5 个山楂品种红色素含量

品种	蒙山红	辐泉红	五星红	天宝红	沂蒙红
含量/g	0.3115	0.4132	0.5083	0.6007	0.5501

2.2 山楂红色素稳定性

2.2.1 稳定性的 pH 范围 由表 2 可知,色素吸光值蒙山红在 pH 6~7 之间发生大幅度变化;辐泉红在 pH 7~8、五星红 pH 6~7、天宝红 pH 7~8、沂蒙红 pH 6~7 之间亦发生大幅度变化。山楂红色素在 pH 小于 7 的介质中最大吸收波长变化不大,说明山楂色素在酸性条件下有良好的稳定性。

表 2 介质 pH 对山楂红色素稳定性的影响

品种	pH									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
蒙山红	0.288	0.192	0.189	0.246	0.324	0.350	0.517	0.593	0.688	0.742
辐泉红	0.295	0.388	0.243	0.277	0.298	0.320	0.383	0.527	0.893	1.092
五星红	0.313	0.334	0.398	0.413	0.425	0.450	0.708	0.600	0.810	0.936
天宝红	0.293	0.256	0.268	0.355	0.363	0.437	0.492	0.604	0.738	0.893
沂蒙红	0.373	0.357	0.368	0.411	0.458	0.517	0.658	0.721	0.854	0.902

2.2.2 热稳定性 由表 3 可知,5 个品种在温度 50℃后色素吸光值随温度的上升而呈上升趋势,且在 60~70℃时色素吸光值大幅度改变。而温度在低于 60℃时,溶液的吸光值及颜色无明显变化,当高于 70℃时吸光度增大明显,且溶液变浑浊,可见,山楂红色素的温度上限值为 60℃左右。

表 3 温度对山楂红色素稳定性的影响

品种	温度/℃					
	50	60	70	80	90	100
蒙山红	0.366	0.382	0.485	0.476	0.521	0.770
辐泉红	0.420	0.424	0.547	0.470	0.534	0.780
五星红	0.440	0.464	0.569	0.463	0.576	0.886
天宝红	0.554	0.565	0.801	0.876	0.921	1.208
沂蒙红	0.461	0.488	0.550	0.573	0.736	0.860

2.2.3 抗氧化性 由表 4 可知,5 个品种的试验组与空白组比较,随 H_2O_2 的加入色素吸光值发生明显变化,且随 H_2O_2 浓度的增大而减少幅度明显。表明 H_2O_2 有减弱色素吸光值的作用,说明山楂红色素具有还原性。

表 4 H_2O_2 对色素吸光值的影响

处理	五星红	天宝红	蒙山红	辐泉红	沂蒙红
空白组	0.190	0.236	0.210	0.184	0.305
1% H_2O_2 组	0.144	0.215	0.168	0.155	0.284
5% H_2O_2 组	0.141	0.173	0.166	0.148	0.237
15% H_2O_2 组	0.138	0.197	0.139	0.139	0.220

2.2.4 耐还原性 由表 5 可知,加入 10^{-2} mol/L Na_2SO_3 色素提取液颜色发生明显变化,颜色由浅红色变成深红色, Na_2SO_3 在较小浓度时对色素吸光值有减小作用,当浓度达到一定值时对色素吸光值具有增大作用。说明色素吸光值随还原剂的加入发生显著变化。

表 5 Na_2SO_3 对色素吸光值的影响

处理	五星红	天宝红	蒙山红	辐泉红	沂蒙红
空白组	0.161	0.211	0.178	0.158	0.298
10^{-4} mol/L Na_2SO_3 组	0.133	0.160	0.141	0.125	0.217
10^{-3} mol/L Na_2SO_3 组	0.111	0.157	0.164	0.166	0.179
10^{-2} mol/L Na_2SO_3 组	0.189	0.221	0.207	0.238	0.243

2.2.5 金属离子及酸、糖对色素稳定性的影响 由表 6 可知,无机离子 K^+ 、 Al^{3+} 对色素没有明显影响, Ca^{2+} 对色素吸光值有一些增强作用, Fe^{3+} 对色素吸光值具有明显的增强作用。蔗糖在此浓度下对色素没有太大影响,葡萄糖随着浓度的增加对色素吸光值的减弱作用增强。抗坏血酸对色素吸光值具有减弱作用。草酸、柠檬酸对色素吸光值有一定增强作用,柠檬酸最为明显。

表 6 金属离子及酸、糖对色素吸光值的影响

处理	五星红	天宝红	蒙山红	辐泉红	沂蒙红
空白组	0.339	0.443	0.352	0.329	0.448
K^+	0.334	0.445	0.342	0.336	0.359
Ca^{2+}	0.343	0.460	0.364	0.330	0.456
Al^{3+}	0.309	0.421	0.324	0.298	0.421
Fe^{3+}	0.794	0.875	0.769	0.968	0.833
蔗糖	0.327	0.433	0.321	0.301	0.439
0.01 mol/L 葡萄糖	0.321	0.406	0.319	0.298	0.426
0.10 mol/L 葡萄糖	0.317	0.374	0.421	0.294	0.276
抗坏血酸	0.330	0.397	0.330	0.319	0.426
草酸	0.350	0.428	0.332	0.344	0.446
柠檬酸	0.368	0.430	0.348	0.359	0.448

3 结论与讨论

3.1 山楂红色素的含量

通过对 5 种山楂品种红色素提取可知,1 g 山楂干粉中色素含量以天宝红 0.6007 g 为最高,其次分别是沂蒙红 0.5501 g,五星红 0.5083 g,辐泉红 0.4132 g,蒙山红 0.3115 g。

3.2 山楂红色素的稳定性

山楂红色素在 pH 小于 7 的介质中最大吸收波长变化不大,说明山楂色素在酸性条件下有良好的稳定

性。温度在低于 60℃时,溶液的吸光值及颜色无明显变化,当高于 70℃时吸光度大幅度增加,且溶液变浑浊,可见,山楂红色素的温度上限值为 60℃左右。

H₂O₂有减弱色素吸光值的作用,说明山楂红色素具有还原性。加入 10⁻² mol/L Na₂SO₃颜色发生明显变化,颜色有浅红色变成深红色,且 Na₂SO₃在较小浓度时对色素吸光值有减小作用,在浓度达到一定值时对色素吸光值具有增大的作用。说明色素吸光值随还原剂的加入发生显著变化,表明色素具有氧化性。

无机离子 K⁺、Al³⁺对色素没有明显影响,Ca²⁺对色素吸光值有一些增强作用,Fe³⁺对色素吸光值具有明显的增强作用。蔗糖在此浓度下对色素没有太大影响,葡萄糖随着浓度的增加对色素吸光值的减弱作用增强。抗坏血酸对色素吸光值具有减弱作用。草酸、柠檬酸对色素吸光值有一定增强作用,柠檬酸最为明显。

参考文献

- [1] 高光跃,冯毓秀. 山楂属植物研究概况[J]. 国外医药(植物药分册), 1994,9(2):56-60.
- [2] 中国农业科学院郑州果树研究所. 中国果树栽培学[M]. 北京:农业出版社,1987:450-451.
- [3] 李刚,梁新红,葛晓虹. 山楂化学成分及其保健功能特性[J]. 江苏调味副食品,2009(6):25-27.
- [4] 赵亚,石启龙,朱继英. 山楂的营养价值及加工技术[J]. 粮油加工与食品机械,2003(10):84-85.
- [5] 赵焕淳,丰宝田. 中国果树志·山楂卷[M]. 北京:中国林业出版社, 1996:4-7.
- [6] 孟庆杰,王光全. 山楂种质果实营养成分分析及其资源利用研究[J]. 河北农业大学学报,2005,28(1):20-23.
- [7] 欧阳平,张高勇,康保安. 类黄酮提取的基本原理、影响因素和传统方法[J]. 中国食品添加剂,2003(5):54-57.
- [8] 李巧玲,陈学武,李琳. 微波强化浸取天然色素的研究[J]. 食品科学, 2002,23(2):49-52.
- [9] 彭永芳,李维莉,马银海. 树脂法提取玫瑰李红色素的工艺研究[J]. 食品科学,2002,23(1):75-77.
- [10] 张峻松,张文叶,刘程毅,等. 生物技术制备天然山楂香料化学成分分析[J]. 精细化工,2006,23(10):97-82.
- [11] 任玉林,李华,郇贵德,等. 天然食用色素-花色苷[J]. 食品科学,1995 (7):22-27.
- [12] 周立国. 食用天然色素及其提取应用[M]. 济南:山东科学技术出版社,1997:102.
- [13] Bridle P. Anthocyanins as natural food colours selected aspects[J]. Food Chemistry,1997,58(1/2):103-109.
- [14] Howord M M. Measurement of food flavonoids by high performance liquid chromatography[J]. Food Chem.,2000,48(3):577-599.
- [15] 柴军红,任荣,柴小军,等. 山楂的应用研究进展[J]. 中国林副特产, 2010(2):98-101.
- [16] 李明. 山楂中色素的提取技术[J]. 提取技术与实例,2006(9): 241-242.
- [17] 杨万政,李璇,张莹,等. 山楂红色素的提取及性能探究[J]. 内蒙古石油化工,1999,25(4):7-11.

Study on Extraction and Stability of Red Pigment from *Crataegus pinnatifide*

MENG Fan-lei¹, WANG Guang-quan², HAN Li-rong², MENG Qing-jie²

(1. Branch of Feixian, Linyi University, Feixian, Shandong 273400; 2. College of Life Sciences, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong 252059)

Abstract: Extraction of red pigment from five *Crataegus pinnatifide* was performed in present study, and stability analysis on the red pigment under different conditions was also systematically investigated. The results showed that the concentration of red pigment was highest in 'Tianbao' among the five hawthorn varieties. The performance of hawthorn red pigment was stable in acid condition, while it varies under strong base environment. The heat resistance of red pigment was excellent when temperature was below 60℃, and it would be dark and turbid under high temperatures. The oxidant and reducer could cause the degradation of the red pigment. At the same time, the citric acid and oxalic acid increase the absorbance value of the red pigment obviously, whereas the ascorbic acid reduced the absorbance value. The red pigment remains stable in the solutions rich in carbohydrate, K⁺, Ca²⁺, Al³⁺, etc. and Fe³⁺ promoted the absorbance value vastly.

Key words: *Crataegus pinnatifide*; red pigment; extraction; stability