

## 理化因素对桑果色素性质的影响

李辛雷, 李纪元, 范正琪, 范妙华

(中国林业科学研究院亚热带林业研究所, 浙江 富阳 311400)

关键词: 桑果; 色素; 性质; 理化因素

中图分类号: S718.43

文献标识码: A

## Effects of Physical and Chemical Factors on the Property of Mulberry Pigment

LI Xin-lei, LI Ji-yuan, FAN Zheng-qi, FAN Miao-hua

(Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Fuyang 311400, Zhejiang, China)

**Abstract:** The effects of physical and chemical factors on the property of the mulberry pigment were studied. The results show that the light and heat affect the stability of the mulberry pigment. The pigment is stable with lower pH, but the color changes at weak acid level which is close to neutrality. The pigment has less resistance capability against oxidizing or reducing agent and it is sensitive to chelating agent or sodium benzoate. Glucose and sucrose have little effects on the pigment, but salt, citric acid or vitamin C can enforce the color of the pigment. Metal ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  can strengthen the color, but  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$  weaken the stability of the pigment.

**Key words:** mulberry; pigment; property; physical and chemical factors

桑树 (*Morus abla* L.) 为桑科 (Moraceae) 桑属 (*Morus* L.) 植物, 我国栽培历史悠久, 分布广泛<sup>[1]</sup>。桑果 (Mulberry) 为桑树的果实, 含花色苷类化合物, 同时含有维生素、糖、氨基酸、矿物质等营养成分, 是开发天然色素的良好材料<sup>[2-3]</sup>。天然色素使用安全, 色泽自然, 多具有一定的营养和保健作用, 对保护人们健康和促进食品工业发展具有重要意义<sup>[1]</sup>。但天然色素多具有稳定性差的特点, 对光、热、酸碱度等较为敏感<sup>[4-5]</sup>。因此, 进行桑果天然色素的开发利用, 首先应明确其物理、化学性质, 掌握其变化规律。有鉴于此, 作者开展了关于理化因素对桑果色素性质影响的研究, 以期对桑果色素的开发利用提供一定的理论依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 试验材料

试验材料为果桑‘大十’成熟黑色果实, 取自浙

江省富阳市新沙岛。保存于  $-20^{\circ}\text{C}$  冰箱。

#### 1.2 试验方法

1.2.1 桑果色素提取 取  $-20^{\circ}\text{C}$  冰箱中保存的桑果, 按一定比例 (质量: 体积) 加入乙醇提取剂, 常温或水浴加热浸提, 过滤, 得红色澄清透明浸提液, 在  $4^{\circ}\text{C}$ 、黑暗中冷藏备用。

1.2.2 理化因素对桑果色素性质的影响 浸提液用提取剂适当稀释后, 用上海光谱仪器有限公司 SP-755 PC 紫外可见分光光度计在  $200 \sim 700 \text{ nm}$  波长范围内扫描, 检测最大吸收波长 ( $\lambda_{\text{max}}$ )。分别设不同温度、光照处理, 检测最大吸收波长处的吸光度 ( $A_{\text{max}}$ ), 观察溶液颜色。浸提液用纯净水适当稀释后加入具塞试管, 调节 pH 值  $0.0 \sim 9.0$ , 黑暗中静止 2 h 后, 在  $200 \sim 700 \text{ nm}$  波长范围内扫描, 检测其最大吸收波长及最大吸收波长处的吸光度, 观察溶液颜色。

浸提液用纯净水适当稀释后, 在  $200 \sim 700 \text{ nm}$

波长范围内扫描,其可见光区吸收峰为 523 nm。取适量浸提液于具塞试管,分别加入不同浓度的金属离子、氧化剂、还原剂、螯合剂和常用食品添加剂糖、食盐、维生素 C 等溶液,混匀后在黑暗中反应 2 h,检测 523 nm 波长处的吸光度,观察溶液颜色。

## 2 结果与分析

### 2.1 桑果色素的溶解性

将浸提液减压浓缩,得深红色色素浸膏。取少量浸膏,分别加入乙醇、水、甲醇、丙酮、甲酸乙酯、石油醚等溶剂。结果发现,乙醇、水溶液呈现深红色,甲醇、丙酮溶液呈现红色,甲酸乙酯微红色,石油醚为无色。说明桑果色素为水溶性色素,易溶于水、乙醇、甲醇、丙酮等极性溶剂,难溶于甲酸乙酯、石油醚等非极性溶剂。

### 2.2 桑果色素的吸收光谱

桑果色素浸提液过滤后用提取剂适当稀释,紫外可见分光光度计在 200 ~ 700 nm 波长范围内扫描,结果见图 1。从图中可见,桑果色素的吸收光谱出现 2 个吸收峰:280 nm 和 540 nm,其中可见光区吸收峰 540 nm 为花色苷特征峰。因此,以 540 nm 为桑果色素检测波长。

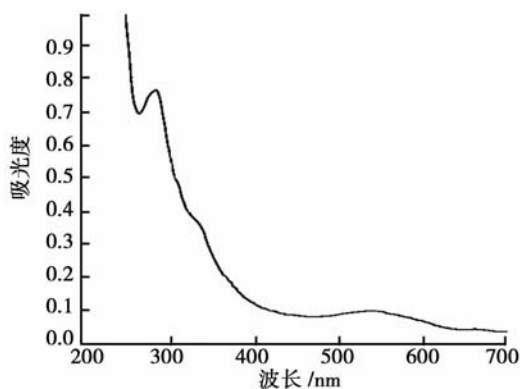


图 1 桑果色素的吸收光谱

### 2.3 温度对色素的影响

不同温度下,随时间延长桑果色素吸光度 ( $A_{540}$ ) 的变化见图 2。从图中可见,温度 15 °C 对桑果色素影响不大;30、45 °C 时,随时间延长  $A_{540}$  缓慢降低,但色素的颜色无明显变化;温度达 60 °C 以上

时,  $A_{540}$  下降明显,并且温度越高、处理时间越长,  $A_{540}$  下降越显著,色素的红色越淡。说明桑果色素低温时具一定耐热性,而高温导致色素迅速降解。

### 2.4 光照对色素的影响

随光照时间延长桑果色素吸光度 ( $A_{540}$ ) 的变化见图 3。从图中可见,日光、紫外光、日光灯和室内自然光下桑果色素均出现不同程度降解,色素红色变淡,  $A_{540}$  持续降低。其中,日光的作用最为明显,其次为紫外光,而日光灯、室内自然光作用较弱、较一致。可见,桑果色素对光敏感,光照易引起色素分解。

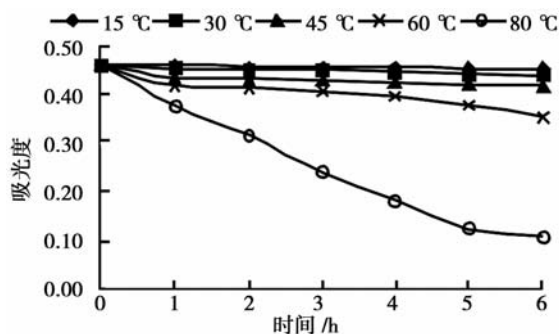


图 2 温度对色素稳定性的影响

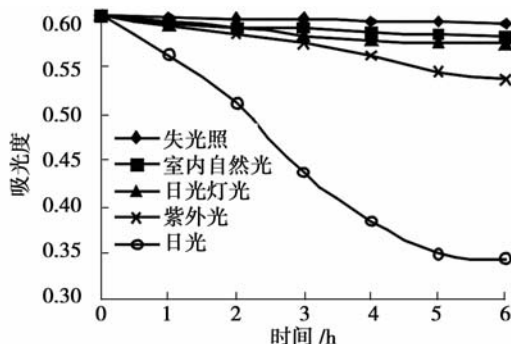


图 3 光照对色素稳定性的影响

### 2.5 pH 值对色素的影响

不同 pH 值对桑果色素吸光度 ( $A_{523}$ ) 及颜色的影响见表 1。pH 值 0.0 ~ 5.0 时,最大吸收波长为 523 nm,  $A_{523}$  随 pH 值增大而逐渐降低, pH 值 > 6.0 时吸收峰消失; pH 值 0.0 ~ 3.0 时色素呈深红色, pH 值 4.0 ~ 5.0 时红色变淡, pH 值 > 6.0 时逐渐变色,且 pH 值越大颜色越深。可见,桑果色素在低 pH 值时较稳定,在微酸近中性时变色。

表 1 pH 值对色素稳定性的影响

pH 值	$\lambda_{\max}$	$A_{\max}$	颜色	pH 值	$\lambda_{\max}$	$A_{\max}$	颜色
0.0	523	0.992	深红	5.0	523	0.107	淡红
1.0	523	0.918	深红	6.0	-	-	暗红色
2.0	523	0.879	深红	7.0	-	-	淡黑色
3.0	523	0.544	深红	8.0	-	-	淡黑色
4.0	523	0.167	红	9.0	-	-	黑色

## 2.6 氧化剂、还原剂对色素的影响

氧化剂过氧化氢( $H_2O_2$ )、还原剂亚硫酸钠( $Na_2SO_3$ )对桑果色素吸光度( $A_{523}$ )的影响见图4。随氧化剂 $H_2O_2$ 浓度增大, $A_{523}$ 逐渐降低,色素红色逐渐变淡。还原剂 $Na_2SO_3$ 也影响色素稳定性,浓度大于0.0313%时,色素红色变淡, $A_{523}$ 迅速下降;但当浓度大于0.2500%时, $A_{523}$ 逐渐趋于稳定,色素呈现淡黄色。可见,桑果色素抗氧化、还原能力较差。

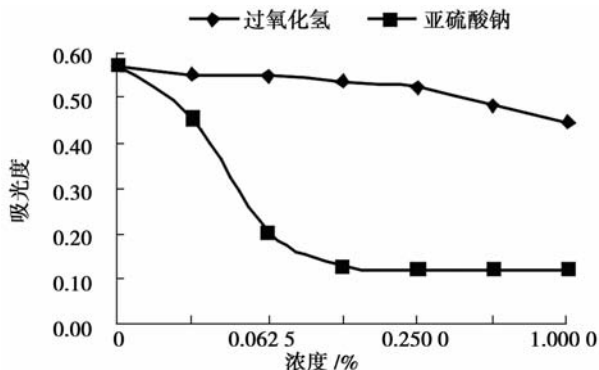


图4 氧化剂、还原剂对色素稳定性的影响

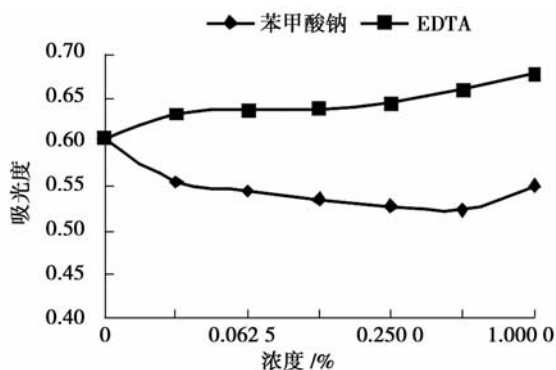


图5 苯甲酸钠、EDTA对色素稳定性的影响

## 2.7 螯合剂、苯甲酸钠对色素的影响

螯合剂EDTA、防腐剂苯甲酸钠对桑果色素吸光度( $A_{523}$ )的影响见图5。随螯合剂EDTA浓度增大,桑果色素红色逐渐加深, $A_{523}$ 逐渐升高。苯甲酸钠浓度增大时,桑果色素红色逐渐变淡, $A_{523}$ 逐渐降低,但浓度大于0.5000%时,色素颜色加深,相应地 $A_{523}$ 升高。可见,桑果色素对螯合剂、苯甲酸钠敏感。

## 2.8 糖、食盐对色素的影响

葡萄糖、蔗糖和食盐对桑果色素吸光度( $A_{523}$ )的影响见图6。桑果色素在葡萄糖、蔗糖溶液中均呈红色,随两者溶液浓度增大,色素颜色无明显变化, $A_{523}$ 总体呈现升高趋势,但变化幅度不大。食盐浓度升高导致色素红色加深, $A_{523}$ 明显迅速增大。可

见,葡萄糖、蔗糖对桑果色素无明显影响,而食盐引起色素色泽明显加深。

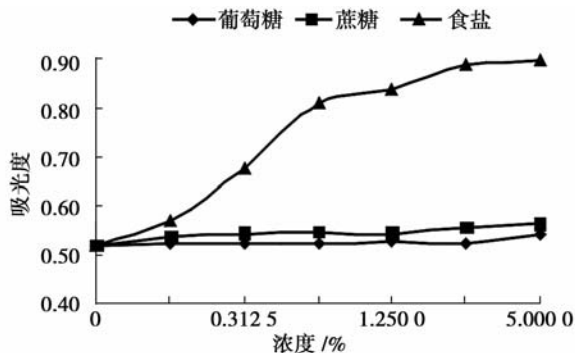


图6 葡萄糖、蔗糖及食盐对色素稳定性的影响

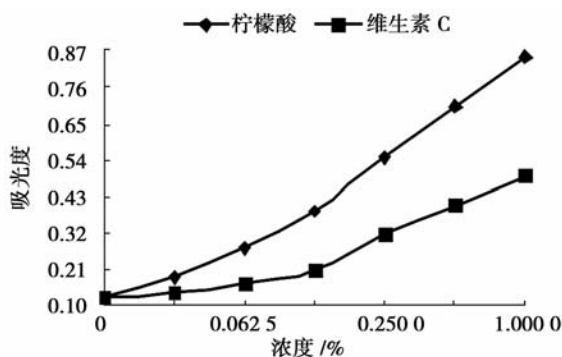


图7 柠檬酸、维生素C对色素稳定性的影响

## 2.9 柠檬酸、维生素C对色素的影响

食品中常用添加物柠檬酸、维生素C对桑果色素吸光度( $A_{523}$ )的影响见图7。柠檬酸、维生素C均可使桑果色素呈现红色,随浓度升高, $A_{523}$ 迅速增大,红色加深,且柠檬酸效果比维生素C明显。

## 2.10 金属离子对色素的影响

金属离子 $Co^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $K^{+}$ 等均可使桑果色素呈现红色,离子浓度越高,红色越深,相应地吸光度( $A_{523}$ )越大; $Al^{3+}$ 使桑果色素呈现紫色,且离子浓度越高,颜色越深, $A_{523}$ 越大;低浓度 $Cu^{2+}$ 使色素呈红色,浓度达 $100.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时色素呈红褐色,浓度 $200.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时为深褐色, $A_{523}$ 随离子浓度升高而逐渐升高; $Sn^{2+}$ 使色素呈深蓝色,随离子浓度升高,颜色加深, $A_{523}$ 变大(表2)。 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 在低浓度使色素呈现红色,浓度达 $12.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时即产生褐色沉淀;低浓度 $Pb^{2+}$ 使色素呈红色,浓度达 $3.125 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时色素呈蓝色,大于 $6.250 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时出现褐色混浊。可见,桑果色素随金属离子及其浓度的不同而呈现不同颜色, $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Pb^{2+}$ 影响桑果色素稳定性。

表2 金属离子对色素稳定性的影响

金属离子	浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	A <sub>523</sub>	金属离子	浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	A <sub>523</sub>	金属离子	浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	A <sub>523</sub>
	0	0.285		0	0.285		0	0.285
Mn <sup>2+</sup>	3.125 × 10 <sup>-3</sup>	0.382	Ca <sup>2+</sup>	3.125 × 10 <sup>-3</sup>	0.341	Al <sup>3+</sup>	3.125 × 10 <sup>-3</sup>	0.579
	6.250 × 10 <sup>-3</sup>	0.438		6.250 × 10 <sup>-3</sup>	0.408		6.250 × 10 <sup>-3</sup>	0.701
	12.50 × 10 <sup>-3</sup>	0.496		12.50 × 10 <sup>-3</sup>	0.481		12.50 × 10 <sup>-3</sup>	0.824
	25.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.596		25.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.517		25.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.912
	50.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.713		50.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.577		50.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.976
	100.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.873		100.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.658		100.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.995
	0	0.285		0	0.285		0	0.285
Zn <sup>2+</sup>	3.125 × 10 <sup>-3</sup>	0.562	Mg <sup>2+</sup>	3.125 × 10 <sup>-3</sup>	0.364	K <sup>+</sup>	3.125 × 10 <sup>-3</sup>	0.306
	6.250 × 10 <sup>-3</sup>	0.651		6.250 × 10 <sup>-3</sup>	0.405		6.250 × 10 <sup>-3</sup>	0.348
	12.50 × 10 <sup>-3</sup>	0.739		12.50 × 10 <sup>-3</sup>	0.463		12.50 × 10 <sup>-3</sup>	0.373
	25.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.807		25.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.513		25.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.391
	50.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.841		50.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.566		50.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.409
	100.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.877		100.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.669		100.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.436
	0	0.285		0	0.285		0	0.285
Cu <sup>2+</sup>	6.250 × 10 <sup>-4</sup>	0.332	Co <sup>2+</sup>	6.250 × 10 <sup>-4</sup>	0.411	Sn <sup>2+</sup>	3.125 × 10 <sup>-4</sup>	0.363
	12.50 × 10 <sup>-4</sup>	0.428		12.50 × 10 <sup>-4</sup>	0.472		6.250 × 10 <sup>-4</sup>	0.662
	25.00 × 10 <sup>-4</sup>	0.576		25.00 × 10 <sup>-4</sup>	0.606		12.50 × 10 <sup>-4</sup>	0.708
	50.00 × 10 <sup>-4</sup>	0.668		50.00 × 10 <sup>-4</sup>	0.654		25.00 × 10 <sup>-4</sup>	0.828
	100.00 × 10 <sup>-4</sup>	0.706		100.00 × 10 <sup>-4</sup>	0.691		50.00 × 10 <sup>-4</sup>	0.849
	200.00 × 10 <sup>-4</sup>	0.732		200.00 × 10 <sup>-4</sup>	0.718		100.00 × 10 <sup>-4</sup>	0.897

### 3 小结与讨论

桑果色素呈现红色,为水溶性色素,易溶于水、乙醇、甲醇、丙酮等极性溶剂,难溶于甲酸乙酯、石油醚等非极性溶剂。吸收光谱分析出现280 nm和540 nm 2个吸收峰,表现花色苷特征峰。说明桑果色素属于黄酮类,红色是源于花色素及其苷<sup>[6]</sup>。

本试验中低pH值时桑果色素性质稳定,微酸近中性时变色;高温、光照、氧化剂及还原剂等对桑果色素的影响显著,与已有研究相符<sup>[7-9]</sup>,可能由于花色素及其苷结构被破坏<sup>[10]</sup>,从而导致色素颜色变化,当然高温及pH值等引起的变化具有可逆性<sup>[5]</sup>。因此,桑果色素应保存于酸性、密闭、低温环境中,同时贮存过程中应注意遮光。

金属离子Co<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>等对桑果色素有一定的增色效果。Cu<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>引起色素颜色变化,Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Pb<sup>2+</sup>引起色素变色且出现沉淀,可能主要由Cu<sup>2+</sup>等离子与桑果红色素形成金属络合物所致<sup>[11-12]</sup>。所以,在实际应用中应避免使用含Cu<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Pb<sup>2+</sup>离子的器皿。

我国桑树种植面积大,桑果色素提取容易,因此,以桑果作为原料提取色素成本较低。桑果色泽自然鲜艳,水溶性好,常用食品添加剂葡萄糖、蔗糖对其无明显影响,食盐、柠檬酸等具增色作用,故该色素有望

广泛应用于食品工业,具有广阔的产业化前景。

### 参考文献:

- [1] 库尔班·吾斯曼. 紫桑椹紫色素理化性质的研究[J]. 新疆大学学报:自然科学版,1999,16(4):66-69
- [2] 肖更生,徐玉娟,刘学铭. 桑椹的营养、保健功能及其加工利用[J]. 中药材,2001,24(1):70-72
- [3] 任玉林,李华. 天然食用色素——花色苷[J]. 食品科学,1995,16(7):22-27
- [4] 徐玉娟,肖更生,刘学铭,等. 桑椹红色素稳定性的研究[J]. 蚕业科学,2002,28(3):265-269
- [5] 曹军胜,曹娟云,刘长海. 桑椹红色素的提取及其稳定性[J]. 食品工业,2002(3):20-21
- [6] 吴萍,李奕仁. 桑椹花青素的研究进展及其应用前景[J]. 中国蚕业,2005,26(2):4-6
- [7] 陈小全,周鲁,左之利,等. 超声波作用下桑椹红色素的提取及其稳定性研究[J]. 西南民族大学学报,2004,30(4):458-459
- [8] Annamaryju D. Antioxidant ability of anthocyanins against ascorbic acid oxidation[J]. Phytochemistry, 1997, 45(4): 671-674
- [9] Chol H K, Jen P I, Ping H, et al. Relationship between anthocyanins and patterns and antioxidant capacity in mulberry wine during storage[J]. Journal of Food Quality,2004,6(27): 497-505
- [10] Waterhouse A L. Wine phenolics[J]. Annals of the New York Academy of Sciences,2002,957(4): 21-36
- [11] 李和生,王鸿飞. 桑椹红色素的提取工艺及其稳定性研究[J]. 食品科技,2002(3): 51-52
- [12] 毕丽君. 金属离子对桑椹红色素稳定性影响[J]. 山西食品工业,1999(4):21-22