

不同pH值条件下火龙果色素的降解动力学

叶丽君, 邵伟琪, 王兴莉, 黄雪松*
(暨南大学食品科学与工程系, 广东 广州 510632)

摘 要: 以火龙果色素提取液的吸光度变化为指标, 研究其在pH2.0~9.0条件下的降解规律。结果表明: 在室温(28℃)、pH2.0~9.0时, 火龙果色素的最大吸收波长分别为532、534、536、534、535、536、538、543nm。火龙果色素在特定pH值条件下的降解符合一级反应规律。降解速率常数(k)与pH值呈抛物线关系。pH4.0~6.0范围内, k 较小, 色素稳定性较好。

关键词: 火龙果; 甜菜苷; 降解; 动力学

Degradation Kinetics of Pigments from Pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) under Different pH Conditions

YE Li-jun, SHAO Wei-qi, WANG Xing-li, HUANG Xue-song*
(Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: The effect of pH 2.0—9.0 on the maximum absorption wavelength of pitaya pigment extract was analyzed. Meanwhile, we studied the degradation kinetics of the pigment extract. It was found that pitaya pigment extract showed maximum absorption at 532, 534, 536, 534, 535, 536, 538 nm and 543 nm, respectively under the conditions of 28 °C and pH 2.0—9.0. The degradation of the extract obeyed first-order reaction at specific pH levels. A parabolic relationship between rate constant (k) and pH was found. At pH levels between 4.0 and 6.0, smaller k values were obtained and the extract was stable.

Key words: pitaya (*Hylocereus polyrhizus*); betanin; degradation; kinetics

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)19-0035-04

红肉火龙果(*Hylocereus polyrhizus*)属于仙人掌科三角柱属植物, 原产于巴西、墨西哥等中美洲至南美洲地区^[1], 以其营养价值、商业价值及药用价值均较高而闻名^[2]。其果肉和果皮富含天然红色素。采用高效液相色谱-质谱联用分析方法已证实红肉火龙果中的红色素为甜菜花青素(betacyanin), 其中主要成分是甜菜苷(betanin)^[3-5], 其化学结构式如图1和表1, 其基本发色基团是1,7-二偶氮庚甲碱^[6]。

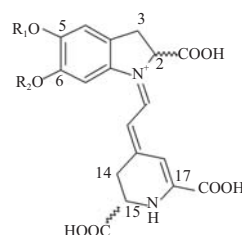


图1 甜菜花青素(betacyanins)化学结构式^[7]

Table 1 Derivatives corresponding to different substituent groups of R₁ and R₂ in betacyanins^[7]

表1 甜菜花青素化学结构中R₁和R₂取代基不同所各自对应的物质^[7]
Table 1 Substances forming from different substituent groups of R₁ and R₂ in betacyanins (from Fig.1)^[7]

R ₁	R ₂	名称
β-葡萄糖	H	甜菜苷(betanin)
6-O-(丙二酰基)-β-葡萄糖	H	phyllocactin
6-O-(3-O-羟基-3-O-甲基戊二酰基)-β-葡萄糖	H	hylocerenin
2-O-(葡萄糖醛酸)-β-葡萄糖	H	苋菜红苷(amaranthin)
H	β-葡萄糖	千日红素(gomphrenin I)

火龙果甜菜苷易溶于水^[8], 温度、pH值、氧、光和水分活度等均能影响其稳定性。在pH3.0~7.0时的稳定性较好^[3,9], 以pH4.0~6.0时最稳定。虽已有较多关于pH值对火龙果色素稳定性影响的定性研究^[9], 但火龙果色素在不同pH值条件下降解动力学却未见报道。为正确预测火龙果制品的货架期, 本实验以提纯的火龙果色素为样品, 研究火龙果色素在室温条件下

收稿日期: 2011-08-18

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD031B03); 农业部公益性行业(农业)科研专项(210303077)

作者简介: 叶丽君(1989—), 女, 本科生, 研究方向为食品化学。E-mail: 2008050911@stu.jnu.edu.cn

*通信作者: 黄雪松(1957—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品化学和食品加工工艺。E-mail: thxs@jnu.edu.cn

pH2.0~9.0时的降解规律, 以期为果汁、果酒的色素稳定性提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

火龙果(红皮红肉品种, -80℃条件下冷藏) 广州市从化火龙果农庄; 果胶酶Pectinex XXL 诺维信(中国)有限公司; 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂 广州化学试剂二厂; 氢氧化钠、盐酸、氨水、无水乙酸钠、磷酸氢二钠、柠檬酸、硼酸、氯化钾、无水碳酸钠(均为分析纯) 广州化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

PL602-S电子天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; KDC-1044低速离心机 科大创新股份有限公司; UV-1800紫外-可见分光光度计、UV-9600紫外-可见分光光度计 北京北分瑞利分析仪器(集团)公司。

1.3 方法

1.3.1 火龙果色素的提取

称取500g果肉和果皮组织, 于高速组织捣碎机捣碎。再加入1mL果胶酶, 搅拌至果肉果皮组织黏度明显变小且产生清液后, 用纱布粗滤。滤液经3500r/min离心20min, 收集上清液。

阳离子交换树脂的预处理参考文献[10]。将上述火龙果上清液上阳离子交换柱。用0.2mol/L氨水洗脱, 洗脱液用2mol/L的盐酸调节其pH值约为4, 即得到火龙果色素提取液。

1.3.2 火龙果色素含量的计算方法^[8]

火龙果甜菜苷色素含量的计算公式如下:

$$\text{色素含量}/(\text{mg/L}) = (A_{\max} \times Mw \times DF \times 1000) / (\epsilon / l)$$

式中: $A_{\max}$ 为色素最大吸收波长处所测定的吸光度; Mw 为甜菜苷的相对分子质量($Mw = 550 \text{ g/mol}$); DF 为稀释倍数; ϵ 为样品中主要花色苷的摩尔吸收率($\epsilon = 60000 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$); l 为比色皿的厚度($l = 1 \text{ cm}$)。

1.3.3 不同pH值条件下火龙果色素的降解规律

分别取pH2.0~9.0的缓冲溶液(缓冲溶液的配制参考文献[11])10mL于三角瓶中, 各加色素提取液1.0mL, 混匀。分别放置0、1、2、3、4、5、6h后, 测定相应最大吸收波长处的吸光度, 每组实验重复3次。

2 结果与分析

2.1 pH值对火龙果色素吸收光谱的影响

由图2可知, pH4.0、400~700nm波长范围内, 火龙果色素溶液在536nm波长处具有单一的最大吸收峰, 没有杂峰出现, 其最大吸光度为0.4873。因此, 采用本实验

方法提取的火龙果色素溶液的吸光度能够反应火龙果色素的含量。

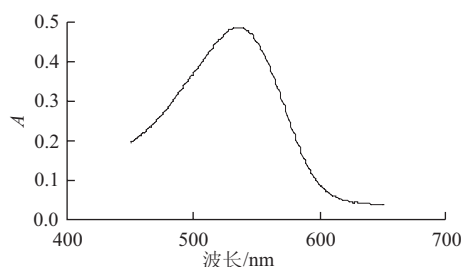


图2 pH4.0火龙果色素提取液的可见光谱
Fig.2 Visible absorption spectrum of pitaya pigment extract

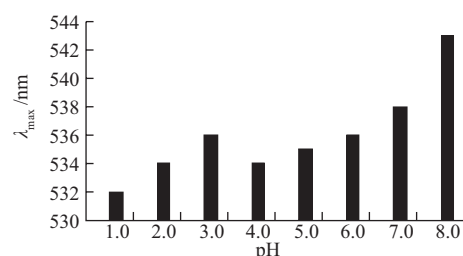


图3 不同pH值条件下火龙果色素的最大吸收波长
Fig.3 Maximum absorption wavelengths of pitaya pigment extract at different pH levels

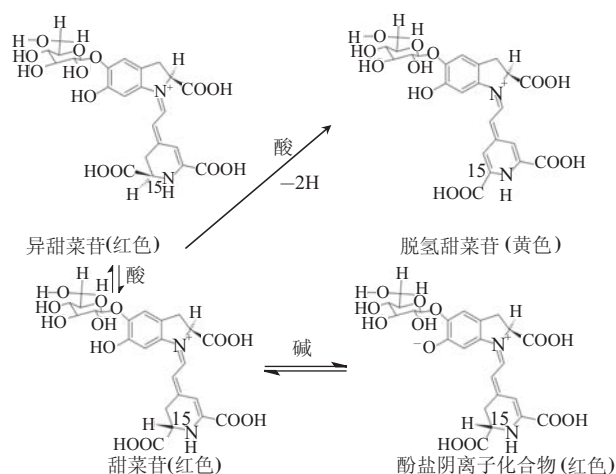
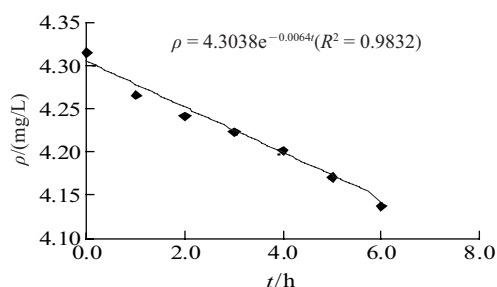


图4 火龙果色素(甜菜苷)的降解途径^[12]
Fig.4 Initial steps of betanin degradation pathways^[12]

由图3可知, pH值对火龙果色素最大吸收波长有明显的影响, 即随pH值增大, 火龙果色素的最大吸收波长向长波长方向移动; 但在酸性区域移动较小, 在pH3.0~7.0的酸性到中性溶液中, 其最大吸收波长在536nm附近, 每个pH值单位波动约为2nm。在碱性区域移动较大, 每个pH值单位波动约为2~6nm。pH2.0时, 最大吸收波长为532nm, 略微蓝移。因为在酸性条件下, 甜菜苷C15可以发生异构化或脱氢反应, 分别生成异

甜菜苷或脱氢甜菜苷^[9,12]。脱氢甜菜苷的最大吸收波长为488nm^[13],影响了色素溶液的最大吸收波长,即火龙果色素溶液的最大吸收波长蓝移。pH9.0时,其最大吸收波长为543nm,出现红移。这可能因为甜菜苷含有酚羟基,在碱性条件下形成含酚盐阴离子的化合物,使酚羟基氧原子上的孤对电子由原来的2对增加到3对,使 $n \rightarrow \pi$ 共轭作用进一步加强,从而导致火龙果色素的最大吸收波长红移^[14]。上述极端pH值时的变化机理可简示为图4^[12]。

2.2 pH4.0时火龙果色素的降解曲线



ρ : 火龙果色素质量浓度/(mg/L); t : 放置时间/h。

图5 火龙果色素在pH4.0时的降解曲线

Fig.5 Degradation curve of pitaya pigment extract at pH 4.0

由图5可知,火龙果色素的降解基本符合一级降解反应。在pH4.0时,其降解 k 为 0.0064h^{-1} ,半衰期为108.30h,其色调为火龙果的紫红色。但该半衰期较短,在该温度(28°C)与pH4.0值条件下,以火龙果为原料加工的果汁、果酒等产品放置时间若超过一周,其红色强度则会大大降低而丧失其商品价值。因此,对于这类产品应当研究其合理的保存条件,以延长其货架期。

2.3 pH值对火龙果色素降解动力学参数的影响

表2 不同pH值在 28°C 条件下火龙果色素的降解动力学参数^[15]

Table 2 Kinetic parameters for degradation of pitaya pigment extract at 28°C ^[15]

pH	降解动力学方程 $\rho_t = \rho_0 e^{-kt}$	k/h^{-1}	半衰期 $t_{1/2}/\text{h}$	相关系数绝对值(R)
2.0	$\rho_t = 3.88e^{-0.0584t}$	0.0584	11.87	0.9743
3.0	$\rho_t = 4.12e^{-0.0199t}$	0.0199	34.83	0.9773
4.0	$\rho_t = 4.30e^{-0.0064t}$	0.0064	108.30	0.9916
5.0	$\rho_t = 4.41e^{-0.0108t}$	0.0108	64.18	0.9437
6.0	$\rho_t = 4.26e^{-0.0124t}$	0.0124	55.90	0.8567
7.0	$\rho_t = 4.19e^{-0.0179t}$	0.0179	38.72	0.9095
8.0	$\rho_t = 3.50e^{-0.0321t}$	0.0321	21.59	0.9753
9.0	$\rho_t = 3.51e^{-0.0604t}$	0.0604	11.48	0.9797

注: 自由度 = $n - 2 = 7 - 2 = 5$; $R_{0.05} = 0.754$ 。

由表2可知,火龙果色素随时间的降解属于非酶化学

反应,应当服从质量作用定律和阿累尼乌斯公式。以 $\ln\rho$ 对 t 作图,得直线。对表中各降解方程的直线相关系数 R 进行显著性检验表明,火龙果色素的质量浓度与时间的直线相关系数显著,即火龙果色素在不同pH值条件下的降解符合一级反应^[16]。在pH2.0~9.0范围内,随着pH值的升高,火龙果色素降解 k 先下降后上升,对火龙果色素的破坏呈先减弱后增加的趋势。pH4.0时,火龙果色素的降解 k 最小,为 0.0064h^{-1} ,半衰期最长,为108.30h。pH9.0时,火龙果色素降解 k 最大,为 0.060h^{-1} ;半衰期最短,为11.48h。pH2.0时,火龙果色素降解 k 与pH9.0时接近,为 0.0584h^{-1} ;半衰期为11.87h,此时,火龙果色素的稳定性差。

火龙果色素的降解 k 与pH值关系如图6所示,呈抛物线关系,可处理成一元二次方程形式: $k = 0.0041 \times \text{pH}^2 - 0.0442 \times \text{pH} + 0.1234$ ($R^2 = 0.9323$, $n = 8$),由该方程得,当pH5.4时,降解 k 达到极值。这与pH4.0时降解 k 最小的实验结果不符。其原因可能是因为极值区域所取实验值较少(pH4.0~6.0仅有3个点),统计意义较低,因而与pH4.0时最稳定的结果不符。但对于其他pH值条件下火龙果色素的降解 k 可参考此抛物线。

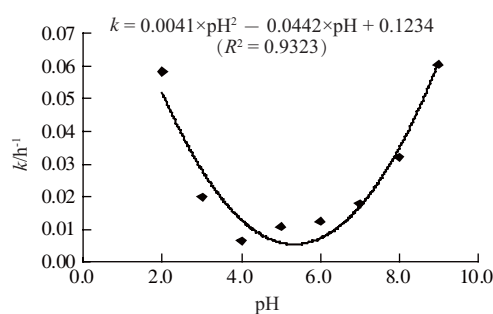


图6 火龙果色素降解 k 与pH值的关系

Fig.6 Relationship between rate constant (k) and pH

3 结论

通过离子交换树脂提取火龙果色素,测定出其最大吸收波长随pH值而发生红移,在酸性区域移动较小,在碱性区域移动较大。在特定pH值条件下,火龙果色素降解符合一级降解动力学反应;在pH2.0~9.0范围,火龙果色素降解速率常数与pH值呈抛物线关系: $k = 0.0041 \times \text{pH}^2 - 0.0442 \times \text{pH} + 0.1234$ ($R^2 = 0.9323$, $n = 8$)。pH4.0时,火龙果甜菜苷色素的降解速率常数最小,为 0.0064h^{-1} ;半衰期最长,为108.30h。这些结果为稳定火龙果果酒、果汁等加工产品中的色素或红色的感官特征提供了科学依据。

参考文献:

- [1] 曾键飞. 中国植物志(第五十二卷第一分册)[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 282.
- [2] WANITCHANG J, TERDWONGWORAKUL A, WANITCHANG P, et al. Maturity sorting index of dragon fruit: *hylocereus polyrhizus*[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 100: 409-416.
- [3] WYBRANIEC S, PLATZNER I, GERESH S, et al. Betacyanins from vine cactus *Hylocereus polyrhizus*[J]. Phytochemistry, 2001, 58(8): 1209-1212.
- [4] STINTZING F C, SCHIEBER A, CARLE R. Betacyanins in fruits from red-purple pitaya, *Hylocereus polyrhizus* (Weber) Britton & Rose[J]. Food Chemistry, 2002, 77: 101-106.
- [5] 刘志皋, 郭忠兰. 食用天然色素: 甜菜红[J]. 食品工业科技, 1980(4): 7-12.
- [6] 刘小玲, 许时婴, 王璋. 火龙果色素基本性质及结构鉴定[J]. 食品与生物技术, 2003, 22(3): 62-66.
- [7] HERBACH K M, STINTZING F C, CARLE R. Betalain stability and degradation: structural and chromatic aspects[J]. Journal of Food Science, 2006, 71(4): 41-50.
- [8] 中国食品添加剂生产应用工业协会. 食品添加剂手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996: 94.
- [9] MOSSHAMMER M R, STINTZING F C, CARLE R. Colour studies on fruit juice blends from *Opuntia* and *Hylocereus cacti* and betalain-containing model solutions derived therefrom[J]. Food Research International, 2005, 38: 975-981.
- [10] 中国科学院上海药物研究所. 中草药有效成分提取与分离[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1983: 130-131.
- [11] 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册(第一分册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 343-345.
- [12] STINTZING F C, CARLE R. Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food and in human nutrition[J]. Trends in Food Science and Technology, 2004, 15: 19-38.
- [13] WYBRANIEC S, MIZRAHI Y. Generation of decarboxylated and dehydrogenated betacyanins in thermally treated purified fruit extract from purple pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) monitored by LC-MS/MS[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53: 6704-6712.
- [14] 于世林. 波谱分析法[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1991: 13-14.
- [15] 王钦德, 杨坚. 食品试验设计与统计分析[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2003: 167-169.
- [16] 印永嘉, 奚正楷, 张树永, 等. 物理化学简明教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007: 327-348.