

文章编号:1671-6833(2009)02-0006-04

食品添加剂对栀子黄色素稳定性的影响

陈卫航, 刘瑞英, 张 婕, 周纪敏, 窦 崇

(郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:针对栀子黄色素在使用中不稳定的问题,通过加入复合食品添加剂的方法,提高其稳定性.以药用栀子果实为原料,提取栀子黄色素,考察了海藻酸钠等12种食品添加剂及7种不同复合添加剂对其稳定性的影响,从而确定出最佳食品添加剂及复合食品添加剂.研究发现:单一海藻酸钠和甲酸钠比文献报道的EDTA- Na_2 更能稳定栀子黄色素的分子结构;复合食品添加剂海藻酸钠+甲酸钠的组合对该色素的稳定效果更佳;加入复合食品添加剂海藻酸钠+酒石酸钠+甲酸钠的色素溶液是所有样品中稳定性最好的.

关键词:栀子黄色素;食品添加剂;复合;稳定性

中图分类号: TQ 028.3; TS 202.3

文献标识码: A

0 引言

由于采用化学方法合成的色素不能完全被人体吸收,并对人体产生一定程度的毒副作用,长期服用还会对人体产生不可逆转的病变,因而不被大多数食品学家所接受^[1-2].而栀子黄色素是从栀子成熟果实中提取出来的天然食用色素,水溶性好,着色力强,且具有一定的营养和保健价值^[3].在国际市场上,已广泛用于面食糖果、冰淇淋和蜜饯等食品的着色,尤其在美、日等国颇受欢迎^[4].然而粗制栀子黄色素在应用过程中存在易褪色和绿变的缺点,原因是粗制栀子黄色素中栀子苷和绿原酸^[5]在食品中的糖化酶和蛋白质的作用下,生成绿色或蓝色化合物^[6].曾有文献报道EDTA- Na_2 能提高栀子黄色素的稳定性^[7].笔者在这一研究和栀子黄色素精制的基础上,针对栀子黄色素在应用中不稳定的问题,首次实验研究了多种食品添加剂及复合食品添加剂对栀子黄色素稳定性的影响.

1 实验材料和仪器

1.1 材料与设备

药用栀子果实(来源:河南南阳)

海藻酸钠、甲酸钠、酒石酸钠、山梨酸钾、ED-

TA- Na_2 、苯甲酸、苹果酸、抗坏血酸、维生素C、酒石酸、儿茶素等,均为国产分析纯.

BS224S型电子天平,北京赛多丽丝仪器系统有限公司;RE-52系列旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;UV-2450型紫外分光光度计,日本岛津;HL-2027型多功能家用食品粉碎机,上海海菱电器有限公司;SHZ-II型循环水真空泵,上海亚荣生化仪器厂;DZF-6220型真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;HZAS-H型水浴振荡器,哈尔滨东联电子技术公司.

1.2 栀子黄色素的分析方法

由于水溶液中栀子黄在440 nm处有最大吸收峰,而吸光度在一定范围内与溶液的浓度成正比,所以可以依据溶液的吸光度进行定量分析.以藏花素(标准品)溶液在440 nm处的吸光度值A为横坐标,藏花素的浓度C为纵坐标作图,得标准曲线为 $C = 0.026 6A + 0.000 1^{[8]}$ ($r = 0.999 8$),线性范围:0.008 4~0.019 6 mg/mL.

该实验即是利用此关系式,用紫外分光光度计测定不同条件下,栀子黄色素溶液的吸光度,进而计算出其浓度,再根据浓度变化来判断其在不同条件下的稳定性.

1.3 原料的制备

栀子黄色素提取工艺流程如下:

收稿日期:2008-11-27;修订日期:2009-01-14

基金项目:河南省重点科技攻关计划资助项目(082102270005)

作者简介:陈卫航(1957-),女,河南郑州人,郑州大学教授,硕士,主要从事化学工艺及植物中有效成分的提取研究,Email:cwh295@zzu.edu.cn.

栀子果实去皮后粉碎→一次浸提(体积分数为60%乙醇)→真空抽滤→二次浸提(体积分数为60%乙醇)→真空抽滤→色素粗产品→滤液浓缩→柱层析→层析液旋转蒸发→真空干燥→成品。

所得栀子黄色素的色价>560, OD值<0.20。

2 实验方法与结果讨论

2.1 单个盐类食品添加剂的影响

用6个50 mL容量瓶,分别配制浓度相同的栀子黄色素水溶液,其中5个分别添加浓度为万分之一食品添加剂海藻酸钠、甲酸钠、酒石酸钠、山梨酸钾和EDTA-Na₂,存放在避光状态下:室温(13~18.2℃)。以原溶液作为参比,测量吸光度A₄₄₀,观察颜色的变化,并计算残留率R。实验结果见图1。

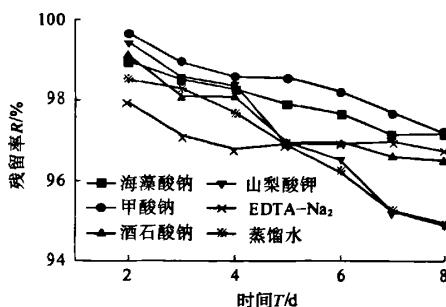


图1 栀子黄色素在单个盐类食品添加剂下的残留率与时间的关系

Fig. 1 The relation between residual rate and time in single salt food additive of gardenia yellow pigment

由图1可以看出:与栀子黄色素的水溶液相比,添加了海藻酸钠和甲酸钠的色素溶液的残留率较高,达到99.64%且下降趋势较缓,色泽鲜黄;添加了酒石酸钠和山梨酸钾的色素溶液残留率为99.09%,但下降趋势较快且不稳定,褪色现象明显;添加EDTA-Na₂的色素溶液残留率稍低,为97.93%,色泽较淡,4天后色素的残留率略有升高且趋于稳定。

以上几种添加剂都有护色作用,海藻酸钠和甲酸钠起初护色作用较好,但随着时间的推移残留率逐渐下降,溶液褪色现象渐显;酒石酸钠和山梨酸钾虽然可以使色素残留率有所提高,但不稳定,且溶液出现褪色现象较早;均不利于色素或食品的长期保存。EDTA-Na₂的护色作用虽然不强,但是第4天开始,色素溶液的残留率趋于稳定,基本不出现褪色现象,有助于色素的长期

保存。

结果表明:一些食品添加剂可作为色素稳定剂,能稳定栀子黄色素的分子结构,从而增强色素对光、热的稳定性。

2.2 单个酸类食品添加剂对栀子黄色素稳定性的影响

用8个50 mL容量瓶,配制浓度相同的栀子黄色素的水溶液,其中7个分别添加浓度为万分之一食品添加剂苯甲酸、苹果酸、柠檬酸、抗坏血酸、维生素C、酒石酸和儿茶素,存放在避光状态下:室温(13~18.2℃)。以原溶液作为参比,测量A₄₄₀,观察颜色的变化,并计算残留率R。实验结果见图2。

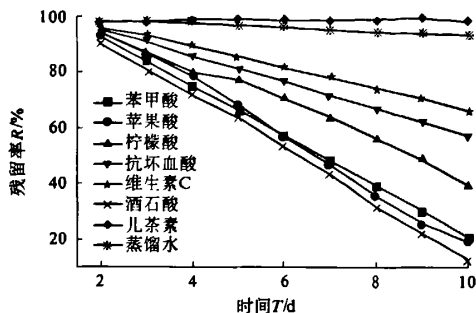


图2 栀子黄色素在单个酸类食品添加剂影响下的残留率与时间的关系图

Fig. 2 The relation between residual rate and time in single acid additive of gardenia yellow pigment

由图2可以看出:与栀子黄色素的水溶液相比,添加万分之一苯甲酸、苹果酸和酒石酸的色素溶液残留率下降迅速且趋势相似,褪色严重;添加柠檬酸、抗坏血酸和维生素C的色素溶液残留率稍高,但下降趋势较快,褪色现象明显;添加儿茶素的色素溶液残留率为98.26%,随着时间的推移略有升高且趋于稳定,残留率达到99.84%,色泽鲜亮美观。然而,由于儿茶素分子中酚羟基在空气中容易氧化,生成黄棕色胶状物质,尤其在碱性溶液中更易氧化。在高温、潮湿条件下容易氧化成各种有色物质,也能被多酚氧化酶和过氧化酶氧化成各种有色物质^[9]。实验暂未找出解决方法,所以复合食品添加剂实验暂不用儿茶素。综上,酸类物质不利于栀子黄色素的稳定,所以栀子黄色素在应用时,应尽量避免酸性环境。

曾有文献报道EDTA-Na₂能提高栀子黄色素的稳定性:一方面是因为它能稳定栀子黄色素的分子结构,从而增加色素对光、热的稳定性;另一方面,是由于EDTA-Na₂能整合栀子黄色素

中的痕量金属离子,消除其对色素的氧化.比较图 1,2 可以发现,盐类食品添加剂对栀子黄色素的稳定性总体上比酸性等其他物质要好,特别是海藻酸钠和甲酸钠,比 $\text{EDTA}-\text{Na}_2$ 更能稳定栀子黄色素的分子结构.

2.3 复合食品添加剂的影响

用 8 个 50 mL 容量瓶,配制浓度相同的栀子黄色素的水溶液,其中 7 个分别添加浓度为万分之一复合食品添加剂:①海藻酸钠 + $\text{EDTA}-\text{Na}_2$; ②海藻酸钠 + 酒石酸钠;③海藻酸钠 + 山梨酸钾;④海藻酸钠 + 甲酸钠;⑤ $\text{EDTA}-\text{Na}_2$ + 甲酸钠;⑥ $\text{EDTA}-\text{Na}_2$ + 山梨酸钾;⑦ $\text{EDTA}-\text{Na}_2$ + 酒石酸钠,存放在避光状态下.以原溶液作为参比,测量 A_{440} ,观察颜色的变化,并计算残留率 R .实验结果见图 3.

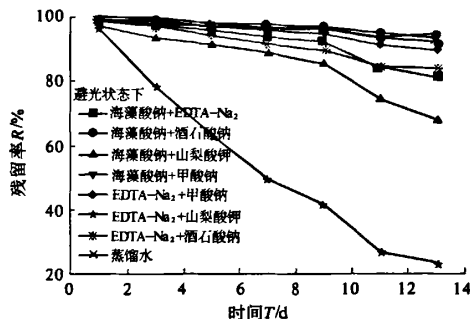


图 3 栀子黄色素在复合食品添加剂影响下的残留率与时间的关系图

Fig. 3 The relation between residual rate and time in composite food additives of gardenia yellow pigment

由图 3 并放大可以看出:添加复合食品添加剂的色素溶液,吸光度一般比添加单个食品添加剂减小得缓慢,色素稳定情况相对较好.与栀子黄色素的水溶液相比,添加万分之一的复合食品添加剂 $\text{EDTA}-\text{Na}_2$ + 山梨酸钾和海藻酸钠 + 山梨酸钾的色素溶液,残留率降低较快,褪色现象较为明显;添加其他复合添加剂的色素溶液残留率变化趋势相似,但是褪色现象呈现递变趋势.添加海藻酸钠 + 甲酸钠的色素溶液,残留率变化较缓慢,且色素最为稳定;添加 $\text{EDTA}-\text{Na}_2$ + 甲酸钠、 $\text{EDTA}-\text{Na}_2$ + 山梨酸钾和 $\text{EDTA}-\text{Na}_2$ + 酒石酸钠的色素溶液,残留率降低较快,褪色现象较为明显.

2.4 复合食品添加剂与光照条件的综合影响

用 14 个 50 mL 的容量瓶,配制浓度相同的栀子黄色素的水溶液,分别添加浓度为万分之一的复合食品添加剂,将这 14 瓶分别等分为 4 份.每

天正午分别置于 4 种光照条件下存放 3 h:①0℃ 避光;②室内散光;③室内避光;④室外日照,其他时间置于室内避光处.连续 3 天后,以原溶液作为参比,测量 4 种状态下的 A_{440} ,观察颜色的变化,并计算残留率 R .实验结果见图 4.

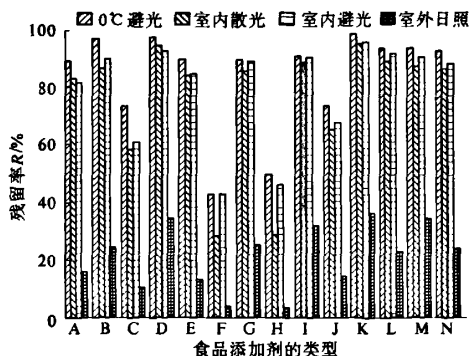


图 4 复合食品添加剂在不同光照下对色素溶液的影响

Fig. 4 The relation between residual rate and type of food additives in different conditions of light of gardenia yellow pigment

注:食品添加剂类型:A(海藻酸钠 + $\text{EDTA}-\text{Na}_2$),B(海藻酸钠 + 酒石酸钠),C(海藻酸钠 + 山梨酸钾),D(海藻酸钠 + 甲酸钠),E(海藻酸钠 + $\text{EDTA}-\text{Na}_2$ + 山梨酸钾 + 酒石酸钠),F(海藻酸钠 + $\text{EDTA}-\text{Na}_2$ + 山梨酸钾),G(海藻酸钠 + $\text{EDTA}-\text{Na}_2$ + 甲酸钠),H(海藻酸钠 + $\text{EDTA}-\text{Na}_2$ + 酒石酸钠 + 山梨酸钾),I(海藻酸钠 + $\text{EDTA}-\text{Na}_2$ + 酒石酸钠 + 甲酸钠),J(海藻酸钠 + 酒石酸钠 + 山梨酸钾),K(海藻酸钠 + 酒石酸钠 + 甲酸钠),L(海藻酸钠 + 酒石酸钠 + 山梨酸钾 + 甲酸钠),M(海藻酸钠 + 山梨酸钾 + 甲酸钠),N(蒸馏水).

图 4 表明:不同光照条件下,各种复合食品添加剂对色素稳定性的影响程度不同.添加 K 时,色素稳定性最好:0℃ 避光时,3 天后色素残留率最高达到 98.39%,溶液颜色鲜亮,褪色现象不明显;室内散光时,残留率维持在 95.16% 左右;室内避光时,残留率为 95.37%,色素比散光时稳定,颜色稍深.添加 F 时,色素稳定性最差:室内散光状态下,3 天后残留率仅为 28.44%,颜色较淡;室外日照对色素的影响比较大,褪色严重,溶液接近透明或为无色.选择添加色素较为稳定的复合食品添加剂类型,列表绘图进行分析比较.结果见表 1.

由表 1 可以得出以下结论:在各复合添加剂的影响下,色素溶液在 0℃ 避光状态时的残留率都是最高的,颜色比较鲜亮,色素稳定性良好;室内避光比 0℃ 时稍低,但比散光时高出 1.96% ~ 4.23%,颜色较深,色素稳定性相对较好;室外日

表 1 光照和复合食品添加剂对栀子黄色素稳定性的影响

Tab.1 Stability effects in compound food additives in conditions
of light of gardenia yellow pigment

光照	B		D		G		I		K		L		M	
	R/%	颜色	R/%	颜色	R/%	颜色	R/%	颜色	R/%	颜色	R/%	颜色	R/%	颜色
①	97.35	金黄色	97.45	金黄色	89.86	金黄色	90.97	金黄色	98.39	金黄色	93.79	金黄色	93.83	金黄色
②	86.71	鲜黄色	94.88	鹅黄色	86.00	亮黄色	88.94	亮黄色	95.16	亮黄色	89.17	鹅黄色	87.17	鹅黄色
③	90.38	鲜黄色	93.02	鲜黄色	89.44	鲜黄色	90.68	鲜黄色	95.37	鲜黄色	91.92	鲜黄色	90.76	鲜黄色
④	24.58	几乎无色	34.72	淡黄色	25.67	几乎无色	32.28	淡黄色	36.87	浅黄色	23.22	几乎无色	34.94	淡黄色

注:在光照条件①下,各个溶液呈现从橙黄色变金黄色,但褪色现象不一。

照 3 天后色素残留率平均为 30.32%,褪色严重,几乎呈无色,少数略显淡黄色,色素稳定性较差。

3 结束语

考察了 12 种食品添加剂及 7 种不同复合添加剂对栀子黄色素稳定性的影响。研究发现:海藻酸钠和甲酸钠比文献报道的 EDTA - Na₂ 更能稳定栀子黄色素的分子结构;海藻酸钠 + 甲酸钠的组合对该色素的稳定效果更佳;海藻酸钠 + 酒石酸钠 + 甲酸钠的色素溶液是 14 份样品中最深的,色素稳定性最好。由此可见,复合食品添加剂可以克服单一添加剂的缺点,发挥各个组成成分的优点,其效果往往比使用单种食品添加剂更显著。

参考文献:

- [1] 刘家永,吴鸣建,沈国鹏,等.天然 β -胡萝卜素的研
究[J]. 郑州工业大学学报,1999,20(4):59-61.
- [2] 赵文恩.类胡萝卜素抗氧化性质的研究[J]. 郑州

大学学报:工学版,2003,24(1):38-46.

- [3] SHINJI S, TAKASHI O, LOUNGRATANA P, et al. Crocin suppresses tumor necrosis factor - α - induced cell death of neuron ally differentiated PC - 12 cells [J]. Life Sciences, 2001, 69(24):2887-2898.
- [4] 王 川. 茄子紫色素的提取工艺及稳定性研究[J]. 食品科学, 2007, 28(1):118-119.
- [5] 乔 华, 张生万, 李美萍, 等. 天然色素稳定性研究及其新的类型划分[J]. 食品科学, 2006, 27(09):69-72.
- [6] DOUGLAS B M. Color in food - improving quality [M]. Cambridge: Woodhead Publishing Limited Abington Hall, 2002:297-330.
- [7] 黄慧淑. EDTA 对藏花素的稳定效应[J]. 食品科学, 1993, 163(7):23-27.
- [8] 任治军, 何开泽, 谭 健, 等. 两种大孔吸附树脂结合分离纯化克己平甙[J]. 离子交换与吸附, 2006, 22(2):101-111.
- [9] 王清滨, 陈国良. 食品着色剂及其分析方法[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.

Effects of Food Additives on the Stability of Gardenia Yellow Pigment

CHEN Wei-hang, LIU Rui-ying, ZHANG Jie, ZHOU Ji-min, DOU Chong

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: This paper used the method of adding composite food additives, firstly, in order to improve the stability of gardenia yellow pigment. In this study, the author used the gardenia fruit used in medicine as the studied material to extract gardenia yellow pigment. It studied the effects of twelve kinds of food additives and seven kinds of composite food additives on the stability of gardenia yellow pigment and confirmed the optimal food additives and composite food additives. The results showed that singel alginate and sodium can be better to stabilize the molecular structure of this pigment than EDTA - Na₂, reported in literature; and the association of alginate and sodium is better for the pigment's stability. The pigment solution added alginat, sodium and sodium tartrate is the best in all samples.

Key words: gardenia yellow pigment; food additives; composite; stability