

## 青藏高原黑果枸杞花青素稳定性评价

陈莎莎<sup>1,2,3,4</sup>, 索有瑞<sup>1,2</sup>, 白波<sup>1,2</sup>, 王洪伦<sup>1,2,3</sup>, 胡娜<sup>1,2,3\*</sup><sup>1</sup>中国科学院西北高原生物研究所 青海省青藏高原特色生物资源研究重点实验室 西宁 810001;<sup>2</sup>省部共建三江源生态与高效农牧业国家重点实验室(青海大学) 西宁 810016; <sup>3</sup>中国科学院西北高原生物研究所湖州高原生物资源产业化研究中心 湖州 313099; <sup>4</sup>中国科学院大学 北京 100049

**摘要:** 采用控制变量法分别研究了环境因素(pH、温度、光照)和添加物(氧化剂、还原剂、食用酸、糖、防腐剂和金属离子)对青藏高原黑果枸杞花青素稳定性的影响。用分光光度计法测定花青素含量的变化。结果表明,酸性(pH < 3)、低温(T < 60 ℃)、避光条件有利于花青素溶液稳定保存。氧化剂(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)和还原剂(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)对花青素稳定性有不良影响;食用酸(柠檬酸、抗坏血酸、草酸、酒石酸)、葡萄糖、蔗糖可增加花青素稳定性;防腐剂苯甲酸对花青素稳定性无显著影响;金属离子Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>对花青素稳定性无不良影响,而Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>对花青素稳定性有不良影响。

**关键词:** 黑果枸杞; 花青素; 稳定性; 环境因素; 添加物

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.2.025

## Evaluation of the Stability of Anthocyanins in *Lycium ruthenicum* Murr. from Qinghai Tibet Plateau

CHEN Sha-sha<sup>1,2,3,4</sup>, SUO You-rui<sup>1,2</sup>, BAI Bo<sup>1,2</sup>, WANG Hong-lun<sup>1,2,3</sup>, HU Na<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup>Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Qinghai Key Laboratory of Qinghai-Tibet Plateau Biological Resources, Xining 810001, China; <sup>2</sup>Supported by State Key Laboratory of Plateau Ecology and Agriculture (Qinghai University), Xining 810016, China; <sup>3</sup>Huzhou Plateau Biological Resource Center of Innovation, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Huzhou 313099, China; <sup>4</sup>University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The effect of environmental factors such as pH, temperature, light and additives such as oxidizer, deoxidizer, edible acids, sugars, preservatives and metal ions on the stability of anthocyanidins in *Lycium ruthenicum* Murr. was studied by the method of controlling variable factors. The changes of anthocyanin content were measured by a spectrophotometry. The results showed that acidic (pH < 3.0), low temperature (T < 60 ℃) and dark conditions were better for the stability of anthocyanins. Oxidant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and deoxidizer (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) were found to have unfavorable effects on anthocyanins; edible acids (citric acid, ascorbic acid, oxalic acid and tartaric acid), glucose and sucrose were found to increase the stability of anthocyanin; The antiseptic benzoic acid was found to have no significant effect on the stability of anthocyanins; metal ions Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> were found to have no adverse effects on the stability of anthocyanins, however Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> had an adverse effect on the stability of anthocyanins.

**Key words:** *Lycium ruthenicum* Murr.; anthocyanidin; stability; environmental factors; additives

花青素(Anthocyanidin),又称花色素,广泛存在于紫甘薯、黑果枸杞、桑葚、葡萄、蓝莓、茄子皮、樱桃、红橙、草莓、紫苏、黑(红)米、牵牛花等植物的组

织中,属类黄酮化合物,可归属于水溶性天然色素类。花青素基本结构单元是2-苯基苯并咪唑型阳离子,即花色基元,可与糖以糖苷键结合形成花色苷。花青素具有抗氧化<sup>[1]</sup>、抗突变<sup>[2]</sup>、抗肿瘤<sup>[3]</sup>、缓解视疲劳,保护视力<sup>[4]</sup>、降血糖、血脂<sup>[5]</sup>,保护肝脏<sup>[6]</sup>等多种功效作用,因而日益受到现代人的重视,在医药、保健品、食品、化妆品行业中呈现良好的发展趋势。

收稿日期: 2016-09-22 接受日期: 2016-11-14

基金项目: 青海省重点实验室发展专项(2014-Z-Y3); 青海省自然科学基金青年基金(2016-ZJ-928Q); 青海省科技支撑计划(2014-SF-142); 中国科学院“西部青年学者”B类项目

\* 通讯作者 Tel: 86-971-6143857; E-mail: huna@nwipb.cas.cn

黑果枸杞(*Lycium ruthenicum* Murr.) 是茄科枸杞属多年生灌木, 主要分布于我国西北地区和欧洲中亚地区。本研究采用的研究对象为青藏高原黑果枸杞, 其生长在盐化荒地、盐化沙地等盐渍化环境土壤中, 生长条件艰苦, 生命力极强, 能耐寒、耐高温。黑果枸杞是目前发现的花青素含量最高的植物, 十分珍贵, 具有很好的开发和利用价值。目前, 国内对黑果枸杞色素的提取精制、化学成分、作用功效等方面均作了研究。例如, 李进<sup>[7]</sup>对新疆产黑果枸杞的原植物、色素的提取精制工艺、理化性质、食用安全性、生物活性等方面作了系统的研究; 刘树兴<sup>[8]</sup>和娄涛涛<sup>[9]</sup>等均采用正交实验法研究确定了黑果枸杞色素的最佳提取工艺条件; 陈晨<sup>[10]</sup>等对青藏高原黑果枸杞色素中的成分和抗氧化能力进行了测定, 得出花色苷、原花青素及总多酚的含量分别为 0.61、1.6、4.01 g/100 g, 黑果枸杞抗氧化能力为 587  $\mu\text{mol TE/g}$ 。然而, 实际应用中发现黑果枸杞花青素的醌式结构导致了其对环境响应非常敏感。例如, 李进<sup>[11]</sup>等以新疆产黑果枸杞为对象和郑杰<sup>[12]</sup>等以青藏高原黑果枸杞中花青素单体为研究对象发现 pH、温度、光照等环境因素均对黑果枸杞色素稳定性产生不同程度的影响, 从而使得黑果枸杞花青素的有效利用和应用范围受限。然而, 目前对青藏高原黑果枸杞花青素的稳定性的研究仅局限于单体, 对其整体的花青素稳定性的研究未见报道。据此, 测评青藏高原黑果枸杞花青素的稳定性, 并提出其稳定性保持机制, 对于黑果枸杞花青素的规模化应用具有重要意义。

基于上述考虑, 本文以青藏高原黑果枸杞为研究对象, 重点研究了环境因素(pH、温度、光)与添加物(氧化剂和还原剂、食用酸、糖、防腐剂及金属离子)对黑果枸杞花青素稳定性的影响, 并进行了机理分析, 旨在对青藏高原黑果枸杞花青素的开发和利用提供参考依据。

## 1 材料与仪器

### 1.1 材料与试剂

黑果枸杞干果: 由青海诺蓝杞生物科技开发有限公司提供, 于 2015 年 8 月采集于柴达木盆地诺木洪地区。本文中所用试剂均为分析纯级。

### 1.2 仪器与设备

L6S 紫外可见分光光度计, 上海仪电分析仪器有限公司; Spectrum Two 红外光谱仪, 美国

(PerkinElmer Inc.); HH-2 型电热恒温水浴锅, 北京科伟永兴仪器有限公司; 短弧氙灯/汞灯稳流电源(CHF-XM-500W), 北京畅拓科技有限公司; AL204 电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

## 2 实验方法

### 2.1 样品的制备

制备黑果枸杞花青素(Anthocyanins of *Lycium ruthenicum* Murr., 简称 ALR) 溶液, 取黑果枸杞干果, 用 0.1 mol/L HCl 溶液浸提, 得到紫红色澄清提取液(pH $\approx$ 1.5), 密封低温保存备用。

### 2.2 花青素吸收光谱的测定

采用 L6S 紫外可见分光光度计测定, 将花青素提取液稀释适当倍数, 倒入 1 cm 石英比色皿中, 以蒸馏水为参比, 在波长 200~600 nm 范围内扫描, 得到该花青素溶液的吸收光谱。

### 2.3 环境因素对花青素稳定性的影响

取一定量花青素提取液密封避光保存, 保持其他条件不变, 分别考察 pH 1~9、温度 25~100  $^{\circ}\text{C}$  (保存 1~5 h)、光照(25 W 紫外灯和日光灯下, 距离为 10 cm, 放置 1~7 h)对黑果枸杞花青素稳定性的影响。依据公式计算花青素保存率/% =  $A_{\lambda_{\text{max}}}/A_0 \times 100\%$ 。其中:  $A_{\lambda_{\text{max}}}$  为最大光吸收值,  $A_0$  为初始光吸收值。

### 2.4 添加物对花青素稳定性的影响

取定量花青素提取液密封避光保存, 固定其他条件, 分别测定不同浓度的氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  和还原剂  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、质量浓度为 0~10 g/100 mL 食用酸(柠檬酸、抗坏血酸、草酸、酒石酸)、质量浓度为 0、1、3、5 g/100 mL 的食品添加剂(葡萄糖、蔗糖、苯甲酸)、质量浓度为 1 g/100 mL 的金属离子  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  (分别采用 NaCl、KCl、

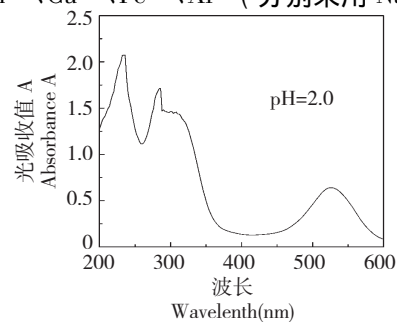


图1 黑果枸杞花青素在波长 200~600 nm 范围内的吸收光谱

Fig. 1 The absorption spectrum of ALP within 200-600 nm

ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub> · CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O、MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O、FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O、AlCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 配制) 对黑果枸杞花青素稳定性的影响,以不加任何金属离子的空白组作为对照。计算花青素保存率/% =  $A_{\lambda_{\max}}/A_0 \times 100\%$ 。其中  $A_{\lambda_{\max}}$  为最大光吸收值,  $A_0$  为初始光吸收值。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 黑果枸杞花青素的吸收光谱

早在 1958 年,Harborne<sup>[13]</sup> 就讨论了紫外-可见光谱法在花色苷类物质结构鉴定中的应用,其中一个判断要点是:花色苷最大吸收波长一个在可见光区域的 500 ~ 540 nm 附近,另一个在紫外光 275 nm 附近。图 1 显示青藏高原黑果枸杞花青素在整个紫外光、可见光区域有三个吸收峰,分别在 220、280 和 530 nm 左右。李进<sup>[11]</sup> 等在应用此方法对新疆黑果枸杞色素结构进行鉴定时发现,黑果枸杞色素在 0.1% HCl-甲醇溶液中的三个吸收峰分别在 220、280 和 540 nm 左右, pH2.0 时色素水溶液在可见光区域的吸收峰为 525 nm。这可能由于黑果枸杞色素提取方法不同,而与本实验的吸收峰值有所差别。

#### 3.2 环境因素对黑果枸杞花青素稳定性的影响

##### 3.2.1 pH 对花青素颜色及稳定性的影响

花青素的共轭结构是其具有绚丽色彩的主要原因。花青素在水溶液中可以在共振结构之间相互转换,其中包括显示红色的 2-苯基苯并阳离子形式、无色的甲醇假碱形式、无色的查尔酮的形式、蓝紫色的醌型碱形式,结构间转换的程度主要取决于溶液的 pH 环境。花青素在低 pH (pH < 2) 条件下,主要以红色的 2-苯基苯并阳离子形式存在 (AH<sup>+</sup>), 当 pH 升高 (pH 3 ~ 5) 时, AH<sup>+</sup> 通过水合作用转化为无色甲醇 (B), 无色甲醇 (B) 通过开环进一步转化成同样无色的查尔酮 (C), 当 pH 继续升高 (pH > 6) 时, AH<sup>+</sup> 转化形成蓝色的醌型碱 (A) (图 2)<sup>[14]</sup>。

图 3 是黑果枸杞花青素的红外扫描光谱,其中 a、b、c 谱图分别是花青素在 pH2、pH6、pH9 条件下的红外扫描结果。相应地,光谱图在 2984、2988 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是由苯环及 CH<sub>3</sub> 的 C-H 键伸缩振动引起的; 1833、1830、1834 cm<sup>-1</sup> 处强而宽的峰为苯环邻位取代基的伸缩振动峰; 而 1527 cm<sup>-1</sup> 处则对应花青素苯并吡喃的芳环和杂环的骨架振动; 1297、1211、1135 cm<sup>-1</sup> 处的一系列吸收峰对应着糖环中 C-O-C 键和羟基的伸缩振动; 945 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应着成键的 O-H 键的面外弯曲振动; 882、843、837 cm<sup>-1</sup> 处

的一系列吸收峰为苯环 C-H 键的面外弯曲振动<sup>[15]</sup>。对比 a、b、c 谱图,不难看出在 1211 cm<sup>-1</sup> 处, a 和 c 图谱中是双峰,而 b 图谱中是单峰,可能因为 pH 升高,花青素由 2-苯基苯并阳离子形式转化为无色甲醇查尔酮形式,苯并吡喃结构上的 C-O-C 键变成了 C-O 键; c 图谱中在 1527 处 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰比 a 和 b 在此处的峰弱,同时 1297 和 1135 cm<sup>-1</sup> 两处, C-O 键的伸缩振动峰消失了,这可能是因为碱性条件下花青素苯并吡喃结构上的羟基 C-O 键转化成了 C=O 键,说明花青素此时为醌式碱形式。

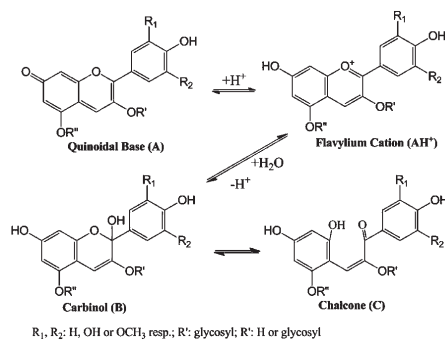


图 2 水溶液中花青素结构的转化<sup>[14]</sup>

Fig. 2 Structural transformation of anthocyanins in aqueous solution<sup>[14]</sup>

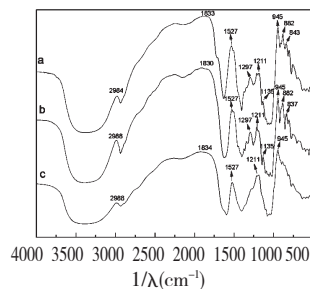


图 3 不同 pH 环境黑果枸杞花青素的红外扫描光谱

Fig. 3 The infrared scanning spectra of ALP in different pH environments

如表 1 所示,黑果枸杞花青素在不同 pH 下,其颜色发生不同变化。pH 小于 3 时,花青素溶液呈现鲜艳的紫红色, pH 在 4 ~ 5 内,颜色由淡红色变成淡紫色, pH 在 5 ~ 6 内,颜色由紫变蓝, pH 在 6 ~ 9 内,颜色由蓝变绿再逐渐变黄。同时由表 1 可知,随着 pH 升高,花青素的光吸收值逐渐降低,在 pH 等于 5 左右最低, pH 在 5 ~ 7 内含量略有增加,这就表明了花青素的稳定性在不同 pH 环境下会有不同程度的改变。这与之前的相关报道相一致<sup>[12]</sup>。本实验表明,在低 pH 环境下 (pH1 和 2),花青素十分稳定,花

青素在 pH 大于 5 的环境下非常不稳定。

表 1 不同 pH 下黑果枸杞花青素的颜色及光吸收值

Table 1 The color and light absorption value of ALR at different pH

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9
颜色 Color	亮红	紫红	紫红	浅红	浅紫	蓝色	黄绿	黄色	淡黄
光吸收值 Absorbance (A)	0.726	0.717	0.616	0.438	0.194	0.224	0.246	0.208	0.172

### 3.2.2 温度对花青素稳定性的影响

花青素的稳定性受温度影响非常大。由图 4 可知,花青素的保存率与保存时间呈线性关系,随着保存时间的延长,花青素保存率不断降低。花青素在 25~40 °C 温度下放置,保存率仍在 90% 以上,60 °C 以后,保存率明显降低,当温度增加到 80 °C 以上,花青素保存率降低更为显著。这是因为花青素的 2-苯基苯并吡喃阳离子(AH<sup>+</sup>)的失电子过程(AH<sup>+</sup>→A)是一个放热反应,而水解反应(AH<sup>+</sup>→B)和开环反应(B→C)都是吸热反应并且都是熵增大反应,因此当温度升高时,平衡向着无色的查尔酮和甲醇假碱形式转化,但当冷却,醌式碱和甲醇假碱还可转变成红色 2-苯基苯并吡喃阳离子,而查尔酮则很难再转化为红色 2-苯基苯并吡喃阳离子形式<sup>[16]</sup>。说明低温(60 °C 以下)下花青素的稳定性良好,而高温对花青素的降解有明显的促进作用。因此,花青素应该在低温条件下存储和使用。

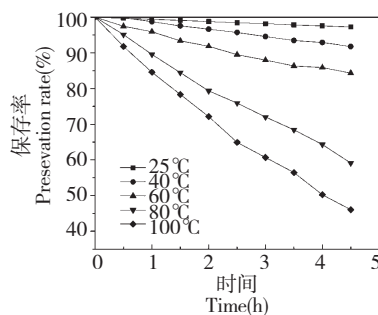


图 4 不同温度下花青素保存率与保温时间的关系

Fig. 4 The relationship between retention rate of ALP and insulation time at different temperatures

### 3.2.3 光对花青素稳定性的影响

光是花色苷生物合成的重要因子,但同时光又会加速花色苷的降解。如图 5 所示,在紫外灯和日光灯照射下,花青素的保存率均不断减少,在光照初期降解迅速,光照 5 小时以后,随着光照时间增加降解速度降低。洪旻稹<sup>[17]</sup>在对玫瑰花花青素稳定性的

研究中也得到了与本研究相似的结果。此外,与日光灯相比,紫外灯照射下的花青素保存率降低更为显著,说明紫外灯比日光灯更有利于花青素的降解,这是因为花青素更易于吸收紫外光。由此可见,光对花青素稳定性有不利影响,在存储和使用花青素时应该避免强光直接照射。

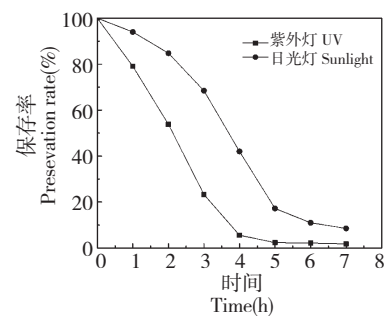


图 5 花青素保存率与光照时间的关系

Fig. 5 The relationship between retention rate of ALP and insulation time

### 3.3 添加物对黑果枸杞花青素稳定性的影响

#### 3.3.1 氧化剂和还原剂对花青素稳定性的影响

加入氧化剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和还原剂 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 后,花青素的紫红色均变浅。如图 6 所示,随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度增加,花青素保存率逐渐降低,最后花青素几乎完全降解。说明花青素对氧化剂非常敏感,抗氧化性能极差,同时表明其具有一定的还原性。对于还原剂 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>,随着 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 浓度增加,花青素保存率也逐渐降低,但降低的幅度比 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 小,说明还原剂对花青素稳定性有不良影响,相比于氧化剂,花青素对还原剂可能还有一定的耐受性。据徐玉娟等<sup>[18]</sup>研究发现, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 对桑葚红色素有严重的破坏作用。由此说明氧化剂和还原剂对花青素有不良影响,应该避免花青素与此类物质接触。

#### 3.3.2 食用酸对黑果枸杞花青素稳定性的影响

加入抗坏血酸、酒石酸、草酸和柠檬酸后,花青素溶液由紫红色变成亮红色。如图 7 所示,随着酸

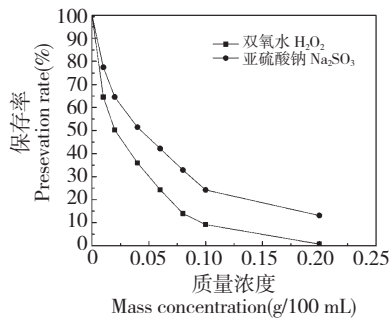


图6 花青素保存率与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 浓度的关系  
Fig. 6 The relationship between retention rate of ALP and the concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

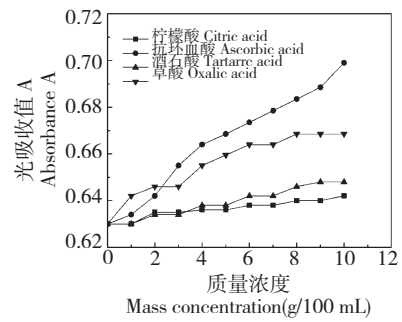


图7 食用酸对黑果枸杞花青素稳定性的影响  
Fig. 7 The effect of food acids on the stability of ALR

浓度的增加 吸光度值增加,说明食用酸对花青素稳定性无不良影响,且在一定浓度范围内,花青素稳定性随酸浓度增加而增大,影响顺序为:抗坏血酸>草酸>酒石酸>柠檬酸。王宇滨等<sup>[19]</sup>研究确定单宁酸、琥珀酸、草酸、苹果酸、柠檬酸通过辅色作用有效提高紫玉米花青素的热稳定性。李金星等<sup>[20]</sup>研究发现抗坏血酸可增加花青素的稳定性。此次的研究结果与大多数研究者的结论相一致。

3.3.3 糖对花青素稳定性的影响

如表2所示,加入葡萄糖和蔗糖后,花青素吸光度值均有所增加,说明糖对花青素稳定性无不良影

响,而且还有一定的增色作用,增色作用顺序:蔗糖>葡萄糖。这是由于花色苷的糖基化一般具有紫移效应<sup>[21]</sup>。此外,C<sub>3</sub>位糖基化对颜色影响不大,但可使其结构更加稳定;C<sub>5</sub>位进一步糖基化则会对某些植物色泽有显著影响,如:导致花色更浓;糖结合到B环羟基上可使红色更亮丽。另外一种解释是,高浓度糖的存在使水分活度降低,花色苷生成假碱式结构的速度减慢,花色苷的颜色得到了保护;低浓度糖的存在使花色苷的降解加速<sup>[22]</sup>,而本实验选择的糖浓度较高。因此,适当添加糖,不仅不会影响花青素的使用效果,还会增加其稳定性。

表2 糖对黑果枸杞花青素稳定性的影响  
Table 2 The effect of sugars on the stability of ALR

糖 Sugars	质量浓度	0	1	3	5
	Mass Concentration (g/100mL)				
葡萄糖 Glucose	吸光度 Absorbance (A)	0.554	0.564	0.566	0.566
蔗糖 Sucrose	吸光度 Absorbance (A)	0.554	0.572	0.574	0.572

3.3.4 防腐剂对花青素稳定性的影响

为了防腐的需要,食品中经常需要添加防腐剂苯甲酸。本研究中苯甲酸对花青素稳定性的影响见

表3。加入苯甲酸后,花青素吸光度值增大,但未随着浓度的增大呈现出明显的增加规律。说明苯甲酸对花青素稳定性无显著影响。

表3 苯甲酸对黑果枸杞花青素稳定性的影响  
Table 3 The effect of benzoic acid on the stability of ALR

质量浓度	0	1	3	5
Mass Concentration (g/100mL)				
吸光度 Absorbance(A)	0.554	0.577	0.580	0.578

3.3.5 金属离子对花青素稳定性的影响

通常情况下,天然色素不与K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>等金属离子发生反应,而会与Al<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>等分子量稍大,原子价态高,带有金属活性的金属离子

发生反应,使色素发生褪色或沉淀<sup>[23]</sup>。不同金属离子对黑果枸杞花青素稳定性的影响见表4,结果表明Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>对花青素稳定性无不良影响,而且还对花青素有一定的护色作用,而

$\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  对花青素稳定性产生了不良影响, 其中  $\text{Fe}^{3+}$  影响最大。但是不同研究者关于金属离子对蓝莓花色苷稳定性的影响出现分歧, 这可能受花色苷种类、含量及试验的溶剂体系等条件影响<sup>[24]</sup>。李进<sup>[11]</sup> 也报道了  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  对黑果枸杞

色素有不良影响。因此, 在黑果枸杞花青素的储存和使用时要避免与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  接触, 适当添加  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  这些金属离子可以增加或保持花青素的色泽。

表4 金属离子对黑果枸杞花青素稳定性的影响

Table 4 The effect of metal ions on the stability of ALR

金属离子 Metal Ion	离子浓度 Ion Concentration( g/100mL)	吸光度( A) Absorbance( A)	颜色 Color
空白	0	0.626	紫红色
$\text{Na}^+$	1	0.646	紫红色
$\text{K}^+$	1	0.634	紫红色
$\text{Al}^{3+}$	1	0.644	紫红色
$\text{Ca}^{2+}$	1	0.628	紫红色
$\text{Mg}^{2+}$	1	0.626	紫红色
$\text{Zn}^{2+}$	1	0.608	紫红色
$\text{Cu}^{2+}$	1	0.597	紫红色
$\text{Fe}^{3+}$	1	0.114	黄色

## 4 结论

紫外可见吸收光谱分析表明, 青藏高原黑果枸杞花青素在整个紫外光、可见光区域有三个吸收峰, 分别在 220、280 和 530 nm 左右。pH 对花青素的颜色和稳定性影响很大, 不同 pH 环境中花青素的颜色变化很大, 低 pH(  $\text{pH} < 3$ ) 条件下, 花青素稳定性良好; 花青素对热有一定的耐受性, 其在温度低于 40 °C 条件下几乎不降解, 随着温度升高, 其稳定性逐渐降低, 温度高于 60 °C 时, 花青素稳定性明显降低; 紫外光和日光灯均对花青素稳定性有不良影响, 且紫外灯对花青素稳定性的不良影响更大。因此青藏高原黑果枸杞花青素应该在酸性、低温、避光条件下保存。

氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  对花青素稳定性有严重的破坏作用, 说明花青素对氧极为敏感, 耐氧性极差, 同时说明其具有一定的还原性。还原剂  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  对花青素有不良影响。柠檬酸、抗坏血酸、草酸、酒石酸、葡萄糖、蔗糖对该花青素有增色作用, 它们不仅不会影响花青素的使用效果, 而且还可增加其色泽。防腐剂苯甲酸对花青素稳定性无显著影响。金属离子  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  对花青素具有护色作用, 对其稳定性无不良影响, 而  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  对花青素稳定性有不良影响; 因此在使用花青素时要避免

与这些金属离子接触。

## 参考文献

- Luo CL( 罗春丽), Wang L( 王林), Li X( 李杏) *et al.* Antioxidant activities and protective effect of anthocyanins from purple sweet potato on HepG2 cell injury induced by  $\text{H}_2\text{O}_2$ . *Food Sci ( 食品科学)* 2015, 36: 225-230.
- Fan ZL, Wang ZY, Zuo LL *et al.* Protective effect of anthocyanins from lingonberry on radiation-induced damages. *Int J Environ Res Public Health* 2012, 9: 4732-4743.
- Cui J ( 崔建), Li XY( 李晓岩). Progress on anti-tumor mechanisms of anthocyanins. *Food Sci ( 食品科学)* 2014, 13: 63.
- Ma Y( 马越), Wang D( 王丹), Zhang C( 张超) *et al.* Clinical observation of anthocyanins soft drink on asthenopia relief. *J Chin Instit Food Sci Technol ( 中国食品学报)* 2015, 15( 8): 42-46.
- Ma SQ( 马淑青), Lv XL( 吕晓玲), Fan H( 范辉). Effect of anthocyanins from purple sweet potato on blood glucose and serum lipid levels in diabetic rats. *Acta Nutri Sin ( 营养学报)* 2010, 32( 1): 88-90.
- Yong PH, Choi JH, Choi JM *et al.* Protective mechanisms of anthocyanins from purple sweet potato against tert-butyl hydroperoxide-induced hepatotoxicity. *Food Chem Toxicol*, 2011, 49: 2081-2089.
- Li J( 李进). Study on pigment of *Lycium ruthenium* Murr.

- Shanghai: East China Normal University ,PhD. 2006.
- 8 Liu SX(刘树兴) ,Zhao GM(赵广蒙) ,Yang Q(杨麒) . Optimization of extraction conditions of pigment from *Lycium ruthenicum* Murr. by response surface methodology. *J Shaanxi Univ Sci Technol Nat Sci*(陕西科技大学学报,自科版) , 2015 35(5) : 110-114.
  - 9 Lou TT(娄涛涛) ,Jin L(金玲) ,Tuo YL(陀扬凌) ,et al. Optimization of extraction technique of pigment from *Lycium ruthenicum* Murr. by central composite design and response surface methodology. *Asia-pacific Tradit Med* (亚太传统医药) 2016 ,12(3) : 31-36.
  - 10 Chen C(陈晨) ,Zhao XH(赵晓辉) ,Wen HX(文怀秀) ,et al. Analysis of antioxidant components and determination of antioxidant capacity of *Lycium ruthenicum* Murr. *Chin J Hospital Pharm* (中国医院药学杂志) 2011 31: 1305-1306.
  - 11 Li J(李进) ,Zhao HY(赵红艳) ,Yuan H(原惠) ,et al. Study on the pigment of *Lycium ruthenicum* Murr. *Food Sci* (食品科学) 2006 27: 146-151.
  - 12 Zheng J(郑杰) . Research of anthocyanins composition of *Lycium ruthenicum* Murray and *Nitraria tangutorum* Bobr. Xining: Northwest Institute of Plateau Biology ,Chinese Academy of Sciences(中国科学院西北高原生物研究所) ,MSc. 2011.
  - 13 Harborne JB. Spectral methods of characterizing anthocyanins. *Biochem J* ,1958 70(1) : 22.
  - 14 Brouillard R. Chemical structure of anthocyanins. In Markakis P (ed) *Anthocyanins as food colors*. Academic ,New York London Paris ,1982 74(12) : 1-40.
  - 15 Jiang PP(姜平平) ,Lv XL(吕晓玲) ,Zhu HL(朱惠丽) . Review of isolation and identification methods of anthocyanins. *China Food Addit*(中国食品添加剂) ,2003 4: 108-111.
  - 16 Markaris P ,Livingston GE ,Fellers CR. Quantitative aspects of strawberry pigment degradation a b. *J Food Sci* ,1957 22: 117-130.
  - 17 Hong MZ(洪旻祺) . Nutrition and functional components analysis of rose and stability research of anthocyanins. *Food Nutri China*(中国食物与营养) 2011 ,17(10) : 74-77.
  - 18 Xu YJ(徐玉娟) ,Xiao GS(肖更生) ,Liu XM(刘学铭) ,et al. Study on stability of the red pigment from Mulberry Fruit. *Sci Sericul*(蚕业科学) 2002 28: 265-269.
  - 19 Wang YB(王宇滨) ,Zhang C(张超) ,Ma Y(马越) ,et al. Effects of organic acids on thermal stability of anthocyanins from purple Corn. *Food Sci*(食品科学) 2010 31: 164-167.
  - 20 Li JX(李金星) ,Hu ZH(胡志和) ,Ma LZ(马立志) ,et al. Juice Yield and Anthocyanins Stability during the Processing of Blueberry. *Food Sci*(食品科学) 2014 35: 120-125.
  - 21 Liu LW(刘邻渭) . Food Chemistry(食品化学) Beijing: China Agriculture Press 2000. 116-121.
  - 22 Lu Y(卢钰) ,Dong XY(董现义) ,Du JP(杜景平) ,et al. Research progress on anthocyanins. *J Shandong Agric Univ , Nat Sci*(山东农业大学学报,自科版) 2004 35: 315-320.
  - 23 Yang WZ(杨万政) ,Chen HY(陈慧英) ,Li DY(李道远) . The extraction of natural rose pigment and the study of its stability. *J Central Univ Nation Nat Sci Ed* (中央民族大学学报,自科版) 2003 ,12(1) : 64-68.
  - 24 Cao XD(曹雪丹) ,Fang XG(方修贵) ,Zhao K(赵凯) ,et al. Advances in research on anthocyanins of blueberry. *Chin Agric Sci Bull* (中国农学通报) 2012 28: 221-226.

~~~~~

(上接第303页)

- 7 Wang KJ ,Zhao X ,Liu YZ ,et al. Circulating MiR-19b-3p , MiR-134-5p and MiR-186-5p are Promising Novel Biomarkers for Early Diagnosis of Acute Myocardial Infarction. *Cell Physiol Biochem* 2016 38: 1015-1029.
- 8 Huang W ,Tian SS ,Hang PZ ,et al. Combination of microRNA-21 and microRNA-146a attenuates cardiac dysfunction and apoptosis during acute myocardial infarction in mice. *Mol Ther Nucleic Acids* 2016 5: e296-234.
- 9 Yao S ,Tian H ,Zhao L ,et al. Oxidized high-density lipoprotein induces macrophage apoptosis via toll-like receptor 4-dependent CHOP pathway. *J Lipid Res* 2016 4: 113-119.
- 10 Gáspár R ,Pipicz M ,Hawchar F ,et al. The cytoprotective effect of biglycan core protein involves Toll-like receptor 4 signaling in cardiomyocytes. *J Mol Cell Cardiol* ,2016 ,99: 138-150.
- 11 Liu Q ,Zhang J ,Xu Y ,et al. Effect of carvedilol on cardiomyocyte apoptosis in a rat model of myocardial infarction: a role for toll-like receptor 4. *Indian J Pharmacol* ,2013 45: 458-463.
- 12 Khan MU ,Cheema Y ,Shahbaz AU ,et al. Mitochondria play a central role in nonischemic cardiomyocyte necrosis: common to acute and chronic stressor states. *Pflugers Arch* ,2012 , 464: 123-131.
- 13 Limpachayaporn P ,Schäfers M ,Haufe G. Isatin sulfonamides: potent caspases-3 and-7 inhibitors ,and promising PET and SPECT radiotracers for apoptosis imaging. *Future Med Chem* 2015 7: 1173-1196.