

万寿菊食用色素及其稳定性研究^{*}

彭子模 刘玉祥 马晓东 吕海英

(新疆师范大学生命与环境科学学院, 乌鲁木齐 830054)

摘 要: 以万寿菊花序为实验材料, 从光、热、pH 值、还原介质、氧化介质、蔗糖、防腐剂、金属离子等对色素稳定性的影响进行了研究。结果表明: 万寿菊色素的耐光、耐热、耐还原性较差; 对氧化剂有一定耐受性; 适用 pH 值范围广; 蔗糖以及金属离子 Na^+ 、 K^+ 对色度基本上无影响, 而 Fe^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Zn^{2+} 对色素溶液颜色的稳定性只有微弱影响; 而 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 的加入则改变了色素溶液的颜色, 对色度有一定的影响。

关键词: 万寿菊; 天然食用色素; 稳定性; 鉴别

中图分类号: Q946.889

文献标识码: A

文章编号: 1000-470X(2002)02-0141-04

The Research of the Edible Pigment of Inflorescence of *Tagetes erecta* L. and Its Stability

PENG Zi-Mo, LIU Yu-Xiang, MA Xiao-Dong, LÜ Hai-Ying

(Life and Environment Science Institute, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

Abstract: The paper is based on a research of the inflorescence of *Tagetes erecta* L. The experiment studies also include the preliminary study of effects of light, heat, pH value, reductant, oxide, sucrose, preservative and metal ion on the stability of pigment. It proves that pigment is poor in resistance against light, heat and reductant. And it can endure oxide to some extent. The pigment can be applied to pH value widely. It is also found in the experiments that sucrose, preservative and metal ions such as Na^+ 、 K^+ do not basically exert negative effect on the stability of the pigment while other ions such as Fe^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Zn^{2+} have faintly negative effects on the chroma, and the increasement of ions such as Cu^{2+} 、 Ca^{2+} have changed the color of solution of pigment and influenced on the chroma of pigment.

Key words: *Tagetes erecta* L.; Natural edible pigment; Stability; Distinguish

食用色素是食品添加剂的重要组成部分, 它不仅应用于食品工业以改善食品色泽, 而且还广泛用于医药、日用化工产品、化妆品和印染工业等的着色^[1]。食用色素虽然用量甚微, 但在食品的质量评价中色泽评分约占 45%^[2,3], 具有较大的应用价值。从植物中开发安全可靠的食用色素, 不仅有可能而且潜力很大。据统计, 世界上含有色素的植物不少于 2 000 多种^[4], 而我国目前使用的只有姜黄、栀子黄、红花黄、可可色素、菊黄素及叶绿素铜等少数几种^[5,6], 很多品种有待进一步研究开发。我们发现万

寿菊(*Tagetes erecta* L.) 在深秋开花, 有橙、黄 2 种, 该植物花期较长, 花朵繁茂, 并具有平肝清热、祛风化痰等多种药理功效^[7]。因此, 是一种很有开发利用价值的黄色色素资源。

菊黄素的主要化学成分为黄酮类大金鸡菊查尔酮甙, 大花金鸡菊呋喃甙及其甙元大花金鸡菊查尔酮、大花金鸡菊呋喃为主的混合物; 而万寿菊色素虽同属于黄酮类色素, 但由于其在 A 环和 B 环上的取代基种类、数量的不同, 吡喃环上取代基数量、饱和程度、开闭环等的不同, 就形成了各种不同型式结

^{*} 收稿日期: 2001-05-25, 修回日期: 2001-11-16。
作者简介: 彭子模(1939-), 男, 教授, 硕士生导师。主要从事植物次级代谢产物植物色素的开发与利用研究, 发表论文 70 余篇。

构的黄酮类化合物。据文献报道现已知的黄酮化合物已达 1 670 多个, 其中色素近 400 种之多^[8]。万寿菊色素具体是属于哪一类型, 至今还尚未见到报道, 而对在新疆生态环境下生长的万寿菊色素及其开发与利用的研究, 目前更未见到有关数据。鉴于对黄酮类物质在医药上的特殊功能, 为此, 我们对其进行了初步研究。

1 供试材料

本实验所用材料为菊科万寿菊属的万寿菊花序。万寿菊花序采自新疆师范大学校园内的黄色栽培品种, 采后置于室温下自然阴干备用。

2 方法

2.1 万寿菊色素溶液的制备

选取物料、溶剂配比、提取时间、提取温度 4 因子作为万寿菊黄色色素的显著因子, 按正交法设计了一组择优试验。最后确定采用 3 次浸提法, 按固液比 1 : 10 加入 75% 乙醇溶液, 室温(30 ℃)下浸提 8 h, 真空抽滤, 3 次滤液合并备用(暗处低温贮存)。

2.2 色素的鉴定

色素的吸收光谱测定: 取色素溶液 5 mL, 测其在 330 ~ 700 nm 处的吸收光谱。

色素的特殊显色反应: 有盐酸-镁粉反应、中性醋酸铅沉淀反应、三氯化铁显色反应。在 3 支试管中分别放入 10 mL 色素溶液。在一管中加入少许镁粉, 振荡后, 再加 3 滴盐酸, 观察其颜色变化。在另一管中再取 10 mL 色素溶液, 逐滴加入新配制的饱和中性醋酸铅溶液, 观察其颜色变化。在第三管中取 10 mL 色素溶液, 加入 1% 三氯化铁 1 ~ 2 滴, 振荡后观察其颜色变化。

色素的稳定性试验: 温度对色素稳定性的影响的测定——取色素溶液, 加热至 40 ℃、60 ℃、80 ℃, 待冷却后, 测其消光值。光对色素稳定性的影响的测定——取色素溶液分别放置在室外自然光和室内自然光下, 放置 12 d, 每隔 3 d 测定 1 次消光值。pH 值对色素稳定性的影响的测定——采用柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲溶液作为色素 pH 稳定性实验的缓冲液, 分别量取 1 mL 色素与 9 mL 不同 pH 值缓冲液充分混合, 配制成不同 pH 值的色素溶液。同时设对照组放置 1 h, 记录最大消光值; 氧化剂对色素稳定性的影响的测定——以 H₂O₂ 做为氧化剂, 配制成不同浓度的 H₂O₂ 色素溶液, 室温放置 1 h, 测其最大消光值; 还原剂对色素稳定性的影响的测定——以亚硫酸钠做为还原剂, 配制成不同浓

度的亚硫酸钠色素溶液, 测定其消光值; 蔗糖对色素稳定性的影响的测定——配制 2% ~ 10% 不同浓度等量蔗糖色素溶液, 记录其消光值; 防腐剂对色素稳定性的影响的测定——苯钾酸钠是食品工业中常用防腐添加剂, 因此, 以苯钾酸钠为例, 配制含苯钾酸钠分别为 0.05%、0.1%、0.2% 的色素溶液, 记录其消光值; 不同金属离子对色素稳定性的影响的测定——用三氯化铁(FeCl₃)、氯化锌(ZnCl₂)、硫酸镁(MgSO₄·7H₂O)、氯化钾、氯化钠、硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O)、硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)、氯化钙、二氯化锡(SnCl₂·2H₂O) 分别配成 50 × 10⁻³ (mol/L) 的金属离子的万寿菊色素溶液, 测其消光值。

3 结果与分析

3.1 万寿菊黄色素的定性鉴定

万寿菊的吸收光谱结果如图 1 所示。

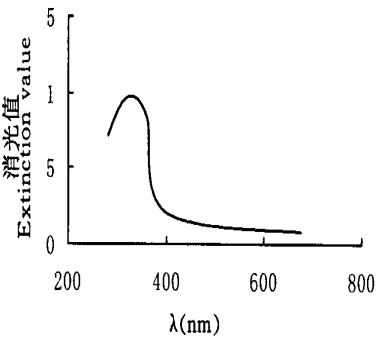


图 1 万寿菊色素吸收光谱
Fig. 1 The spectrum of absorption of pigment of *Tagetes erecta* L.
从图 1 可见: 该色素的吸收光谱峰所对应的波长在 350 nm 左右, 该值与黄酮类色素带 I 的(304 ~ 350 nm 之间) 有相似点^[8], 因此, 可以初步认为该色素可能为黄酮类色素。

色素的特殊显色反应结果见表 1。

表 1 万寿菊色素的特殊显色反应(3 次平均值) Table 1 The special display of pigment of <i>Tagetes erecta</i> L. (The average value of three experiments)				
试剂 Reagent	色素溶液 Pigment solution	乙酸铅溶液 Acetic lead	镁粉+ 盐酸 Magnesium+ Hydrochloric acid	FeCl ₃
颜色 Color	深褐 Puce	黄褐 Snuff color	溶液变红 Red	黄褐 Snuff color
沉淀 Precipitation		大量沉淀 Abundant precipitation		沉淀 Precipitation
气泡 Air bubble			大量气泡 Air bubble	

从表 1 可见: 该色素呈现出黄酮类特异显色的特征^[9], 进一步推断出其为黄酮类天然色素。

温度对色素稳定性的影响结果见表 2。

从表 2 可见, 该色素溶液的消光值是随温度增加而下降, 表明该色素对温度敏感, 在储藏与使用时尽量保持较低温度。

表 2 温度对万寿菊色素稳定性影响(3 次平均值) Table 2 The effects of temperature on the stability of pigment of <i>Tagetes erecta</i> L. (The average value of three experiments)				
项目 Item	温 度 Temperature			
	室 温 Room temperature	40	60	80
时间(h) Time	1	1	1	1
消光值 Extinction value	0. 878	0. 536	0. 382	0. 118

表 4 pH 值对万寿菊色素稳定性的影响(3 次平均值)
Table 4 The effects of pH value on the stability of pigment of *Tagetes erecta* L. (The average value of three experiments)

项目 Item	pH 值						pH value					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
颜色 Color	黄 Yellow	黄 Yellow	黄 Yellow	黄 Yellow	黄 Yellow	黄 Yellow	黄 Yellow	橙黄 Orange-yellow	橙黄 Orange-yellow	橙黄 Orange-yellow	橙黄 Orange-yellow	橙黄 Orange-yellow
消光值 Extinction value	1. 593	1. 565	1. 115	1. 076	1. 046	0. 967	0. 899	0. 863	0. 829	0. 732	0. 715	0. 668

从表 4 中我们可以看出万寿菊色素适用 pH 范围较广, 在 pH 7 以下基本上仍为黄色; 在 pH 8 以上才变为橙黄色。

氧化剂对色素稳定性影响结果见表 5。

从表 5 可以看出, 加入氧化剂后, 色素溶液的消光值略有下降, 说明其对氧化剂不敏感。

还原剂对色素稳定性影响结果见表 6。

表 6 Na₂SO₃ 对万寿菊色素稳定性的影响(3 次平均值)
Table 6 The effects of Na₂SO₃ on the stability of pigment of *Tagetes erecta* L. (The average value of three experiments)

Na ₂ SO ₃ 的浓度(mol/L) Na ₂ SO ₃ concentration	0	6. 25 × 10 ⁻³	12. 5 × 10 ⁻³	25 × 10 ⁻³	50 × 10 ⁻³
消光值 Extinction value	0. 878	0. 444	0. 442	0. 432	0. 406

从表 6 可看出在色素溶液中加入还原剂后, 其消光值急剧下降, 说明还原剂对其稳定性影响较大。因此, 在保存与使用时尽量避免还原剂类物质。

蔗糖对色素的影响结果见表 7。

光对色素稳定性的影响结果见表 3。

从表 3 中, 我们可以看出万寿菊色素溶液对光极为敏感, 其消光值随光照时间的增长而降低。在室外消光值的速率比室内降低得更快。

pH 值对色素稳定性影响结果见表 4。

表 3 光对万寿菊色素稳定性的影响(3 次平均值)
Table 3 The effects of light on the stability of pigment of *Tagetes erecta* L. (The average value of three experiments)

消光值 Extinction value	光照天数 Illumination day			
	3	6	9	12
消光值(室内) Extinction value (indoor)	0. 684	0. 369	0. 284	0. 158
消光值(室外) Extinction value (outdoor)	0. 073	0. 041	0. 039	0. 038

表 5 H₂O₂ 对万寿菊色素稳定性的影响(3 次平均值)
Table 5 The effects of H₂O₂ on the stability of pigment of *Tagetes erecta* L. (The average value of three experiments)

H ₂ O ₂ (%)	0	0. 5	1	1. 5	2
消光值 Extinction value	0. 878	0. 770	0. 763	0. 732	0. 770

从表 7 可见, 在 2% ~ 10% 的各种等差溶液的蔗糖色素溶液中, 消光值变化较小, 表明其在含有蔗糖的食品中可以添加。

防腐剂对色素稳定性影响结果见表 8。

表 7 蔗糖对万寿菊色素的稳定性影响(3 次平均值) Table 7 The effects of cane sugar on the stability of pigment of <i>Tagetes erecta</i> L. (The average value of three experiments)						
项目 Item	蔗糖(%) Cane sugar concentration					
	0	2	4	6	8	10
时间(h) Time	2	2	2	2	2	2
消光值 Extinction value	0.410	0.399	0.396	0.394	0.392	0.390

表 8 防腐剂对万寿菊色素稳定性的影响(3 次平均值)

Table 8 The effects of antiseptic on the stability of pigment of <i>Tagetes erecta</i> L. (The average value of three experiments)				
项目 Item	苯甲酸钠(%) Sodium benzoate			
	0	0.05	0.1	0.2
时间(h) Time	1	1	1	1
消光值 Extinction value	0.940	0.843	0.798	0.623

表 9 不同金属离子对万寿菊色素稳定性的影响(3 次平均值) Table 9 The effects of various ions on the stability of pigment of <i>Tagetes erecta</i> L. (The average value of three experiments)									
项目 Item	金属离子(50×10 ⁻³ mol/L) Metal ion concentration								
	Na ⁺	K ⁺	Fe ²⁺	Ca ²⁺	Sn ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺
消光值 Extinction value	0.863	0.860	1.270	0.662	0.827	0.725	0.5	无法测出 —	0.541
颜色 Color	黄 Yellow	黄 Yellow	黄绿 Kelly	浅黄绿 Light kelly	土黄 Khaki	浅蓝绿 Light cyan	蓝绿 Cyan	黄褐 Snuff color	浅黄 Buff

从表 8 可见, 溶液中添加防腐剂后其消光值随浓度增大而减小, 表明防腐剂对色素溶液有一定影响。因此, 在保存与使用该色素时, 应尽量避免与苯甲酸钠一起合用。

金属离子对色素稳定性影响结果如表 9。
从表 9 可知: Na⁺、K⁺ 对色素溶液颜色的稳定性无不良影响, 而 Fe²⁺、Sn²⁺、Zn²⁺ 对色素溶液颜色的稳定性影响不大; Fe³⁺、Cu²⁺、Ca²⁺ 的加入则改变了色素溶液的颜色。因此, 在万寿菊色素的保存和使用过程中, 要避免与 Fe²⁺、Cu²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 这些离子接触为宜。

4 结论

- (1) 万寿菊花色素属于黄酮类色素。
- (2) 万寿菊花色素对氧化剂有一定耐受性, 适用 pH 范围广, 蔗糖以及金属离子 Na⁺、K⁺ 对色素溶液无不良影响, 而 Fe²⁺、Sn²⁺、Zn²⁺ 对色素溶液颜色的稳定性影响不大。
- (3) 万寿菊黄色素的耐光性、耐热性、耐还原性较差, 金属离子 Fe³⁺、Cu²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 则对色素有不良影响, 在保存和使用时应尽量避免与其接触。
- (4) 据有关资料介绍, 该植物的花、叶可入药,

有清热、化痰、补血通经、去瘀生新等功效。因此, 该色素有食药兼用的功能性色素的特点。

参考文献:

[1] 刘志皋. 食用色素发展概论. 食品工业科技, 1987, 8 (2): 6—12.

[2] 阎炳宇. 我国天然色素的现状与发展方针. 精细与专用化学药品, 1999(9): 8—9.

[3] 彭子模, 惠寿年, 李进, 等. 玫瑰花色素及稳定性研究. 西北植物学报, 1999, 19(2): 349—353.

[4] 施海根. 发展天然食品添加剂. 食品与发酵工业, 1985, 11(4): 73—76.

[5] 黄小凤, 李中林. 天然食用色素的现状和展望. 化工时刊, 1991(12): 12—16.

[6] 张华, 李景琳. 对食用天然色素的研究与开发的思考. 辽宁农业科学, 1998(6): 27—30.

[7] 闻子良, 闻荃堂. 花卉的栽培与药用. 北京: 中国农业科技出版社, 1988. 260—262.

[8] 马自超, 庞业珍编著. 天然食用色素化学及生产工艺学. 北京: 中国林业出版社, 1994. 16—17, 97—98.

[9] 北京医学院, 北京中医学院主编. 中草药成分化学. 北京: 人民卫生出版社, 1980. 289—291, 301.