

三种黑色粮油作物种皮花色苷提取物抗氧化能力的 稳定性比较

李莉蓉^{1,2}, 张名位¹, 刘邻渭², 魏振承¹, 张瑞芬¹

(¹广东省农业科学院生物技术研究所/农业部功能食品重点开放实验室, 广州 510610; ²西北农林科技大学食品科学与工程学院, 杨凌 712100)

摘要: 【目的】比较外界因素及杀菌工艺对黑米、黑大豆、黑玉米3种黑色粮油作物种皮花色苷提取物总抗氧化能力的影响。【方法】选用不同光照、温度、食品原料、防腐剂、金属离子和5种杀菌工艺(巴氏灭菌、煮沸灭菌、高温短时灭菌、高压蒸汽灭菌、微波灭菌、)处理3种花色苷提取物,采用铁离子还原法评价其处理前后的总抗氧化能力变化。【结果】黑米、黑大豆、黑玉米种皮花色苷提取物的总抗氧化能力随光照和加热时间延长而下降,温度越高下降越快,在避光、自然光和日光灯照射3种光照条件下黑米花色苷提取物的稳定性最好,其次为黑大豆花色苷提取物的,黑玉米花色苷提取物的最差;在相同温度下黑大豆花色苷提取物的稳定性最好,黑米和黑玉米花色苷提取物的较差;NaCl、蔗糖、葡萄糖等食品原料和防腐剂苯甲酸钠对3种花色苷提取物总抗氧化能力的影响不明显,5种金属离子(K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+})和5种不同杀菌工艺(巴氏灭菌、煮沸灭菌、高温短时灭菌、高压蒸汽灭菌、微波灭菌)对其总抗氧化能力均有不同程度的影响,其中高温短时灭菌的影响较小,高压蒸汽灭菌的影响最大。【结论】黑米、黑大豆、黑玉米3种花色苷提取物抗氧化稳定性受光照、温度、食品原料、金属离子和杀菌工艺等多种因素影响。

关键词: 黑米; 黑大豆; 黑玉米; 花色苷; 抗氧化作用; 稳定性

Comparing Antioxidant Stability of Anthocyanin Extracts in Seed Coats of Three Black Cereal and Oil Crops

LI Li-rong^{1,2}, ZHANG Ming-wei¹, LIU Lin-wei², WEI Zhen-cheng¹, ZHANG Rui-fen¹

(¹Key Laboratory of Functional Food, Ministry of Agriculture/Bio-Tech Research Institute of Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510610; ²Food Science and Engineering College of Northwest Agriculture & Forestry University, Yangling 712100)

Abstract: 【Objective】To study was conducted to compare the effects of external factors and five sterilizing processes on the stabilities of total antioxidant capacities (TAC) in three anthocyanin extracts of black rice, black soybean and black corn. 【Method】Changes in TACs of three anthocyanin extracts of black rice, black soybean and black corn before and after treatments of light, temperature, food materials, antiseptic, metal ions and five sterilizing processes of pasteurization, boiling sterilization, high temperature short time sterilization, autoclave sterilization and microwave sterilization, were analyzed by ferric reducing method. 【Result】The TAC of anthocyanin extracts from seed coats of black rice, black soybean and black corn displayed the photosensitive and thermosensitive characteristics that decreased with the prolonging of illuminating and heating time. The higher the temperature, the more they were decreased; Under the conditions of natural light, fluorescent light, and without illumination, the TAC stability was in the order of black rice anthocyanin extracts (BRAE), black soybean anthocyanin extracts (BSAE), and black corn anthocyanin extracts (BCAE). Under the same temperature, the TAC stability was in the order of BSAE, BRAE and BCAE. There were no significant effects of food materials such as NaCl, sucrose and glucose and preservative sodium benzoate on the TAC stabilities of these three anthocyanin extracts, while there were different effects of five metal ions of K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , and Cu^{2+} on the TAC

收稿日期: 2005-12-09; 接受日期: 2006-04-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(30671268)

作者简介: 李莉蓉(1980-), 女, 壮族, 广西南宁人, 硕士, 研究方向为食品化学。Tel: 020-87236767; E-mail: lilirong-lily@126.com。通讯作者张名位(1967-), 男, 湖北荆州人, 研究员, 博士, 研究方向为生物活性物质。Tel: 020-87237412; Fax: 020-87236972; E-mail: mwzhh@163.net

stabilities of these three anthocyanin extracts. There were different effects of five sterilizing processes on the TAC stabilities of these three anthocyanin extracts, of which high temperature short time treatment had the least effect, while autoclave sterilization had the highest effects. 【Conclusion】 The TAC stabilities of these three anthocyanin extracts were affected by external factors of light, temperature, food materials, metal ions and sterilizing processes.

Key words: Black rice (*Oryza sativa* L.); Black soybean [*Glycine max* (L.) Merr.]; Black corn (*Zea mays* L.); Anthocyanin extract; Antioxidation; Stability

0 引言

【研究意义】花色苷是一类带有多羟基和多甲氧基、具有 2-苯基苯并吡喃结构的类黄酮化合物，广泛存在于水果、蔬菜、鲜花和谷物中。长期以来花色苷被作为一类传统的中药用于治疗高血压、发热、肝功能紊乱、痢疾、腹泻、肾结石等疾病。现代已将其视为一类高附加值的天然色素，食用富含花色苷的食品有利于改善健康状况。在 2004 年的 IWA (International Workshop on Anthocyanins) 会议上，专家、企业家和消费者们共同讨论了花色苷的营养、理化和生理活性，并将推广使用花色苷为天然食品着色剂作为目标之一^[1]。研究花色苷生理活性的稳定性对用于一些高附加值食品的开发具有重要意义。【前人研究进展】目前关于 pH、光照、温度以及金属离子等外界因素对水果、蔬菜中花色苷稳定性的研究已有不少报道，但迄今关于花色苷稳定性和抗氧化能力的关系鲜有报道^[2]。【本研究切入点】黑米、黑大豆和黑玉米因其种皮富含花色苷而呈现黑色，不仅受到消费者普遍欢迎，而且也被列入中国重要的优异品种资源。目前关于其种皮花色苷的提取制备和抗氧化功能评价研究已有不少报道^[3,4]，但迄今关于其抗氧化稳定性研究未见报道。【拟解决的关键问题】不同外界因素和不同杀菌工艺对黑米、黑大豆、黑玉米 3 种不同黑色粮油作物种皮花色苷提取物抗氧化能力的影响，旨在为花色苷的利用提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

1.1.1 黑色粮油作物品种 供试黑米、黑大豆、黑玉米品种分别为‘龙锦黑米 1 号’、‘粤引黑大豆 1 号’和‘黑玉米 1 号’，均由广东省农业科学院生物技术研究所提供。取 3 种黑色粮油作物种皮，烘干，过 60 目筛，备用。

1.1.2 主要试剂 Fe^{3+} -三吡啶三吡嗪 (ferric-tripyridyltriazine, Fe^{3+} -TPTZ) 购自 Fluka 公司，其它

试剂均为国产分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 花色苷提取物的制备 分别称取 1 000 g 黑米、黑大豆、黑玉米种皮用 60%乙醇液按 1 : 4 的料液比，用盐酸调 pH 至 3.5，避光下浸提 48 h。滤纸过滤，收集滤液，于 50℃ 下减压浓缩，浓缩液用等体积的石油醚萃取 3 次后过 AB-8 大孔树脂，再用 70%酸性乙醇液洗脱，收集洗脱液，50℃ 下减压浓缩，真空冷冻干燥，得黑米花色苷提取物 (black rice anthocyanin extract, BRAE)、黑大豆花色苷提取物 (black soybean anthocyanin extract, BSAE) 和黑玉米花色苷提取物 (black corn anthocyanin extract, BCAE)。3 种花色苷提取物均呈粉末状，深黑色。

1.2.2 花色苷的定量分析 准确称取 0.0025 g 的花色苷提取物于 100 ml 容量瓶中定容，在分光光度计上测定 535 nm 下的吸光度，按公式 (1) 计算总花色苷含量^[5]。

$$\text{花色苷含量 (mg}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{A_{535} \times V \times N}{98.2 \times M} \quad (1)$$

(1) 式中，V 为花色苷溶液定容体积 (ml)；N 为稀释倍数；98.2 为花色苷色素在 535 nm 处的平均消光系数；W 为花色苷重 (g)。

1.2.3 总抗氧化能力 (total antioxidant capacity, TAC) 的测定 采用铁离子还原法 (ferric reducing ability of plasma, FRAP)^[6,7] 测花色苷提取物的 TAC，具体方法为：取适量花色苷提取物，加入 1.8 ml TPTZ 工作液 (由 0.3 mol·L⁻¹ 醋酸盐缓冲液，10 mmol·L⁻¹ TPTZ 溶液，20 mmol·L⁻¹ FeCl₃ 溶液以 10 : 1 : 1 的比例混合而成)，混匀后 37℃ 反应 10 min，593 nm 测定吸光度，以 10 mmol·L⁻¹ FeSO₄ 为标准，花色苷提取物抗氧化活性以达到同样吸光度所需的 FeSO₄ 的毫摩尔数表示，单位为 mmol·L⁻¹。

分别测定 3 种花色苷提取物处理前 TAC 和经各种处理后的 TAC，按公式 (2) 计算 TAC 的保存率。

$$\text{TAC 保存率 (\%)} = \frac{C_{535}}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

(2) 式中, C 为处理后 TAC 值 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); C_0 为处理前 TAC 值 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)。

1.2.4 光对花色苷提取物 TAC 影响 用蒸馏水配制浓度为 0.025%、pH 3.5 的 3 种花色苷提取物溶液, 分别测定日光灯照射、室内自然光照射及室内避光条件下的 0、7、14、21、28、35、42 d 的 TAC 值, 重复 3 次。

1.2.5 温度对花色苷提取物 TAC 的影响 将 3 种等量浓度为 0.015%、pH 3.5 的花色苷提取物溶液, 分别在 40、60、80 和 100℃ 的水浴中进行加热处理, 40 和 60℃ 下分别间隔 0、16、32、48、64、80 和 96 h 取样测定 TAC 值, 80 和 100℃ 下则分别间隔 0、2、4、6、8、10 h 取样测定, 重复 3 次。

1.2.6 食品原料对花色苷提取物 TAC 的影响 分别配制含不同浓度 NaCl、蔗糖、葡萄糖, pH 3.5、浓度为 0.015% 的花色苷提取物溶液, 测定 TAC 值, 放置 7 d 后再次测定, 重复 3 次。

1.2.7 防腐剂对花色苷提取物 TAC 的影响 分别配制含不同浓度苯甲酸钠, pH 3.5、浓度为 0.015% 的花色苷提取物溶液, 测定 TAC 值, 放置 7 d 后再次测定, 重复 3 次。

1.2.8 金属离子对花色苷提取物 TAC 的影响 分别配制含不同 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 金属离子浓度, pH 3.5、浓度为 0.015% 的花色苷提取物溶液, 测定 TAC 值, 重复 3 次。

1.2.9 不同杀菌工艺对花色苷提取物 TAC 的影响 模拟软饮料体系用蒸馏水配置花色苷提取物浓度为 0.015%, 糖酸比为 40 : 1 (葡萄糖 8%, 柠檬酸 0.1%, 酒石酸 0.1%) 的 3 种花色苷提取物饮料, 装入玻璃饮料瓶中, 装瓶量为 250 ml, 均分别进行 63℃、30 min 巴氏灭菌; 100℃、10 min 煮沸灭菌; 110℃、1 min 高温短时杀菌; 121℃、0.1 MPa、15 min 高压蒸汽灭菌; 2 450 MHz、800 W、5 min 微波灭菌处理^[8,9]。然后测定 TAC 值及花色苷含量。重复 5 次。

1.3 数据处理

采用 DPSV3.01 专业版软件进行处理和分析。

2 结果与分析

2.1 3 种花色苷提取物的总花色苷含量及其 TAC

由表 1 可知, 3 种花色苷提取物的总花色苷含量和 TAC 存在差异。就总花色苷含量而言, BRAE 的总花色苷含量最高, 与 BSAE 和 BCAE 之间的差异均达到极显著水平 ($P < 0.01$), 但 BSAE 和 BCAE 二者

间差异不显著; 就 TAC 而言, 其强弱顺序为 BSAE > BRAE > BCAE, 相互间的差异达到极显著水平 ($P < 0.01$)。

表 1 3 种花色苷提取物的总花色苷含量及 TAC

Table 1 The total anthocyanin contents and TAC in three anthocyanin extracts

花色苷提取物 Anthocyanin extracts	总花色苷含量 Total anthocyanin contents ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	总抗氧化能力 TAC ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)
BRAE	145.20±3.16Aa	9.74±0.18Bb
BSAE	57.54±1.59Bb	11.63±0.16Aa
BCAE	56.59±0.39Bb	3.39±0.01Cc

表中具有相同字母的表示差异不显著, 字母不相同的表示差异显著, 字母大小写分别表示 0.01 和 0.05 差异显著水平。下同

Values with same letters are not significantly different, those with different letters are significantly different, capital letter and small letter indicate differences at 0.01 and 0.05 levels, respectively. The same as below

2.2 光照对 3 种花色苷提取物 TAC 的影响

从表 2 可以看出, 在避光、日光灯和自然光照射下 3 种花色苷提取物的 TAC 保存率均随时间延长出现不同程度的下降, 表明花色苷提取物抗氧化的光稳定性较差。其中, 在光照条件下 BRAE 的稳定性最好, BSAE 的其次, BCAE 的最差。

2.3 温度对 3 种花色苷提取物 TAC 的影响

不同温度条件下 3 种花色苷提取物 TAC 保存率的结果见表 3。由表 3 可知, 3 种花色苷提取物的 TAC 保存率随加热过程的延长出现不同程度的下降趋势, 温度越高 TAC 下降得越快。在温度相对较低 ($< 60^\circ\text{C}$) 的条件下, BSAE 的 TAC 稳定性最好, 其次为 BRAE, BCAE 较差; 在温度相对较高 ($> 60^\circ\text{C}$) 的条件下, 亦是 BSAE 的 TAC 稳定性最好, 其次为 BCAE, BRAE 较差。

2.4 食品原料对 3 种花色苷提取物 TAC 的影响

食品原料 NaCl、蔗糖和葡萄糖对 3 种花色苷提取物 TAC 的影响结果见图 1。在试验浓度范围内 NaCl、蔗糖和葡萄糖对 3 种花色苷提取物的 TAC 有不同程度的影响。BSAE 的 TAC 受 NaCl 影响有下降趋势, BRAE 和 BCAE 的 TAC 对 NaCl 稳定性较好 (图 1-A)。蔗糖、葡萄糖对 3 种花色苷提取物的 TAC 影响不明显, 表明花色苷的 TAC 对蔗糖和葡萄糖稳定性较好 (图 1-B、C)。NaCl、蔗糖和葡萄糖对 3 种花色苷提取物 TAC 的影响在放置 7 d 后, 其趋势亦具有一致性 (数据略)。

2.5 防腐剂对 3 种花色苷提取物 TAC 的影响

由图 2 知, 随苯甲酸钠浓度增加, 3 种花色苷提取物的 TAC 变化不明显, 放置 7 d 后亦不明显, 表明

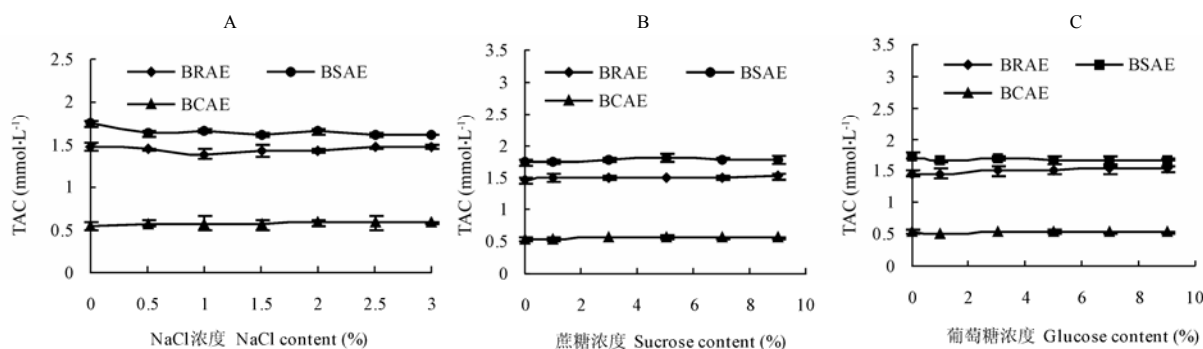


图1 食品原料对花色苷提取物 TAC 的影响

Fig. 1 The effect of food materials on TAC of three anthocyanin extracts

表2 不同光照条件下3种花色苷提取物的TAC及其保存率(%)

Table 2 The TAC and its preservation rates of three anthocyanin extracts under different illumination conditions

光照 Light	时间 Time (d)						
	0	7	14	21	28	35	42
BRAE							
避光 Without illumination	2.387±0.029a	2.106±0.051b	1.937±0.143c	1.838±0.101d	1.698±0.083e	1.622±0.173ef	1.573±0.095f
日光灯 Fluorescent light	2.387±0.029a	2.081±0.063b	1.926±0.074c	1.790±0.106d	1.686±0.137e	1.613±0.089ef	1.551±0.101f
自然光 Natural light	2.387±0.029a	2.068±0.077b	1.925±0.085c	1.762±0.109d	1.686±0.083e	1.603±0.143ef	1.520±0.123f
	100	87.16	80.71	74.97	70.62	67.58	64.97
BSAE							
避光 Without illumination	3.298±0.031a	3.218±0.059a	2.749±0.065b	2.617±0.103bc	2.590±0.118c	2.243±0.089d	2.179±0.162d
日光灯 Fluorescent light	3.298±0.031a	3.214±0.056a	2.610±0.061b	2.411±0.069c	2.403±0.075c	2.091±0.093d	1.919±0.096e
自然光 Natural light	3.298±0.031a	3.202±0.051a	2.520±0.053b	2.363±0.067c	2.292±0.073c	1.817±0.160d	1.749±0.078d
	100	97.10	76.42	71.64	69.49	55.10	53.06
BCAE							
避光 Without illumination	0.884±0.026a	0.822±0.075b	0.746±0.124c	0.630±0.011d	0.614±0.212d	0.505±0.086e	0.448±0.107f
日光灯 Fluorescent light	0.884±0.026a	0.778±0.072b	0.657±0.048c	0.617±0.107d	0.465±0.123e	0.441±0.041e	0.394±0.095f
自然光 Natural light	0.884±0.026a	0.784±0.070b	0.676±0.141c	0.628±0.081d	0.482±0.108e	0.472±0.096e	0.403±0.075f
	100	88.66	76.52	71.03	54.58	53.41	45.57

花色苷的 TAC 对苯甲酸钠稳定性较好(数据略)。

2.6 金属离子对3种花色苷提取物 TAC 的影响

金属离子对3种花色苷提取物 TAC 的影响见表4。从表4可知,在试验浓度范围内金属离子对3种花色苷提取物的 TAC 有不同程度的影响。 K^+ 和 Mg^{2+} 使 BRAE 的 TAC 随金属离子浓度的增加而增加, Cu^{2+} 使 BRAE 的 TAC 下降,其它金属离子对 BRAE 的影响不明显。BSAE 的 TAC 受 Ca^{2+} 影响较大,但对其它

金属离子稳定性较好。 Mg^{2+} 使 BCAE 的 TAC 下降;其它金属离子对 BCAE 的影响不明显,即稳定性较好。

2.7 不同杀菌工艺对3种花色苷提取物 TAC 的影响

不同杀菌工艺对3种花色苷提取物的花色苷含量和 TAC 影响结果见表5。从表5可知杀菌后3种花色苷提取物的含量和其 TAC 出现不同程度的下降并表现出差异。就花色苷含量而言,高压蒸汽灭菌的影响最大,5种杀菌工艺之间对 BSAE 含量的影响达到

极显著水平 ($P < 0.01$)；高温短时和煮沸灭菌对 BRAE 和 BCAE 含量影响差异均不显著。就 TAC 而言，杀菌后 3 种花色苷提取物的 TAC 出现不同程度的下降，高压蒸汽灭菌对 TAC 的影响最大。BRAE 的 TAC 经过 5 种不同杀菌工艺后，各工艺间差异达到极显著水平 ($P < 0.01$)，但高温短时杀菌后 TAC 与未杀菌的 TAC 差异不显著；BSAE 和 BCAE 经过 5 种不同杀菌工艺后的 TAC 与未杀菌处理间差异达到极显著水平 ($P < 0.01$)。综合比较而言，实际应用中对含有 BRAE、BSAE 和 BCAE 的饮料或口服液等产品杀菌首选高温短时杀菌，应尽量避免高温、高压杀菌处理。

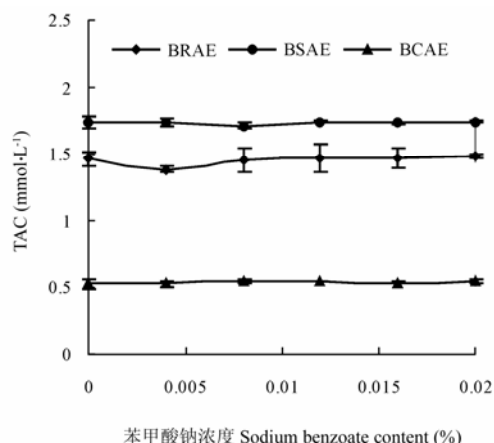


图 2 苯甲酸钠对花色苷提取物 TAC 的影响

Fig. 2 The effect of sodium benzoate on anthocyanin extracts

表 3 不同温度条件下 3 种花色苷提取物的 TAC 及其保存率 (%)

Table 3 The TAC and its preservation rates of three anthocyanin extracts under different temperature conditions

温度 Temperature (°C)	时间 Time (h)						
	0	16	32	48	64	80	96
BRAE							
40	1.464±0.045a	1.227±0.056b	1.219±0.043b	1.191±0.104b	1.090±0.063c	1.077±0.076c	1.035±0.116c
		83.71	83.18	81.26	74.33	73.48	70.61
60	1.464±0.045a	1.310±0.029b	1.190±0.031c	1.180±0.038c	1.069±0.096d	1.051±0.046d	1.024±0.113d
		89.36	81.15	80.51	72.95	71.67	69.86
BSAE							
40	1.741±0.046a	1.689±0.039ab	1.656±0.048bc	1.605±0.056cd	1.572±0.038d	1.462±0.106e	1.358±0.112f
		97.05	95.15	92.18	90.28	83.97	77.99
60	1.741±0.046a	1.723±0.050a	1.702±0.039a	1.693±0.075a	1.492±0.123b	1.438±0.068bc	1.371±0.026c
		98.94	97.77	97.23	85.68	82.61	78.73
BCAE							
40	0.533±0.037a	0.511±0.054a	0.484±0.032b	0.472±0.012b	0.427±0.101c	0.374±0.047d	0.340±0.068e
		95.89	90.81	88.62	80.05	70.18	63.89
60	0.533±0.037a	0.5110±0.023a	0.485±0.034b	0.452±0.029c	0.423±0.089d	0.335±0.072e	0.313±0.048f
		95.89	91.11	84.83	79.45	63.01	58.82
温度处理							
Temperature (°C)	时间 Time (h)						
	0	2	4	6	8	10	12
BRAE							
80	1.464±0.045a	1.324±0.035b	1.244±0.103c	1.206±0.103cd	1.171±0.077de	1.130±0.037e	1.118±0.091e
		90.32	84.88	82.32	79.87	77.11	76.25
100	1.464±0.045a	1.258±0.037b	1.174±0.031c	1.131±0.098c	1.060±0.023d	0.961±0.074e	0.969±0.045e
		85.84	80.09	77.21	72.31	65.52	66.13
BSAE							
80	1.741±0.046a	1.722±0.046a	1.701±0.052ab	1.686±0.049ab	1.679±0.022ab	1.630±0.067bc	1.613±0.089c
		98.94	97.68	96.87	96.42	93.62	92.67
100	1.741±0.046a	1.677±0.065ab	1.664±0.053ab	1.652±0.039b	1.647±0.048b	1.612±0.096b	1.603±0.101b
		96.33	95.61	94.88	94.61	92.63	92.09
BCAE							
80	0.533±0.037a	0.525±0.015a	0.522±0.024ab	0.498±0.019bc	0.488±0.048c	0.497±0.037c	0.474±0.052
		98.59	97.99	93.51	91.71	89.91	89.02
100	0.533±0.037a	0.500±0.047b	0.476±0.059c	0.454±0.021cd	0.443±0.034de	0.431±0.067de	0.422±0.097e
		93.81	89.32	85.13	83.04	80.94	79.15

表 4 5 种金属离子对花色苷提取物 TAC 的影响

Table 4 The effect of five metal ions on TAC of three anthocyanin extracts

金属离子处理 Metal ion treatment	金属离子浓度 Metal ion concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)					
	0	5	10	50	100	500
BRAE						
K ⁺	1.466±0.045d	1.481±0.007c	1.507±0.008ab	1.501±0.013b	1.506±0.033b	1.514±0.048a
Ca ²⁺	1.466±0.045c	1.461±0.040c	1.443±0.063d	1.506±0.019a	1.485±0.021b	1.485±0.021b
Mg ²⁺	1.466±0.045a	1.753±0.017a	1.755±0.020a	1.760±0.022a	1.776±0.009a	1.784±0.031a
Zn ²⁺	1.466±0.045c	1.454±0.037d	1.466±0.047c	1.495±0.050b	1.457±0.029d	1.504±0.041a
Cu ²⁺	1.466±0.045a	1.395±0.071b	1.365±0.102c	1.352±0.081d	1.314±0.043e	1.352±0.051d
BSAE						
K ⁺	1.741±0.046e	1.691±0.052f	1.786±0.073b	1.734±0.043d	1.764±0.094c	1.828±0.072a
Ca ²⁺	1.741±0.046c	1.776±0.029b	1.791±0.034a	1.786±0.019a	1.772±0.019b	1.791±0.015a
Mg ²⁺	1.741±0.046b	1.745±0.033b	1.748±0.028b	1.776±0.004a	1.746±0.021b	1.746±0.067b
Zn ²⁺	1.741±0.046c	1.705±0.085d	1.757±0.049b	1.790±0.052a	1.760±0.036b	1.738±0.033c
Cu ²⁺	1.741±0.046c	1.713±0.019e	1.760±0.047a	1.731±0.024d	1.751±0.038b	1.736±0.009cd
BCAE						
K ⁺	0.533±0.037c	0.560±0.039a	0.559±0.026a	0.529±0.018d	0.521±0.008e	0.547±0.057b
Ca ²⁺	0.533±0.037c	0.536±0.024b	0.533±0.005c	0.536±0.016b	0.547±0.011a	0.531±0.003c
Mg ²⁺	0.533±0.037a	0.434±0.064f	0.479±0.073e	0.498±0.040c	0.493±0.059d	0.507±0.014b
Zn ²⁺	0.533±0.037d	0.537±0.009c	0.533±0.017d	0.536±0.020c	0.553±0.048a	0.541±0.036b
Cu ²⁺	0.533±0.037e	0.555±0.034c	0.552±0.029d	0.533±0.015e	0.567±0.012a	0.562±0.019b

表 5 不同杀菌工艺对花色苷提取物 TAC 的影响

Table 5 The effects of different sterilization processes on TAC of anthocyanins

杀菌工艺 Sterilization processes	花色苷含量 Anthocyanin contents ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)			TAC ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)		
	BRAE	BSAE	BCAE	BRAE	BSAE	BCAE
未杀菌 (对照) Without sterilization (CK)	21.78±0.01Aa	8.63±0.01Aa	8.49±0.01Aa	1.483±0.021Aa	1.723±0.026Aa	0.391±0.056Aa
高温短时 High temperature short time	21.70±0.04Aa	8.58±0.02Bb	8.45±0.02Aa	1.442±0.010Bb	1.704±0.035Bb	0.361±0.092Bb
煮沸灭菌 Boiling sterilization	21.62±0.12Aa	8.18±0.02Cc	8.46±0.25Aa	1.311±0.037Cc	1.583±0.093Cc	0.352±0.078Bb
巴氏灭菌 Pasteurization	20.17±0.14Cc	7.64±0.01Ee	8.09±0.03Cc	1.244±0.084Dd	1.311±0.040Ee	0.273±0.019Dd
微波灭菌 Microwave sterilization	20.43±0.11Bb	8.12±0.02Dd	8.38±0.04Bb	1.162±0.035Ee	1.474±0.069Dd	0.311±0.081Cc
高压蒸汽灭菌 Normal autoclaving	10.79±0.07Dd	3.23±0.01Ff	3.69±0.03Dd	1.011±0.095Ff	1.123±0.067Ff	0.224±0.054Ee

3 讨论

3.1 3 种花色苷提取物 TAC 的光、热稳定性差异

已有大量研究表明,花色苷对光、热表现出不稳定的特性^[10]。花色苷抗氧化能力的下降往往是伴随着其降解过程。本研究结果显示,3 种花色苷提取物抗氧化能力的光敏性和热敏性,尤其是在相同的光照和加热条件下,3 种花色苷提取物的 TAC 下降趋势不尽相同,究其原因,可能是花色苷含量和种类差异所致。已有文献报道黑米皮中的花色苷种类主要为矢车菊

-3-葡萄糖苷、矢车菊-3, 5-二葡萄糖苷、天竺葵-3、5-二葡萄糖苷和锦葵素^[11], 黑大豆皮中的花色苷主要是矢车菊-3-半乳糖苷^[12]、飞燕草-3-葡萄糖苷、矢车菊-3-葡萄糖苷和牵牛花-3-葡萄糖^[13], 黑玉米皮中的花色苷主要是矢车菊-3-葡萄糖苷、芍药色素-3-葡萄糖苷和天竺葵-3-葡萄糖苷^[14]。可能是由于这 3 种花色苷品种组成成分上的差异,使其 TAC 表现出差异。另外据报道二糖苷花色苷往往比单糖苷花色苷稳定,但花色苷自身缩合或与其它有机物缩合后,可能提高或降低花色苷的稳定性,这可能是相同光照条件下黑米花色苷

提取物稳定性较黑大豆花色苷提取物好的原因^[15,16]。

3.2 食品加工对花色苷稳定性的影响

大量研究表明, 食品的加工过程会破坏花色苷的抗氧化能力。花色苷在不同外界环境所表现出来的变化不仅仅取决于它羟基的数目、甲基化和糖基化程度, 而且和它的解离状态、温度、压力、介质等有关^[17]。本研究模拟软饮料配方研究表明, 5 种杀菌工艺后 3 种花色苷提取物溶液的花色苷含量和总抗氧化能力均有不同程度的下降。因模拟的饮料体系是一个复杂体系, 其中的物质以及各杀菌工艺参数对花色苷的影响也相应的复杂。在高浓度盐、糖存在下, 因水分活度降低, 花色苷生成拟碱式结构(无色)的速度减慢, 花色苷得到保护; 低浓度糖溶液中糖自身降解及降解产物会加速花色苷的降解^[18,19]。但研究结果显示蔗糖、葡萄糖对 3 种花色苷提取物的 TAC 影响不明显, 这可能是花色苷与其它有机物缩合后稳定性提高。金属离子是许多天然花色苷复合物的组成成分, 但金属离子对不同花色苷的影响差异很大。van Teeling 在 1971 年研究得出花色苷的 B 环上若含有邻位羟基, 当遇到 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等金属离子时会发生络合变色, 可能同时还发生氧化还原和水解配聚等其它反应^[20]。因此在实际应用中应考虑影响其稳定性的各种因素, 选择对花色苷 TAC 影响较少的介质和加工工艺过程, 尽量减少损失。

4 结论

黑米、黑大豆、黑玉米 3 种黑色粮油作物种皮花色苷提取物的 TAC 存在极显著差异 ($P < 0.01$), 顺序是 BSAE > BRAE > BCAE, 其稳定性受光照、温度、食品原料、食品添加剂、金属离子和 5 种杀菌工艺(煮沸灭菌、高压蒸汽灭菌、巴氏灭菌、微波灭菌、高温短时灭菌)处理等外界因素的影响, 在黑色粮油资源的加工利用过程中应注意保护其种皮花色苷抗氧化作用的稳定性。

References

- [1] Konczak I, Zhang W. Anthocyanins—more than nation's colours. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2004, 5: 239-240.
- [2] Lohachoompol V, Srzednicki G, Craske J. The change of total anthocyanins in blueberries and their antioxidant effect after drying and frizzing. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2004, 5: 248-252.
- [3] 肖湘, 卢刚, 张捷, 俞丽君, 张尔贤. 黑色食品色素清除活性氧功效及抗氧化活性. *药物生物技术*, 2000, 7(2): 112-115.
- [4] Xiao X, Lu G, Zhang J, Yu L J, Zhang E X. Studies on the black pigments for its ability to scavenge active oxygen radical and antioxidant actions. *Pharmaceutical Biotechnology*, 2000, 7(2): 112-115. (in Chinese)
- [4] 龙盛京. 化学发光分析法测定黑米色素抗氧化作用. *分析实验室*, 1999, 18(4): 76-79.
- [5] Long S J. Determination of antioxidation of pigment from black rice by chemiluminescence. *Analytical Laboratory*, 1999, 18(4): 76-79. (in Chinese)
- [5] 董爱文, 向中, 李立君, 袁子坤, 曾秋娟, 何征. 爬山虎红色素的定性定量分析. *无锡轻工大学学报*, 2003, 22(6): 99-102.
- [5] Dong A W, Xiang Z, Li L J, Yuan Z K, Zeng Q J, He Z. Qualitative and content analysis of red pigment in *Parthenocissus tricuspidata* plach. *Journal of Wuxi University of Light Industry*, 2003, 22(6): 99-102. (in Chinese)
- [6] 郭长江, 杨继军, 李云峰, 徐静, 韦京豫, 蒋与刚. FRAP 法测定水果不同部分抗氧化活性. *中国公共卫生*, 2003, 19(7): 841-843.
- [6] Guo C J, Yang J J, Li Y F, Xu J, Wei J Y, Jiang Y G. Antioxidant capacity of different parts of fruits determined by FRAP assay. *Chinese Journal of Public Health*, 2003, 19(7): 841-843. (in Chinese)
- [7] 李云峰, 郭长江, 杨继军, 韦京豫, 徐静, 程霜. 石榴皮抗氧化物质提取及其体外抗氧化作用研究. *营养学报*, 2004, 26(2): 144-147.
- [7] Li Y F, Guo C J, Yang J J, Wei J Y, Xu J, Cheng S. Study on extraction of antioxidants in pomegranate peel and its antioxidant activities *in vitro*. *Acta Utrimenta Sinica*, 2004, 26: (2)144-147. (in Chinese)
- [8] 刘钟栋. 微波在食品工业中的应用. 北京: 中国轻工业出版社, 1998: 237-241.
- [8] Liu Z D. *Application of Microwavable Technology in Food Industry*. Beijing: China Light Industry Press, 1998: 237-241. (in Chinese)
- [9] 何国庆. 食品微生物学. 北京: 中国农业大学出版社, 2002: 144-145.
- [9] He G Q. *Food Microbiology*. Beijing: China Agriculture University Press, 2002: 144-145. (in Chinese)
- [10] Dyrby M, Westergaard N, Stapelfeldt H. Light and heat sensitivity of red cabbage extract in soft drink model systems. *Food Chemistry*, 2001, 72: 431-437.
- [11] 张名位, 郭宝江, 张瑞芬, 池建伟, 魏振承, 徐志宏, 张雁. 黑米抗氧化活性成分的分离纯化和结构鉴定. *中国农业科学*, 2006, 39(1): 153-160.
- [11] Zhang M W, Guo B J, Zhang R F, Chi J W, Wei Z C, Xu Z H, Zhang Y. Separation, purification and identification of antioxidant compositions in

- black rice. *Scientia Agricultura Sinica*, 2006, 39(1): 153-160. (in Chinese)
- [12] 王清滨, 陈国良. 食品着色剂及其分析方法. 北京: 化学工业出版社, 2004: 97-99.
- Wang Q B, Chen G L. *Food Colorant and Analytic Measures*. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 97-99. (in Chinese)
- [13] Kim H J, Tsoy I, Park J M, Chung J I, Shin S C, Chang K C. Anthocyanins from soybean seed coat inhibit the expression of TNF- α -induced genes associated with ischemia/reperfusion in endothelial cell by NF- κ B-dependent pathway and reduce rat myocardial damages incurred by ischemia and reperfusion *in vivo*. *FEBS Letters*, 2006, 580: 1391-1397.
- [14] 凌关庭. 抗氧化食物与健康. 北京: 化学工业出版社, 2004: 249-250.
- Ling G T. *Antioxidative Food and Health*. Beijing: Chemistry Industry Press, 2004: 249-250. (in Chinese)
- [15] 吴 春. 诃子对花色苷抗氧化作用的研究. 哈尔滨商业大学学报(自然科学报), 2003, 19(4): 492-494.
- Wu C. Study on antioxygenation of *Terminalia chebula* Retz in anthocyanin pigment. *Journal of Harbin University of Commerce (Natural Sciences Edition)*, 2003, 19(4): 492-494. (in Chinese)
- [16] 刘邻渭. 食品化学. 北京: 中国农业出版社, 2000: 117-121.
- Liu L W. *Food Chemistry*. Beijing: China Agriculture Press, 2000: 117-121. (in Chinese)
- [17] 丁 锐. 国外花色素苷的研究现状与进展. 汉中师范学院学报(自然科学), 2004, 22(2): 73-78.
- Ding R. Advances on the research of anthocyanins at abroad. *Journal of Hanzhong Teachers College (Natural Science)*, 2004, 22(2): 73-78. (in Chinese)
- [18] 张 晴, 陈 勇, 李 钊, 金炳浩. 黑米色素的吸收光谱及色差分析研究. 食品科学, 1999, (7): 12-16.
- Zhang Q, Chen Y, Li S, Jin B H. The UV-vis spectrum and the CIELab value analysis of black rice anthocyanins. *Food Science*, 1999, (7): 12-16. (in Chinese)
- [19] 孟 洁. 黑大豆色素的研究. 青岛大学学报, 2000, 13(2): 29-33.
- Meng J. Studies on the pigment of black soybean. *Journal of Qingdao University*, 2000, 13(2): 29-33. (in Chinese)
- [20] 陈健初, 苏 平, 叶兴乾. 杨梅花色苷及色泽稳定性研究. 浙江农业大学学报, 1994, 20(2): 178-182.
- Chen J C, Su P, Ye X Q. Study on the stability of anthocyanins and its colour in Yang-Mei juice. *Journal of Zhejiang Agricultural University*, 1994, 20(2): 178-182. (in Chinese)

(责任编辑 曲来娥)