

花青素的提取及其在食品中的应用研究

郭亚琳, 刘瑞祥, 曹有福, 赵庆亮, 杨炳南, 霍仲杰*

(中国农业机械化科学研究院国家食品机械质量监督检验中心, 北京 100083)

摘要 花青素是一类属于黄酮类的水溶性天然色素, 广泛存在于橙色、红色、紫色和蓝色的食品中。探索花青素的提取方式、功能性及其在食品中的应用潜力, 其中重点探讨了花青素的微胶囊化工艺, 为花青素的进一步深入研究提供参考依据。

关键词 花青素; 提取方式; 功能性; 食品; 应用潜力

中图分类号 TS 202.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)25-0019-03

Study of Extraction of Anthocyanin and Its Application in Food

GUO Ya-lin, LIU Rui-xiang, CAO You-fu et al (China National Food Machinery Quality Supervision and Testing Center, Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083)

Abstract Anthocyanins are water-soluble natural pigments belonging to flavonoids, widely found in orange, red, purple and blue foods. The extraction method, function and application potential of anthocyanin in food were explored. The microencapsulation process of anthocyanin was mainly discussed. This study provides a reference for further research on anthocyanin.

Key words Anthocyanin; Extraction methods; Functionality; Food; Application potential

花青素是一类属于黄酮类的水溶性天然色素, 广泛存在于橙色、红色、紫色和蓝色的食品中。花青素具有良好的着色性能, 越来越多的研究也表明花青素不仅可以作为一种食品抗氧化剂, 而且对心血管疾病、神经系统疾病、癌症、糖尿病等的防治卓有成效。然而, 花青素在加工和储存过程中对环境条件(如温度、pH、光、水、氧气、金属离子等)的稳定性较低, 使其在食品中的应用面临着巨大的挑战。目前研究表明, 花青素溶液中添加金属离子, 调节 pH, 添加酪蛋白、乳清蛋白等都可提高它的稳定性; 另外, 花青素微胶囊化、花青素酰基化以及添加辅色剂也对提高花青素稳定性具有较好的作用^[1]。但是花青素的微胶囊化因其对机体内的自由基具有较好的清除能力, 可增加超氧化物歧化酶、过氧化氢酶、谷胱甘肽过氧化物酶等抗氧化酶活性, 显著地提高细胞的总抗氧化能力, 提高细胞的存活率^[2], 而成为一项发展较为迅速的高新技术, 并使其在食品生产中的应用成为可能。在花青素的微胶囊化过程中, 微胶囊的壁材可以起到保护作用, 提高其不同环境中的稳定性。常见的胶囊壁材包括海藻酸钠、脂质体、果胶、壳聚糖等。微胶囊化后的花青素更容易处理, 且成功率高, 稳定性好。因此, 笔者主要探索花青素的提取方式、功能性及其在食品中的应用潜力。

1 花青素对人体的影响

除着色性能外, 花青素呈现较强的抗氧化性, 这将有助于预防神经系统疾病^[3]、心血管疾病^[4]、癌症^[3]、糖尿病、炎症和许多其他的疾病^[5]。花青素对人类的影响使得越来越多的研究者们开始对天然着色剂花青素的潜力进行研究。研究主要涉及以下几个方面: 花青素纯化及分离工艺^[6], 花

青素在食品中的应用^[6], 花青素的稳定性^[7]等。

2 花青素提取方式

花青素提取方式的选择取决于许多因素, 如提取效率、花青素的降解程度、经济因素、环境因素、提取过程的可行性等^[8]。常见的花青素提取方式有超声波提取法、微波提取法、有机溶剂提取法、超临界流体萃取等。

2.1 有机溶剂萃取法 盐酸和甲醇是应用较多的提取溶剂^[9-10], Jing 等^[11]采用酸化后的甲醇提取萝卜花青素也取得了较好的效果。采用正交试验分析得出刺葡萄籽中花青素的最佳提取工艺: 70% 乙醇作为提取剂, 料液比(W/V)为 1:7, 温度为 60 ℃, 时间为 2 h^[12]。目前, 有机溶剂的提取已经成功应用于葡萄籽、蓝莓、石榴皮等绝大多数的富含花青素物质的提取中。

2.2 超声波提取法 超声波能够加速活性成分的溶出, 提高花青素提取效率。温度为 60 ℃, 乙醇浓度为 90%, 处理时间为 60 min 的条件下, 紫薯中花青素的提取率最高, 为(214.92±11.59)mg/100 g(DW)^[8]。此外, 顾红梅等^[13]的试验结果也显示, 超声波法提取效率高, 对花青素的破坏程度小。

2.3 微波提取法 微波不仅具有较强的穿透力, 而且其产生的能量可促进分子运动, 起到升温的作用。顾红梅等^[13]和 Liaizid 等^[14]用微波辅助提取法, 分别提取紫玉米芯、紫皮葡萄中的花青素, 所得结果都显示, 微波辅助提取法效率显著高于传统的溶剂提取方式。

2.4 超临界流体萃取 超临界流体萃取是利用温度和压力对超临界流体溶解能力的影响而进行提取的一种方式。在超临界状态下, 待分离的物质与超临界流体接触后, 极性大小、分子量大小、沸点高低不同的成分依次被萃取出来^[15]。其最大的优点是提取率高, 可低温操作, 无溶剂残留, 萃取能耗较低^[16]。然而, 由于花青素的极性, 花青素的提取需要高压力和高比例的有机溶剂^[17]。采用超临界 CO₂ 萃取从葡萄籽中提取葡萄籽油, 水-醇溶液和加醇沉淀技术粗提萃取剩余物中原花青素, 原花青素含量高达 97.82%^[18]。

基金项目 国家自然科学基金项目(31401582); 国家重点研发计划资助项目(2016YFD0401300); 国家马铃薯产业技术体系项目(CARS-10-P28)。

作者简介 郭亚琳(1990—), 女, 北京人, 助理工程师, 硕士, 从事食品检验与分析工作。*通讯作者, 高级工程师, 从事食品营养与毒理性分析。

收稿日期 2018-04-30

溶剂萃取法操作简单,但提取时间长,溶剂消耗较多,并且会对环境造成一定的污染,超声波法和微波法虽然对设备要求较高,但萃取时间较短,萃取率较高^[19]。一系列提取方式的不断改进,使得花青素的提取效率大大提高,也使得花青素在食品中的应用成为了可能。

3 花青素在食品中的应用

花青素可协助酸奶表现出特有的风味,又增添了其独有的保健功能。紫薯酸奶的最佳发酵工艺为白砂糖添加量 7%,发酵温度 41℃,发酵时间 6 h^[20]。此外,桑葚花青素和蓝莓花青素也被应用于酸奶产品的制作过程中,均得到发酵香味和果香味兼具的酸奶^[21]。紫甘薯花青素在冰激凌中最佳添加量为 200 mg/kg,其羟基自由基清除率为 87%,大大高于同浓度的抗坏血酸^[22]。紫甘薯酒发酵的最佳工艺条件为酵母接种量 3%,发酵液 pH 3.8,温度为 18℃^[23]。紫甘薯饮料的最佳工艺为料液比 1:3, pH 4.5~5.0,淀粉酶、果胶酶的添加量分别为 0.03% 和 0.04%,温度 50℃,时间 30 min^[24]。此外,花青素也可用来鉴定葡萄酒优劣^[25]。

然而,花青素在加工和储存过程中对环境条件(如温度、pH、光、水、氧气、金属离子等)的稳定性较低,其在食品中的应用依然面临着巨大的挑战。

研究表明,花青素的微胶囊化能够显著提高花青素的稳定性,能够大大提升花青素在食品领域中的应用潜力^[26]。微胶囊技术就是将固体、液体或气体包埋、封存在一种微型胶囊内的技术,这样能够保护被包裹物质,使之与外界环境隔绝,从而最大限度地保持物质的原有特性^[27]。室温光照条件下,微胶囊化后花青素 35 d 后的保留率仍在 80% 以上,而未处理的花青素在 14 d 后已明显氧化^[28]。

在花青素的微胶囊化过程中,壁材作为保护层,可起到防止外界恶劣环境接触被包裹物质的作用。常见的微胶囊化壁材主要有麦芽糊精、阿拉伯胶、海藻酸钠、脂质体、果胶、壳聚糖、木薯淀粉、葡萄糖糖浆和大豆分离蛋白等^[29-30]。研究表明,阿拉伯胶及 β -环糊精作为壁材时,最佳工艺条件为固形物含量 20%,芯材:壁材(质量比)为 2:5,壁材中阿拉伯胶: β -环糊精(质量比)为 3:5,微胶囊包埋效率达 98.5%^[27]。 β -环糊精-麦芽糊精-阿拉伯胶作为复合壁材,花青素微胶囊化的最佳工艺条件:总固形物含量为 200 g/L,芯材:壁材(质量比)为 3:97, β -环糊精:麦芽(质量比)为 1:2,阿拉伯胶:总固形物(质量比)为 7.5%,花青素微胶囊产率可达 78.64%,并且,蓝莓花青素在微胶囊化后光和热稳定性明显提高^[31]。Zuhaili I 等^[32]观察到花青素的微胶囊化过程中,麦芽糖糊精和阿拉伯胶的组合可达到最高的包封效率、最长的保质期和最小颜色的变化。大豆分离蛋白-麦芽糊精(SPI-DE)作为蓝莓花青素微胶囊壁材的最佳工艺为固形物含量为 150 g/L, SPI:DE(质量比)为 3:7,芯材:壁材(质量比)为 4:96,其微胶囊产率为 79.53%,效率为 92.48%^[31]。Berg 等^[33]研究了不同果胶对花青素微胶囊化的影响,结果显示,柑橘果胶和甜菜果胶能够提高微胶囊的持水力,进而提高其稳定性。钱明雪等^[34]的试验结果表明,蓝莓花青素微胶囊

的最佳包埋工艺条件为芯材为 2% 海藻酸钠, 17:60 的芯壁比,成形剂为 1.26% CaCl_2 ,包埋率可达 87.5%。

目前应用于食品工业中的微胶囊化方法有:喷雾干燥法、喷雾冷却固化法、相分离法、锐孔法等^[27],应用较多的主要是喷雾干燥法^[35],其基本过程分为 3 个阶段:壁材的溶解、芯材的乳化和喷雾干燥^[36]。阿拉伯胶因其水溶性较好,溶解度低,乳化性和成膜性极佳,是目前喷雾干燥微胶囊化使用较多的一种壁材。

Zuhaili I 等^[32]应用喷雾干燥法制备花青素微胶囊,与未包埋的喷雾干燥粉末比较,保存率较高,尤其是用麦芽糊精与阿拉伯胶结合做微胶囊壁材的效果最好,达到了最长的保存期和最小的色素改变。阿拉伯胶和 β -环糊精(比例为 3:5)为壁材,喷雾干燥进料速度为 40 mL/min,进风口温度为 190℃时,紫薯花青素微胶囊的包埋率高达 91.84%^[37]。刘云海等^[38]以 Sigma 公司的花青素为芯材、麦芽糊精和环状糊精为混合壁材,喷雾干燥法制备了花青素微胶囊,取得了较好的效果。

4 展望

综上所述,花青素的微胶囊化有助于提高花青素的稳定性,因此越来越多的学者开始关注喷雾干燥法微胶囊化提升花青素的稳定性这一领域。但采用其他技术进行花青素的微胶囊化仍然是一个未知的领域,因此,更多的注意力需要集中到探索该研究领域并进行严格的监控。另外,花青素微胶囊化对食品的感官及风味的影响也有待于进一步探索,以提高富含花青素食品品质。

参考文献

- [1] 樊梓鸾,陈凯莉,柳雅馨,等. 红豆越橘不同溶剂萃取物组成及抗氧化相关性[J]. 食品科学, 2017, 38(17): 138-144.
- [2] ZHAO C L, YU Y Q, CHEN Z J, et al. Stability-increasing effects of anthocyanin glycosyl acylation[J]. Food chemistry, 2017, 214: 119-128.
- [3] TÖRRÖNEN R, MÄÄTTÄ K. Bioactive substances and health benefits of strawberries[J]. Acta horticulturae, 2002, 567: 797-803.
- [4] KOIDE T, KAMEI H, HASHIMOTO Y, et al. Antitumor effect of hydrolyzed anthocyanin from grape rinds and red rice[J]. Cancer biother radiopharm, 1996, 11(4): 273-277.
- [5] GHOSH D, KONISHI T. Anthocyanins and anthocyanin-rich extracts: Role in diabetes and eye function[J]. Asia pacific journal of clinical nutrition, 2007, 16(2): 200-208.
- [6] BLEVE M, CIURLIA L, ERROI E, et al. An innovative method for the purification of anthocyanins from grape skin extracts by using liquid and sub-critical carbon dioxide[J]. Separation & purification technology, 2008, 64(2): 192-197.
- [7] 李月,陈锦屏. 石榴果汁花青素的稳定性及其护色工艺研究[J]. 食品工业科技, 2004(12): 74-76.
- [8] CAI Z, QU Z Q, LAN Y, et al. Conventional, ultrasound-assisted, and accelerated-solvent extractions of anthocyanins from purple sweet potatoes[J]. Food chemistry, 2016, 197(Pt A): 266-272.
- [9] PAZMINODURAN E A, GIUSTI M M, WROLSTAD R E, et al. Anthocyanins from *Oxalis triangularis* as potential food colorants[J]. Food chemistry, 2001, 75(2): 211-216.
- [10] KÄHKÖNEN M P, HOPIA A I, HEINONEN M. Berry phenolics and their antioxidant activity[J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(8): 4076-4082.
- [11] JING P, ZHAO S J, RUAN S Y, et al. Anthocyanin and glucosinolate occurrences in the roots of Chinese red radish (*Raphanus sativus* L.), and their stability to heat and pH[J]. Food chemistry, 2012, 133(4): 1569-1576.
- [12] 马玉美,王辉宪,谢琳,等. 刺葡萄籽中原花青素的提取与成分分析[J]. 酿酒科技, 2007(6): 117-120.
- [13] 顾红梅,张新申,蒋小萍. 紫薯中花青素的超声波提取工艺[J]. 化学

- 研究与应用,2004,16(3):404-405.
- [14] LIAZID A, GUERRERO R F, CANTOS E, et al. Microwave assisted extraction of anthocyanins from grape skins[J]. Food chemistry, 2011, 124(3):1238-1243.
 - [15] 孙建霞, 张燕, 胡小松, 等. 花青素的提取、分离以及纯化方法研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2008, 34(8):111-117.
 - [16] 武学宁, 刘瑞敏, 刘成玉, 等. 花青素的生理功能及其在乳品工业中的应用[J]. 中国乳业, 2013(8):59-62.
 - [17] WU X Y, LIANG L H, ZOU Y, et al. Aqueous two-phase extraction, identification and antioxidant activity of anthocyanins from mulberry (*Morus atropurpurea* Roxb.)[J]. Food chemistry, 2011, 129(2):443-453.
 - [18] 叶春皓, 李淑芬, 唐韶坤, 超临界 CO₂-大孔树脂分离纯化葡萄籽中原花青素[J]. 化学工业与工程, 2006, 23(3):220-223.
 - [19] 赵云荣, 王世雷. 植物花青素研究进展[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(8):3095-3097.
 - [20] 蒋丽, 王雪莹. 紫薯酸奶发酵工艺研究[J]. 饮料工业, 2011, 14(8):24-26.
 - [21] 王超, 周云, 谷晓莹. 凝固型柔基酸奶的研制[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(5):64-67.
 - [22] 金鑫. 紫甘薯花青素在冰淇淋中的应用研究[J]. 食品研究与开发, 2014(14):13-16.
 - [23] 楚文靖, 滕建文, 夏宁, 等. 紫甘薯酒抗氧化活性的研究[J]. 酿酒科技, 2007(12):43-46.
 - [24] 方忠祥, 倪元颖. 紫肉甘薯饮料加工技术[J]. 食品工业, 2004(2):9-10.
 - [25] 张军翔. 一种检测红葡萄酒中掺加黑米色素的方法研究[J]. 科技导报, 2007, 25(14):46-48.
 - [26] 陈亚泉, 邓放明, 彭清辉. 微胶囊技术在食品加工中的应用[J]. 中国食品工业, 2008(5):18-20.
 - [27] 陈红波, 徐保明. 壁材组成对原花青素微胶囊化的影响[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(9):68-71.
 - [28] 刘云海, 曹小红, 刘瑛. 天然色素花青素的微胶囊化研究[J]. 食品科技, 2004(11):18-20.
 - [29] GRADINARU G, BILADERIS C G, KALLITHRAKA S, et al. Thermal stability of *Hibiscus sabdariffa* L. anthocyanins in solution and in solid state: Effects of copigmentation and glass transition[J]. Food chemistry, 2003, 83(3):423-436.
 - [30] DUANGMAL K, SAICHEUA B, SUEEPRASAN S. Colour evaluation of freeze-dried roselle extract as a natural food colorant in a model system of a drink[J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 41(8):1437-1445.
 - [31] 李颖畅, 吕春茂, 孟宪军, 等. 蓝莓花色苷的微胶囊化[J]. 食品与发酵工业, 2010(6):71-75.
 - [32] ZUHAILI I, IDAYU M I, ROJI S M. Degradation kinetics and color stability of spray-dried encapsulated anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa* L. [J]. Journal of food process engineering, 2012, 35(4):522-542.
 - [33] BERG S, BRETZ M, HUBBERMANN E M, et al. Influence of different pectins on powder characteristics of microencapsulated anthocyanins and their impact on drug retention of shellac coated granulate[J]. Journal of food engineering, 2012, 108(1):158-165.
 - [34] 钱明雪, 潘利华, 樊胜基, 等. 蓝莓花青素微胶囊的包埋工艺[J]. 食品研究与开发, 2013(24):166-169.
 - [35] YOUSUF B, GUL K, WANI A A, et al. Health benefits of anthocyanins and their encapsulation for potential use in food systems: A review[J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2015, 56(13):2223-2230.
 - [36] 周耀华, 肖作兵. 食用香精制备技术[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2007.
 - [37] 李飞, 蔡沙, 施建斌, 等. 紫薯花青素微胶囊工艺的研究[J]. 食品工业, 2017(7):167-171.
 - [38] 刘云海, 刘瑛, 曹小红, 等. 天然食用色素花青素的微胶囊化[J]. 食品工业科技, 2004(12):109-110.

(上接第 11 页)

3 讨论

3.1 模拟养殖系统的建立 根据稻田养殖中华绒螯蟹的生态组分建立模拟生态养殖系统。在稻田养殖过程中水稻作为生产者, 为水生态环境提供氧气、净化水质并且遮阳避光。该试验选用水稻根、中华绒螯蟹、土壤及曝气自来水能够很好地模拟养殖生态系统。养殖水生态系统相比自然环境中的水生态系统来说, 结构及组成成分较为简单, 更接近人工建立的模拟水生态系统。模拟养殖生态系统的生物学组成、多种物理参数以及营养循环和自然生态系统较为相似, 可以在人工控制的条件下研究外来物质在生态系统中的行为及生态效应。比单种生物测试提供更完整的信息, 并且可以合理地将试验结果外推到自然生态系统中。国内外已经有许多学者利用微宇宙的试验方法研究兽药^[5-7]、农药^[8-10]及其他的有机污染物^[11-12]在模型生态系统中的归趋行为及生态效应等问题。

3.2 溴氰菊酯在水体、土壤及水稻苗中的分布及消除规律 水稻根能够快速吸附溴氰菊酯, 0~15 d 茎叶中的溴氰菊酯的残留量不断增加, 之后缓慢下降, 在试验结束时还能在水稻根内检测到溴氰菊酯; 以浸泡给药方式进入到中华绒螯蟹养殖系统中的溴氰菊酯, 在系统中有多种降解方式。随水体进入动物体内进行生物降解、自然光降解及微生物降解外, 环境中的离子及活性物质也会影响溴氰菊酯的降解。

3.3 溴氰菊酯在中华绒螯蟹血浆及肝胰腺组织中的分布及消除规律 中华绒螯蟹的血浆及肝胰腺组织中的药物含量都能很快达到峰值随后迅速下降, 试验 7 d 时开始缓慢增加到 15 d 后药物降解缓慢, 药物利用率较低, 总体呈前期快速

上升、后期缓慢下降的趋势, 变化趋势与此时土壤中含量变化相似, 表明河蟹体内的药物含量与土壤中的药物含量有密切的关系。溴氰菊酯肝胰腺组织中的残留量大于血浆组织中的残留量, 说明溴氰菊酯容易在肝胰腺组织内积累。

参考文献

- [1] 于向阳, 李妍, 王丽, 等. 稻田养殖大规格河蟹 (*Eriocheir sinensis* H. Milne-Edwards) 技术[J]. 现代渔业信息, 2004, 19(11):26-28.
- [2] 刘巧荣, 黄磊, 黎玉林, 等. 稻田养殖水产品农残安全性调查与分析[J]. 中国渔业质量与标准, 2013, 3(3):8-13.
- [3] 梁卫清, 陆梅, 丁清波, 等. 气相色谱法测定水中溴氰菊酯[J]. 仪器仪表与分析监测, 2009(1):42-43.
- [4] 罗晓燕, 林玉娜, 周洪伟, 等. 反相高效液相色谱法检测水中五种拟除虫菊酯类农药残留量[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(6):1371-1372.
- [5] COATS J R, METCALF R L, LU P Y, et al. Model ecosystem evaluation of the environmental impacts of the veterinary drugs phenothiazine, sulfamethazine, clopidol, and diethylstilbestrol[J]. Environ health perspect, 1976, 18:167-179.
- [6] INGERSLEV F, TORÅNG L, LOKE M L, et al. Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobics and anaerobic surface water simulation systems[J]. Chemosphere, 2001, 44(4):865-872.
- [7] 俞道进, 曾振灵, 陈杖榴. 土霉素残留对模型池塘生态系统代谢的影响[J]. 应用与环境生物学报, 2006, 12(4):511-513.
- [8] 黄玉瑶, 高玉荣, 曹宏, 等. 单甲咪农药对草型塘模型生态系统影响的初步研究[J]. 环境科学学报, 1994, 14(4):466-472.
- [9] METCALF R L, SANGHA G K, KAPOOR I P. Model ecosystem for the evaluation of pesticide biodegradability and ecological magnification[J]. Environ Sci Technol, 1971, 5(2):709-713.
- [10] WEBBER E C, DEUTSCH W G, BAYNE D R, et al. Ecosystem-level testing of a synthetic pyrethroid insecticide in aquatic mesocosms[J]. Environ Toxicol Chem, 1992, 11(1):87-105.
- [11] MILES R A, DOUCETTE W J. Assessing the aerobic biodegradability of 14 hydrocarbons in two soils using a simple microcosm/respiration method[J]. Chemosphere, 2001, 45(6/7):1085-1090.
- [12] TOLLE D A, FRYE C L, LEHMANN R G, et al. Ecological effects of PDMS-augmented sludge amended to agricultural microcosms[J]. The science of total environment, 1995, 162(2/3):193-207.