

pH值和温度对荔枝果皮花色素苷稳定性的影响

庞学群¹ 张昭其² 段学武² 季作梁²

(¹ 华南农业大学生物技术学院, 广州 510642; ² 华南农业大学园艺系, 广州 510642)

摘要: 探讨了 pH 值和温度对离体荔枝果皮花色素苷颜色及稳定性的影响, 结果表明: 随 pH 值增加, 荔枝花色素苷由红变褐, 在 510 nm 波长处的特征吸收峰逐渐消失; pH 值影响花色素的稳定性, 随着 pH 值的增加花色素苷降解加快; 荔枝在常温贮藏时, 其果皮 pH 值逐渐增加, 因而促使花色素苷迅速变色及降解, 促进果皮迅速褐变; 低温能显著保持花色素苷的稳定性, 有利荔枝保鲜。

关键词: 荔枝; 果皮褐变; 花色素苷; pH 值; 温度

中图分类号: S 667.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0513-353X (2001) 01-0025-06

荔枝果皮褐变是限制长期贮运, 导致货架寿命短和降低商品价值的主要因素。长期以来人们认为荔枝果皮褐变主要是酶促褐变, 即多酚氧化酶催化酚类物质氧化形成褐色产物^[1]。但酶促褐变在解释荔枝果皮褐变方面尚存在一些不足之处, 如谭兴杰等^[2]通过柱层析从荔枝果皮中分离出 6 种含酚羟基的物质, 其中只有 1 种 (含量很低) 可被 PPO 催化氧化。荔枝果皮中大量存在的红色色素——花色素苷虽为酚类物质, 但不能作为 PPO 的天然底物^[3]。早在 1983 年, 李棠察等^[4]就提出, 荔枝果皮褐变的主要原因可能在于花色素苷的变色, 但未引起人们的重视。1994 年, Underhill 等^[5]对荔枝果皮 pH 值、花色素苷的变色与果皮褐变的关系进行了研究, 支持了李棠察的观点。后来, 张昭其等^[6]进一步推测, 褐变作为外观表现, 前期迅速可逆褐变与花色素苷褪色变色有关, 后期严重不可逆褐变才是酶促褐变的结果。花色素苷的变色、褪色及降解受 pH 值、温度、氧化还原物质、辅色素、酶等多种因素的影响^[7]。本试验探讨了 pH 值和温度对花色素苷稳定性及颜色变化的影响, 为进一步完善荔枝果皮褐变机理及荔枝的防褐保鲜技术提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料及处理

荔枝品种‘淮枝’ (*Litchi chinensis* Sonn. cv. Huizhi), 采自广州市从化。采后立即运回实验室, 一部分用 0.5 g/L 施保功 (德国艾格福公司生产, 咪唑类杀菌剂) 浸泡 2 min, 于室温无包装条件下放置, 用于观察褐变程度, 测定果皮花色素苷含量及果皮 pH 值; 另一部分用清水洗净, 参照 Lee 等^[8]的方法, 将新鲜果皮撕碎, 加 2 倍量 1% 盐酸乙醇, 浸

收稿日期: 2000-06-19; 修回日期: 2000-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (39900102); 广东省自然科学基金资助项目 (980165)

泡提取 3~4 h, 过滤后取提取液于 40 °C 减压旋转蒸发, 除去乙醇, 得澄清花色苷浓缩液待用。

1.1.1 不同 pH 处理

取 5 mL 花色苷浓缩液分别用 0.2 mol/L KCl/ HCl pH 1.0 和 0.2 mol/L 柠檬酸/ 磷酸氢二钠 pH 3.0、pH 4.0、pH 7.0 的缓冲液稀释至 100 mL, 定期取样测定。每处理 3 次重复。

1.1.2 不同温度处理

取 5 mL 花色苷浓缩液用 0.2 mol/L 柠檬酸/ 磷酸氢二钠 pH 3.0 的缓冲液稀释至 100 mL, 分别置于 100 °C、室温 (25~34 °C)、10 °C、5 °C 下, 定期取样测定。每处理 3 次重复。

1.2 测定方法

1.2.1 花色苷可见光光谱分析

稀释荔枝花色苷 30 min 内, 用岛津 UV-2401PC 紫外可见分光光度计测定不同 pH 处理的花色苷在 400~600 nm 的光密度。

1.2.2 荔枝花色苷含量的测定

参照陈健初等^[9]的 pH 差示法, 取 2 mL 花色苷溶液, 分别用 pH 1.0 和 pH 5.0 的缓冲液稀释, 定容到 10 mL, 混匀后, 用蒸馏水作对照, 在 510 nm 下测定光密度值 (A)。果皮花色苷含量测定: 取 2.5 g 果皮, 分别用 pH 1.0 和 pH 5.0 的缓冲液提取, 定容到 50 mL, 在 510 nm 下测定光密度值 (A)。花色苷含量以蔓越桔花色苷为标准计算, 计算公式为: 溶液花色苷含量 (mg/mL) = $A \times 5 / 77.5$; 果皮花色苷含量 (mg/g FW) = $A \times 50 / (77.5 \times 2.5)$ 。其中 $A = A(pH_{1.0}) - A(pH_{5.0})$; 77.5 为蔓越桔花色苷的比吸收系数。

1.2.3 花色苷保存率及降解速度常数的计算

花色苷保存率 (%) = $(T_{act} / T_{acyo}) \times 100 = (A_t / A_o) \times 100$ 。式中 T_{acyo} 和 T_{act} 分别为贮藏开始时 (T=0) 和经过 Td 的花色苷含量值。参照陈健初等^[9]的方法以花色苷保存率的对数为纵坐标, 以贮藏时间 (T) 为横坐标作图, 若成一直线, 说明该反应为动力学一级反应。花色苷降解速度常数及半衰期按文献 [9] 的方法计算。

1.2.4 荔枝果皮 pH 值的测定

随机取果 30 个, 从中取 5 g 果皮, 加 20 mL 双蒸水匀浆, 用 pH S-25 型酸度计 (上海雷磁分析仪器厂) 测定匀浆 pH 值, 以匀浆 pH 值代表荔枝果皮的 pH 值。重复 3 次。

1.2.5 果皮褐变程度评价

参照 Scott 等^[10]的方法确定荔枝果皮褐变级数 (1 级果为全红, 5 级果为全褐), 取不少于 30 个荔枝果实计算褐变指数。

2 结果与分析

2.1 荔枝花色苷可见光吸收光谱及颜色变化

由图 1 可以看出, 在 pH 1.47、pH 3.30 下, 花色苷呈现其特征吸收峰, 即最大吸收波长在 510 nm, 这和 Jurd 等^[11]对矢车菊素-3-葡萄糖苷在水缓冲液中测定的可见光谱结果一致。随着 pH 的增加, 在 510 nm 处的吸光值减小, 当 pH 4.69 时特征吸收峰几乎消失,

而花色素苷在该 pH 下褪色。当 pH 值增加到 7.01 后, 其最大吸收波长降为 498 nm, 蓝光区的吸收显著提高, 花色素苷变为褐色。在 pH 为 4.69 时向缓冲溶液中加入酸, 花色素苷能恢复红色, 而在 pH 7.01 时则不能恢复。室温下放置 20 d 后, 在不同 pH 缓冲溶液中, 花色素苷呈现不同的颜色变化, 在 pH 1.47 时由鲜红变为棕红, 在 pH 3.30 时由鲜红变为橙黄, 在 pH 4.69 时由淡红变为棕色, 在 pH 7.01 时由褐色变为黑褐。由此我们也可以看出荔枝果皮花色素苷的颜色依赖于介质的 pH, 提高 pH 导致花色素苷褪色和变色, 可见光吸收光谱发生改变。

2.2 pH 值对荔枝花色素苷稳定性的影响

由图 2 可知, 花色素苷在 pH 1.47 缓冲液中降解速度最慢, 颜色能长时间保持红色; 随 pH 值升高, 花色素苷降解加快, 在 pH 7.01 时迅速降解, 11 d 后含量降为 0。图 3 所示的是荔枝花色素苷在不同 pH 值下降解的动力学曲线, 均呈直线, 表明花色素苷的降解为一级反应, 可以推断花色素苷的降解方式为裂解反应^[9]。从降解速度常数推算得到的半衰期 ($T_{1/2}$): pH 1.47 为 28.6 d; pH 3.30 为 15.7 d; pH 4.69 为 9.2 d; pH 7.01 为 2.8 d, 即随 pH 值增大, 半衰期减小, 花色素苷降解加快。从以上结果可看出, 介质 pH 值不仅影响花色素苷的色泽, 而且影响其稳定性。我们采用低 pH 值溶液处理荔枝果实, 获得了一定的防褐保鲜效果。

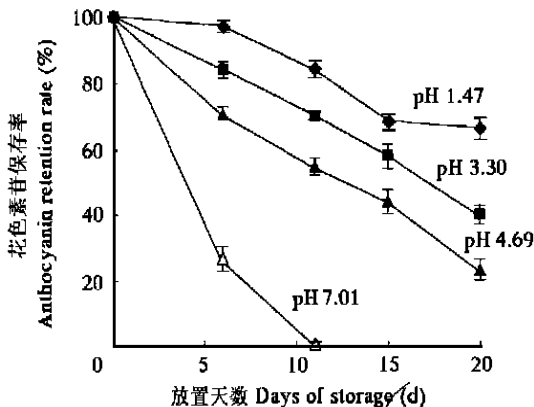


图 2 不同 pH 值对荔枝花色素苷保存率的影响

Fig. 2 Effects of pH 1 - 7 on retention of anthocyanin from litchi pericarp

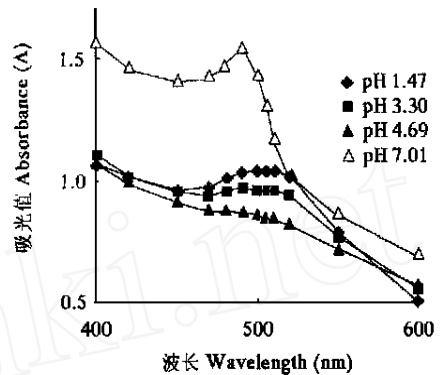


图 1 荔枝花色素苷在 pH 1~7 的可见光吸收光谱

Fig. 1 Spectra of the anthocyanin from absorption litchi pericarp at pH 1 - 7

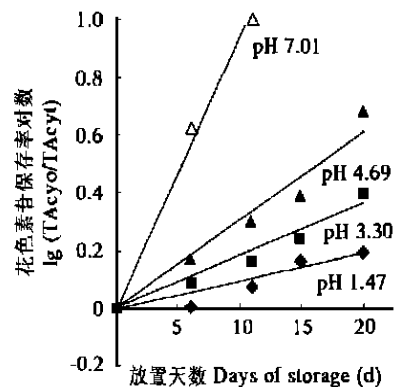


图 3 在 pH 1~7 下荔枝花色素苷降解的动力学曲线

Fig. 3 Kinetics of degradation of anthocyanin from litchi pericarp at pH 1 - 7

2.3 温度对荔枝花色素苷稳定性的影响

贮藏温度对荔枝花色素苷稳定性也具有显著影响。从图 4 可知, 花色素苷在 100 °C 下降解很快, 颜色由红色变为褐色, 而在 5 °C 下的花色素苷经 25 d 后仍没有明显的颜色变

化。在不同温度下花色素苷的降解也遵循一级动力学反应规律（图 5），随着温度的升高，半衰期（ $T_{1/2}$ ）减小，100℃下 $T_{1/2}$ 仅为 0.0875 d (2.56 h)；60℃ 为 0.42 d (10.1 h)；常温为 12.1 d；10℃ 为 57.2 d；而 5℃ 高达 79.0 d，可见低温贮藏对于保持荔枝果皮的花色素苷稳定性有利，可大大延长果实保鲜期和货架期，而高温则促使花色素苷迅速降解，果实贮藏寿命和货架期缩短。

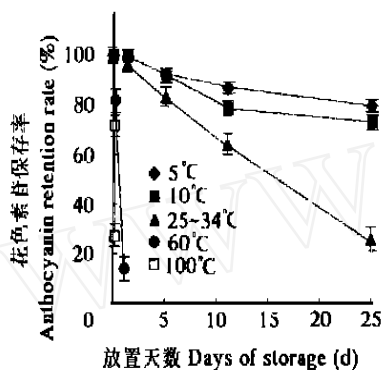


图 4 温度对荔枝花色素苷保存率的影响

Fig. 4 Effects of temperature on retention of anthocyanin from litchi pericarp

2.4 荔枝常温贮藏时果皮 pH 值、褐变及花色素苷含量的变化

从表 1 可知，荔枝果实在常温下随贮藏时间的延长，果皮 pH 值逐渐增加，而褐变指数急剧上升，两者的相关系数为 0.974 2。随着果皮褐变，花色素苷含量逐渐降低，特别是在后期严重褐变时，花色素苷含量下降显著。花色素苷含量与果皮褐变指数及果皮 pH 值呈明显的负相关，相关系数分别为 -0.988 1、-0.993 6。说明果实在常温贮藏过程中，果皮 pH 值的升高促进了果皮花色素苷的褪色、变色及降解，进而影响到果皮褐变。

3 讨论

花色素苷的颜色在很大程度上取决于介质的 pH 值。本试验中，随着 pH 值的上升，荔枝果皮花色素苷的色泽发生明显改变，由红色褪为无色，直至变褐。pH 4.69 是一个重要的转折点，高于 pH 4.69，花色素苷就开始褪色和变褐。Underhill 等^[12]发现，在荔枝果实个体发育期间，果皮 pH 值逐渐升高。随后的研究表明，荔枝果实在采后贮藏过程中，果皮 pH 值也是逐渐升高的^[5,6]，本试验也证实了这一点。荔枝果皮的外观颜色主要取决于果皮花色素苷含量及其呈现的颜色。果皮 pH 值的升高，显然会引起花色素苷褪色及变

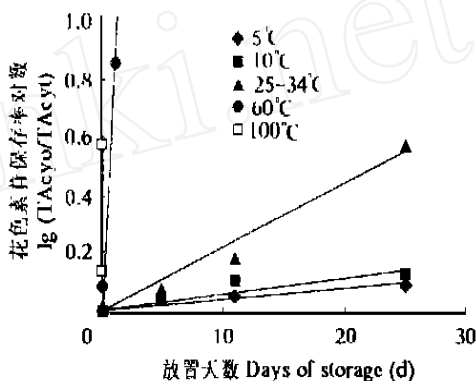


图 5 荔枝花色素苷在不同温度下降解的动力学曲线

Fig. 5 Kinetics of degradation of anthocyanin from litchi pericarp at different temperatures

表 1 荔枝常温贮藏果皮 pH 值、褐变指数及花色素苷含量变化

Table 1 Changes of pericarp pH, browning index and anthocyanin content of litchi pericarp under ambient temperature

时间 Time (d)	果皮 pH Pericarp pH	褐变指数 Browning index	花色素苷含量 Anthocyanin content (mg/g FW)
0	4.19 ±0.061 a	1.00 ±0.00 a	0.169 ±0.020 a
1	4.22 ±0.072 a	1.61 ±0.21 b	0.154 ±0.019 a
2	4.31 ±0.063 b	2.58 ±0.29 c	0.143 ±0.023 a
3	4.60 ±0.160 c	3.63 ±0.28 d	0.109 ±0.018 b
4	4.88 ±0.101 d	4.86 ±0.31 e	0.072 ±0.024 b

注：同一行中字母不同者差异显著（ $P < 0.05$ ）。

Note: Means within a row followed by the same letter are not significantly different at the 0.05 level ($n = 3$).

色, 从而导致荔枝果皮迅速褐变。贮藏前期的迅速褐变可通过低 pH 溶液处理部分恢复红色^[6]。

我们试验结果还表明, 介质 pH 不但影响荔枝花色素苷的色泽, 还影响其稳定性。花色素苷在低 pH 条件下表现稳定, 随着 pH 值的上升, 迅速降解。这种降解反应属一级动力学反应, 因此, 花色素苷的降解应属于裂解反应^[9], 即花色素苷被裂解为花色素基元及糖苷配基两部分。蒋跃明^[3]的研究表明, 荔枝花色素苷不能被 PPO 直接降解。Wesche 等^[13]发现, 草莓 PPO 对花色素苷也不表现活力, 但对花色素基元却表现非常高的活力。Zapata 等^[14]发现, 葡萄 POD 与花色素苷的亲和力很低, 只有当花色素苷的糖苷配基去掉以后, 才可被 POD 催化氧化。因此推测, 荔枝采后果皮 pH 值上升导致的花色素苷稳定性下降, 其降解产物可能作为 PPO、POD 的底物, 发生酶促褐变。这种严重褐变则不能被低 pH 溶液逆转^[5]。

温度对荔枝花色素苷稳定性也具有显著影响。本试验结果表明, 荔枝花色素苷在低温条件下稳定, 不发生明显的颜色变化, 在常温下由红色变为橙黄色, 并随放置时间的延长而迅速降解, 在 100℃ 中保存, 仅 2 h 即完全降解, 变为褐色。所以, 荔枝果实在烘干时果皮迅速褪色褐变, 而低温贮藏仍然是目前荔枝保鲜的最有效、可靠的方法。

综上所述, 低 pH 值和低温非常有利于荔枝果皮花色素苷的稳定, 在实际生产中, 利用泡沫箱加冰、冷藏车辆等贮运荔枝产品, 已得到广泛应用; 在不引起裂果的情况下降低果皮 pH 值对荔枝保鲜有一定的作用。

参考文献:

- 1 张昭其, 庞学群. 荔枝果皮的褐变机理. 见: 侯喜林, 常有宏主编. 园艺学进展 (第 2 辑). 南京: 东南大学出版社, 1998. 261 ~ 265
- 2 谭兴杰, 周永成. 荔枝果皮多酚氧化酶酶促褐变研究. 植物生理学报, 1987, 13 (2): 197 ~ 203
- 3 蒋跃明. 荔枝果实采后果皮褐变的研究: [博士学位论文]. 广州: 中山大学, 1999. 43 ~ 47
- 4 李棠察, 蔡书芬, 俞永标. 温度和数种不同处理对荔枝贮藏寿命的影响. 中国园艺, 1983, 29 (3): 46 ~ 52
- 5 Underhill S J R, Critchley C. Anthocyanin dechlorination and its role in lychee pericarp browning. Aus. J. Exp. Agric., 1994, 34: 115 ~ 122
- 6 张昭其, 庞学群, 季作梁, 等. 采后荔枝果皮褐变的研究. 热带作物学报, 1997, 18 (2): 123 ~ 126
- 7 Tomas-Barberan F A, Robins R J. Phytochemistry of fruits and vegetables. Oxford: Clarendon press, 1997. 29 ~ 49
- 8 Lee H S, Wicker L. Anthocyanin pigments in the skin of lychee fruit. J. Food Sci., 1991, 56 (2): 466 ~ 483
- 9 陈健初, 苏平杨. 杨梅花色苷色泽及稳定性研究. 浙江农业大学学报, 1994, 20 (2): 178 ~ 182
- 10 Scott K J, Brown B I, Chaplin G R, et al. The control of rotting and browning of litchi fruit by hot benomyl and plastic film. Sci. Horti., 1982, 16 (3): 253 ~ 262
- 11 Jurd L, Asen S. The formation of metal and "co-pigment" complexes of cyanidin 3-glucoside. Phytochemistry, 1996, 5: 1263 ~ 1271
- 12 Underhill S J R, Critchley C. The physiology and anatomy of lychee pericarp during fruit development. J. Hort. Sci., 1992, 67 (4): 437 ~ 444
- 13 Wesche E P, Montgomery M W. Strawberry polyphenoloxidase: its role in anthocyanin degradation. J. food Sci., 1990, 55 (3): 731 ~ 734, 745
- 14 Zapata J M, Calderon A A, Ros Barcelo A A. Actual browning and peroxidase level are not correlated in red berries. Fruit Vari. J., 1995, 49 (2): 82 ~ 84

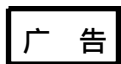
Influence of pH and Temperature on the Stability of Anthocyanin from Litchi Pericarp

Pang Xuequn¹, Zhang Shaoqi², Duan Xuewu², and Ji Zuoliang²

(¹ College of Biotechnology, South China Agricultural University, Guangzhou 510642; ² Department of Horticulture, South China Agricultural University, Guangzhou 510642)

Abstract: Anthocyanin in pericarp of litchi fruits (*Litchi chinensis* Sonn. cv. Huizhi) was isolated to study its color and stability at different pH and temperatures. The color of the anthocyanin was changed after dilution in different pH buffers, its color was red at pH 1.47, orange at pH 3.30, colorless at pH 4.69 and brown at pH 7.01. At pH 4.69, it could return red when acid was added, but at pH 7.01 it could not. The absorption value of anthocyanin at 510 nm decreased as the pH rose and at pH 7.01 the absorption peak shifted from 510 nm to 498 nm, which was consistent with the color of the anthocyanin in different pH solutions. With the pH decrease, the anthocyanin was more stable but still showed the usual loss during storage. The color of anthocyanin extract changed into red-brown at pH 1.47 and 3.03, brown at pH 4.69, dark brown at pH 7.01 after storage at room temperature for 20 days. These results showed that the anthocyanin decolorized, turned brown and became unstable as pH increased. The results also showed that the anthocyanin became stable under low temperature.

Key word: Litchi; Pericarp browning; Anthocyanin; pH; Temperature



正 邦
注册商標

世 纪 精 品 南 方 果 王

成都龙泉园艺科学研究所与重庆市铜梁县果树研究所系四川、重庆地区规模最大的果树良种推广机构, 拥有 20 大类 400 余个优良品种的高标准示范园。欢迎实地考察和参考选用。我所投资建立的“中国果业网”现已开通, 欢迎访问。

1. 枇杷之王——大五星、龙泉一号 平均果重 81g, 最大 194g, 系目前国内果型最大的枇杷品种, 综合性状优良, 获“99 昆明世博会”枇杷类最高奖——银奖, 被国内同行称为“枇杷之王”。本研究所年育苗量 80 万株。

2. 甜油桃 我所从 1988 年开始进行油桃的引种和研究, 拥有品种资源 80 多份, 已从中选出 10 多个适合南方栽培的最佳品种。年育苗量 60 万株。

3. 红雪巨桃 (巨型冬桃) 平均果重 400g, 最大 1250g, 10 月中旬成熟, 是冬雪桃中果型最大的品种。年育苗量 30 万株。

4. 日本甜柿 主要品种有新次郎、禅寺丸、西村早生、阳丰、前川次郎、富有等。年育苗量 30 万株。

5. 巨型石榴 主要品种有大红甜石榴、红皮软籽石榴等。平均果重 400g, 最大 1250g。年育苗 30 万株。

6. 梨 主要品种有丰水、七月酥、金二十世纪 (水晶)、大果水晶梨 (新高芽变)、青花 (台湾水晶梨)、赤花 (台湾水晶梨)、金珠果梨 (从野生梨中选出)、黄冠、翠冠、脆绿等 20 多个。年育苗量 80 万株。

7. 布郎李 主要品种有黑宝石、黑琥珀、蜜思李、玫瑰皇后等 10 多个品种。年育苗 30 万株。

8. 柑桔 主要品种有塔罗科血橙新系、清见桔橙 (杂柑)、新生系 3 号、蜜柑、铜水 72-1 无核棉橙、尤力克柠檬、纽荷尔、朋娜、清家、蔡维林娜等脐橙、矮晚柚、通贤柚、樟州柚、溪蜜柚、沙田柚等。年育苗量 100 万株。

9. 美国黑莓 (树莓) 一种新兴水果, 以高营养和抗衰老功效而具发展潜力。我所是国内最早进行黑莓研究的科研机构之一。主要品种为赫尔和切思特, 是目前国内最优良的品种之一。年育苗量 15 万株。

(下转 64 页)