

文章编号: 1001-411X(2001)02-0015-03

# 氧化还原物质对荔枝果皮花色素苷稳定性的影响

庞学群<sup>1</sup>, 张昭其<sup>2</sup>, 段学武<sup>2</sup>, 季作梁<sup>2</sup>

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

**摘要:** 探讨了氧化剂和还原剂对离体荔枝果皮花色素苷颜色及稳定性的影响, 结果表明: 氧化剂可显著促进荔枝果皮花色素苷的降解, 花色素苷由红色迅速变为褐色, 当 pH 值升高时, 这种作用更为明显. 还原剂不能抵消氧化剂的破坏作用, 反而促进花色素苷的降解, 导致花色素苷褪色.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  可提高花色素苷的稳定性, 形成花色素苷  $\text{SO}_3^-$  复合物. 可见, 荔枝采后果皮累积的活性氧对花色素苷的降解作用可能与果皮褐变具有密切关系.

**关键词:** 荔枝果皮; 花色素苷; 活性氧; 还原剂; 稳定性

中图分类号: S667.3

文献标识码: A

果皮褐变是限制荔枝长期贮运、导致荔枝货架寿命短和降低荔枝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由于酶促褐变, 即多酚氧化酶催化酚类物质氧化形成褐色产物. 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, 荔枝果皮中大量存在的红色色素——花色素苷虽为酚类物质, 但并不能作为 PPO 的天然底物<sup>[1]</sup>; 谭兴杰等<sup>[2]</sup>通过柱层析从荔枝果皮中分离出 6 种酚类物质, 其中只有一种可被 PPO 催化氧化. 早在 1983 年, 李棠察等<sup>[3]</sup>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<sup>[4]</sup>等对荔枝果皮 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<sup>[5]</sup>进一步研究认为, 褐变作为外观表象, 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、酶等多种因素影响. 林植芳等<sup>[6]</sup>对荔枝采后褐变过程中的氧代谢的研究表明荔枝果实褐变与采后内源清除活性氧的能力逐渐减弱有关. 本文探讨了外源活性氧、抗坏血酸等氧化还原物质对荔枝果皮花色素苷稳定性的影响, 为进一步完善荔枝果皮褐变机理和荔枝防褐保鲜技术提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料及处理

1.1.1 花色素苷的提取 荔枝品种淮枝 (*Litchi chinensis* Sonn. cv. Huaizhi), 采自广州市从化, 采后立即

运回实验室. 用清水洗净, 参照 Lee 等<sup>[7]</sup>的方法, 将新鲜荔枝果皮撕碎, 取 50 g, 加 100 mL  $\varphi=1\%$  盐酸乙醇浸泡提取 3~4 h, 过滤后取提取液于 40 °C 减压旋转蒸发, 除去乙醇, 得澄清花色素苷浓缩液待用.

1.1.2 氧化还原物质处理 分别取 5 mL 花色素苷浓缩液, 分别稀释至 100 mL 下述缓冲液中, 其中以稀释于 0.2 mol/L pH 3.0 的柠檬酸- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  缓冲液为对照, 以稀释于含不同氧化还原物质的相同缓冲液为处理, 定期测定花色素苷含量. 具体处理如下: A、含 10 mmol/L 过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ); B、含 20  $\mu\text{mol/L}$  超氧自由基 ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ , 由 20  $\mu\text{mol/L}$  核黄素 + 13 mmol/L 蛋氨酸照光发生, 为了消除光对花色素苷的影响, 设同一光强下稀释于相同缓冲液的为光下对照); C、含 10 mmol/L 抗坏血酸 (AsA); D、含 10 mmol/L 半胱氨酸 (Cys); E、含 10 mmol/L 二巯苏糖醇 (DTT); F、含 10 mmol/L 焦亚硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ), 每处理设 3 个重复.

1.1.3 不同 pH 下活性氧物质处理 分别取 5 mL 花色素苷浓缩液, 分别稀释至 100 mL 下述缓冲液中, 其中以稀释于 0.2 mol/L pH 1.0 的 HCl-KCl 缓冲液或 pH 5.0 柠檬酸- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  缓冲液为对照, 以稀释于含不同活性氧物质的上述缓冲液为处理, 定期测定花色素苷含量. 具体处理如下: A、含 10 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH 1.0 的缓冲液; B、含 10 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH 5.0 的缓冲液; C、含 20  $\mu\text{mol/L}$   $\text{O}_2^{\cdot-}$  (由 20  $\mu\text{mol/L}$  核黄素 + 13 mmol/L 蛋氨酸照光发生) pH 1.0 的缓冲液; D、含 20  $\mu\text{mol/L}$   $\text{O}_2^{\cdot-}$  pH 5.0 的缓冲液, 每处理设 3 个重复.

收稿日期: 2000-09-11

作者简介: 庞学群(1968-), 女, 讲师.

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)

©1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

### 1.2 方法

1.2.1 荔枝花色素苷相对含量的测定 参照 Fuleki 等的 pH 差示法<sup>[8]</sup>, 取 2 mL 花色素苷溶液, 分别用 0.4 mol/L pH 1.0 的 HCl-KCl 缓冲液和 pH 5.0 柠檬酸-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>缓冲液稀释, 定容到 10 mL, 混匀后, 用蒸馏水作对照, 在 λ=510 nm 下测定光密度值 (D), 计算公式为:

$$\text{花色素苷相对含量}(T) = \Delta D = D(\text{pH}_{1.0}) - D(\text{pH}_{5.0}).$$

1.2.2 花色素苷保存率的计算

$$\text{花色素苷保存率} = (T_t / T_0) \times 100\% =$$

$(\Delta D_t / \Delta D_0) \times 100\%$ <sup>[8]</sup>, 式中, T<sub>0</sub> 和 T<sub>t</sub> 分别为贮藏开始时(t=0)和经过 t 小时溶液的花色素苷含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 氧化物质对花色素苷稳定性的影响

如图 1 所示, 在 pH 3.0 下, 有 10 mmol/L 强氧化剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在时, 花色素苷含量下降很快, 15 h 内含量降为 0, 花色素苷溶液由原来的鲜红色很快变为浅褐色. 说明 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可迅速氧化荔枝果皮花色素苷, 降低其稳定性. 虽然 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 的浓度比 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 低得多, 但与光下对照相比也明显促进荔枝果皮花色素苷含量的降低, 30 h 后保存率降至起始的 40.4%, 花色素苷溶液由红色变浅褐色.

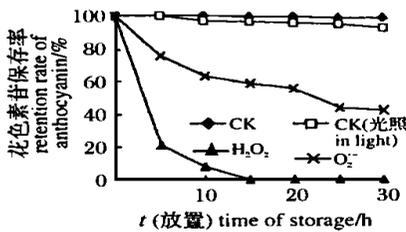


图 1 活性氧对荔枝花色素苷保存率影响  
Fig. 1 Influence of active oxygen on the retention rate of litchi anthocyanin

### 2.2 还原物质对花色素苷的影响

由图 2 可知, 在 pH 3.0 下, 10 mmol/L 强还原剂 AsA 存在时, 花色素苷也降解迅速, 40 h 后降解至起始的 1.6%, 溶液颜色由红色褪至浅黄色, 直至无色. 较弱的还原剂 Cys、DTT 存在时, 花色素苷含量下降相对较慢, 40 h 后保存率为起始的 68.7%、59.5%, 但仍比 CK 的快, 表明还原剂特别是强还原剂也不利于花色素苷的稳定性. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 处理能在一定程度上保持花色素苷的稳定性, 120 h 后, 处理的花色素苷保存率为 90.2%, 而对照为 77.9%, 虽然花色素苷溶液颜色褪至无色, 但加酸即恢复红色.

### 2.3 不同 pH 下活性氧物质对花色素苷稳定性的影响

由图 3、4 可看出, 由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 的加入, 花色素苷的保存率如上文所述迅速下降. 图 3 中, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

处理在 pH 5.0 下花色素苷的降解显著比在 pH 1.0 下的快, 25 h 后在 pH 5.0 下花色素苷降解至 0, 而在 pH 1.0 下降解至起始的 17.5%. 图 4 中, 在 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 存在的条件下, 在 pH 5.0 下的花色素苷的降解也显著比在 pH 1.0 下的快, 30 h 后花色素苷含量在 pH 5.0 下为起始的 38.7% 而在 pH 1.0 下为起始的 68.9%. 因此, pH 值越大, 花色素苷越易受活性氧的攻击, 降解速度越快.

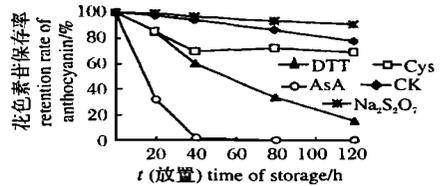


图 2 还原物质对荔枝花色素苷保存率的影响  
Fig. 2 Influence of reductive agents on the retention rate of litchi anthocyanin

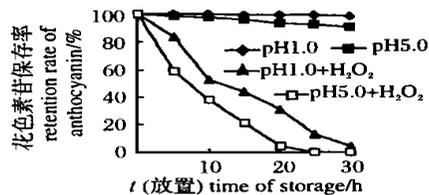


图 3 过氧化氢在 pH 1.0 或 pH 5.0 下对离体荔枝花色素苷保存率的影响  
Fig. 3 The influence of hydroperoxide on the retention rate of litchi anthocyanin in vitro at pH 1.0 or pH 5.0

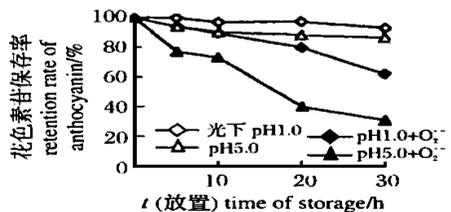


图 4 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 在 pH 1.0 或 pH 5.0 对离体荔枝果皮花色素苷保存率的影响  
Fig. 4 The influence of O<sub>2</sub><sup>-</sup> on the retention rate of litchi anthocyanin in vitro at pH 1.0 or pH 5.0

## 3 讨论

花色素苷属多酚类物质, 富含酚羟基, 易被氧化剂氧化而导致花色素苷降解、变色. 本结果也证明了这一点, 氧化剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 对荔枝果皮花色素苷有强烈的破坏作用, 并导致花色素苷迅速变为褐色. 林植芳等人<sup>[9]</sup> 的研究表明, 荔枝果实采后果皮中 SOD 活性及谷胱甘肽含量下降, 内源防御活性氧系统的功能减弱. 内源清除活性氧能力的减弱必然导致荔

枝果皮内源活性氧含量的提高. 由此可见, 采后荔枝果实体内随衰老而累积的活性氧对荔枝褐变的作用是不容忽视的. 本结果还表明, 在高 pH 值下, 活性氧对花色苷的破坏性更大. 已有的研究发现, 荔枝采后失水可导致果皮 pH 值提高<sup>[4,5]</sup>. 因此, 随着果皮 pH 的提高, 果皮积累的活性氧对花色苷的破坏作用加剧, 花色苷降解、变色迅速, 褐变加快.

从抗氧化的角度来看, AsA、DTT 等还原剂应该能抵消 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 的氧化作用, 降低它们对花色苷的破坏, 从而起到稳定花色苷的作用. 但结果却表明 AsA、DTT 也能促进花色苷的降解. 这就解释了为什么有人用 AsA、DTT 等抗氧化剂作为荔枝果实的护色剂未能取得效果, 甚至得到相反的效果<sup>[9]</sup>. Jurd 等指出<sup>[10]</sup>, 花色苷在 pH < 4 时以 鎂盐形式存在, 溶液呈红色. 从有机化学的角度来看, 花色苷的 鎂盐结构易受到还原剂的亲核进攻, 变成不稳定的非离子型即表儿茶酚型, 并褪至无色. 可见, 许多抗氧化剂如 AsA 等在荔枝果实的护色保鲜上不能取得明显的效果.

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 是一种还原剂, 因遇水后能释放出 SO<sub>2</sub>, 常作为 SO<sub>2</sub> 释放剂. 从结果来看, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 处理与其他还原剂处理不同, 提高了花色苷的稳定性. Fuchs 等认为<sup>[11]</sup>, 花色苷能与 SO<sub>2</sub> 结合成花色苷-SO<sub>3</sub> 复合物, 大大提高了花色苷的稳定性. 可见, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 没有还原花色苷的 鎂盐结构, 而是参与了新的复合物的形成. 目前国外采用熏硫技术抑制荔枝果皮褐变, 除了 SO<sub>2</sub> 能抑制 PPO 活性外, 还在于 SO<sub>2</sub> 在相当大的程度上提高了花色苷的稳定性.

综上所述, 在荔枝果实保鲜过程中, 如何提高花

色素苷的稳定性, 降低果皮活性氧水平及减少果皮失水, 降低果皮 pH 值, 对荔枝的防褐保鲜具有积极的意义.

#### 参考文献:

- [1] JIANG Y M. Role of anthocyanins, polyphenol oxidase and phenols in lychee pericarp browning [J]. J Sci Food Agri, 2000, (80): 305-310.
- [2] 谭兴杰, 李月标. 荔枝果皮多酚氧化酶促褐变的研究 [J]. 植物生理学报, 1987, 13(2): 197-203.
- [3] 李崇察, 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 [J]. 中国园艺, 1983, 29(3): 46-52.
- [4] UNDERHILL S J R, CRITCHLEY C. Anthocyanin decoloration and its role in lychee pericarp browning [J]. Aus J Exp Agric, 1994, 34: 115-122.
- [5] 张昭其, 庞学群, 季作梁, 等. 采后荔枝果皮褐变的研究 [J]. 热带作物学报, 1997, 18(2): 123-126.
- [6] 林植芳, 李双顺, 张东林. 采后荔枝果实中氧化和过氧化作用的变化 [J]. 植物学报, 1988, 30(4): 382-387.
- [7] LEE H S, WICKER L. Anthocyanin pigments in the skin of lychee fruit [J]. J Food Sci, 1991, 56(2): 466-483.
- [8] 陈健初, 苏平杨. 杨梅花色苷色泽及稳定性研究 [J]. 浙江农业大学学报, 1994, 20(2): 178-182.
- [9] 林植芳, 李双顺, 陈芳, 等. 几种抗氧化剂对荔枝果实生理特性的影响 [J]. 中国果树, (2): 12-15.
- [10] JURD L, ASEN S. The formation of metal and "co-pigment" complexes of cyanidin 3-glycoside [J]. Phytochemistry, 1966, 5: 1263-1271.
- [11] FUCHS Y, ZAUBERMAN G, RONEN R, et al. The physiological basis of litchi fruit pericarp color retention [J]. Acta Horticulturae, 1993, 343: 29-33.

## The Influence of Oxidizing and Reducing Agents on the Stability of Anthocyanin in Pericarp of Lychee Fruits

PANG Xue-qun<sup>1</sup>, ZHANG Zhao-qi<sup>2</sup>, DUAN Xue-wu<sup>2</sup>, JI Zuo-liang<sup>2</sup>

(1 College of Biotechnology, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China; 2 Dept. of Horticulture, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** The influence of several kinds of oxidizing and reducing agents on the color and stability of litchi pericarp anthocyanin was studied *in vitro*. The results showed that active oxygen, such as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub><sup>-</sup>, significantly accelerated the degradation and browning of litchi anthocyanin, especially in higher pH medium. Reducing agents, such as AsA, DTT and Cys, could not slow down the phenomena, for they also promoted the degradation and discoloration. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> could increase the stability of anthocyanin because of the formation of anthocyanin-SO<sub>3</sub>. So, the degradation and browning of anthocyanin caused by increasing active oxygen might well associate with pericarp browning of lychee fruit.

**Key words:** litchi pericarp; anthocyanin; active oxygen; reductant; stability

【责任编辑 柴焯】