

火龙果果皮中甜菜红素的提取、鉴定及金属离子对其稳定性的影响

艾雅娜, 张海娟, 廖红梅*
(江南大学食品学院 江苏无锡 214122)

摘要 目的:为火龙果源甜菜红素在食品加工中的应用提供理论支持。方法:首先以红肉火龙果果皮为原料,探究浸提液、料液比、浸提液 pH 值、温度和时间对甜菜红素得率的影响,以优化其提取条件,进而采用 UPLC-MS 分析纯化后提取物中甜菜红素的含量和结构,最后评价金属离子 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 对其稳定性的影响。结果:火龙果果皮中甜菜红素最优提取条件为:采用蒸馏水提取,料液比 1:5, pH 5, 温度 30 °C, 提取 60 min。所得提取物中甜菜红素的含量为 95.2 mg/g, 含有 6 种甜菜红素单体, 其中, 丙二酰甜菜苷和甜菜苷为两种主要单体, 分别占 46.5% 和 34.4%。 CuSO_4 和 FeCl_2 干扰甜菜红素的稳定性, 即使 0.05 mg/mL CuSO_4 也会造成甜菜红素溶液颜色改变和特征吸光值降低; 当 FeCl_2 超过 0.10 mg/mL 时, 甜菜红素溶液的颜色变化趋势加快。结论:红肉火龙果果皮可作为甜菜红素的良好来源, 提取工艺简单可行。金属离子 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 不利于甜菜红素的稳定性, 在加工贮藏过程中应避免与铜制、铁制器具接触。

关键词 红肉火龙果果皮; 甜菜红素; 提取条件; 结构鉴定; 金属离子; 稳定性

文章编号 1009-7848(2023)06-0212-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.06.022

颜色是决定消费者对食品接受程度的关键质量指标之一。对合成色素安全性的担忧导致越来越多的消费者倾向于使用花青素、甜菜红素、姜黄素、胡萝卜素和叶绿素^[1-5]等天然色素来替代之。目前,我国食用色素年产量约 28 000 t, 其中天然色素的产量约为 25 000 t^[6]。天然食用色素的使用量呈快速增长趋势, 市场需求增长率一直保持在 10% 以上^[7]。可见, 开发天然食用色素成为食品工业的重要领域之一。

甜菜红素是水溶性含氮色素, 基本发色基团是 1,7-二偶氮庚甲碱^[8]。其来源包括甜菜根、苋菜和红肉火龙果^[9]。然而, 甜菜红素易受热、氧、光、pH 值、水活度、金属离子和酶等的影响^[9], 这限制了其在食品加工中的应用。红肉火龙果 (*Hylocereus polyrhizus*) 是一种仙人掌科量天尺属的热带/亚热带水果^[8], 其红紫色源于甜菜红素。朱文娟等^[10]报道了 4 个产地的红肉火龙果肉中甜菜红素含量为 15.76~28.94 mg/100 g。Stinzing 等^[11]的研究

表明红肉火龙果中甜菜红素不仅可用作食用色素, 还具有抗氧化和清除自由基等生物活性。此外, 红肉火龙果的果皮约占果实质量 18~24%^[12], 通常被丢弃; 然而, 其果皮含 150.46 mg/100 g (干重) 甜菜红素^[13]。对果皮中甜菜红素提取、纯化, 可充分利用植物资源, 同时可减少环境污染源。

本文首先优化红肉火龙果果皮中甜菜红素的提取条件, 然后, 分析果皮中甜菜红素的结构, 最后评价金属离子 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 对甜菜红素稳定性的影响, 以期为火龙果源甜菜红素在食品加工中的应用提供理论支持。

1 材料和方法

1.1 材料与试剂

红肉火龙果 (*Hylocereus polyrhizus*) 购自本地欧尚超市; HCl、氢氧化钠、氯化亚铁、乙醇等, 购自国药集团化学试剂有限公司; 无水硫酸铜, 购自北京伊诺凯科技有限公司; AB-8 大孔吸附树脂, 购自上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 仪器与设备

SRQ-7316 型破壁料理机, 九阳股份有限公司; UV-1800 型紫外分光光度计, 岛津国际贸易 (上海) 有限公司; DC801 型真空冷冻干燥机, 大和科学株式会社; SQP 型电子天平, 赛多利斯科学仪

收稿日期: 2022-06-10

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFD0400703-3); 贵州省教育厅金刺梨研究与开发工程研究中心项目 (黔教合 KY 字 [2018]008)

第一作者: 艾雅娜, 女, 硕士生

通信作者: 廖红梅 E-mail: hmeiliao@jiangnan.edu.cn

器有限公司;Eppendorf Centrifuge 5804 型台式高速冷冻离心机,德国艾本德公司;cs-820N 型色度计,杭州彩普科技有限公司;MALDI SYNAPT MS 超高效液相色谱串联四级杆飞行时间质谱联用仪,美国沃特世公司;HL-2S 恒流泵,上海沪西分析仪器厂有限公司;RV 8 旋转蒸发仪,艾卡(广州)仪器设备有限公司。

1.3 甜菜红素的提取优化

收集红肉火龙果果汁和果切加工中去除的果皮,去除鳞片,清洗风干,切块打浆制得果皮浆,待用。分别探究浸提液、料液比、浸提液 pH 值、提取温度和时间对提取红肉火龙果果皮中甜菜红素得率的影响。浸提液设置为:蒸馏水、20%乙醇、40%乙醇、60%乙醇、80%乙醇;料液比设置为:1:3,1:4,1:5,1:6,1:7;浸提液 pH 值设置为:3.0,4.0,5.0,6.0,7.0;提取温度设置为:30,45,60,75,90 ℃;提取时间设置为:15,30,45,60,75 min。探究一个因素变化对甜菜红素得率影响时,其它因素设置为:蒸馏水提取,料液比 1:5,浸提液 pH 4.0,提取温度 30 ℃,提取时间 60 min。每组试验称取 50.00 g 的红肉火龙果果皮浆,提取液于 4 ℃、8 000×g 离心 15 min 获得。

甜菜红素得率^[14]定义为单位质量火龙果皮提取得到的甜菜红素质量(mg/100 g),由公式(1)和(2)计算^[8,14]:

$$C = \frac{A \times Mw \times DF \times 100}{\varepsilon \times L} \quad (1)$$

$$Y = \frac{C \times V}{M} \quad (2)$$

式中:C——提取液中甜菜红素的质量浓度,mg/100 mL;A——538 nm 下的吸光值;Mw——分子质量(550 g/mol);DF——稀释倍数; ε ——摩尔消光系数(65 000);L——路径长度(1 cm);Y——甜菜红素的得率,mg/100 g;V——提取液体积,mL;M——火龙果皮质量,g。

1.4 甜菜红素的纯化

按照如下流程纯化果皮甜菜红素:提取液通过 AB-8 大孔吸附树脂柱充分吸附,先用蒸馏水洗脱,去除水溶性杂质(果胶、糖等),再用 60%乙醇溶液洗脱,得到甜菜红素洗脱液。将洗脱液旋蒸浓缩(温度 40 ℃)并冷冻干燥,得到甜菜红素提取

物(粉末)。将制备的甜菜红素提取物避光保存于-20 ℃。

1.5 甜菜红素含量及结构分析

将 500 mg 甜菜红素提取物溶解于 100 mL 水中,在黑暗中放置 30 min 后,测定溶液在 538 nm 处的吸光度。提取物中甜菜红素含量由公式(3)计算^[12]:

$$\text{甜菜红素含量(mg/g)} = \frac{A \times Mw \times DF \times 100}{\varepsilon \times L \times M} \quad (3)$$

式中:A——样品 538 nm 下的吸光值;Mw——分子质量(550 g/mol);DF——稀释倍数;V——溶液体积,mL; ε ——摩尔消光系数(65 000);L——路径长度(1 cm);M——提取物质量,g。

采用 UPLC-MS 分析甜菜红素单体,方法如下^[8]:将甜菜红素溶解于水中,质量浓度为 5 mg/mL。在 4 ℃下 10 000×g 离心 15 min,收集上清液用于测试。具体检测条件为:BEH C18(100 mm×2.1 mm,1.7 μm);DAD 检测器,检测波长为 535 nm;进样量 2 μL;流动相 A:0.1%甲酸水溶液,流动相 B:乙腈;流速 0.3 mL/min;柱温 45 ℃;梯度洗脱,洗脱时间 10 min。MS 条件参数为:ESI+离子扫描,m/z:20~1 000;脱溶剂温度:400 ℃,脱溶剂气体流量为 700 L/h;碰撞能量 25 eV,锥电压 30 V,雾化器压力 50 psi,毛细管电压 3 500 V。

1.6 金属离子对甜菜红素颜色稳定性的影响

配制 CuSO₄ 和 FeCl₂ 溶液使之在甜菜红素溶液(50 mg/L)中含量为 0.00,0.05,0.10,0.20,0.50,1.00 mg/mL,室温避光,于 0,2,4,6,8,10,24 h 时在 538 nm 处测定吸光值,拍摄记录甜菜红素溶液的颜色并采用色度计测定颜色值:L*、a* 和 b* 值。 ΔE 值根据下列公式(4)计算:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2} \quad (4)$$

式中,L₀*,a₀* 和 b₀* 值表示 0 h 溶液的亮度值、红绿值和黄蓝值,L*,a* 和 b* 值表示 2,4,6,8,10,24 h 溶液的亮度值、红绿值和黄蓝值。

1.7 数据分析

所有试验均进行 3 次平行试验,使用 SPSS 23.0 进行方差分析(ANOVA),采用 Duncan 检验,显著性水平为 P=0.05。所有图使用 Origin 9.0 绘制。

2 结果与讨论

2.1 甜菜红素的提取优化

从图 1a 可知,浸提液中水和乙醇的比例显著影响甜菜红素的得率。蒸馏水提取得到了最高的甜菜红素得率,随着乙醇浓度的增加,甜菜红素的得率显著降低($P<0.05$)。甜菜红素得率降低可能由于其结构中有亲水性的羧基和羟基,形成氢键,使其更易溶解在水中^[16]。因此,选择蒸馏水为提取溶剂。

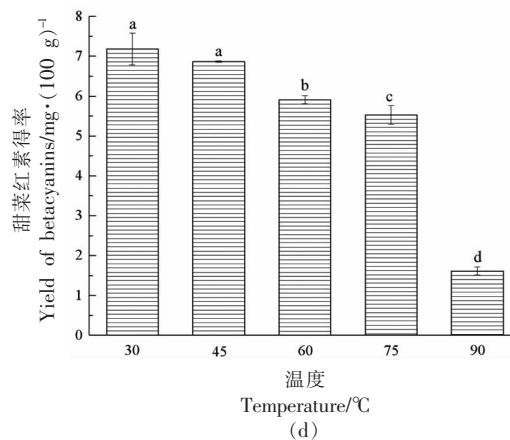
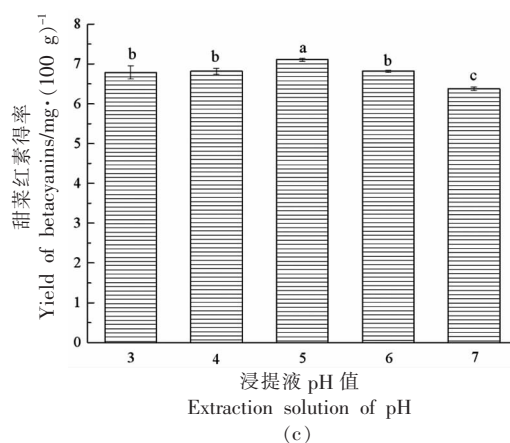
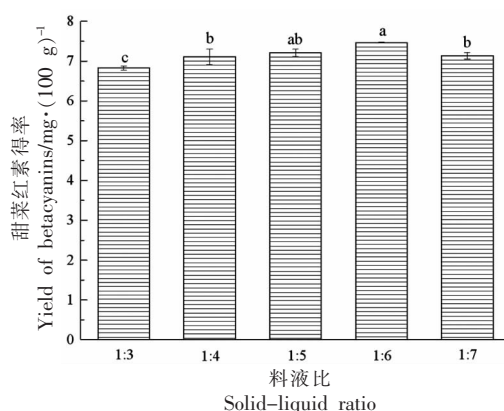
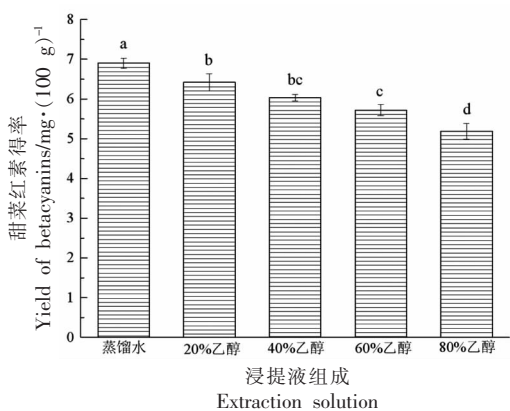
料液比对甜菜红素得率的影响如图 1b 所示。随着料液比的增加,甜菜红素的得率也随着增大,料液比为 1:5 和 1:6 时,提取量无显著性差异($P>0.05$),料液比增加至 1:7,得率下降。这可能是由于料液比增加使果皮浆与溶剂接触的面积增大,促进自由扩散,但料液比达到一定程度时,甜菜红素接近全部溶出,增加料液比会降低甜菜红素的浓度^[17]。从生产成本以及后续处理考虑,选择料液比为 1:5。

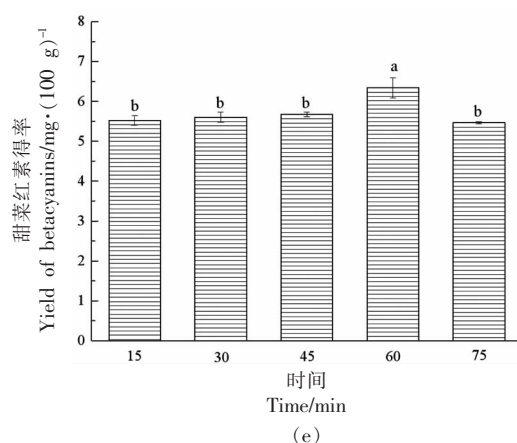
浸提液 pH 值对甜菜红素得率的影响如图 1c

所示。随着 pH 值的增加,甜菜红素得率出现先上升后下降的趋势,pH 值为 5 时,得率最高且与其它 pH 值下的得率差异性显著($P<0.05$)。这可能与甜菜红素在不同 pH 值下的稳定性有关,Stinzing 等^[11]研究表明,在 pH 值为 5.0 时,火龙果中甜菜素的颜色稳定性最好。因此选择浸提液 pH 值为 5。

提取温度对甜菜红素得率的影响如图 1d 所示。30 °C 下甜菜红素的得率最大,但与 45 °C 下无显著性差异($P>0.05$)。随着温度的进一步升高,得率显著下降($P<0.05$)。结果表明,甜菜红素的热稳定性较差,较高的温度导致其热降解^[18]。考虑到生产过程中的能源负担,选择提取温度为 30 °C。

提取时间对甜菜红素得率的影响如图 1e 所示。随着提取时间的延长,甜菜红素的得率增大。在提取时间为 60 min 时,甜菜红素的得率达到了最大值。超过 60 min,得率开始下降,可能是长时间的提取,甜菜红素降解^[19]。因此选择提取时间为 60 min。





注:不同字母表示存在显著性差异($P<0.05$)。

图 1 提取条件对甜菜红素得率的影响

Fig.1 The impacts of extraction conditions on the yield of betacyanins

经纯化工艺流程获得甜菜红素提取物, 提取物中甜菜红素的含量为 95.2 mg/g, 远高于 Cai 等^[20]报道的苋属植物提取物中 14~47 mg/g 的甜菜红素含量。结果表明, 红肉火龙果果皮废弃物可作为甜菜红素的良好来源。

2.2 甜菜红素的鉴定

通过 UPLC-MS 对提取物中甜菜红素单体结构进行鉴定, 如图 2 所示, 根据保留时间和质谱图等和已报道的相关文献进行比较^[8, 16, 21-23], 分析出纯化后的甜菜红素提取物中具有 6 种的单体结构(表 1)。Fathordoobady 等^[16]用溶剂和超临界流体法提取红肉火龙果果皮中的甜菜红素, 纯化后分别检测到 6 和 8 种甜菜红素单体。阳辛凤等^[24]分析鉴定出红肉火龙果果皮提取液中具有 14 种甜菜红素单体。表明不同的提取方法以及纯化过程都会造成火龙果果皮中甜菜红素单体测定的差异。

由表 1 可知, 丙二酰甜菜苷和甜菜苷为主要的甜菜红素, 二者占比分别为 46.49% 和 34.35%。这与 Fathordoobady 等^[16]的研究结果一致。丁酰甜菜苷是红肉火龙果果皮提取物中另一种少量的甜菜红素, 在红肉火龙果的果肉和果皮均存在^[8, 16]。不同来源的甜菜红素其组成和含量存在差异。例如, 朱文娟^[8]分析鉴定出浓缩红肉火龙果汁中具有 13 种甜菜红素单体, 甜菜苷和丙二酰甜菜苷分别占比 70% 和 15% 左右; 在藜科植物红甜菜中以甜菜苷及其异构体异甜菜苷为主, 占 75%~95%^[25]; 在苋属植物中苋菜苷和异构体异苋菜苷分别占 80%

和 20% 左右, 基本不含其它甜菜红素^[20]。

2.3 金属离子对甜菜红素稳定性的影响

2.3.1 CuSO_4 对甜菜红素稳定性的影响

由图 3 所示, 当加入 CuSO_4 时甜菜红素溶液由紫红色变成橘红色, 这是由于 Cu^{2+} 与甜菜红素发生络合作用, 金属-色素复合物的形成导致其发生颜色变化^[26]。随着时间延长, 甜菜红素溶液的颜色变浅乃至转变为黄绿色。如图 4 所示, 添加 CuSO_4 后, 甜菜红素溶液 L^* 值显著升高($P<0.05$), a^* 和 b^* 值显著降低($P<0.05$), 导致色差值 ΔE 增加; 且 CuSO_4 浓度越高变化趋势越明显。由图 5 可知, 与未添加组相比, 添加 CuSO_4 使甜菜红素溶液吸光度值显著降低($P<0.05$), 且其变化与 CuSO_4 浓度正相关。故至少 0.05 mg/mL CuSO_4 也会干扰甜菜红素的稳定性。这可能是由于 CuSO_4 导致了甜菜红素的氧化。Agnieszka 等^[27]研究结果表明在 Cu^{2+} 影响下甜菜苷脱氢生成新甜菜苷(黄色), 新甜菜苷在 Cu^{2+} 的作用下进一步氧化, 生成 2-脱羧基-黄嘌呤新甜菜苷(黄色)。

2.3.2 FeCl_2 对甜菜红素稳定性的影响

如图 6 所示, 加入 FeCl_2 24 h 后甜菜红素溶液颜色由红色变为灰红色, 并且出现少量白色悬浮物。这与 Liu 等^[28]的结果一致。如图 7 所示, 加入 FeCl_2 后溶液的 L^* 、 a^* 和 b^* 值均降低, 且随 FeCl_2 浓度增大而降低更明显。随着时间延长, 添加超过 0.10 mg/mL FeCl_2 的甜菜红素溶液 L^* 和 b^* 值呈现先降低后增加的趋势, a^* 值持续降低, 导致 ΔE 值增大。

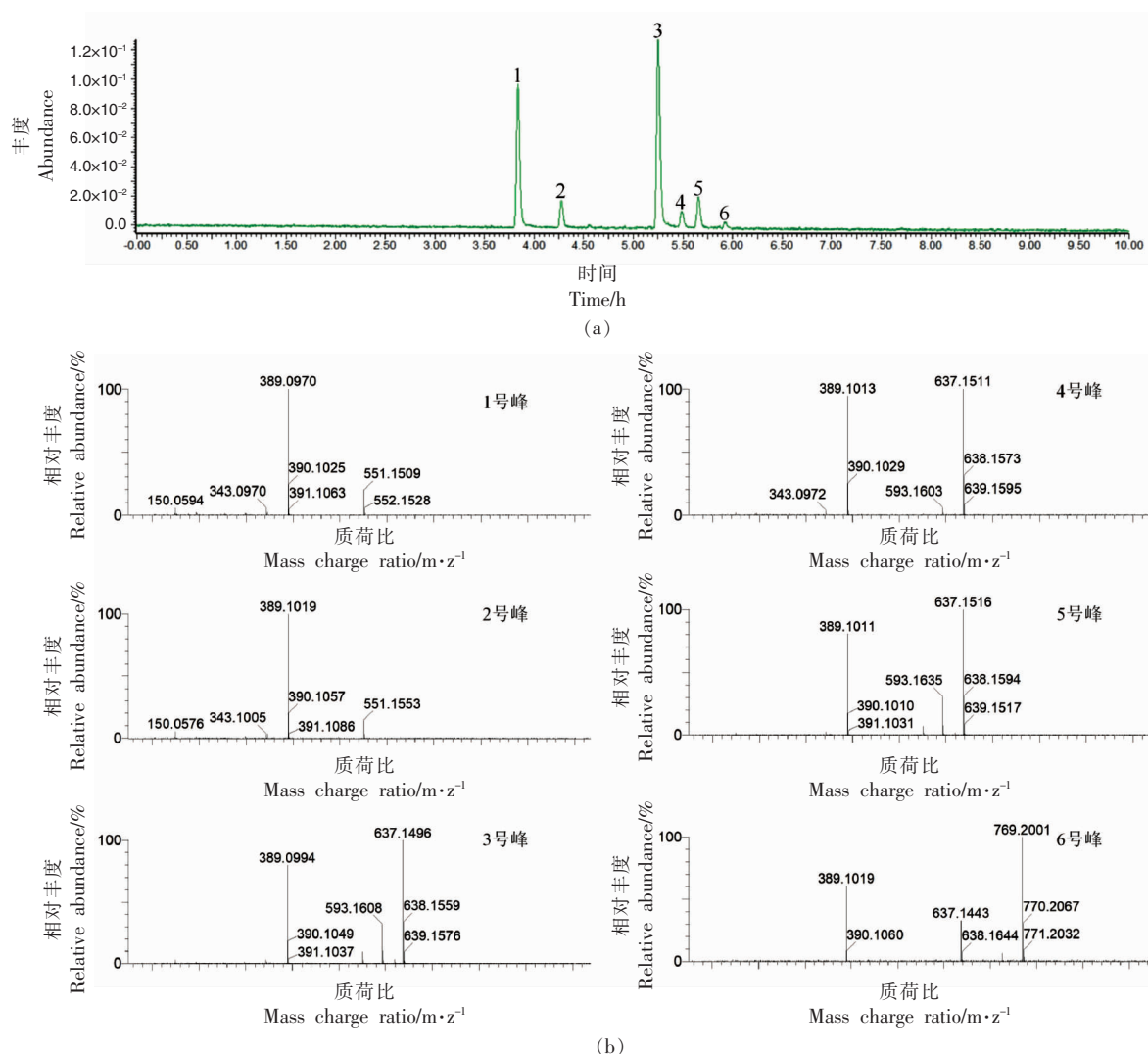


图2 甜菜红素提取物的(a)UPLC图谱和(b)质谱图

Fig.2 (a) UPLC profile and (b) corresponding MS of betacyanins extract

表1 提取物中甜菜红素单体分析

Table 1 Monomer analysis of betacyanins extract

峰	保留时间/ min	甜菜红素单体	峰面积占比/%	分子式	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	分子离子/ $m \cdot z^{-1}$	碎片离子/ $m \cdot z^{-1}$	参考文献
1	3.84	甜菜苷	34.35	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{13}$	535	551	389	[8],[16]
2	4.27	异甜菜苷	6.40	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{13}$	535	551	389	[8],[16]
3	5.25	丙二酰甜菜苷	46.49	$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{16}$	535	637	389,593	[8],[16]
4	5.49	丁酰甜菜苷	3.97	$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{16}$	535	637	389,593	[8],[16]
5	5.66	异丁酰甜菜苷	7.82	$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{16}$	535	637	389,593	[8],[16]
6	5.92	异丙二酰甜菜苷	0.97	$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{16}$	535	637	389,769	[8],[16]

如图8所示,与未添加 FeCl_2 相比,甜菜红素溶液的 $A_{538\text{nm}}$ 值显著降低 ($P < 0.05$),且与 FeCl_2 浓度正

相关。因此 FeCl_2 不利于甜菜红素的稳定性,当其超过 0.10 mg/mL 时对甜菜红素的颜色影响加剧。

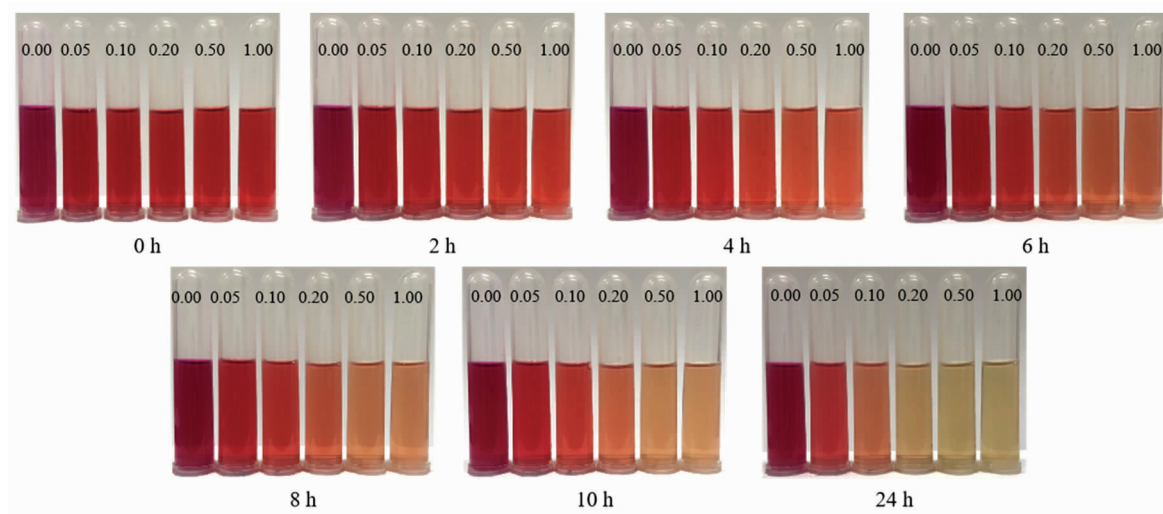


图 3 CuSO_4 (0.00~1.00 mg/mL)对甜菜红素溶液颜色的影响

Fig.3 Influence of CuSO_4 (0.00–1.00 mg/mL) on the color of betacyanins solution

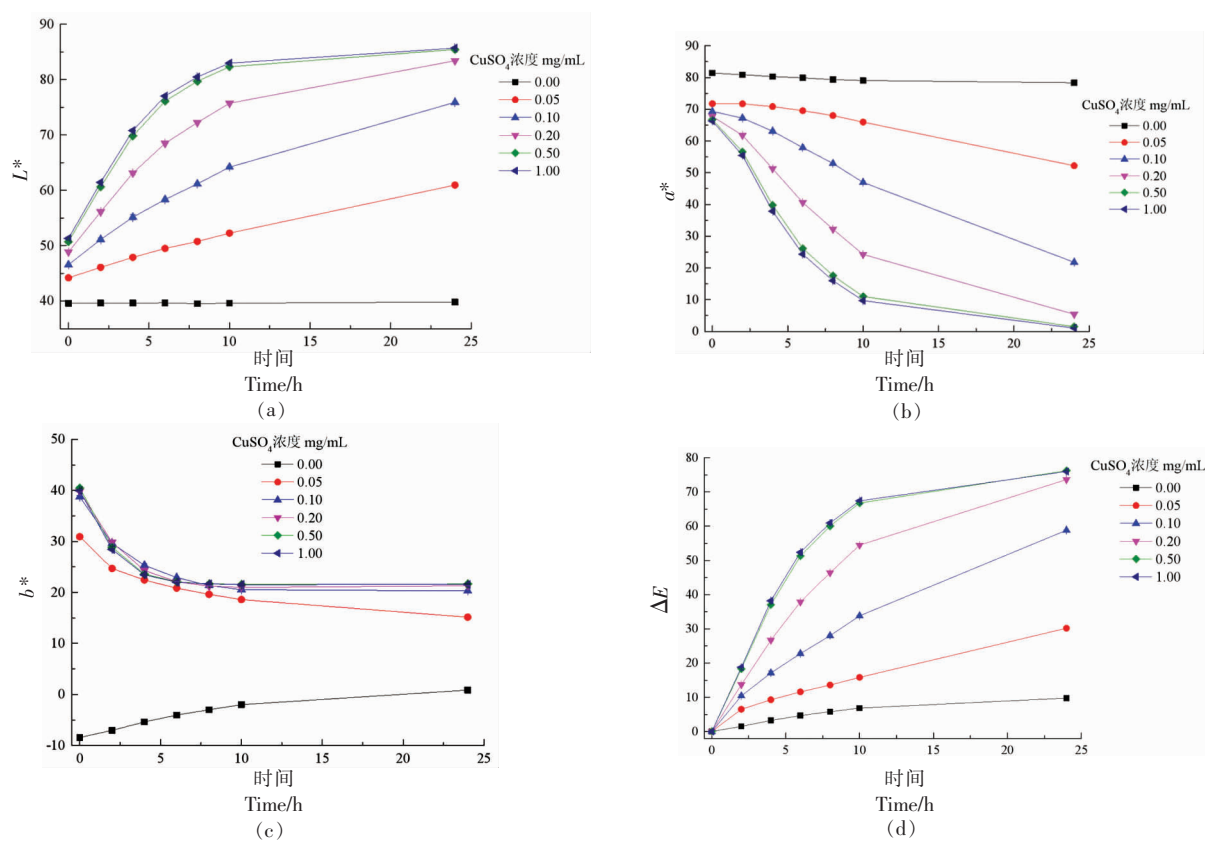


图 4 CuSO_4 对甜菜红素溶液色度值 (a) L^* 、(b) a^* 、(c) b^* 和 (d) ΔE 的影响

Fig.4 Influence of CuSO_4 on the chromaticity values (a) L^* , (b) a^* , (c) b^* and (d) ΔE of betacyanins solution

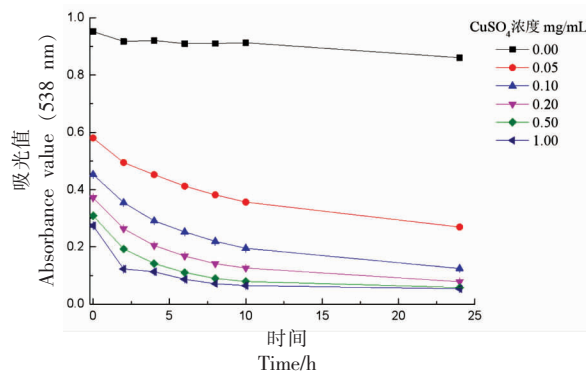


图5 CuSO₄对甜菜红素溶液538 nm处吸光值的影响

Fig.5 Influence of CuSO₄ on absorbance value of betacyanins solution at 538 nm

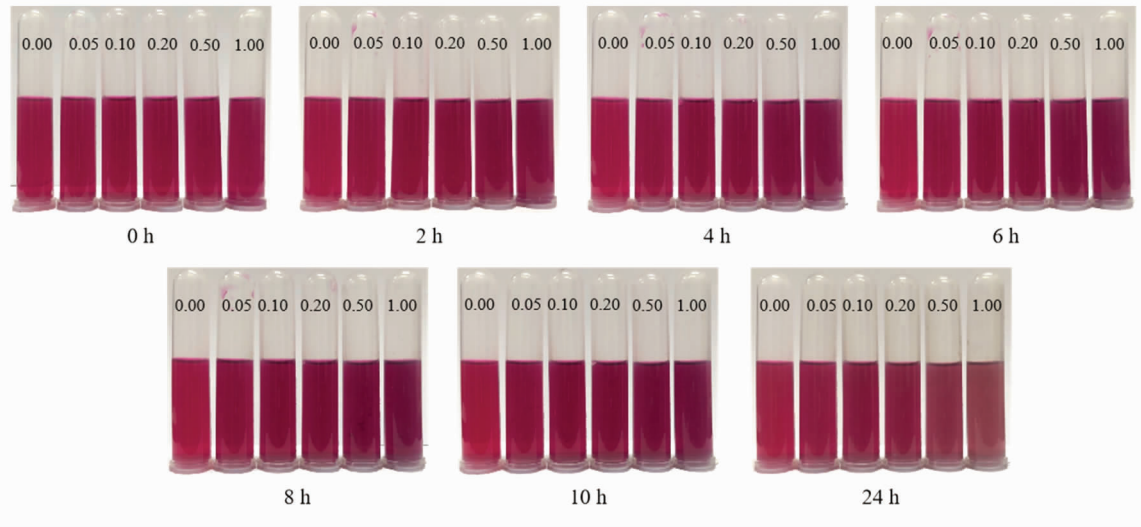
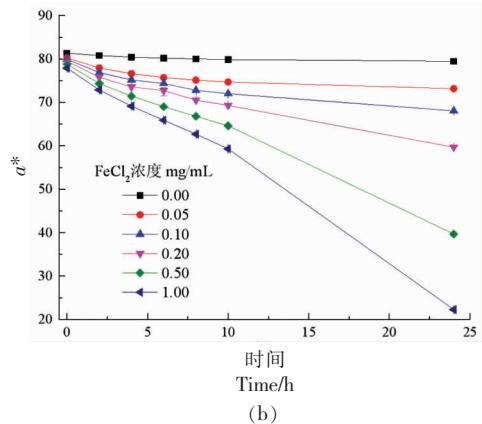
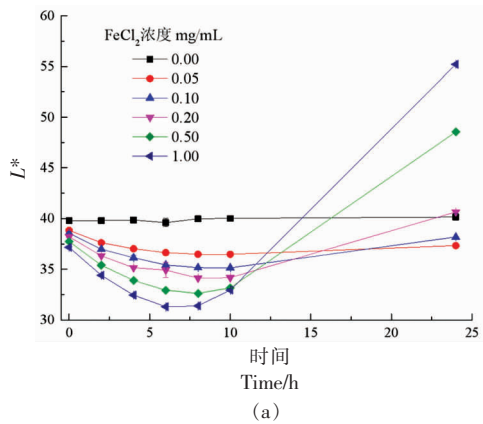


图6 FeCl₂(0.00~1.00 mg/mL)对甜菜红素溶液颜色的影响

Fig.6 Influence of FeCl₂ (0.00~1.00 mg/mL) on the color of betacyanins solution



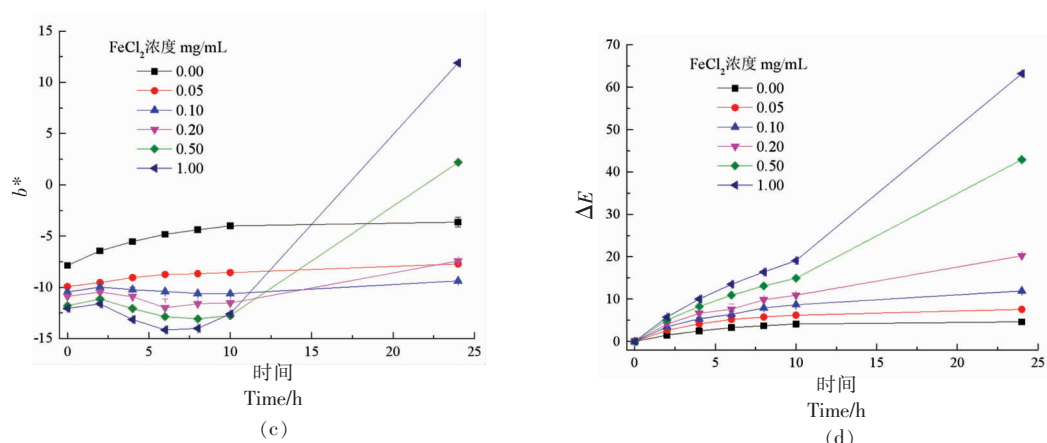


图 7 FeCl_2 对甜菜红素溶液色度值 (a) L^* 、(b) a^* 、(c) b^* 和 (d) ΔE

Fig.7 Influence of FeCl_2 on the chromaticity values (a) L^* , (b) a^* , (c) b^* and (d) ΔE of betacyanins solution

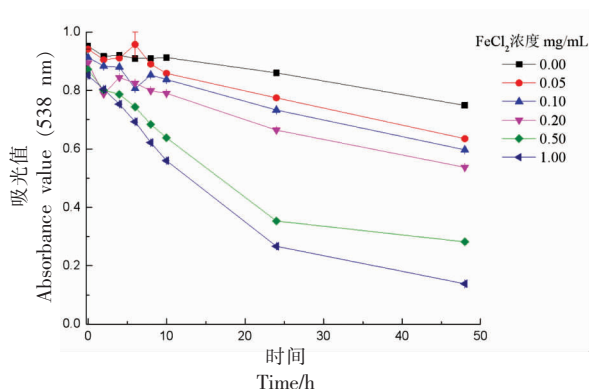


图 8 FeCl_2 对甜菜红素溶液 538 nm 处吸光值的影响

Fig.8 Influence of FeCl_2 on absorbance value of betacyanins solution at 538 nm

3 结论

红肉火龙果果皮废弃物可作为甜菜红素的良好来源,其优化提取条件为:采用蒸馏水提取,料液比 1:5, pH=5, 在 30 °C 下提取 60 min; 提取物中甜菜红素的含量为 95.2 mg/g。提取物中含有 6 种甜菜红素单体,以丙二酰甜菜苷和甜菜苷为主,二者分别占比达 46.49% 和 34.35%。 CuSO_4 和 FeCl_2 的存在不利于甜菜红素稳定性; 即使 0.05 mg/mL CuSO_4 也会造成溶液颜色变化和 $A_{538 \text{ nm}}$ 值降低, 当超过 0.10 mg/mL FeCl_2 存在时会导致甜菜红素溶液颜色变色加剧。故在以甜菜红素为主要呈色剂/着色剂的食物加工贮藏中应尽量避免与铜制、铁制器具接触。

参 考 文 献

- [1] HERBACH K M, STINTZING F C, CARLE R. Betalain stability and degradation structural and chromatic aspects[J]. Journal of Food Science, 2006, 71 (4): 41-50.
 - [2] ETXABIDE A, KILMARTIN P A, MATÉJI J I. Color stability and pH-indicator ability of curcumin, anthocyanin and betanin containing colorants under different storage conditions for intelligent packaging development[J]. Food Control, 2021, 121: 107645.
 - [3] CAVALCANTI R N, SANTOS D T, MEIRELES M A A. Non-thermal stabilization mechanisms of anthocyanins in model and food systems-An overview [J]. Food Research International, 2011, 44 (2): 499-509.
 - [4] RYAN A A, SENGE A O. How green is green chemistry? Chlorophylls as a bioresource from biorefineries and their commercial potential in medicine and photovoltaics[J]. Photochemical & Photobiological Sciences, 2015, 14(4): 638-660.
 - [5] BOON C S, MCCLEMENTS D J, WEISS J, et al. Factors influencing the chemical stability of carotenoids in foods [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2010, 50(6): 515-532.
 - [6] 缪少霞, 王鹏, 徐渊金, 等. 植物源天然食用色素及其开发利用研究进展[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(7): 211-216.
- MIAO S X, WANG P, XU Y J, et al. Reveiw on development and utilization of natural edible pig-

- ments from plant sources[J]. Food Research and Development, 2012, 33(7): 211–216.
- [7] 赵珍珍. 红肉火龙果色素提取工艺优化及其化学成分分析[D]. 福州: 福建农林大学, 2012.
- ZHAO Z Z. Studies on the extraction optimization and chemical composition analysis of pigment on pitaya (*Hylocereus undatus*) fruit[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2012.
- [8] 朱文娟. 声热联合加工红肉火龙果清汁中色泽变化原因及其护色研究[D]. 无锡: 江南大学, 2020.
- ZHU W X. Study on the reason of color change in clear red pitaya juice during thermosonication processing and of its color retention[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020.
- [9] AZEREDO H M C. Betacyanins: properties, sources, applications, and stability—A review [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2009, 44(12): 2365–2375.
- [10] 朱文娟, 夏必帮, 廖红梅, 等. 四种红肉火龙果品种制汁适宜性评价研究[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(3): 167–173.
- ZHU W X, XIA B B, LIAO H M, et al. Evaluation of suitability of four red pitahaya varieties for juice pressing[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(3): 167–173.
- [11] STINTZING F C, REINHOD C. Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food, and in human nutrition[J]. Trends in Food Science & Technology, 2004, 15(1): 19–38.
- [12] QIN Y, LIU Y P, ZHANG X, et al. Development of active and intelligent packaging by incorporating betalains from red pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) peel into starch/polyvinyl alcohol films[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 100: 105410.
- [13] JAMILAH B, SHU C E, KHARIDAH M, et al. Physico-chemical characteristics of red pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) peel[J]. International Food Research Journal, 2011, 18(1): 279–286.
- [14] 葛芹. 食用玫瑰色素的提取、纯化及性质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- GE Q. Study on extraction, purification and properties of pigment from edible rose[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.
- [15] SLAWOMIR W, YOSEF M. Fruit flesh betacyanin pigments in *Hylocereus cacti*[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50: 6086–6089.
- [16] FATHORDOOBADY F, MIRHOSSEINI H, SELAMAT J, et al. Effect of solvent type and ratio on betacyanins and antioxidant activity of extracts from *Hylocereus polyrhizus* flesh and peel by supercritical fluid extraction and solvent extraction [J]. Food Chemistry, 2016, 202: 70–80.
- [17] 刘冰. 火龙果果皮甜菜红素提取及抗氧化保护作用研究[D]. 锦州: 锦州医科大学, 2018.
- LIU B. The extraction and antioxidation protection of the betacyanin from the pitaya peel [D]. Jinzhou: Jinzhou Medical University, 2018.
- [18] HERBACH K M, STINTZING R F C, CARLE R. Structural and chromatic stability of purple pitaya (*Hylocereus polyrhizus* [Weber] Britton & Rose) betanin as affected by the juice matrix and selected additives[J]. Food Research International, 2006, 39(6): 667–677.
- [19] KHAN M I. Stabilization of betalains: A review[J]. Food Chemistry, 2016, 197: 1280–1285.
- [20] CAI Y, SUN M, WU H, et al. Characterization and quantification of betacyanin pigments from diverse amaranthus species[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46(6): 2063–2070.
- [21] 陈冠林. 红肉火龙果色素提取、纯化及其抗氧化、降血脂作用的研究[D]. 广州: 广东药学院, 2013.
- CHEN G L. Studies on extraction, purification, antioxidant and lipid-regulating effects of pigments from red pitaya[D]. Guangzhou: Guangdong Pharmaceutical University, 2013.
- [22] TENORE G C, NOVELLINO E, BASILE A. Nutraceutical potential and antioxidant benefits of red pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) extracts[J]. Journal of Functional Foods, 2012, 4(1): 129–136.
- [23] GARCIA-CRUZ L, DUENAS M, SANTOS-BUELGAS C, et al. Betalains and phenolic compounds profiling and antioxidant capacity of pitaya (*Stenocereus spp.*) fruit from two species (*S. Pruinosis* and *S. stellatus*) [J]. Food Chemistry, 2017, 234: 111–118.
- [24] 阳辛凤, 王盼, 郭晓杰, 等. 火龙果果实甜菜苷类色素组成与分布[J]. 食品与机械, 2021, 37(7): 20–25.
- YANG X F, WANG P, GUO X J, et al. Study on the components and distribution of betalain pigments in different species of pitaya fruit[J]. Food and Machinery, 2021, 37(7): 20–25.

- [25] GLIZCZYNSKA-SWIGLO A, SZYMUSIAK H, MALINOWSKA P. Betanin, the main pigment of red beet; Molecular origin of its exceptionally high free radical-scavenging activity [J]. *Food Additives and Contaminants*, 2006, 23(11): 1079-1087.
- [26] TANG C S, NORZIAH M H. Stability of betacyanin pigments from red purple pitaya fruit (*Hylocereus polyrhizus*): influence of pH, temperature, metal ions and ascorbic acid [J]. *Indonesian Journal of Chemistry*, 2007, 7(3): 327-329.
- [27] AGNIESZKA K J, SZMYR N, POPENDA Ł, et al. Alternative mechanisms of betacyanin oxidation by complexation and radical generation [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(26): 7455-7465.
- [28] LIU B, YE C Z, GENG L J, et al. Betacyanins in dragon fruit peels: the kinetic models of their degradation under different treatment conditions [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2019, 54(10): 2949-2962.

Extraction and Identification of Betacyanins from Pitaya Peel and Effect of Metal Ions on It's Stability

Ai Yana, Zhang Haijuan, Liao Hongmei*

(College of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu)

Abstract Aim: To provide theoretical support for the utilization of betacyanins derived from red pitaya fruit in food processing. Methods: Firstly, investigation of the impact of extraction solution, solid-liquid ratio, pH of extraction solution, temperature and time on the yield of betacyanins extracted from the red pitaya peel, to optimize the extraction conditions. Secondly, the betacyanins extraction were subjected to UPLC-MS analysis for the determination of their content and structural characteristics. Finally, the impact of metal ions, including Cu^{2+} and Fe^{2+} , on its stability was evaluated. Results: An optimal extraction condition of betacyanins from red pitaya peel involves using distilled water as the extractant, maintaining a solid-liquid ratio of 1:5, adjusting pH to 5, and conducting at 30 °C for 60 min. The extract contained 6 monomers of betacyanins, with a concentration of 95.2 mg/g. The main monomers were phyllocactin and betanin, accounting for 46.5% and 34.4%, respectively. The addition of CuSO_4 and FeCl_2 has disturbed the stability of betacyanins, with CuSO_4 having a greater impact than FeCl_2 . Specifically, CuSO_4 caused a reduction in absorbance values and color changes even at concentration as low as 0.05 mg/mL, while FeCl_2 accelerated the trend towards color change when added at concentration exceeding 0.10 mg/mL. Conclusions: The red pitaya peel waste presents a promising source of betacyanins, with a simple and feasible extraction process. However, the presence of metal ions such as Cu^{2+} and Fe^{2+} can negatively affect their stability, thus avoiding contact with copper and iron utensils during processing and storage is recommended.

Keywords red pitaya peel; betacyanins; extraction condition; structural identification; metal ion; stability