

黑莓红色素的提取及其稳定性的初步研究

焦中高¹, 刘杰超¹, 王思新¹, 郑恒²

(1. 中国农业科学院郑州果树研究所, 河南 郑州 450009;

2. 河南省邓州市农技中心, 河南 邓州 474150)

摘 要: 采用正交试验法研究了黑莓红色素的最佳浸提条件, 并对大孔吸附树脂分离纯化黑莓红色素的方法及黑莓红色素的稳定性进行了初步研究。温度对黑莓红色素浸提效果的影响最大, 其次为料液比、浸提次数及时间, 较佳的浸提工艺条件为料液比 1:6、温度 40~60℃、浸提 2 次、每次浸提 15min。大孔树脂吸附法可以有效纯化黑莓红色素, 提高黑莓红色素的质量。AB-8 树脂是吸附分离纯化黑莓红色素的优良材料, 洗脱剂以 80% 乙醇较佳。黑莓红色素对酸碱极为敏感, 适于在 pH4.0 以下的酸性条件下使用, 在 80℃ 以下具有较好的热稳定性, 因此黑莓红色素可以作为一些酸性食品加工的着色剂。

关键词: 黑莓红色素; 提取; 吸附树脂; 稳定性

Preliminary Studies on the Extraction and Stability of Blackberry Red Pigment

JIAO Zhong-gao¹, LIU Jie-chao¹, WANG Si-xin¹, ZHENG Heng²

(1. Zhengzhou Fruit Research Institute, CAAS, Zhengzhou 450009, China;

2. Dengzhou Center of Agricultural Sciences, Dengzhou 474150, China)

Abstract: The optimal conditions for the extraction of blackberry red pigment from blackberry fruits were studied by orthogonal test, and also the isolation and purification of blackberry red pigment with adsorbent resins and the stability of blackberry red pigment were studied in this paper. Among the tested factors, temperature showed the most remarkable effect on pigment extracting, while the ratio of solid to solution, extraction times and duration showed minor effects. The optimal operation conditions were: the ratio of solid to solution 1 to 6, temperature 40~60℃, and extracting twice, with 15min each. Macroporous resins could be used to purify blackberry red pigment effectively. Resin AB-8 was excellent for the separation and purification of blackberry red pigment and 80% ethanol solution was the better elute solution. The pigment was sensitive to pH, fit for being used at acid condition (pH < 4.0). It was stable when the processing temperature was under 80℃. So blackberry red pigment could be used in acid food processing.

Key words: blackberry red pigment; extraction; adsorbent resin; stability

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)03-0154-04

收稿日期: 2004-02-24

作者简介: 焦中高(1972-), 男, 助研, 在读博士, 主要从事果蔬保鲜与加工研究。

- hepatic and bile acid metabolism in guinea pigs[J]. Journal of Nutrition, 2002, 132(6): 1194-1198.
- [9] Sud Sudha, Siddhu Anupa, Bijlani Ramesh L. Effect of ispaghula husk on postprandial glycemia and insulinemia following glucose and starch drinks[J]. Nutrition (Burbank, Calif.), 1988, 4(3): 221-3.
- [10] 刘依, 韩鲁佳. 微波技术在板蓝根多糖提取中的应用[J]. 中国农业大学学报, 2002, 7(2): 27-30.
- [11] 张惟杰. 糖复合物生化研究技术(第二版)[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1998.
- [12] 付志红, 谢明勇, 聂少平, 等. 车前子中多糖含量的测定[J]. 南昌大学学报(理科版), 2003, 27(4): 349-352.
- [13] 王航宇, 刘金荣, 江发寿, 等. 新疆甘草多糖的超声提取及含量测定[J]. 基层中药杂志, 2002, 16(1): 7-8.

随着社会的进步和人民生活水平的提高,食用合成色素对人体健康的影响和危害愈来愈受到人们的关注。因此,天然食用色素的开发和应用日益受到人们的重视,许多天然食物中的色素如茶色素^[1]、萝卜红^[2]、辣椒色素^[3]、玉米黄^[4]、葡萄皮红^[5]、黑加仑红^[6]、沙棘黄^[7]等,纷纷成为开发利用的对象。

黑莓(*Rubus sp.*)为蔷薇科悬钩子属植物,果实成熟时呈深紫黑色,富含色素,是极佳的提取天然食用色素的原料。本文采用正交试验法确定了黑莓红色素的最佳浸提条件,并对大孔吸附树脂分离纯化黑莓红色素的方法及黑莓红色素的稳定性进行了初步研究,以期在黑莓红色素的开发利用提供参

1 材料与方法

1.1 材料

黑莓,产于河南信阳,于-18℃条件下冻藏备用。
XDA-5、XAD-761、AB-8 大孔吸附树脂分别为西安电力树脂厂、美国 ROHM & HAAS 公司和南开大学化工厂产品,新树脂按文献方法活化^[8]。

1.2 黑莓红色素的浸提

以 1% HCl 水溶液为浸提剂,按不同的固液比、浸提温度、次数和时间对黑莓进行浸提,浸提完毕后滤去残渣,将浸提液用 1% HCl 定容至 500ml,用分光光度计测定 510nm 处的吸光度。

1.3 黑莓红色素的制备工艺流程

黑莓→浸提→过滤→树脂吸附→清水淋洗→洗脱→减压浓缩→干燥→黑莓红色素

1.4 黑莓红色素色价的测定^[9]

准确称取黑莓红色素 0.01g,用 pH3.0 的柠檬酸缓冲液配成 100ml 溶液,用分光光度计于 510nm 波长处测吸光度,计算色价。

1.5 黑莓红色素的稳定性试验

1.5.1 酸碱稳定性

将黑莓红色素溶液用 NaOH 或 HCl 溶液调 pH 值为 2.5~8.0,用 Unicomp 紫外/可见分光光度计在 400~600nm 波长范围内扫描其吸收光谱,稳定性以最大吸收波长和吸光度的变化来描述。

1.5.2 热稳定性

将装有一定浓度色素溶液的具塞试管置于 80、90、100℃ 恒温水浴锅中加热,定时测定溶液在 510nm 处吸光度的变化。

2 结果与讨论

2.1 浸提条件对黑莓红色素提取的影响

黑莓红色素具有良好的水溶性,但由于黑莓果实中

含有大量的原果胶而影响浸提效果,因此采用 1% 的 HCl 水溶液作为浸提溶剂,以破坏果胶物质的结构。影响黑莓红色素浸提效果的因素主要有料液比和浸提温度、次数及时间等。以浸提液在 510nm 处的吸光度为指标,用 L₉(3⁴)表进行正交试验,以确定黑莓红色素的最适浸提条件。正交试验的因素及水平设置和结果如表 1、表 2 所示。

表 1 黑莓红色素浸提正交试验的因素及水平设置
Table 1 Factors and levels in orthogonal design for the extraction of blackberry red pigment

水平 Level	因素 Factor			
	料液比 A Ratio of solid to solvent	温度 B Temperature (°C)	次数 C Frequency	时间 D Duration (min)
1	1:2	20	1	15
2	1:4	40	2	30
3	1:6	60	3	60

表 2 黑莓红色素浸提正交试验结果及分析
Table 2 Orthogonal test results and their analysis for the extraction of blackberry red pigment

试验号 Test number	A	B	C	D	吸光度 Absorbance
1	1	1	1	1	0.952
2	1	2	2	2	1.490
3	1	3	3	3	1.551
4	2	1	2	3	1.260
5	2	2	3	1	1.596
6	2	3	1	2	1.465
7	3	1	3	2	1.371
8	3	2	1	3	1.538
9	3	3	2	1	1.767
K ₁	1.331	1.194	1.318	1.438	影响程度 B > A > C > D
K ₂	1.440	1.541	1.506	1.442	Impact degree B > A > C > D
K ₃	1.559	1.594	1.506	1.450	较好水平 A ₃ B ₃ C ₃ D ₃
R	0.228	0.400	0.188	0.011	Better levels A ₃ B ₃ C ₃ D ₃

由表 2 可以看出,在试验的四个因素中,影响最大的是浸提温度,其次为料液比、浸提次数,而时间对浸提效果的影响极小,说明 15min 即可基本满足浸提的要求。为了提高生产效率并减少浸提后工序中的处理量,综合考虑各方面因素,较佳的浸提条件应为料液比 1:6、温度 40~60℃、浸提 2 次、每次浸提 15min。

2.2 树脂法分离纯化黑莓红色素的研究

2.2.1 不同树脂对黑莓红色素的吸附效果

分别称取 XDA-5、XAD-761、AB-8 活化湿树脂各 2.00g 于 250ml 锥形瓶中,并加入 100ml 一定浓度的黑莓红色素提取液,室温条件下进行静态吸附,定时测定上清液在 510nm 处的吸光度。结果(图 1、表 3)表明,三种供试树脂均可快速吸附黑莓红色素,其中以 AB-8 树脂吸附的速度最快,平衡吸附率也最高,可达到 90.93%。

表3 不同树脂对黑莓红色素的静态吸附效果

Table 3 Static adsorption effects of different types of resin to blackberry red pigment

树脂型号	树脂量(g)	吸附前吸光度	吸附后吸光度	平衡吸附率(%)
Type of resin	Quantity of resins (g)	Absorbance before adsorption	Absorbance after adsorption	Equilibrium adsorption percentage
XDA-5	2.00	1.091	0.192	82.40
XAD-761	2.00	1.091	0.254	76.72
AB-8	2.00	1.091	0.099	90.93

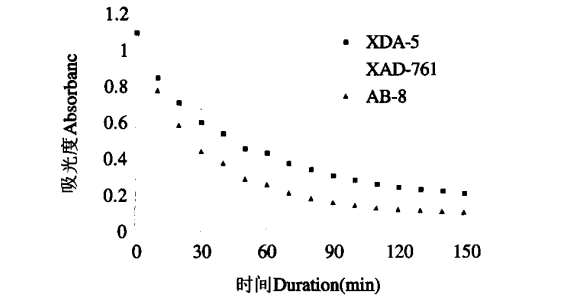


图1 不同树脂对黑莓红色素的静态吸附曲线

Fig.1 Static adsorption curves of different types of resin to blackberry red pigment

表5 不同提取方法对黑莓红色素提取率和色价的影响

Table 5 Impact of different method on the extraction ratio and color value of blackberry red pigment

提取方法	黑莓用量(g)	黑莓提取物量(g)	色价
Extraction method	Quantity of blackberry fruits (g)	Quantity of blackberry extract (g)	Color value
乙醇浸提法			
Extraction with ethanol	100	2.75	4.58
树脂吸附法			
Adsorption with resins	100	1.08	28.72

514nm, 但吸光度随着 pH 值的升高而大幅下降(图 2), 当 pH 值超过 5.0 时在 400~600nm 波长范围内几乎没有吸收峰。这说明黑莓红色素适于在 pH4.0 以下的酸性条件下使用, 可以用于一些酸性食品如果汁、果酒、果冻、冷饮等的着色。

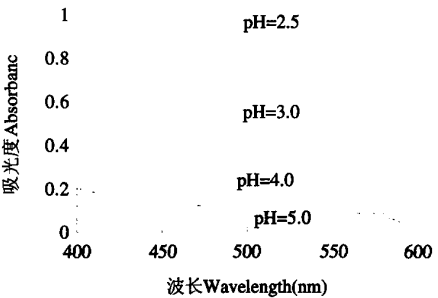


图2 黑莓红色素在不同 pH 值下的吸收光谱

Fig.2 Absorption spectrum of blackberry red pigment under different pH conditions

2.2.2 黑莓红色素在 AB-8 树脂上的解吸

初步试验证明, 乙醇可以使 AB-8 树脂上吸附的黑莓红色素很好地解吸下来, 因此选用乙醇作解吸剂。以洗脱液在 510nm 处的吸光度为指标, 试验了不同浓度乙醇对吸附了黑莓红色素的 AB-8 树脂在常温下的静态洗脱效果, 结果如表 4 所示。

表4 不同浓度乙醇的静态洗脱效果

Table 4 Static eluting effects of various concentrations of ethanol

时间	乙醇浓度					
Duration(min)	Concentration of ethanol(%)					
	0	20	40	60	80	100
20	0.034	0.747	1.141	1.392	1.471	1.462
40	0.054	0.865	1.153	1.399	1.475	1.466
60	0.078	0.912	1.160	1.403	1.476	1.470

由表 4 可以看出, 在低浓度范围内, 随着乙醇浓度的增大, 洗脱效果也显著增强, 但当乙醇浓度超过 80% 时, 洗脱效果反而略有下降。因此, 乙醇浓度以 80% 为宜。

2.2.3 黑莓红色素质量评价

对于按照本文提出的工艺方法提取的黑莓红色素与传统的乙醇提取法相比, 虽然提取率较低, 但色价却大幅提高(表 5), 表明大孔树脂吸附法可以有效纯化黑莓红色素, 提高黑莓红色素的质量。

2.3 黑莓红色素稳定性的初步研究

2.3.1 黑莓红色素对酸碱的稳定性

黑莓红色素对酸碱极为敏感, 在 pH4.0 以下时呈鲜艳的红色, 在可见光区域内其最大吸收波长在 510~

2.3.2 黑莓红色素的热稳定性

加热处理可使黑莓红色素溶液在 510nm 处的吸光度减小, 但当处理温度低于 80℃ 时其下降速度与降幅明显降低(图 3), 具有较好的热稳定性。食品加工中长时间的加热处理一般不超过 80℃, 否则就会造成营养成分的损失及其它一系列问题, 因此黑莓红色素可以满足一般食品热加工的要求。

3 结 论

3.1 温度对黑莓红色素浸提效果的影响最大, 其次为料液比、浸提次数及时间, 较佳的浸提工艺条件为料液比 1:6、温度 40~60℃、浸提 2 次、每次浸提 15min。

3.2 XDA-5、XAD-761、AB-8 等三种大孔吸附树脂均

丹参红色素的研究(II)—稳定性及应用

王海棠¹, 吴云骥¹, 王忠东², 陈海涛¹, 阳 勇¹

(1.河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471003;

2.洛阳市陆生天然植物研究所, 河南 洛阳 471039)

摘 要: 研究了光、热、氧化剂、还原剂、金属离子以及几种常用食品添加剂对丹参红色素稳定性的影响。应用试验表明, 丹参红色素可用于多种食品、饮料及糖果着色。安全无毒, 着色力强, 色泽明亮自然, 具有多种抗病、保健作用。丹参红色素的生产、应用及性质研究以前未见报道。

关键词: 丹参红色素; 稳定性; 吸光度; 应用试验

Study on Tanshen Red Pigment(II)—Stability and Application

WANG Hai-tang¹, WU Yun-ji¹, WANG Zhong-dong², CHEN Hai-tao¹, YANG Yong¹

(1.Chemistry and Pharmaceutical College, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China; 2.Luoyang Institute of Natural Botany, Luoyang 471039, China)

Abstract: In this paper, the stability and application of Tanshen red pigment were studied. The effects of several kinds of food additives, meta-lions, oxidizer, reducer, light and heat on the stability of Tanshen red pigment were studied. The applied test results showed that the pigment could be used in foods, beverages, sugars and so on. This pigment showed very safety, high tinctorial

收稿日期: 2003-12-30

基金项目: 河南省科委科技攻关资助项目(981070015)

作者简介: 王海棠(1945-), 女, 教授, 主要从事精细化工方面的研究。

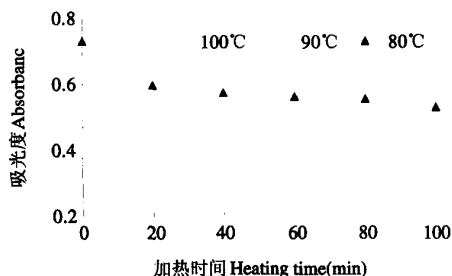


图3 加热处理对黑莓红色素溶液吸光度的影响

Fig.3 Influence of heat treatment on the absorbance of blackberry red pigment

可快速吸附黑莓红色素, 其中以 AB-8 树脂的吸附效果最好, 洗脱剂以 80% 乙醇溶液效果较好。

3.3 大孔树脂吸附法可以有效纯化黑莓红色素, 提高黑莓红色素的质量。

3.4 黑莓红色素对酸碱极为敏感, 适于在 pH4.0 以下的酸性条件下使用, 在 80℃ 以下具有较好的热稳定性。因此黑莓红色素可以作为一些酸性食品加工的着色剂。

参考文献:

- [1] 陈彦, 袁艺, 陈戈. 茶色素的制取工艺及稳定性研究[J]. 生物学杂志, 1999, 16(1): 20-22.
- [2] 李月秀, 康云川, 王吉华等. 萝卜红天然食用色素生产新工艺研究[J]. 精细化工, 2000, 17(10): 594-595, 598.
- [3] 黄小凤, 关勇. 从辣椒中提取食用红色素[J]. 食品科学, 1991, (7): 13-15.
- [4] 王威, 王春利, 闫炳宗. 天然食用玉米黄色素的研究[J]. 食品与发酵工业, 1994, (2): 36-40.
- [5] 李浩明, 高兰, 刘玉申. 葡萄红色素的提取与性质研究[J]. 精细化工, 1995, 12(5): 30-32.
- [6] 李严巍, 徐伯洪, 胡京萍. 黑加仑天然色素的研制[J]. 食品与发酵工业, 1990, (2): 36-41, 17.
- [7] 车振明, 刘宝琦. 沙棘黄天然色素的研究[J]. 食品工业科技, 1995, (1): 34-36, 27.
- [8] 陈海霞, 谢笔钧. 树脂法从茶叶中综合提取有效成分的研究[J]. 精细化工, 2000, 17(8): 493-495.
- [9] 凌关庭. 天然食品添加剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 226-228.