

安徽宁国山核桃外果皮色素的性质研究

凌庆枝¹, 袁怀波², 高明慧², 窦本银², 江力², 魏兆军²

(1. 浙江医药高等专科学校, 浙江 宁波

315100 2. 合肥工业大学生物与食品工程学院, 安徽 合肥

230009)

摘要: 用热水浸提法提取了安徽宁国山核桃的外果皮色素, 同时对其外观、颜色, 溶解性, 光谱特性, 稳定性等性质进行了研究, 结果表明宁国山核桃的外果皮色素呈酒红色, 是一种混合物, 溶解性良好, 对光的稳定性稍差, 但对温度、乙醇、食盐、蔗糖等的稳定性较好。宁国山核桃的外果皮色素是一类有较好应用前景的食用色素。

关键词: 山核桃外果皮; 色素; 性质

Study on Pigment Characteristics of Walnut Outer Peel

LING Qing-zhi¹, YUAN Huai-bo², GAO Ming-hui², DOU Ben-yin², JIANG Li², WEI Zhao-jun²

(1. Zhejiang Pharmaceutical College, Ningbo 315100, China;

2. School of Biotechnology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The pigment of walnut (Ningguo, Anhui Province) outer peel was extracted by the means of soaking in hot water. Meanwhile its outward, color, solution, light spectrum characteristics and stability were studied. The result indicated that the pigment of walnut outer peel is a wine-red mixture and well dissolved. The pigment is unstable under light but has a good stability for temperature, alcohol, salt and sucrose. Thus the pigment of walnut outer peel has a good prospect as an edible pigment.

Key words walnut outer peel; pigment; characteristic

中图分类号: TS264.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)10-0064-04

山核桃(*Carya cathayensis* Sarg.), 又名小胡桃、核桃楸, 属胡桃科、胡桃属植物, 系国家级保护的濒危植物, 是古老的孑遗树种之一, 被称为活化石。因其生长在气候优越, 土壤肥沃, 植被茂盛的自然环境中, 集山地之灵气而成, 故为纯野生天然绿色食品, 倍受人们亲睐^[1-2]。秀丽的天目山脉蜿蜒于皖浙两省, 在安徽宁国市东南部形成了独特的小气候, 形成了独特的山核桃产区, 宁国因此成为全国山核桃的中心生产基地, 荣获“中国山核桃之乡”的称号。

山核桃青果皮为山核桃未成熟时外部的一层绿色厚果皮, 在中医验方中叫青龙衣, 有一定的毒性, 成熟后变为深褐色。在山核桃产区, 其外果皮是废弃物, 现已对环境造成巨大的污染, 如能提取其色素并应用于食品等行业, 将会变废为宝, 既增加农民的收入, 又保护了环境, 意义重大。

目前的食用色素多为合成色素, 虽色泽鲜艳, 成本低廉, 但现代医学证明, 大多数化学合成色素都有不同程度的毒副作用, 故其使用受到限制, 正逐步被天然色素所取代。天然色素色泽自然, 食用安全, 且

有一定的营养和保健价值, 许多国家已使用天然色素来代替合成色素。因此, 开发利用天然色素对保障大众的健康, 保护环境, 促进食品工业的发展具有重要意义^[3-4]。

1 材料与方法

1.1 材料

山核桃外果皮采自安徽省宁国市南极镇山核桃原产地, 晾干后稍加粉碎, 备用。

1.2 方法^[5-10]

1.2.1 山核桃外果皮色素的提取

山核桃外果皮色素的提取采用纯热水恒温水浴法提取^[5-6]。

1.2.2 山核桃(宁国)外果皮色素性质的研究

1.2.2.1 山核桃外果皮中棕褐色色素溶液的制备

称取山核桃外果皮 20.0g, 于 250ml 锥形瓶中, 加入热纯水(60℃) 100ml, 搅拌, 于 60℃ 水浴锅中恒温浸提 20min, 过滤, 得棕褐色色素溶液。

收稿日期: 2007-07-18

作者简介: 凌庆枝(1963-), 男, 副教授, 博士, 研究方向为生物制药和食品生物技术。

1.2.2.2 外观、颜色^[7]

观察提取出的色素的外观、颜色、气味等特性。

1.2.2.3 色素的溶解性^[8]

取浓缩后的色素溶液, 分别加入不同的溶剂中, 观察色素的溶解性及溶解现象。

1.2.2.4 色素的光谱特性

取山核桃外果皮提取的色素溶液, 以蒸馏水作对照, 每隔 2 nm 波长测其吸光度, 分别求得可见光、紫外光光谱特性曲线。

1.2.2.5 色素的稳定性

分别测 pH、温度、光照、食盐、蔗糖和柠檬酸对色素稳定性的影响^[18]。

2 结果与分析

2.1 外观、颜色

提取出的山核桃外果皮色素呈酒红色, 也可称为葡萄红色, 感官较好, 随着浓度的增加, 其颜色加深, 浓缩至较大浓度时颜色为棕褐色。味道有点植物的清香。过滤或抽滤后的滤渣颜色是炭黑色。

2.2 色素的溶解性

将取出的山核桃外果皮色素分别溶解于 NaOH、HCl、乙醇、丙酮等溶液中, 结果表明, 该色素在上述溶液中溶解性良好。

表 1 色素的溶解性
Table 1 Solubility of pigment

溶剂	溶解性	溶解现象
0.1mol/L 的 NaOH 溶液	易溶	溶液从紫红色逐渐变为深棕褐色
0.1mol/L 的 HCl 溶液	溶	溶液为浅黄色
50% (V:V) 乙醇	溶	溶液为黄色
无水乙醇	溶	溶液为黄色, 并有少量沉淀生成
50% (V:V) 丙酮	溶	溶液为黄色
无水丙酮	溶	溶液为黄色, 颜色相对于上者有点暗

2.3 色素的光谱特性

2.3.1 可见光光谱特性

提取出的山核桃外果皮色素在 320~650nm 的波长范围内, 用可见光分光光度计每隔 2 nm 测其吸光度。从图 1 中的光谱特性曲线可知, 色素溶液在 320~470nm 的波长范围内, 吸光度曲线随波长的增加而迅速降低, 在 470~650nm 波长范围内, 其吸光度曲线随波长的增加而减小的趋势减缓。且该色素在可见光区无最大吸收波长, 推测其为混合物。

2.3.2 紫外光光谱特性

用紫外可见分光光度计测其不同波长下的吸光度。从图 2 中的光谱特性曲线可知, 该色素两样品均有

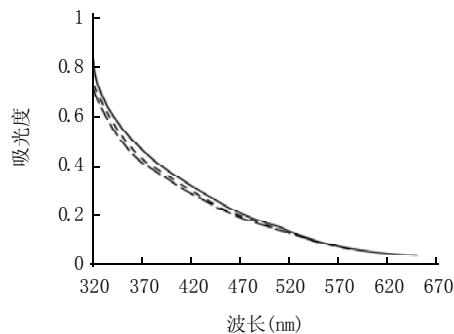


图 1 山核桃外果皮色素可见光光谱特性

Fig.1 Visible spectrum characteristics of pigment of walnut (Ningguo) outer peel

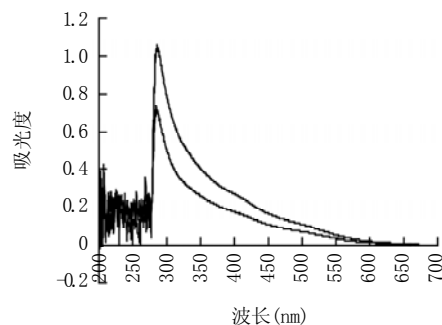


图 2 山核桃(宁国)外果皮色素紫外光光谱特性

Fig.2 UV spectrum characteristics of the pigment of walnut (Ningguo) outer peel

很多吸收峰, 故该色素应为混合物; 两样品的最大吸收峰值分别为 284.50nm 和 286.00nm, 在该波长处物质含量应为最大。

2.4 色素的稳定性

2.4.1 pH 值对色素稳定性的影响

研究 pH 值对色素稳定性的影响。用 0.1mol/L HCl 和 0.1mol/L NaOH 溶液调节 pH, 酸度计测定 pH, 观察不同 pH 值下色素颜色变化, 并在 510nm 波长处测其不同 pH 下的吸光度。结果表明, 提取出的色素的 pH 约为 7.4, 随 pH 的增加, 色素颜色逐渐加深, 直至变为深棕褐色; 然而随 pH 值的降低, 色素颜色逐渐变浅, 直至变为黄色。所以 pH 值对色素稳定性影响较大。

2.4.2 温度对色素稳定性的影响

在不同温度下恒温水浴 20min, 然后在 510nm 处测其吸光度, 结果表明, 随温度升高, 其吸光度值变化不大, 故该色素的热稳定性较好。

2.4.3 光照对色素稳定性的影响

将色素溶液在室温下置于光亮处, 每天定时在 510nm 处测其吸光度。结果表明, 该色素的吸光度值有波动, 且随着放置天数的增加, 色素逐渐变得混浊,

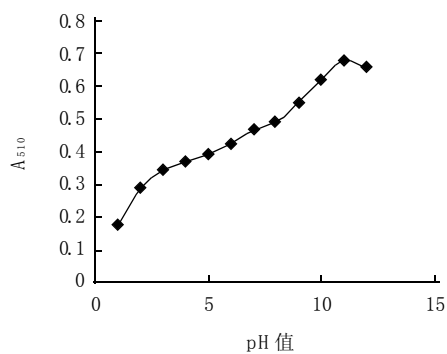


图3 pH值对山核桃(宁国)外果皮色素稳定性的影响

Fig.3 Effects of pH on stability of pigment of walnut (Ningguo) outer peel

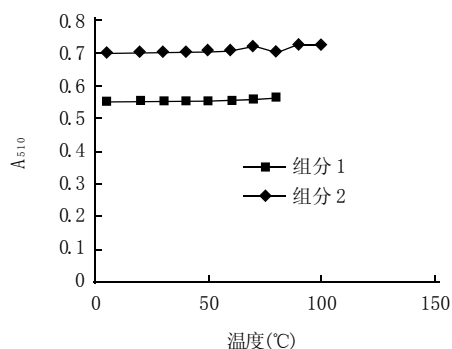


图4 温度对山核桃(宁国)外果皮色素稳定性的影响

Fig.4 Effects of temperature on stability of pigment of walnut (Ningguo) outer peel

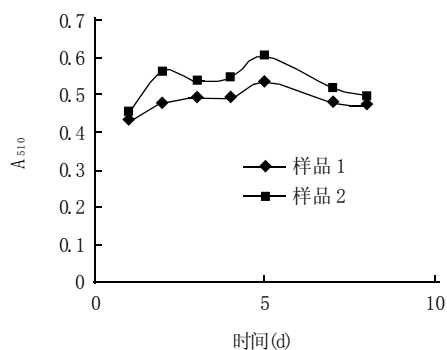


图5 山核桃(宁国)外果皮色素对光的稳定性研究

Fig.5 Effects of light on stability of pigment of walnut (Ningguo) outer peel

故色素对光的稳定性稍差。

2.4.4 色素的耐氧化还原性

将加入 30.0% H_2O_2 、无水 Na_2SO_3 和对照色素溶液一起在室温下放置 8d, 每天定时在 510nm 处测其吸光度。结果表明, 色素中加入 30.0% H_2O_2 后, 颜色变浅, 且随时间的增加, 越来越浅, 直至接近无色。加入无水 Na_2SO_3 后, 色素颜色变深, 但色素吸光度值变化不大。故色素受氧化剂 H_2O_2 影响较大, 但还原剂无水 Na_2SO_3 对其影响较小。

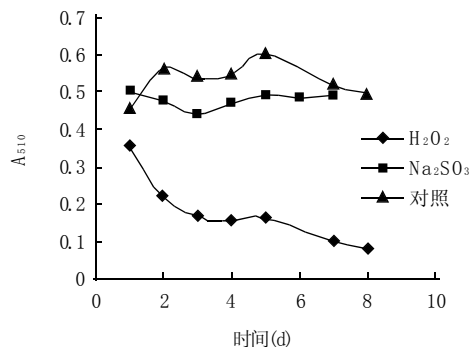


图6 山核桃(宁国)外果皮色素的耐氧化还原性

Fig.6 Characteristics of oxidation-resistant and reduction-resistant of pigment of walnut (Ningguo) outer peel

2.4.5 乙醇对色素稳定性的影响

将乙醇加入色素溶液后在室温下放置, 每天定时在 510nm 处测其吸光度。结果表明, 色素的吸光度在 0.329~0.376 之间, 故该色素对乙醇的稳定性很好, 且加入乙醇后色素的颜色变为诱人的深酒红色。

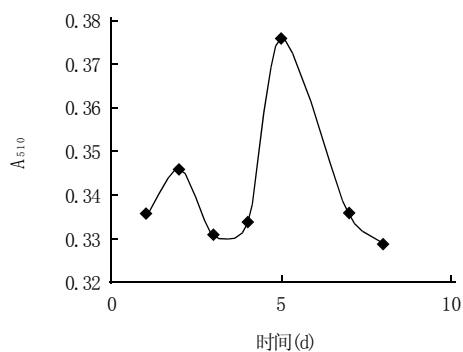


图7 乙醇对山核桃(宁国)外果皮色素稳定性的影响

Fig.7 Effects of ethyl alcohol on stability of pigment of walnut (Ningguo) outer peel

2.4.6 食盐、蔗糖和柠檬酸对色素的影响

配制不同浓度的食盐、蔗糖、柠檬酸色素溶液,

表2 食盐、蔗糖、柠檬酸对色素稳定性的影响

Table 2 Effect of salt, sucrose and citric acid on stability of pigment of walnut (Ningguo) outer peel

所加物质	无	食盐浓度(%)		蔗糖浓度(%)		柠檬酸浓度(%)	
		5	10	5	10	5	10
A ₅₁₀	样品一	0.555	0.535	0.525	0.538	0.526	0.389
	样品二	0.709	0.697	0.679	0.677	0.665	0.545

丁草胺人工抗原及抗体制备研究

雷红涛, 肖治理, 方坚生, 沈玉栋, 刘文字, 孙远明*, 冯伟雯

(广东省教育厅食品质量安全重点实验室, 华南农业大学食品安全研究所, 广东 广州 510642)

摘要: 以除草剂丁草胺、巯基丙酸为原料, 合成丁草胺半抗原, 用氢核磁共振、电喷雾质谱、红外光谱方法进行鉴定; 通过活泼酯法将半抗原与载体蛋白偶联制备丁草胺人工抗原, 用紫外光谱法对其鉴定; 免疫动物后, 间接竞争 ELISA 检测鉴定抗体。结果表明, 巯基丙酸与丁草胺连接生成半抗原, 半抗原被连接到载体蛋白上, 丁草胺人工抗原合成成功, 获得了丁草胺小鼠抗血清。棋盘滴定法确定包被抗原工作浓度为 $3\mu\text{g/ml}$, 抗血清稀释倍数为 32000 倍。建立了间接竞争 ELISA 标准曲线, 丁草胺 IC_{50} 为 $1.44\mu\text{g/ml}$, 检测限为 $0.47\mu\text{g/ml}$ 。

关键词: 丁草胺; 人工抗原; 抗血清

Preparation of Artificial Antigen and Antibody for Butachlor

LEI Hong-tao, XIAO Zhi-li, FANG Jian-sheng, SHEN Yu-dong, LIU Wen-zi, SUN Yuan-ming*, FENG Wei-wen
(Key Laboratory of Food Quality and Safety, Education Department of Guangdong Province, Institute of Food Safety,
South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Butachlor was used to react with 3-mercaptopropionic acid to synthesize the hapten, and the structure of the hapten was identified by ^1H nuclear magnetic resonance, electro-spray ionisation mass spectrometry and infrared spectrometry, respectively. Then, artificial antigen was prepared by modified active ester method, and the conjugate was identified by ultraviolet spectrometry. Finally, the specificity of the antiserum was confirmed by indirect competitive ELISA. The results showed that 3-mercaptopropionic acid is linked to butachlor, the hapten linked to carrier protein, the artificial antigen synthesized, and antiserum

收稿日期 2006-07-03

*通讯作者

基金项目: 国家自然科学基金项目(20377016); 广东省自然科学基金项目(032240);

粤满仓关键领域重点突破项目(2006A25005002)

作者简介: 雷红涛(1973-), 男, 副教授, 博士, 主要从事有害物残留免疫分析研究。

观察色素颜色变化, 并在 510nm 处测其吸光度。结果表明, 柠檬酸会使色素颜色稍微变浅; 而食盐和蔗糖对色素颜色几无影响。故该色素对蔗糖和柠檬酸等食品添加剂稳定性较好。

3 结论

3.1 热水浸提所得的山核桃(宁国)外果皮色素呈酒红色, 且随着浓度的增加颜色加深, 浓缩至较大浓度时颜色为棕褐色, 有点植物的清香味; 溶解性良好; 为混合物; pH 对色素影响较大, 光、 H_2O_2 、对色素有一定影响, Na_2SO_3 、柠檬酸对色素影响较小, 温度、食盐、蔗糖对色素几乎无影响, 乙醇对色素有增色效应。

3.2 宁国山核桃外果皮色素是一种有开发前景的食用色素。

参考文献:

- [1] 贺士元. 河北植物志[M]. 石家庄: 河北科学出版社, 1986: 249-252.
- [2] 章亭洲. 山核桃的营养、生物学特性及开发利用现状[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(4): 90-93.
- [3] 周靖, 尹永彪, 邵艳秋. 山核桃青果皮中矿物元素的测定[J]. 牡丹江师范学院学报, 2001(4): 19-20.
- [4] 罗勤贵. 核桃系列综合深加工[J]. 食品科学, 1994, 15(12): 56-58.
- [5] 吕俊芳, 张美丽, 刘启瑞, 等. 核桃外果皮中棕褐色色素的提取及性质测试[J]. 化学研究与应用, 2001, 13(4): 387-390.
- [6] 许泽宏, 谭建红, 张霞, 等. 核桃外皮天然食用色素的提取与理化性质[J]. 四川师范大学学报, 2006, 29(4): 488-490.
- [7] 张水华. 食品分析实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 34.
- [8] 刘长虹. 食品分析实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 93.
- [9] 李桂华. 油料油脂检验与分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 111-115.
- [10] 许牡丹, 毛跟年. 食品安全性与分析检测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 196.