

微波萃取花生壳天然黄色素及其稳定性研究

林 棋 魏林海 福州师范高等专科学校化学系 福州 350011

T5202 A

摘要 本文对福建产花生壳进行微波萃取天然黄色素及其稳定性研究。研究表明微波萃取的工艺条件是:以 pH = 3, 体积分数 70% 的乙醇水溶液作提取剂, 原料与提取剂配比为 1g: 5ml, 微波辐射功率 120W 辐射时间 200s。对该色素稳定性研究的结果表明, 该色素为水溶性色素, 属黄酮类色素, 适用 pH 值范围比较广, 尤其碱性状态效果最佳, 对光、热稳定性好, 大多数食品添加剂对色素稳定性影响不大, 对氧化剂 H_2O_2 的耐受能力较差, 对还原剂 Na_2SO_3 的耐受能力强。

关键词 花生壳 天然黄色素 微波萃取 稳定性

Abstract The microwave extraction and stability of the natural yellow pigment in the coat of peanut, grown in Fujian were studied. The optimum conditions for microwave extracting were: pH = 3, 70% (volume percent) ethanol as extractant, ratio of material to extractant 1g: 5ml, microwave power 120W and microwave irradiation time 200s. The kind of pigment could be applied to pH value widely, and presents best colour in base media. It had good light resistance, heat resisting property. Some common food additive was not affected on stability. The pigment had less resistance capability against oxidizing agent - H_2O_2 , and had better endurance capability against reducing agent - Na_2SO_3 .

Key words The coat of peanut Natural yellow pigment Microwave extraction Stability

天然色素具有无毒性, 稳定性能好, 色调自然, 颜纯。色逼真等优点, 有逐步取代人工合成色素的趋势, 开发、研究和应用天然色素, 对保证人类的健康和发展绿色食品工业都是十分重要的。

花生是我国盛产的农作物, 但是加工、食用后的花生壳, 除少部分作为造纸或生产化工产品的原料被利用外, 更多的是当作燃料或弃之农田, 因此利用花生壳提取天然黄色素, 作为食品添加剂, 肯定具有重要的开发价值。微波萃取是将微波激活与传统的溶剂萃取法结合起来而形成的新型萃取方法^[1~3], 具有萃取时间短, 提取效率高, 溶剂用量少等优点。我们对花生壳进行微波萃取提取天然黄色素, 并对色素的稳定性进行初步的研究。

1 材料与方法

1.1 仪器和材料

改造过的 Galanz WP700J17 型微波炉, 756MC 紫外可见光分光光度计(上海第三分析仪器厂), 电热恒温水浴锅(北京泰克仪器有限公司), PHS-P1 型酸度计(上海第二光学仪器厂), 电动植物粉碎机(上海微型电机厂)。材料产自福建福清地区, 所用试剂均为化

1.2 微波萃取方法

将花生壳磨碎后, 准确称量 10g, 装入烧瓶, 加入一定量的 70% 乙醇-水溶液, 放入微炉辐射 40s 后, 稍微冷却, 重新利用微波辐射 40s, 重复以上步骤直至辐射时间累计到 160~240s, 将提取液冷却过滤, 除去物料后所得滤液经减压蒸馏或常压蒸馏回收乙醇, 得到深黄色透明色素水溶液。

1.3 色素的鉴定

1.3.1 色素液光谱分析

用 1cm 比色皿在 200~450nm 波长范围用 756MC 型紫外可见光分光光度计测定其特征吸收光谱, 判定其最大吸光度相应的波长。

1.3.2 色素特殊显色反应

1.3.2.1 盐酸-镁粉反应: 取色素提取液 5ml 加入少许镁粉, 振荡后, 再加入几滴盐酸, 观察现象。

1.3.2.2 中性醋酸铅沉淀反应: 取色素提取液 5ml, 逐滴加入新配制的饱和中性醋酸铅溶液, 观察现象。

1.3.2.3 氧化铁显色反应: 取色素提取液 5ml, 逐滴加入 1% $FeCl_3$ 溶液, 振荡观察现象。

1.4 色素的稳定性试验

1.4.1 pH值对色素的影响：各取色素提取液5ml，分别用NaOH和HCl调至不同pH值，振摇，室温静置30min，在355nm处测其吸光度。

1.4.2 光对色素稳定性的影响：将pH=9的色素溶液放在40W紫外灯下20cm处照射不同的时间，在355nm处测其吸光度。取色素提取液分别放置在室外自然光和室内自然光下，定时取样，在355nm处测其吸光度。

1.4.3 温度对色素稳定性的影响：取一定量的色素提取液pH调至9，分成4份，分别置于不同温度热水浴中加热不同的时间，在355nm处测其吸光度。

1.4.4 氧化剂对色素稳定性的影响：以H₂O₂作氧化剂，配制不同浓度的H₂O₂色素溶液，室温放置1h，在355nm处测其吸光度。

1.4.5 还原剂对色素稳定性的影响：以Na₂SO₃作还原剂，配制不同浓度的Na₂SO₃色素溶液，室温放置1h，在355nm处测其吸光度。

1.4.6 食盐对色素稳定性的影响：配制不同浓度的NaCl色素溶液，室温放置1h，在355nm处测其吸光度。

1.4.7 蔗糖对色素稳定性的影响：取一定量pH=9的色素提取液，分别配制不同浓度的蔗糖色素溶液，室

温放置1h，在355nm处测其吸光度。

1.4.8 维生素C对色素稳定性的影响：取一定量pH=9的色素提取液，分别配制不同浓度的维生素C色素溶液，在355nm处测其吸光度。

1.4.9 防腐剂对色素稳定性的影响：以苯甲酸钠作防腐剂，配制不同浓度的苯甲酸钠色素溶液，在355nm处测其吸光度。

1.4.10 不同金属离子对色素稳定性的影响：CaCl₂、KCl、MgSO₄、FeCl₃、CuSO₄、Pb(AC)₂、ZnSO₄，分别配制不同浓度的Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺的色素溶液，在355nm处测其吸光度。

2 结果和分析

2.1 色素的提取

为了优化色素的提取工艺，我们固定微波辐射功率为120W，设计了L₁₆(4⁴)正交实验组合表。对微波辐射时间(A)、物料配比(B)、提取液的pH值(C)、提取液中乙醇的体积分数(D)等因素进行研究，结果见表1。

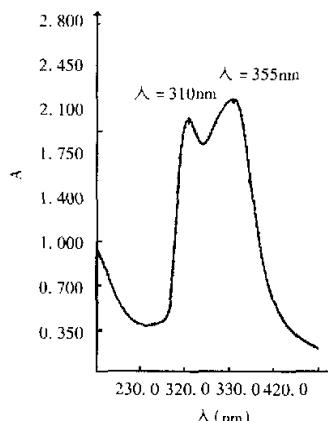
表1结果表明：(1)物料配比(B)、微波辐射(A)、提取液pH值(C)、提取液中乙醇的体积分数(D)等对

表1 L₁₆(4⁴)正交实验表

实验号	微波辐射时间A(s) (间隔40s)	物料配比B g: ml	pH值C	体积分数D (%)	吸光度A ₃₅₅
1	120	10: 50	1	30	2.41
2	120	10: 70	3	50	2.40
3	120	10: 90	5	70	2.48
4	120	10: 110	9	90	0.716
5	160	10: 50	3	70	2.58
6	160	10: 70	1	90	1.02
7	160	10: 90	9	30	2.09
8	160	10: 110	5	90	2.54
10	200	10: 70	9	70	1.177
11	200	10: 90	1	50	0.728
12	200	10: 110	3	50	2.73
14	240	10: 70	5	30	1.663
15	240	10: 90	3	90	2.45
16	240	10: 110	1	70	2.51
K ₁	8.006	10.26	6.675	7.914	
K ₂	8.147	6.267	9.181	8.308	
K ₃	6.196	7.748	9.133	8.747	
K ₄	9.353	7.427	7.713	6.733	
R	3.157	4.0	2.506	2.014	
最优组合	A ₄	B ₂	C ₂	D ₁	

色素提取液的 A_{355} 影响大小顺序是 $B > A > C > D$ 。 (2) 优化工艺条件是 $A_4B_1C_2D_1$, 即微波辐射时间积累 240s, 物料配比为 1g: 5ml, pH = 3, 体积分数为 70%。

2.2 色素液的光谱分析



图示表明: 色素液在 355nm 处有最大吸收峰, 并在 310nm 处有一个小吸收峰。

图 1 色素液的光谱分析图

2.3 色素的特殊显色反应

2.3.1 盐酸 - 镁粉反应: 向色素液加入少许镁粉, 振荡后, 再加数滴盐酸后, 色素液产生气泡, 颜色变深; 若不加镁粉, 而加盐酸, 则无气泡产生。表明该色素属黄酮类化合物^[4], 能在盐酸 - 镁粉作用下, 被氧化还原。

2.3.2 中性醋酸铅反应: 滴加饱和中性醋酸铅溶液后, 产生黄色沉淀, 并随中性醋酸铅溶液增多, 沉淀增多, 表明该色素成分中含有酚基, 而酚基是黄酮类化合物分子结构官能团之一^[4]。

2.3.3 氯化铁显色反应: 滴加 1% $FeCl_3$ 溶液, 有棕褐色沉淀产生, 这是分子中含有酚羟基与三氯化铁作用的结果^[4]。

根据以上实验结果可初步认为: 该色素属于黄酮类色素。

2.4 色素的稳定性试验

2.4.1 pH 值对色素稳定性的影响(结果见表 2)

表 2 pH 值对色素稳定性的影响

pH 值	1	3	5	9	11
A_{355}	1.87	2.03	2.19	2.48	2.35

实验结果可知, 该色素吸光度由 pH 1~5 逐渐增大, 当 pH = 9 时增大较多, 色调由淡黄色变为金黄色, 所以该色素的 pH 值适用范围宽, 可以在不同 pH 值下

使用。

2.4.2 光对色素稳定性的影响 pH = 9 的色素液在 40W 紫外线灯照射不同时间, 结果见表 3, 室外自然光、室内自然光照射不同时间, 结果见表 4。

表 3 光对色素稳定性的影响

时间 (h)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
A_{355}	1.219	1.183	1.159	1.303	1.297	1.261	1.295	1.254	1.231

表 4 光对色素稳定性的影响

时间 (d)	0	1	3	5	8	10
室内自然光 A_{355}	2.11	2.09	2.04	2.02	2.01	2.02
室外自然光 A_{355}	2.11	2.06	2.03	2.00	1.98	1.912

表 3、表 4 结果显示, 黄色素经紫外光、室内自然光、室外自然光照射, 吸光度无明显变化, 说明其耐光性好。

2.4.3 温度对色素稳定性的影响(实验结果见表 5)

表 5 温度对色素稳定性的影响

温度 (℃)	0	0.5h	1h	2h	3h	4h
20	1.364	1.360	1.350	1.348	1.351	1.346
45	1.307	1.310	1.302	1.364	1.287	1.294
65	1.278	1.275	1.343	1.364	1.285	1.271
85	1.210	1.193	1.178	1.364	1.289	1.235

由表 5 结果表明, 黄色素溶液随温度和加热时间延长, 吸光度无多大变化, 说明其热稳定性好。

2.4.4 氧化剂对色素稳定性的影响(结果见表 6)

表 6 氧化剂对色素稳定性的影响

H_2O_2 (%)	0	0.5	1	1.5	2
1.0h. A_{355}	0.242	0.186	0.151	0.136	0.118

从表 6 可知, 黄色素的耐氧化性较差, 因此, 在使用与保存时, 应避免与氧化剂混用。

2.4.5 还原剂对色素稳定性的影响(结果见表 7)

表 7 还原剂对色素稳定性的影响

Na_2SO_3 (%)	0	0.08	0.16	0.32	0.64
1.0h. A_{355}	0.242	0.297	0.265	0.276	0.238

结果表明, 加入 Na_2SO_3 , 吸光度几乎没有下降, 说明黄色素耐还原性好。

2.4.6 食盐对色素稳定性的影响(结果见表 8)

结果表明, 加入 Na_2SO_3 , 吸光度几乎没有下降, 说明黄色素耐还原性好。

表 8 食盐对色素稳定性的影响

NaCl(%)	0	0.5	1	1.5	2
1.0h, A ₄₅₅	0.667	0.689	0.603	0.590	0.587

2.4.7 蔗糖对色素稳定性的影响(结果见表9)

表 9 蔗糖对色素稳定性的影响

蔗糖(%)	0	2	4	6	8	10
1.0h, A ₄₅₅	0.637	0.612	0.637	0.647	0.592	0.627

结果表明, 蔗糖对黄色素基本无影响, 可以作为添加剂使用。

2.4.8 维生素C对色素稳定性的影响(结果见表10)

表 10 维生素C对色素稳定性的影响

维生素C(%)	0	1	2
0h	0.902	0.916	0.953
1h	0.901	0.752	0.928
2h	0.895	0.745	0.520
3h	0.890	0.752	0.357
4h	0.892	0.721	0.292

结果表明, 加入维生素C, 色素的吸光度变化较大, 且有少量絮状物出现, 表明维生素C对色素稳定性有不良影响。

2.4.9 防腐剂对色素稳定性的影响(结果见表11)

表 11 防腐剂对色素稳定性的影响

苯甲酸钠(%)	0	0.1	0.3	0.4	0.5	0.6
2.0h, A ₄₅₅	0.667	0.582	0.653	0.599	0.588	0.642

结果表明, 黄色素吸光度变化很小, 说明防腐剂对色素稳定性基本无影响, 可以作为添加剂使用。

2.4.10 不同金属离子对色素稳定性的影响(结果见

表 12 不同金属离子对色素稳定性的影响

M ⁿ⁺ (mol/L)	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
0	1.385	1.385	1.385	1.385	1.385	1.385	1.385
2 × 10 ⁻⁴	1.386	1.647	0.951	1.591	0.577	0.474	0.666
1 × 10 ⁻³	1.352	1.585	0.964	2.19	0.480	0.289	0.738
5 × 10 ⁻⁴	1.348	1.508	1.00	2.30	0.458	0.242	0.813

表 12)

结果表明: Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺对色素影响不大, 而 Fe³⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺影响大, 且浓度增大到 5 × 10⁻⁴ mol/L 时, 溶液颜色变浅, 且有沉淀生成, 因此, 黄色素应避免与这些离子共用, 以免丧失稳定性。

3 结论

3.1 利用微波萃取花生壳中的黄色素, 具有时间短, 提取率高, 溶剂用量少等优点。正交实验结果表明, 萃取的优化条件是: 微波功率 120W, 时间 240s, 物料配比为 1g: 5mL, 提取液的 pH = 3, 乙醇体积分数为 70%。

3.2 天然黄色素为水溶性色素, 属黄酮类色素。

3.3 天然黄色素适用 pH 范围广, 尤其碱性状态下效果更好, 光、热稳定性好。大多数食品添加剂对其无不良影响。耐氧化性较差, 耐原性较好。

参考文献

- 潘学军, 刘会洲, 徐永源. 微波辅助提取(MAE)研究进展. 化学通报, 1999(5): 7~12.
- 郝金玉、黄若华、王平艳等. 微波萃取除虫菊酯. 精细石油化工, 2001(2): 47~49.
- 缪宏良. 微波辐照诱导萃取天然香料. 上海轻工业出版社, 1994, 29~32.
- 北京医学院、北京中医学院主编. 中草药成分化学. 北京: 人民卫生出版社, 1980, 289~291, 301.

乌龙茶多糖提取条件的优化

T527 A
倪德江 谢笔钧 宋春和 华中农业大学茶学系 武汉 430070

摘要 研究了温度、时间、茶水比、pH 值对茶多糖(TPS)提取率及活性的影响。结果表明, 各因子影响 TPS 提取率的重要程度依次为 pH 值、温度、时间、茶水比, 影响 TPS 活性的主要因子是 pH 值, 在酸性或碱性环境下提取的 TPS 糖含量和蛋白质含量低, 活性最低。回归模型的显著性检验达极显著水平($F > F_{0.01}(14, 21)$), 失拟性检验不显著($F < F_{0.05}(10, 11)$), 无失拟因素存在, 说明模拟较好地拟合 TPS 提取率与各因子之间的关系。结合 TPS 提取率及活性测定, 利用期望