

四、结束语

果仁巧克力本来已是巧克力类制品中的上品了,她除巧克力故有香味外,还增添了不同类型的果仁香味。最后在果仁巧克力外表面涂

布五彩缤纷的糖衣外壳。这样,既增强了巧克力制品的抗热性能,又改善了巧克力棕色的单一色调,为制品增添了无限光彩。糖衣抛光果仁巧克力确是巧克力制品的一个发展方向。

高粱红色色素的初步研究

北京大学

张爱琴 方昭希

辽宁省分析测试研究中心 姜莉青 张志群

摘 要

从高粱颖片中制备出一种红色色素。本文研究了高粱红色色素的提取条件及各种因素对其稳定性的影响。根据纸层析、薄层层析、光谱鉴定及其与 AlCl_3 的反应特性初步鉴定高粱色素的主要成分是5, 7, 4'-三羟基花色甙和5, 7, 3, 4'-四羟基花色甙。

人工合成的食品色素因其化学性质稳定、着色性好,色泽鲜艳,价格低廉而在食品工业中得到广泛应用。但近年来,人们对合成色素的安全性提出疑问,不少国家对合成食用色素的使用及用量均做了严格的限制。

天然色素存在于生物体内(主要在植物中),做为食品色素比较安全。但天然色素不够稳定,着色性能差,成本高,限制了天然色素的使用。因此对天然色素的研究重点一方面应放在采取措施提高天然色素的稳定性和着色性,另一方面应开发新的来源丰富的天然色素,以降低成本。我国地域辽阔,动植物资源丰富,为研制新的天然色素提供了极为有利的条件。

高粱在我国广泛栽培。高粱籽粒除供食用和饲料外,还是酿酒、制醋的主要原料。但高粱颖片(即高粱壳)一般是做为废物丢弃了。我们用乙醇从高粱颖片中提取出一种红色色素,并对它的稳定性和化学组成进行了初步研究,以便为进一步开发利用这一丰富的天然资

源提供一些基本资料。

一、材料

晋杂四号高粱颖片,洗净,干燥、磨碎(过20~40目筛)后备用。

二、提取条件的选择及提取工艺路线

1. 浸提溶剂的选择 应选择无毒、廉价、提取率高、易回收的溶剂做为浸提溶剂。经对甲醇、乙醇、丙酮、水、乙酸乙酯等溶剂进行比较,以60%乙醇溶液为浸提溶剂最佳。高粱颖片与浸提溶剂的比例为1:4~5(重量/体积)。

2. 浸提温度的选择 如图1所示,50℃以下色素的提取量(以495nm的吸光度表示)随温度的升高而增加。60~100℃之间无大的变化。因此,我们确定浸提温度以50~60℃为宜。

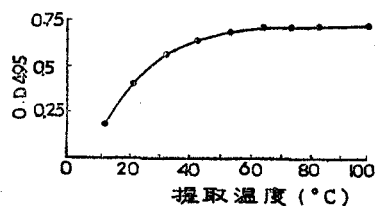


图1 温度对色素提取量的影响

3. 浸提时间 在50℃浸提温度下,浸提时间以20~24小时为宜。还可进行第二、第三次浸提,第二、第三次浸提液可留做下批原料的第一次浸提溶剂。第二、第三次浸提的时间可

适当缩短。

4. 提取高粱红色色素的工艺路线

原料(高粱颖片)→洗净、干燥、磨碎、过20~40目筛
↓
60%乙醇溶液
→浸提20~24小时, 温度50~60℃→减压抽滤→真空浓缩→浓缩膏→脱水、干燥→成品

所得产品为有金属光泽的红棕色粉末。提取率为4.5~5.7%, 色价 $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 30$

三、高粱红色色素的理化性质

1. 光谱特性 图2是 高粱色素在60%乙醇溶液中的可见区吸收光谱, 吸收峰位于495nm。

2. 溶解时 表1为高粱色素在不同溶剂中的溶解情况。由表1可以看出高粱色素是醇溶性的, 不溶于冷水, 而在热水中微溶。

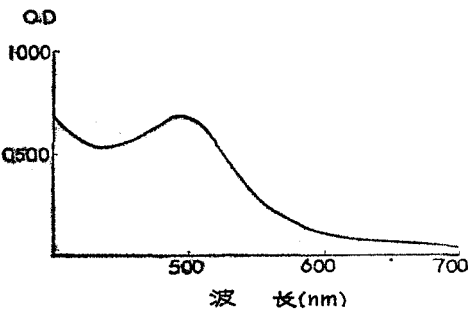


图2 高粱色素在60%乙醇溶液中的吸收光谱

3. 高粱色素成品粗成分分析

表1 高粱色素在不同溶剂中的溶解性

溶 剂	甲醇	乙醇	丙酮	乙酸乙酯	热水	冷水	三氯甲烷	苯	乙醚	醋酸
溶解情况	溶	溶	溶	不溶	微溶	不溶	不溶	不溶	不溶	溶
呈现颜色	大红	大红	大红	—	紫红	—	—	—	—	黄色

1. 水分含量 8.6%
2. 灰分含量 5.09%

3. 重金属含量 pb<10ppm Hg=1ppm

4. 农药残留量分析

六六六 7.75μg/kg

DDT 未检出

四、高粱红色色素的稳定性

1. pH的影响 在60%的乙醇溶液中, 随着溶液 pH 逐渐升高, 色素溶液的颜色依次发生如下变化: 橙红—浅红—玫瑰红—紫罗兰。图3为高粱色素在pH2.89~pH8.92的溶液中的吸收光谱。可以看到随着pH的升高, 原来在495nm处的吸收峰高度逐渐降低, pH7以后最大吸收波长向长波方向移动, 这是由于花色素的结构随着pH的变化而发生变化的缘故。

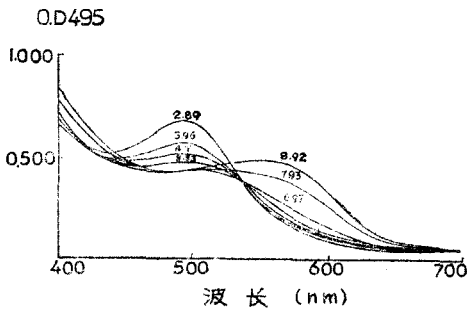


图3 不同pH条件下高粱色素的吸收光谱

2. 光稳定性 大多数天然色素在溶液中易被光破坏^[1]。表2为高粱色素溶液放置室外接受日光直接照射时溶液吸光度的变化。由表中可以看到, 室外放置336小时(14天)后色素含量仅下降35%(OD495由0.39下降到0.246)。在室内散射光下, 14天后色素含量无变化。

在表2中还可以看到一个现象, 即在照光开始后的头几个小时内 (无论是日光照射或黄光灯照射), 色素溶液在465nm的吸光度均升

表2 日光对高粱色素稳定性的影响

处 理	O. D 495	时 间 (h)							
		0	7	31	55	79	104	152	336
60%乙醇溶液	光	0.380	0.515	0.464	0.435	0.408	0.373	0.345	0.246
	暗	0.380	0.395	0.395	0.397	0.395	0.392	0.392	0.391
15%乙醇溶液	光	0.450	0.525	0.483	0.464	0.434	0.401	0.369	0.247
	暗	0.450	0.470	0.474	0.474	0.473	0.472	0.470	0.455

高, 随着照光时间的延长, 吸光度才逐渐下降。这种增色现象以前未见报道过。

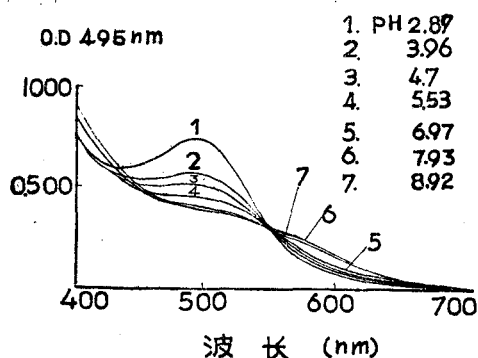


图 4 高粱色素在不同pH的溶液中照光120小时后的吸收光谱
光强 $100\sim110\mu\text{mole}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, 温度 $28\sim30^\circ\text{C}$

图 4 为在不同pH条件下, 色素溶液在 $28\sim30^\circ\text{C}$, 光照强度为 $100\sim110\mu\text{mole}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 条件下, 照光 120 小时后吸收光谱的变化。与图 2 比较, 在pH 7 以上的溶液中, 色素在 $540\sim620\text{nm}$ 范围内的吸光度大大下降, 而在 pH 2.86~6 的溶液中, 原来在 495nm 的吸光度仅稍稍下降, 但光谱形状变化不大。这说明在偏碱性溶液中, 色素易被光破坏; 在酸性条件下, 色素对光的稳定性较强。

3. 热稳定性 表 3 表示温度对色素稳定性的影响。色素溶液在 100°C 处理 90min 和在 121°C 15 磅压力下处理 20min, 色素含量仅稍稍下降, 这说明高粱色素对热的稳定性较高。

表 3 温度对色素稳定性的影响

时间 (min)	温 度 ($^\circ\text{C}$)				
	35	55	75	100	121 (压力15磅)
0	0.485	0.480	0.473	0.475	0.375
30	0.480	0.470	0.465	0.470	0.355 (20min)
60	0.480	0.470	0.460	0.470	
90	0.480	0.470	0.460	0.460	

4. 其它因素对色素的影响

1. 柠檬酸的影响 在 pH 2~4 (0.1M) 的柠檬酸缓冲液中, 室温下放置几小时后, 色素逐渐沉淀下来。pH 5 以上的柠檬酸色素溶液, 不会出现混浊和色素沾淀。

2. 添加 5% 蔗糖为葡萄糖, 65°C 加热 30

分钟, 对色素颜色无影响。

3. 金属离子的影响 在色素溶液中分别添加 500 ppm 的 Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} 后, Fe^{3+} 立刻引起色素溶液颜色的改变, 由红变为紫褐色, 并出现沉淀。 Fe^{2+} 使色素溶液呈紫色, 也出现沉淀。 Cu^{2+} 加入后色素溶液呈紫红色, 出现少量沉淀。其它金属离子 Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} 对色素无影响。

五. 高粱红色色素的化学本质

纸层析和薄层层析的结果表明, 高粱颖片所含色素不是单一色素, 至少有两种色素组成。根据层析分离出的各色带的光谱性质以及与 AlCl_3 反应后的变化, 经与文献资料进行比较⁽²⁾, 初步确定高粱色素的主要成分为 5, 7, 3', 4'-四羟基花色甙和 5, 7, -4'-三羟基花色甙。它们都是 3 位碳上无羟基的花色素。

六. 高粱色素的应用前景

高粱色素来自高粱颖片, 是天然色素。提取溶剂是对人体无害的乙醇, 重金属含量和农药残留量极低, 可以说高粱色素做为食品添加剂是安全的。

从以上的实验结果可以看到, 高粱色素在酸性和中性 pH 溶液中不仅颜色鲜艳(橙红—玫瑰红), 而且无论对光照或是对温度都有较高的稳定性。这主要是由于高粱色素的两个主要成分 5, 7, 4'-三羟基花色甙和 5, 7, 3', 4'-四羟基花色甙均为 3 位碳上无羟基花色素。与 3 位碳上有羟基的花色素相比, 3 位碳上无羟基的花色素要稳定得多。这一点 Sweeny 已在 1983 年报道过⁽³⁾。

高粱色素是从高粱颖片提取出来的。高粱颖片中基本上是废弃物, 原料成本自然很低, 而且我国种植高粱的面积很广, 因此原料来源十分丰富。色素提取率可达 $4.5\sim5.7\%$, 这在天然色素的提取率中是较高的。

综上所述, 高粱色素安全性高, 稍定性好, 原料丰富, 价廉, 无异味, 作为一种新的食品添加剂或者着色剂有着广阔的前景。

参考文献

- [1] Mazza, G., 1987, Recent development in the

stabilization of anthocyanins in food products. Food Chemistry, 25: 207-225

(2) Harborne, J. B., 1957, Spectral methods of characterizing anthocyanins. Biochem. J., 29 (12): 776-

779

(3) Sweeny, J. G., Iacobucci, G. A., 1983, Effect of substitution on the stability of 3-deoxyanthocyanidins in aqueous solutions. J. Agric. Food Chem., 31: 531-533

鹿角藻胶的分散度和溶解度

一般来说当温度高于鹿角藻胶的凝胶温度时, 粉状鹿角藻胶可慢慢地溶解并形成粘稠性溶液, 此时必须特别注意的是体系是否出现凝块, 因为它会阻碍鹿角藻胶的溶解。为了使鹿角藻胶更好地溶解, 最基本的改进方法是利用粉末状鹿角藻胶以增大固-液界面积, 从而可获得良好的分散体系。要使鹿角藻胶分散均匀, 可将已形成块状物粉碎(强烈搅拌、高速混合均质)或在块状物形成之前保证鹿角藻胶分散均匀, 而后者可以用与鹿角藻胶粉不起化学作用的物质如蔗糖预先混合后再溶解而获得。例: 鹿角藻胶与干糖的比例为 1:10 时, 可将鹿角藻胶充分地“分隔开”。另外, 当鹿角藻胶分散时, 若系统中处于胶凝条件(阳离子、温度)时也会影响鹿角藻胶的溶解。这是因为胶凝条件会阻止鹿角藻胶初期溶解并造成凝块现象。鹿角藻胶分散后, 提高系统的温度, 继续搅拌, 可以使鹿角藻胶充分溶解。

以上所述的特性, 对试验者来说将大有帮助。

经调配的鹿角藻酸其溶解度通常是很不一致的, 其主要原因是样品的聚合度分布性及结构的变化, 原则上溶解度需要一个比胶凝温度略高的温度或相当于凝胶溶解的温度, 也就是无规则盘曲条件。实际上温度较低时, 将会发生某些水合作用及溶解作用, 引起粒块膨胀, 体系变粘。将鹿角藻胶分散在冷水中, 利用高速混合器, 可以获得一超过 3% 的分散体系; 而用 60~80°C 的水时可获得 7~8% 的溶液。这可为我们讨论溶解度时作参考。凝胶溶解温度及粘度受下列因素影响。

鹿角藻胶本身: 型号、初级结构、平衡离子、分子量。

环境因素: 温度、pH、阳离子类型及浓度、阴离子类型及浓度、离子强度、非离子溶解物及胶质。

由于鹿角藻胶本身类型、成份和平衡离子决定着鹿角藻胶的亲水性能的变化, 高硫酸根、低 3,6-脱水半乳糖和低平衡离子亲合能力, 所有这些可促使鹿角藻胶具有高度亲水性能, 也就是将产生低的胶凝温度和高粘度, 反之亦然。

L-鹿角藻胶 (37%SO₄) 与 H-鹿角藻胶 (23%SO₄) 相比, 当两者各自最强的胶凝阳离子浓度相同时, 前者比后者具有较高的胶凝温度。然而在结构上 L-鹿角藻胶比 H-鹿角藻胶弱得多。因此, 即使在低于体系的胶凝温度, Ca---L-鹿角藻胶分散体系也呈现粒状膨胀有摇溶的特性。

至于环境因素, 其中最主要的是离子溶解物对带强烈负电荷的硫酸根基团的静电屏蔽作用。

屏蔽效应(离子类型、离子强度)越强, 鹿

鹿角藻胶的溶解度

条 件	类 型		
	H-鹿角藻胶	L-鹿角藻胶	λ-鹿角藻胶
热水	60°C溶解	60°C溶解	溶解
冷水	溶于Na ⁺ 溶液, 不溶于K ⁺ 和Ca ²⁺ 盐溶液	溶于Na ⁺ 盐溶液, 不溶于K ⁺ 和Ca ²⁺ 盐溶液	溶解
热牛奶	溶解	溶解	溶解
冷牛奶	不溶解, 膨胀	不溶解	溶解
蔗糖液	加热后溶解	加热后微溶	加热后溶解
NaCl 溶液	不溶解	加热后溶解	加热后溶解
35%酒精	不溶解	不溶解	加 NaCl 后溶解