

文章编号:1673-1689(2006)01-0074-05

桑果红色素的提取及性能

霍文兰

(榆林学院 化学系,陕西 榆林 719000)

摘 要: 对桑果红色素的提取及稳定性进行了研究,结果表明:桑果红色素的最大吸收波长为 480 nm,较适宜的提取剂为乙醇,最佳的提取条件为:提取剂体积分数为 80%,提取剂 pH 值为 6,提取温度为 40 °C,提取时间为 2 h。该色素耐光、耐热、抗氧化、抗还原性强,常用的食品添加剂蔗糖、食用香精、维生素 C 以及质量浓度小于 0.1 g/dL 的金属离子 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等对色素无明显影响。

关键词: 桑果;红色素;稳定性

中图分类号: Q 33

文献标识码: A

Extraction of Red Pigment from Mulberry and Its Stability

HUO Wen-lan

(Department of Chemistry, Yulin College, Shaanxi 719000, China)

Abstract: The extraction of red pigment from mulberry and its stability were studied. The red pigment has a maximum absorption wavelength at $\lambda_{max} = 480$ nm. The suitable solvent for the extraction is ethanol. The optimal conditions were as follows: concentration of solvent 80%, pH 6, extract temperature 40 °C and extration for 2 hours. The red pigment has the properties of stable, lightfast, heatproof, antioxidizing and antireducing. The properties of the pigment were not affected by common food additive, cane, essence, preservative, VC and ions of Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} .

Key words: mulberry; red pigment; stability

桑树其根、枝、叶、果实均可为药。对于桑果的防病保健功能,《本草纲目》有详细的记载,桑果能“止消渴,利五脏关节,通血气。久服不饿,令人聪明,发黑不老……”。经现代仪器分析,桑果营养成分十分丰富,含有 16 种氨基酸 VB_1 、 VB_2 、 VB_3 、 VB_5 、 VB_6 、VC、VE 等。还含有胡萝卜素,特别是矿物质和其它水果相比含量较高,主要有钾、镁、铁、锰、铜、锌等^[1,2]。桑果现已被中国卫生部列为“药食同源”产品之一,桑果汁已被医学专家誉为二十一世纪的最佳保健品。成熟的桑果分红、白两种,

其中红桑果色素不失为一种理想的天然红色素,其含量丰富,安全无毒,具有特定的药理药效功能,可广泛地用于食品、医药及化妆品着色,作者采用正交试验法对红桑果红色素的提取工艺条件进行了研究,测试了色素的稳定性^[3,4],为桑果的开发利用开辟新的市场。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

材料:晒干的桑果。

收稿日期:2005-02-21; 修回日期:2005-03-10。

作者简介:霍文兰(1967-),女,陕西绥德人,副教授。

仪器:722 型分光光度计;上海精密仪器有限公司产品;GHS-1 恒温水浴槽;天津分析仪器厂产品;PHS-25 型酸度计;武汉分析仪器总厂产品;旋转蒸发器;上海精密仪器有限公司产品。

试剂:体积分数 95%乙醇,乙醚,氢氧化钠,盐酸,维生素 C,苯甲酸钠,蔗糖,食用香精,亚硫酸钠,过氧化氢。(以上均为分析纯)

1.2 测定方法与指标

在室温下,以蒸馏水为空白,用 1 cm 比色皿,测定色素稀释液的最大吸光度 A ,以 $\lambda_{\max}$ 表示(以下同)。

1.3 实验方法

1.3.1 提取工艺 将干桑果洗净,在 80 ℃ 下烘干,粉碎,用体积分数 95%乙醇浸提 2 h,过滤,再浸提,直到提取液颜色清淡,合并滤液,回收乙醇,真空干燥,得深红色固体。

1.3.2 提取剂溶剂筛选 称取 3 g 干桑果,洗净,在 80 ℃ 下烘干,研碎分成 3 份,分别用等量的水、体积分数 95%酒精、乙醚在相同条件下浸提色素,观察浸提颜色,并测定 $\lambda_{\max}$ 下的吸光度。

1.3.3 色素提取率 分别称取干桑果 4 份,每份重 3 g,按 1.3.1 提取工艺提取色素,分别得色素为 1.53,1.55,1.61 g,提取率分别为 51%,51.6%,53.6%。

1.3.4 最佳提取条件的确定 称取 3 g 研碎的干桑果 9 份,用筛选出的提取剂依次对其进行提取剂浓度、提取剂 pH 值、提取温度的单因素试验,在此基础上做正交试验及极差分析,以确定桑果红色素最佳的提取条件。

1.3.5 桑果红色素稳定性研究

1) 常用食品添加剂对色素稳定性影响 分别配制含不同浓度的蔗糖、食用香精、维生素 C、苯甲酸钠桑果红色素溶液,常温下静置 2 h,测定 $\lambda_{\max}$ 下的吸光度 A 。

2) 色素的抗氧化、还原性 分别配制含不同浓度的过氧化氢、亚硫酸钠的桑果红色素稀溶液,常温下静置一定时间,测定最大 $\lambda_{\max}$ 下的吸光度 A 。

3) 色素的耐光、耐热性 将同一浓度的桑果红色素溶液在不同温度下分别恒温 2 h,测定 $\lambda_{\max}$ 下的吸光度 A ;将一定浓度的桑果红色素溶液在日光下放置,定期测定 $\lambda_{\max}$ 下的吸光度 A 。

4) 金属离子对色素稳定性的影响 配制不同质量浓度的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 溶液,分别加入等量的同一浓度的桑果红色素溶液,静置 2 h,测定 $\lambda_{\max}$ 下的吸光度 A 。

1.3.6 色素的薄层色谱分析 以硅胶 H-CMC-Na 板为薄层板,用苯-石油醚作为展开剂,观察斑点的数目及颜色,并测定其比移值 R_f 。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂筛选

溶剂的选择对色素的提取至关重要。称取 2 g 粉碎的干桑果 5 份,分别用等量的水、体积分数 95%乙醇、乙醚、丙酮、石油醚等溶剂按 1.3.1 提取工艺对色素进行提取,对照试验,目测,然后浓缩,再自然晾干,称重计算提取率,结果见表 1。

表 1 色素在不同溶剂中的溶解情况
Tab.1 The dissolved properties of the pigment in different solvents

溶剂	颜色	提取率/%
水	红色	29.37
95%乙醇	深红色	52.00
乙醚	深红色	50.23
丙酮	浅红色	17.36
石油醚	无色	1.17

由表 1 可看出,桑果红色素在 95%乙醇、乙醚溶剂中有较好的溶解,但因乙醚在提取过程中挥发性极大,不适合下面的一系列提取条件试验,因此乙醇为最合适的提取剂。(以下试验所用桑果红色素提取液的溶剂均为乙醇)。

2.2 桑果红色素的吸收光谱

配制质量浓度为 0.05 g/dL 桑果红色素提取液,用 722 型分光光度计测定溶液在 360~760 nm 范围的吸光度 A ,结果见图 2。

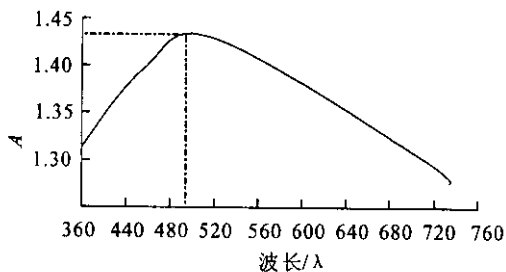


图 1 桑果红色素的吸收光谱曲线
Fig.1 The absorption spectrum of mulberry Red pigment

由图 1 可看出该色素在可见光区的最大吸收波长为 480 nm($\lambda_{\max}=480\text{ nm}$)。

2.3 最佳提取条件的选择

2.3.1 原料的粒度 称取 5 份等质量的干桑果,粉碎粒度分别为:50,60,70,80,100 目,按料液比 1

(g) : 20(mL)加 95%乙醇,按 1.3.1 工艺提取色素计算提取率,结果见图 2.

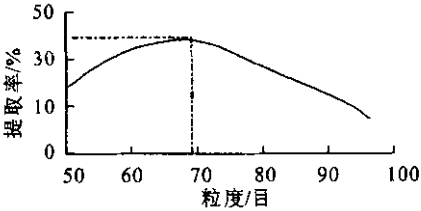


图 2 原料粒度与提取率的关系

Fig. 2 The relation ship between material grain and extraction efficiency

由图 2 可看出,粒度为 70 目时提取率最高,约为 52%。

2.3.2 提取剂浓度的选择 称取 1 g 研碎的干桑果 6 份,分别加入不同体积分数的乙醇溶液 10 mL,浸提 2 h,过滤,定容,测定滤液在 $\lambda_{\max}$ 下的吸光度,结果见图 3.

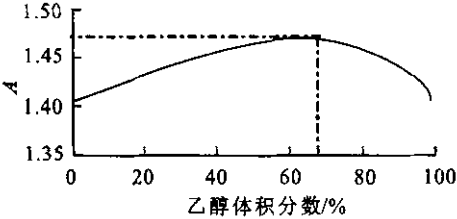


图 3 不同浓度提取剂的提取液吸收曲线

Fig. 3 The absorption curves of the extractions at different solvent concentrations

由图 3 可看出,当乙醇体积分数为 80%时,提取液的吸光度为最大值,提取效果最好。

2.3.3 提取剂 pH 的选择 用吸量管量取等体积 pH 值为 1~8 的体积分数 80%乙醇,分别浸提 1 g 质量的研碎的干桑果,浸提 2 h 后过滤,定容,测定滤液 $\lambda_{\max}$ 下的吸光度,结果见表 2.

表 2 不同 pH 值提取剂的提取液的吸收情况
Tab. 2 The absorption properties of the extraction at different pH

pH 值	A
1	1.23
2	1.26
3	1.31
4	1.35
5	1.39
6	1.45
7	1.43
8	1.40

由表 2 可看出,pH=6 时,提取液的吸光度最大。

2.3.4 浸提温度的选择 称取 1 g 研碎的干桑果 6 份,分别加入 100 mL 的 pH 值为 6 的体积分数 80%乙醇溶液,在 30~80 ℃ 范围内浸提 2 h,过滤,定容,测定在 $\lambda_{\max}$ 下的吸光度。结果见图 4.

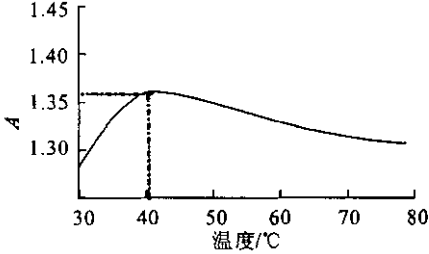


图 4 不同温度下提取液吸收曲线

Fig. 4 The absorption properties of the extraction at different temperatures

(由于 80 ℃ 以上乙醇挥发加快,本实验只测 80 ℃ 以下情况)。由图 4 可看出,温度在 40 ℃ 时吸光度有一最大值,说明适宜的提取温度为 40 ℃。

2.3.5 最佳工艺条件的确定 以干桑果质量为 1 g,料液比为 1(g) : 20(mL),原料粒度为 2 mm×2 mm 为固定因素,将色素浸提液加水稀释至 250 mL,配成色素溶液,以色素溶液的 $\lambda_{\max}$ 为考核因素,根据表 3 进行正交试验,结果见表 4.

表 3 正交试验因素水平表

Tab. 3 The factors and the orthogonal test levels				
因素	A 提取剂 体积分数/%	B pH	C 提取 温度/℃	D 浸提 时间/h
水平	1 70	5	30	1
	2 80	6	40	1.5
	3 90	7	60	2

表 4 正交试验及极差分析结果

Tab. 4 The results of the orthogonal test					$\lambda_{\max}$ 下的 吸光度
	A	B	C	D	
1	70	5	30	1	1.162
2	70	6	40	1.5	1.134
3	70	7	60	2	1.121
4	80	5	60	1	1.174
5	80	6	40	2	1.429
6	80	7	30	1.5	1.125
7	90	5	30	2	1.191
8	90	6	60	1	1.235
9	90	7	40	1.5	1.110
R ₁	1.139	1.176	1.159	1.190	
R ₂	1.242	1.266	1.224	1.123	
R ₃	1.179	1.119	1.177	1.247	
R	0.103	0.147	0.065	0.124	

由表 4 可看出,当提取剂浓度为 80%、提取剂的 pH 值为 6、提取温度为 40 ℃、提取时间为 2 h 时的吸光度最大,提取效果最好,即最佳工艺条件为 $A_2B_2C_2D_3$,影响因素最大的是提取剂的 pH 值。

2.3.6 最佳工艺条件的检验 根据正交试验,以原料粒度为 2 mm×2 mm 为固定因素,以色素溶液的 $\lambda_{\max}$ 为考核因素,得出了最佳的工艺条件,为了进一步验证其可靠性,对最佳的工艺条件进行平行试验 6 次,结果见表 5。

表 5 最佳工艺条件检验结果

Tab. 5 Result of the extraction under optimal condition						
次数	1	2	3	4	5	6
A	1.429	1.429	1.430	1.429	1.429	1.429

由表中可看出,正交试验的结果是可靠的。桑果红色素的最佳提取条件为:提取剂体积分数为 80%、提取剂的 pH 值为 6、提取温度为 40 ℃、提取时间为 2 h。

2.4 桑果红色素稳定性研究

2.4.1 常用食品添加剂对色素的稳定性影响 在 1—4 号锥形瓶中分别加入 10 mL,0.2 mg/dL 桑果红色素的提取液,再分别加入一定量的常用食品添加剂蔗糖、味精、氯化钠、苯甲酸钠、维生素 C、柠檬酸,摇匀,在常温下静置 2 h、24 h,测定 $\lambda_{\max}$ 下的吸光度 A。结果见表 6。

表 6 食品添加剂对色素溶液的影响

Tab. 6 Effect of food additive on absorbance of mulberry Red pigment		
添加剂	A	
	2 h	24 h
蔗糖	1.30	1.29
味精	1.33	1.30
氯化钠	1.31	1.31
苯甲酸钠	1.32	1.31
VC	1.33	1.33
柠檬酸	1.32	1.32

由表 6 可看出,常用食品添加剂对桑果红色素的吸光度基本上没有影响。

2.4.2 色素的抗氧化、还原性 配制分别含有不同质量浓度 H_2O_2 和 Na_2SO_3 的桑果红色素稀溶液,在不同时间间隔测定 $\lambda_{\max}$ 下的吸光度,结果见表 7,表 8。

由表 7,表 8 可看出, H_2O_2 和 Na_2SO_3 对溶液的吸光度有一定的影响,但影响不大,说明该色素具有一定的抗氧化、还原性。

表 7 Na_2SO_3 对桑果红色素的影响

Tab. 7 Effect of Na_2SO_3 on absorbance of mulberry Red pigment

时间/ h	质量浓度/(g/dL)					
	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
1	1.246	1.218	1.214	1.204	1.203	1.200
2	1.246	1.216	1.214	1.204	1.203	1.200
3	1.246	1.218	1.213	1.203	1.202	1.201

表 8 H_2O_2 对桑果红色素的影响

Tab. 8 Effect of H_2O_2 on absorbance of mulberry Red pigment

时间/ h	质量浓度/(g/dL)					
	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
1	1.206	1.236	1.236	1.234	1.233	1.234
2	1.206	1.235	1.235	1.234	1.235	1.235
3	1.206	1.236	1.236	1.235	1.235	1.236

2.4.3 色素的耐光、耐热性 取 pH 值 6,质量浓度为 0.2 mg/dL 的色素提取液 10 mL 两份,分别放入具塞试管中稀释定容至 100 mL,一份在日光下放置,定期测定 $\lambda_{\max}$ 处的吸光度,结果见表 9;另一份在不同温度下恒温 2 h,冷却后测定 $\lambda_{\max}$ 下的吸光度结果见表 10。

表 9 日光对桑果红色素溶液吸光度的影响

Tab. 9 Effect of daylight on absorbance of mulberry Red pigment

时间/d	A
1	1.460
2	1.461
5	1.463
6	1.479
7	1.480
10	1.481

表中结果表明,日照 6 d,吸光度增加明显,以后吸光度增加缓慢,可见日照时间超过 7 d 后,色素溶液基本不受日光的影响。

表 10 温度对桑果红色素溶液吸光度的影响

Tab. 10 Effect of temperature on absorbance of mulberry Red pigment

温度/℃	A
20	1.364
40	1.361
60	1.359
70	1.358
80	1.356

表中结果表明温度升高,A 值减小,A 与 T 的关系可表示为:

$$A=1.366-1.15\times10^{-4}T$$

2.4.4 金属离子对色素稳定性的影响 用 250 mL 容量瓶分别配制含 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 不同浓度的离子溶液,各取 100 mL,分别加入 10 mL 0.2 mg/dL 桑果红色素提取液,放置 2 h,测定 λ_{max} 下的吸光度,结果见表 11。

表 11 金属离子对桑果红色素稳定性的影响
Tab. 11 Effect of different metal ions on stability of mulberry Red pigment

浓度/ (mg/mL)	Mg^{2+}	Al^{3+}	Ca^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}
0.00	1.323	1.322	1.322	1.321	1.322
0.10	1.343	1.342	1.343	1.343	1.344
0.20	1.383	1.383	1.385	1.384	1.383

结果表明, Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 的存在对 A 值影响不大。说明该色素对水质无特殊要求。

2.5 薄层色谱鉴定

以硅胶 H-CMC-Na 板为薄层板,用苯-石油醚

作为展开剂,结果在薄层板上观察到红、黄两个斑点,比移值(R_f)分别为:

$R_f(\text{红斑})=0.36,R_f(\text{斑})=0.74$ 。结果表明桑果红色素为多组分色素。

3 结 论

- 1) 体积分数 80% 乙醇是提取桑果红色素较适宜的提取剂。
- 2) 提取桑果红色素的最佳条件为提取剂体积分数为 80%,提取剂 pH 值为 6,提取剂温度为 40℃,提取时间为 2 h。
- 3) 常用的食品添加剂蔗糖、香精、苯甲酸钠、维生素 C 对桑果红色素无明显影响。
- 4) 桑果红色素对 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 稳定,使用时对水质无特殊要求。
- 5) 桑果红色素为多组分色素。
- 6) 桑果红色素具有一定的抗氧化还原性,并且耐光、耐热性强,易于贮存。因此桑果红色素是一种较为理想的天然红色素,具有较大的开发价值。

参考文献:

[1] 国家医药管理局中草药情报中心站.《中华人民共和国药典》[M]. 长沙:湖南科技出版社,1982. 321.
[2] 中国大百科全书编委会.《中国大百科全书农业类 I》[M]. 北京:中国大百科全书出版社,1990. 2365—2367.
[3] 蒋林斌,林翠梧,赵树凯,等.红龙果食用色素 H 的提取工艺条件[J]. 化学研究与应用,2003,4:272—273.
[4] 袁月连,史美丽.酸枣皮色素提取及其理化性质研究[J]. 烟台师范学院学报,2003,18(1):38—41.
(责任编辑:杨 萌,杨 勇)