

树莓红色素的提取及稳定性的研究

徐 俐, 金 毅, 王 斌, 尹 英
(贵州大学生命科学学院, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 本文研究了树莓红色素的树脂法提取工艺, 通过 4 种树脂对树莓红色素的吸附及不同浓度的乙醇对树莓红色素解吸的比较研究, 结果表明, AB-8 树脂对树莓红色素具有较高的吸附量, 用 90% 乙醇为洗脱剂得到的产品质量好; 产品收率达 1.84%。同时, 对树莓红色素的性质, 稳定性也进行了研究, 结果证明此色素有较高热稳定性, 光稳定性及一定的抗氧化能力, 具有良好的开发价值。

关键词: 树莓; 色素; 提取; 树脂; 稳定性

Extracting and Color Stability Study on Red Pigment of Raspberry

XU Li, JIN Yi, WANG Bin, YIN Ying
(College of Life Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: This article investigated the red pigment extraction of raspberry by resin, and the absorption of 4 resin by ethanol of different concentration to red pigment of raspberry. Result indicated that AB-8 resin has high absorption to red pigment of raspberry and yields high qualitative products with 90% ethanol as elute. The red pigment yield reaches 1.84. Meanwhile, the nature and stability of red pigment of raspberry were studied too. Results prove that the red pigment has high fever stability, light stability and anti-oxidant ability relatively. So it has a good development prospect.

Key words: raspberry; pigment; draw; resin; stability

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)05-0191-04

树莓为蔷薇科悬钩子属(Raspberry)植物, 原产北美, 于 1986 年首次从美国引入我国。树莓的成熟果实紫黑色, 晶莹乌亮, 柔软多汁, 酸甜适口, 可鲜食, 更适合加工。由于果实富含红色素, 是提取天然色素的很好原料。树莓中含有的红色素属花青素是黄酮物质的一种, 花青素是羟基供体, 同时也是一种自由基清除剂, 它能和蛋白质结合防止过氧化, 还能防止 VC 过氧化。有关证据表明, 花青素不仅无毒、无副作用, 而且有一定的治疗特性。花青素在治疗眼科及各种血液循环失调疾病、发炎性疾病方面有疗效。由于花青素和相关黄酮物质具有抗氧化特性, 许多文章都报道了花青素在减少冠心病方面的作用。此外花青素也可镇痛解热、抗血凝, 亦可减少心脑血管栓塞的发生率^[1]。树莓中含有丰富的红色素, 其作为一种天然食用色素, 安全、无毒、资源丰富, 而且具有一定的营养和药理作用, 在食品、化妆、医药方面具有很大的应用潜力, 有着良好的开发利用价值。

本文介绍了如何运用树脂吸附法提取树莓红色素,

并针对其红色素稳定性进行了多方面的研究, 希望对树莓红色素开发利用提供切实可行的科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

树莓原汁 贵州北极熊农业有限公司提供。

乙醇、盐酸、氢氧化钠、蒸馏水、石油醚、甲醇、丙醇、乙酸乙酯、苯、抗坏血酸、柠檬酸、葡萄糖、 H_2O_2 、 $NaHSO_3$ 等。

UV-7502PC 紫外可见分光光度计、真空干燥箱、恒温水浴锅、电子天平、树脂吸附柱、定量滤纸、温度计、pH 试纸、试管、烧杯、容量瓶、量筒、漏斗、玻璃棒、纱布、棉花等。

树脂 AB-8、X-5、NA、NAK-9 均购于天津市南开大学化工厂。

1.2 方法

1.2.1 树脂的预处理

先将树脂与乙醇于烧杯内充分混合均匀, 并于吸附

收稿日期: 2005-07-28

作者简介: 徐俐(1963-), 女, 副教授, 主要从事农产品贮藏与加工教学及研究工作。

柱内置入约 1/3 吸附柱高度的乙醇,然后将混合均匀的树脂缓慢注入吸附柱内,此时应注意要缓慢注入,否则会发生树脂于吸附柱内产生气室从而影响吸附效果,最后还要使乙醇液面高于树脂将其淹没(不可让树脂外置于空气中),浸泡过夜(24h),然后从吸附柱下方将乙醇放出,并从上方缓慢注入蒸馏水清洗树脂,控制上方注水的速度与下方的流速相同(目的是为了保持液面高度使得树脂不暴露在空气中),直到洗出的水清澈即可。树脂洗净后注入蒸馏水保持液面高于树脂层表面约 20cm 处待用。

1.2.2 提取树莓红色素的工艺流程

树莓原汁→过滤→树脂吸附→淋洗→解吸
解吸液→减压浓缩→干燥→树莓色素

1.3 提取产率计算

$$\text{产率} = \frac{\text{色素粉末重量}}{\text{原料重量}} \times 100\%$$

1.4 树莓红色色价的测定^[16]

准确称取树莓红色素 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。

2 结果与讨论

2.1 树莓红色素最佳波长的选择

取过滤后的树莓原汁 20ml 于 50ml 的容量瓶中,加蒸馏水稀释定容,于 UV-7502PC 紫外分光光度计上测定其吸收光谱,波长范围从 390nm 到 610nm,其结果见图 1。可看出当波长为 510nm 时,溶液的吸收光谱达到了最高值 2.834。从而确定波长 510nm 为最佳测定波长。

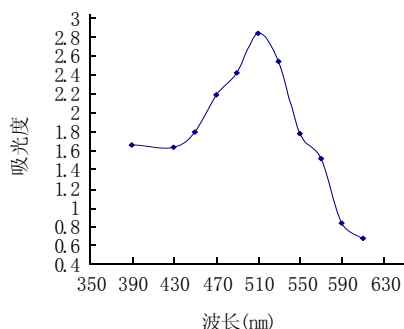


图 1 树莓红色素原溶液的吸收光谱图

Fig.1 Absorptive spectrogram of original solution of raspberry red pigment

2.2 树脂法分离纯化对树莓红色素的研究

2.2.1 不同树脂对树莓红色素的吸附比较

称取经乙醇活化后的不同型号(AB-8, X-5, NA,

NAK-9)的湿树脂 2g,置于 100ml 锥形瓶中,分别加入 40ml 相同浓度的树莓滤汁,密封保存于室温下,放置 24h 静止吸附,然后将溶液过滤,取上清液在 UV-7502PC 紫外可见分光光度计上,于 510nm 处测定吸附后的吸光度 A 值,分别与吸附前的吸光度进行比较,确定其最佳树脂。其结果见表 1,在四种树脂中,AB-8 对树莓红色素的吸附效果最好,吸附率为 46.5%。其次为 X-5,吸附率 45.5%。所以本实验中选择 AB-8 树脂作为吸附树脂。

表 1 各种树脂对树莓红色素的吸附效果

Table 1 Adsorption of all kinds of resin in raspberry's red pigment

树脂名称	树脂量(g)	吸附前 A	吸附后 A	吸附率(%)
x-5	2	3.010	1.654	45.5
AB-8	2	3.010	1.609	46.5
NA	2	3.010	2.634	12.5
NAK-9	2	3.010	2.425	19.4

吸附率(%)=(吸附前 A × 吸附液体积-吸附后 A × 吸附液体积)/(吸附前 A × 吸附液体积)

2.2.2 不同树脂在不同 pH 值条件下的吸附率

分别称取已活化的不同型号的 4 种湿树脂 2g 置于 100ml 锥形瓶中,加入 40ml 一定浓度不同 pH 值的树莓红色素溶液于室温静止吸附 24h 之后将溶液过滤,取上清液在 510nm 处测定吸附前 A 和吸附后 A,并计算各种树脂对色素溶液的吸附率。结果见表 2。

表 2 不同树脂在不同 pH 值条件下的吸光度及吸附率(%)

Table 2 Adsorbance and adsorption rate of different resin under the different pH

树脂 名称	吸附前		p H						
	A		1	2	3	4	5	6	7
x-5	0.785	吸附后 A	0.287	0.280	0.281	0.289	0.291	0.315	0.352
		吸附率(%)	63.4	64.3	64.2	63.1	62.9	59.8	55.2
AB-8	0.785	吸附后 A	0.153	0.151	0.155	0.155	0.162	0.169	0.171
		吸附率(%)	80.5	80.8	80.1	80.1	79.4	78.5	78.2
N A	0.785	吸附后 A	0.474	0.471	0.437	0.474	0.479	0.513	0.528
		吸附率(%)	39.6	40.1	39.7	39.6	38.9	34.6	32.7
NAK-9	0.785	吸附后 A	0.532	0.541	0.538	0.536	0.545	0.553	0.578
		吸附率(%)	32.2	31.1	31.5	31.7	30.6	29.6	26.4

四种树脂在 pH 为 1 到 5 时,效果差距很微小,之后随 pH 值的增大吸附效果明显降低,AB-8 树脂在 pH2 时的吸光度达到最小值 0.151,吸附率最高为 80.8%,也说明 AB-8 型树脂是树莓色素的最佳吸附树脂。

2.2.3 乙醇浓度对树莓红色素洗脱的影响

将活化过的 AB-8 湿树脂对树莓汁进行吸附,将得到的树脂分取 11 份,每份 2g,定量加入不同浓度的乙醇溶液 40ml,静置 2h 之后将溶液过滤,取上清液于 UV-

7502PC 紫外可见分光光度计上并于 510nm 处测定其上清液的吸光度 A 值, 结果见图 2。当 10% 的浓度时, 其吸光度为 0.159, 随着浓度的提升, 其吸光度逐渐上升, 当乙醇浓度为 90% 时, 吸光度达到了最大值 0.73, 之后浓度再增加吸光度又开始下跌。从而可知 90% 的乙醇对于树莓红色素的洗脱效果最优。

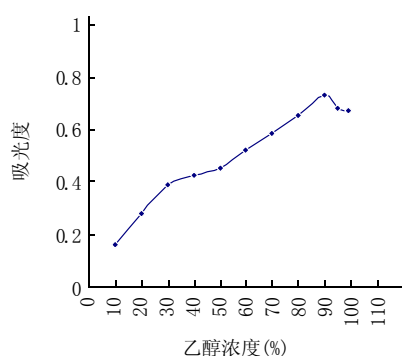


图2 不同浓度乙醇对树莓色素的解吸效果

Fig.2 Desorption effect of different concentration ethanol on raspberry pigment

2.2.4 树莓红色素的收率及质量评价

将选择的最佳吸附树脂 AB-8, 经过预处理待用, 取树莓原汁 200g 于分液漏斗中, 缓慢注入处理好的树脂层析柱中, 将蒸馏水放出, 每隔一定时间测定一次吸光度, 直到吸光度达 0.01 以上, 停止吸附, 将剩余的树莓原汁称重, 可计算出树莓原汁的用量。将吸附色素的树脂柱用 90% 的乙醇洗脱至无色时, 将收集液放入真空干燥箱中干燥至恒重, 称量。产品收率平均为 1.84%。经过树脂提取工艺的树莓红色素色价达 31.65。

2.3 树莓红色素的稳定性研究

2.3.1 溶解性

分别称取 0.05g 提取出来的树莓固体色素溶解于 15ml 下列溶剂中, 观察各种溶剂颜色的变化, 见表 3。

表3 树莓红色素在不同溶剂中的溶解性

Table 3 Dissolubility of raspberry red pigment in each solvent

溶剂	水	乙醇	氯仿	石油	苯	丙酮	甲醇	乙酸乙酯
溶解性	易溶	微溶	不溶	不溶	微溶	微溶	微溶	微溶

结果表明: 树莓天然红色素呈紫红色固体晶状粉末, 只有在水中才会容易溶解, 微溶于乙醇, 甲醇和苯, 不溶于氯仿, 石油醚等有机溶剂, 从而得出该红色素为水溶性色素。

2.3.2 树莓红色素的耐热性

用电子天平精确称取树莓红色素粉末 0.25g 的 7 份, 溶于蒸馏水中, 并定容至 50ml, 分别在室温 (25℃)、50、60、70、80、90、100℃ 下恒温 0.5h, 然后用

紫外分光光度计在 510nm 上测吸光度, 见表 4。

表4 温度对色素稳定性的影响

Table 4 Temperature's effect on the stability of the pigment

温度(℃)	室温(25)	50	60	70	80	90	100
吸光度 A	1.058	0.982	0.89	0.872	0.858	0.829	0.814

结果表明: 在室温~100℃ 范围以内, 随温度的增加吸光度逐渐下降, 从室温 (25℃) 的 1.058 降到了 100℃ 的 0.814。下降幅度小, 说明温度对树莓红色素的影响较小, 从而可知树莓红色素具有一定的耐热性。

2.3.3 树莓红色素的耐酸碱性

称取 0.4g 树莓固体色素粉末溶解于 100ml 蒸馏水中, 将溶液取 10ml 于 20ml 带塞的试管中, 并分别用盐酸溶液和氢氧化钠溶液调节其 pH, 观察不同 pH 的色调和测定吸光度, 结果见表 5。

表5 不同酸度对色素色调的吸光度的影响

Table 5 Effect of different acidity on the absorbance of pigment's hue

pH	1	2	3	4	5	6	7	8
色调	深红	红	淡红	浅红	浅红	淡青紫	青紫	深青紫
吸光度	1.425	1.409	1.351	1.332	1.347	1.596	1.689	1.787

测定可知树莓红色素水溶液的原始 pH 值为 5, pH 值在 1~4, 色素水溶液为深浅不一的红色, 当 pH 值为 1~2 时, 色素溶液中会出现沉淀物和微量的悬浮物, 随着 pH 值的增大, 红色色调渐渐变淡且溶液呈现清亮, 在 pH 4 时, 液体呈鲜艳的亮红色, 而吸光度也表明了当 pH 4 时, 其吸光度为最低值 1.332, 可见 pH=4 为该色素的最佳 pH 值; 当 pH > 5 时, 色素水溶液发生巨大变化, 由原来红色变为青紫色, 且随着 pH 值的增大, 青紫色的色调也逐渐加深。

不同 pH 值下所测得的吸光度表明酸含量对吸光度影响不大, 而碱浓度对吸光度影响较大, 吸光度随碱浓度增大而增大。目测结果也说明, 随碱浓度的增加, 溶液颜色的色调也越深。

2.3.4 树莓红色素的耐光性

用电子天平精确称量取树莓红色素 0.25g 溶于蒸馏水中, 定容至 50ml, 均分为两份, 一份放置在窗台上接受阳光的直接照射, 另一份放在阴暗处, 分别在 0、12、24、48、72、96h 后, 用紫外分光光度计于 510nm 波长上测定吸光度 A 值, 结果见表 6。

结果表明: 在日光照射下的色素水溶液降解率较高, 在前 24h 色素变化较大, 从 1.212 逐渐降低为 0.998, 而当色素放置时间小于 72h 以上时, 吸光度下降幅度略小, 色素降解率较低, 降解率仅为 6%, 而当色素放置时间大于 72h 时, 吸光度大幅下降, 色素降解率很

表6 树莓红色素对光的稳定性
Table 6 Raspberry red pigment to the stability of light

日光照射下	时间(h)	0	12	24	48	72	96
	吸光度 A	1.212	1.118	1.093	0.998	0.923	0.776
阴暗处	时间(h)	0	12	24	48	72	96
	吸光度 A	1.212	1.209	1.187	1.154	1.138	0.897

快,降解率达到了14%。

2.3.5 抗坏血酸(VC)、柠檬酸、葡萄糖对色素的影响

天然色素添加于饮料中是非常普遍且受欢迎的,而大部分饮料中都含有各种维生素(VB、VC、VE等)、葡萄糖、柠檬酸等添加剂,所以将分别对这三种添加剂进行色素的稳定性实验。

配置0.05mol/L的抗坏血酸,0.4mol/L的柠檬酸和浓度为20%的葡萄糖溶液,各取20ml,然后用电子天平精确称量0.1g树莓红色素粉末三份并置入上述三种溶液中,于室温下保存,分别在0、8、24、48h时分别测量其吸光度A值,结果见表7。

表7 抗坏血酸、柠檬酸、葡萄糖对色素稳定性的影响
Table 7 Effect of ascorbic acid, lemon acid, glucose on the stability of the pigment

时间(h)	0	8	24	48
A 抗坏血酸	1.025	0.968	0.903	0.889
A 柠檬酸	1.025	0.903	0.854	0.732
A 葡萄糖	1.025	0.972	0.923	0.894

随着时间的增加,抗坏血酸和葡萄糖溶液对树莓红色素的影响微小,但柠檬酸对色素的稳定性有一定的影响,且随放置时间的增长,色素的降解率越大。

2.3.6 树莓红色素的氧化性和还原性

分别制取50ml 0.3%、1%、3%的H₂O₂溶液,再分别配制0.01、0.05、0.1mol/L的NaHSO₃溶液;精确称量树莓红色素0.4g溶于8ml蒸馏水中,均分为8份/ml,四份分别用0.3%、1%、3%的H₂O₂溶液稀释20倍,另四份分别用0.01、0.05、0.1mol/L的NaHSO₃溶液稀释20倍,置于室温阴暗处24h后,测定其吸光度A值,得出色素吸光度。

表8 氧化剂和还原剂对树莓红色素稳定性的影响
Table 8 Effect of oxidant and reducer agent on the stability of raspberry red pigment

浓度	0(0mol/L)	0.30%(0.01mol/L)	1%(0.05mol/L)	3%(0.1mol/L)
H ₂ O ₂	1.010	0.825	0.743	0.521
NaHSO ₃	1.010	0.625	0.421	0.254

结果表明:于室温下放置24h后,树莓红色素吸光度A值随H₂O₂溶液浓度上升而降低。说明树莓天然红色素有一定的抗氧化能力;NaHSO₃溶液的浓度变化

对A值的影响非常大,当浓度为0.1mol/L时,色素基本被还原,0.1mol/L与0mol/L相比相差了很多,所以可以得出结论该色素易被还原,抗还原性很弱。

3 结 论

3.1 在AB-8、X-5、NAK-9、NA这四种树脂中,其中AB-8对树莓红色素的吸附率最佳。洗脱剂以90%乙醇溶液效果较好。其树莓红色素色价为31.65,收率达1.84%。

3.2 树莓红色素的水溶性较好,不溶于脂类溶剂。在pH为1~5范围内均比较稳定,色泽随pH变化,符合花青素的特性。

3.3 树莓天然红色素在温度小于100℃,光照时间小于72h的条件下,A值变化不大,说明此色素对热,光有一定的稳定性,具有很大的开发价值。

3.4 树莓红色素具有一定的抗氧化性,该色素的抗还原性不强,易被还原。抗坏血酸和葡萄糖对树莓天然红色素的影响不大,柠檬酸有一定的影响。

3.5 树莓天然红色素是一种稳定性较高的色素,但是在利用过程中还需寻找一种提高其稳定性的办法,有待进一步研究,只有这样,树莓红色素才能找到更加广阔的应用前景,才会更确切的知道其经济价值和开发价值。

参考文献:

- [1] 王文芝. 树莓果实营养成分初报[J]. 西北园艺, 2001, (2): 13-14.
- [2] 马自超. 天然食用色素化学及生产工艺学[M]. 北京: 中国林业出版社, 2002.
- [3] 凌关庭. 食品添加剂分析方法[M]. 轻工业出版社, 1997.
- [4] 庞敏. 草原樱桃红色素的提取工艺[J]. 食品科技, 2003, 23(9): 52-56.
- [5] 丁建国. 食用色素的识别与应用[M]. 北京: 中国食品出版社, 1999.
- [6] 沈醉君. 树莓汁的理化特性及贮藏期营养成分的变化[J]. 植物资源与环境, 1997, 6(1): 20-24.
- [7] 曾明勇, 马长伟. 食品工艺学导论[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2002. 34-37.
- [8] 周立国. 食用天然色素及其提取应用[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1993.
- [9] 谢珍珍, 傅月华. 红色素提取的研究[J]. 中国粮油学报, 1995, (3): 29-31.
- [10] 张翠明. 苋菜天然红色素的提取与研究[J]. 中国食品添加剂, 2002, 7(6): 10-12.
- [11] 吕心泉, 高巍, 沈爱光. 红色素提取工艺条件探索[J]. 食品工业科技, 1995, (2): 53-57.
- [12] 李传欣, 张华, 李景琳. 食用天然色素的应用及发展趋势[J]. 辽宁农业科学, 2001.
- [13] 刘咏秋, 等. 食用天然色素的精制简介[J]. 食品发酵工业, 2001, 15(9): 23-25.
- [14] 马银海, 彭永芳. 杨梅红色素的提取研究[J]. 食品科学, 2003, 12(7): 113-116.
- [15] 谢林明. 红曲色素的提取及稳定性的研究[J]. 食品科学, 2002, 11(1): 102-106.
- [16] 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.