

红枣色素的提取及稳定性的研究

祖丽皮亚·玉努斯, 帕孜来提·拜合提, 阿不都拉·阿巴斯*
(新疆大学生命科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 本文对红枣色素的提取方法和色素的基本性质进行了研究。通过研究发现, 所选用的 16 种不同的提取溶液当中, 红枣色素在以 50% (pH3) 的乙醇水溶液提取时, 效果最好, 色素的最大吸收峰在 320nm 处; 日光、温度、和大多数金属离子, 对这种色素的稳定性无太大的影响, 这种色素的耐糖性和耐光性很好。红枣色素的 pH 稳定性无论在酸性或在碱性条件下都很稳定。红枣色素稳定性不受人体所需的微量元素 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 Fe^{2+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 的影响。温度变化 (20~100℃) 也对色素稳定性几乎无影响。根据研究结果可以初步确定, 红枣色素具备了作为天然色素使用的最基本的性能, 可开发利用。

关键词: 红枣色素; 提取; 稳定性

Stability of the Red Pigment Isolated from Jujube

ZULFIYA Yunus, PAZILAT Bahti, ABDULLA Abbas*
(College of Life Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: In this paper, the optimum solvent for the extraction of natural edible red pigment from Jujube and the characteristics of the pigment were studied. It was clear from the results that among the several chemical solvents tested for the extraction of the pigment, 50% ethanol (pH3) was the optimum solvent for the extraction of the pigment from jujube. The $\text{OD} \lambda_{\text{max}}$ of the jujube pigment was 320nm. The pigment was stable when it was tested by sunshine, temperature and most of the metal ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) respectively. Most of the metal ions could not interfere the stability of the pigment except Fe^{3+} . Jujube pigment was stable under any pH condition, both in acid and alkaline. Results showed that the jujube pigment was worth of exploiting and utilizing. It could be used as one of the resources of natural edible pigments.

Key words jujube pigment; extraction; stability

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)03-0153-04

食品中的色素虽然含量甚微, 但在食品总的技术评价指标中色泽评分约占 45%, 近年来, 随着科学技术的发展和人们生活水平的提高, 人们对色素的使用越来越感到担心。人们对天然色素的研究和开发应用的兴趣日增, 已成为世界食品使用色素的新趋势。

从植物中开发安全可靠的食用色素不仅有可能而且很有潜力。据统计, 世界上含有色素的植物不下 2000 多种, 我国已对约 59 个生物品种资源的色素进行了基础和开发研究。20 种天然色素在食品工业中许可使用。随着科学技术的进步, 被研究和开发的天然色素新品种的数量也可能迅速增加。

红枣是鼠李科植物枣的成熟果实, 与桃, 李, 栗, 杏并称为我国古代 5 果。

据研究, 红枣中富含多糖、蛋白质、脂肪、碳

水化合物、维生素 A、B₁、B₂、C、E、P, 有机酸^[1]和多种微量元素^[2]。具有镇静、催眠、降血压、保肝、抑癌、抗突变^[3~5]等作用。

红枣橙红色素是一种较为理想的天然色素资源, 其色素含量高, 水溶性极好, 溶液澄清透明, 色泽鲜艳、自然, 安全性高。在化妆品、食品、染料、饮料等方面有很大的应用前景。但目前对红枣红色素的研究仍存在许多问题, 诸如红枣红色素的理化性质、组成、结构等尚不清楚, 有待于进一步研究^[6]。

新疆红枣种类较多, 产量在我国占有一定比例。因此本文对新疆哈密五堡产红枣中红色素的提取条件及其理化性质进行了初步研究, 并对其应用价值进行了评价。

1 材料与方法

收稿日期: 2005-03-31

*通讯作者

作者简介: 祖丽皮亚·玉努斯(1970-), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为资源植物学。

- 1.1 材料 红枣干果 新疆哈密市五堡镇。
- 1.2 仪器 722 型分光光度计、组织捣碎机、旋转蒸发仪。
- 1.3 药品 无水乙醇、乙醚、丙酮、甲醇、葡萄糖、乳糖、麦芽糖、蔗糖等分析纯。
- 1.4 方法
- 1.4.1 最佳提取剂的选择

为了选择色素最佳提取剂,称取 5g 红枣(已去核),晾干粉碎,过 50 目筛子的红枣原料,分别加入 50ml 的 pH3 的蒸馏水、pH11 的蒸馏水、95% (pH3) 乙醇、无水乙醇、乙醚、丙酮、甲醇、10%~90% 不同浓度的乙醇、密封浸泡一个星期后,观察色素的提取效果。观察结果表明(表 1)。

表 1 不同溶剂对红枣色素提取的效果

Table 1 Effects of different solvents to the extraction of pigments from jujube

溶剂	色泽变化	溶解情况
蒸馏水 (pH3)	橙红色(混浊)	易溶
甲醇	橙红色(透明)	易溶
蒸馏水 (pH11)	橙红色(混浊)	易溶
95% 乙醇 (pH3)	橙黄色(透明)	易溶
无水乙醇	浅黄色(透明)	难溶
丙酮	亮黄色(透明)	难溶
乙醚	亮黄色(透明)	难溶
90% 乙醇 (pH3)	橙黄色(透明)	易溶
80% 乙醇 (pH3)	橙黄色(透明)	易溶
70% 乙醇 (pH3)	橙黄色(透明)	易溶
60% 乙醇 (pH3)	橙黄色(透明)	易溶
50% 乙醇 (pH3)	橙红色(透明)	易溶
40% 乙醇 (pH3)	橙黄色(透明)	易溶
30% 乙醇 (pH3)	橙黄色(混浊)	易溶
20% 乙醇 (pH3)	橙黄色(混浊)	易溶
10% 乙醇 (pH3)	橙黄色(混浊)	易溶

(1) 红枣色素在不同浓度梯度的乙醇水溶液中表现出橙黄色颜色由深至浅的变化,顺序为: 50%、70%、95%、80% 乙醇。60%、90%、40%、30%、20%、10% 乙醇。

(2) 这种色素难溶于非极性有机溶剂,易溶于水和乙醇等极性有机溶剂。尽管水的成本低廉,以水作为提取剂或溶剂最为经济,但由于用水提取色素的同时还会使果实中的糖类,有机酸,果胶等杂质也同时会溶于色素液中,因此水不能作为最佳提取剂。选用的其他十几种不同的溶剂当中用 50% 的酸性乙醇提取红枣色素时的效果最好。

(3) 这种色素在丙酮及乙醚中难溶,在甲醇中易溶,甲醇是有毒性成份,故不能选它为提取剂。

1.4.2 色素的分离提取及测定

1.4.2.1 红枣色素母液的配制

将称量过的红枣 8g 与 300ml 的蒸馏水混合放入组织捣碎匀浆机中粉碎。将此匀浆液放于消毒过的纱布上过滤。将此母液稀释备用(应先去掉红枣干果中的核)。

1.4.2.2 红枣色素浓缩液的配制

将粉碎后的红枣干果(核已被粉碎前去掉)称取 8g 溶于 500ml 的 50% (pH3) 的乙醇,过滤后所得的溶液为提取出来的色素原液。取 400ml 的色素原液放于旋转蒸发仪进行浓缩,浓缩后所得的粘稠状液体即为红枣色素浓缩液。

1.4.2.3 红枣色素稀释液的配制

将 11.1g 的色素浓缩液溶于 110ml (0.1g/ml) 的蒸馏水中,所得色素稀释液。注意:蒸发仪的温度不能超过 50℃,否则色素会被碳化。

1.4.2.4 红枣色素特征吸收峰的测定:

将红枣色素母液(0.027g/ml)稀释 13 倍后,在 722 型分光光度计的波长范围内测其吸光度,

以确定最大吸收的范围(表 2)。

表 2 红枣色素吸收光谱的测定

Table 2 Spectrum of jujube pigment

λ (nm)	A	λ (nm)	A	λ (nm)	A
180	0.071	380	0.336	580	0.092
200	0.073	400	0.270	600	0.084
220	0.073	420	0.227	620	0.081
240	0.074	440	0.190	640	0.077
260	0.074	460	0.168	660	0.072
280	0.074	480	0.149	680	0.066
300	0.190	500	0.130	700	0.064
320	0.627	520	0.114	720	0.062
340	0.532	540	0.104	740	0.057
360	0.417	560	0.099	760	0.057

通过测定首先确定该色素的光吸收峰在 300~350nm 之间之后,再每 4nm 测定一次吸光值,得知该色素的最大吸收波长为 320nm (图 1)。

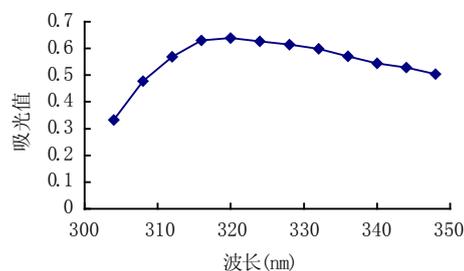


图 1 红枣色素吸收光谱的测定

Fig.1 Detection of the maximum absorbance wavelength of the extracted jujube pigment

2 结果与分析

2.1 太阳光的影响

已稀释 13 倍的红枣色素液,取 15ml 2 份,置于室

内自然光, 夏季, 每日阳光直射约 8h, 每天取样少量, 测定并记录了其最大吸光值, 为期一个星期 (表 3)。由实验结果可看出: 随着光照时间延长, 吸光度无太大变化, 光照对这种色素稳定性无太大的影响。

表 3 自然光对色素稳定性的影响

Table 3 Effects of sunshine to the stability of the pigment

时间(d)	1	2	3	4	5	6	7
吸光值 (λ_{320nm})	0.688	0.604	0.726	0.712	0.609	0.702	0.742

2.2 温度的影响

将红枣色素稀释溶液置于不同温度的恒温水浴中, 在不同温度条件下加热 1h 后, 取出冷却, 测定色素的不同特征吸收峰的吸光度 (图 2)。

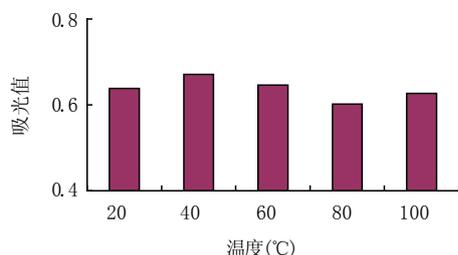


图 2 不同温度下红枣色素吸收光谱

Fig.2 The spectrum of the pigment under different temperature

由图 2 可知, 将温度升高 40℃ 时红枣色素的光吸收值略高, 该色素的特征吸收峰有时向 318nm 方向移动。虽然温度对这种色素略有影响, 但影响不大。

2.3 碳水化合物的影响

取稀释 13 倍的红枣色素液, 10ml 4 份, 分别加入葡萄糖, 乳糖, 麦芽糖, 蔗糖溶解后测试在不同特征吸收峰的吸光度 (表 4)。碳水化合物对红枣色素的稳定性均无太大的影响, 该色素的耐糖性很好。

表 4 碳水化合物对红枣色素稳定性的影响

Table 4 Effects of carbohydrates to the stability of the pigment

碳水化合物	葡萄糖	乳糖	麦芽糖	蔗糖
红枣 A_{320nm}	0.583	0.624	0.595	0.601

2.4 pH 的影响

取已稀释 10 倍的红枣色素稀释液 2ml 7 份, 分别加入 8ml 不同 pH 值的柠檬酸-磷酸缓冲液, 测定不同特征吸收峰的吸光度 (图 3)。

红枣色素在 pH 值 (2.0~9.0) 的范围内都有相似的吸收曲线, 最大吸收波长不改变, 但色素在酸性条件下比碱性时吸光度稍高。总之, 该红枣色素的 pH 稳定性比较好。

2.5 金属离子的影响

配制含有各种不同金属离子的浓度为 1mg/ml 的金属溶液, 再分别加入稀释 13 倍的红枣色素液 5ml 后, 观察颜色变化, 并测定其在特征吸收峰的吸光度, 对照

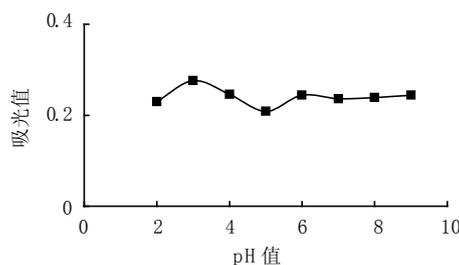


图 3 不同 pH 下红枣色素吸收光谱曲线

Fig 3 The spectrum of the pigment in different pH condition

为蒸馏水 5ml 分别加各种金属离子溶液 5ml (表 5)。

表 5 金属离子对红枣色素稳定性的影响

Table 5 Effects of several metal to the stability of the pigment

元素	红枣 A_{320nm}				颜色变化
	C K	0h	17h	42h	
H ₂ O	0.450	0.450	0.455	0.401	淡黄色
Ca ²⁺	0.449	0.298	0.411	0.404	无色
Na ⁺	0.452	0.318	0.409	0.421	无色
Fe ²⁺	0.451	0.429	0.526	0.601	黄色
K ⁺	0.449	0.291	0.361	0.394	淡黄色
Mg ²⁺	0.450	0.330	0.369	0.413	亮黄色
Mn ²⁺	0.451	0.335	0.363	0.341	无色
Zn ²⁺	0.451	0.359	0.335	0.362	无色
Fe ³⁺	0.450	1.050	1.081	1.112	桔红色

由表 5 可以看出, Ca²⁺、Mg²⁺、Mn²⁺、Zn²⁺ 等离子对红枣色素的稳定性影响不大。Fe²⁺ 对红枣色素有增色的趋势。Fe³⁺ 的存在使对红枣色素吸光度有所增加, 但是, 由于所使用的是化学纯试剂, 而且已吸潮, 使色素液中有沉淀, 过滤后仍有胶状物存在, 故测出的此色素液的吸光度偏高, 是否说明 Fe³⁺ 离子对本色素有增色作用, 还有待作进一步研究。

3 结论

3.1 水和乙醇等极性有机溶剂是红枣色素的有效溶剂及提取剂, 而用 50% 的酸性乙醇才能获得较高纯度的红枣色素。

3.2 红枣色素在 320nm 处有最大吸收波长。

3.3 自然光对红枣色素的影响不大, 这种色素的耐光性很好。

3.4 红枣色素具有较好的热稳定性, 不易受热分解或变色。

3.5 pH 对红枣色素的稳定性影响不大, 该色素具有较好的 pH 值稳定性。

3.6 红枣色素对葡萄糖, 麦芽糖, 乳糖, 蔗糖等碳水化合物及人体必需的微量元素 Ca²⁺、Mg²⁺、Mn²⁺、Zn²⁺ 等离子比较稳定, Fe³⁺ 离子对这种色素的影响较

裙带菜硫酸多糖的制备及其性质研究

门晓媛, 王一飞*, 康琰琰, 朱艳梅, 朱良
(暨南大学药学院生物医药研究开发基地, 广东 广州 510632)

摘要: 采用单因素试验和正交试验, 确定裙带菜硫酸多糖制备的最佳工艺条件为: 提取温度 100℃, 加水量 80 倍, 提取时间 4h。按最佳提取条件, 采用乙醇分级沉淀法制得三个多糖样品, 多糖含量平均为 28.0%, 硫酸基含量平均为 10.8%, 蛋白含量平均为 0.71%。红外光谱显示多糖样品有糖的特征峰, 硫酸基特征峰且硫酸根连接在糖的 C₂ 或 C₃ 处于平伏键位置、多糖样品为以 β-糖苷键为主的吡喃糖。

关键词: 裙带菜; 硫酸多糖; 提取工艺; 理化性质

Study on Preparation and Properties of Sulfated Polysaccharides
from *Undaria Pinnatifida* (Charv.) Suringer

MEN Xiao-yuan, WANG Yi-fei*, KANG Yan-yan, ZHU Yan-mei, ZHU Liang
(Biomedicine Research and Development Center, Pharmaceutical College,
Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Preparation technology of sulfated polysaccharides from *Undaria Pinnatifida* (Charv.) Suringer has been studied; one-factor experiment, one factor experiment orthogonal experiment were investigated. The optimal condition chosen extraction temperature 100℃, extraction time 4h, ratio of solution to algae power 80. Follow this condition, we get three samples use grade-precipitation by alcohol, the average content of polysaccharides, sulfate, protein is 28.0%, 10.8%, 0.71% respectively. From IR, the characteristic peak of polysaccharides, sulfate can be seen, and sulfate link polysaccharides at C₂ or C₃ as equatorial, the samples of polysaccharides are pyranose of β-glycosides mainly.

Key words *Undaria Pinnatifida* (Charv.) Suringer; sulfated polysaccharides; extraction technology; physical chemistry properties

中图分类号: 0629.12

文献标识码 A

文章编号: 1002-6630(2006)03-0156-06

收稿日期 2005-03-31

*通讯作者

基金项目: 广东省自然科学基金团队项目(粤科基办[2003]11号); 广东省重点基金(013203)

作者简介: 门晓媛(1977-), 女, 在读硕士, 研究方向为海洋药物。

大, 所以这种色素应避免与铁器接触。基于以上研究结果, 我们认为红枣色素可开发利用。

参考文献:

- [1] 王葳. 大枣的化学成分[J]. 植物杂志, 1991, 18(5): 4.
- [2] 苗明三. 法定中药药理及临床[M]. 西安: 世界图书制作公司, 1998. 77.
- [3] 张建梅. 大枣的药用探讨[J]. 新疆中医药, 1998, 16(3): 40.
- [4] 催振环. 复方大枣合剂对小鼠乳腺癌生长抑制作用的初步观察[J]. 天津医科大学学报, 1999, 5(2): 15.
- [5] 宋为民. 大枣的抗突变作用[J]. 中药药理与临床, 1991, 7(5): 25.
- [6] 樊君, 吕磊, 等. 大枣的研究与开发进展[J]. 食品科学, 2003, (4): 161-163.
- [7] 马木提·库尔班. 新疆小檗中黄色素的提取及理化性质的研究[J]. 食品科学, 2002, (5): 43-45.
- [8] 计巧灵, 苟苹. 黑桑椹紫色素的提取及理化性质的研究[J]. 食品与发酵工业, 1999, (4): 79-81.
- [9] 肖亚中, 王怡平, 肖亚军, 等. 椴子蓝色素稳定性的研究[J]. 食品与发酵工业, 1996, (3): 67-70.
- [10] 徐雅琴, 于泽源, 邵铁华. 草莓红色素稳定性的研究[J]. 食品与发酵工业, 2000, (4): 13-17.