

# 柿子红色素的微波—超声波法协同提取及其理化性质研究

田 龙

(南阳师范学院 生命科学与技术学院,河南 南阳 473061)

**摘 要:**研究了微波和超声波对柿子红色素提取的影响,通过单因素分析和正交试验设计确定了最佳提取工艺条件,并对柿子红色素的理化性质进行了研究。柿子红色素最佳提取工艺条件为微波功率 832 W,微波处理时间 45 s,超声波处理时间 40 s,料液比 1:8。该色素耐热性、耐光性、耐酸、耐糖、耐还原性较好,但耐氧化性较差。

**关键词:**柿子;红色素;微波—超声波提取;理化性质

**中图分类号:**S665.201

**文献标识码:**A

**文章编号:**1001-7461(2007)06-0121-04

## Microwave-ultrasonic Wave Aided Extraction of Red Pigment from Persimmon and Its Physicochemical Properties

TIAN Long

(Institute of Life Science and Technology, Nanyang Normal College, Nanyang, He'nan 473061, China)

**Abstract:** Single-factor and orthogonal experiments were designed to investigate the optimal technology of the microwave-ultrasonic wave aided extraction of red pigment from persimmon. And physicochemical properties of the pigments were further studied. The results indicated that the optimal extraction parameters were as follows: power of microwave: 832 W, the time of microwave treatment: 45 s, time of ultrasonic treatment: 40 s, and the ratio of material liquid 1:8. The pigment behaved thermal stability, light resistance, acid and sugar stability, reductive resistance; poor anti-oxidation ability. Overall, the pigment was a potential one for use.

**Key words:** persimmon; red pigment; microwave-ultrasonic aided extraction; physicochemical property

食用色素是食品添加剂的主要组成部分<sup>[1,2]</sup>,广泛应用于食品、医药和化妆品工业,以增加商品外在质量<sup>[3,4]</sup>。合成色素由于其安全性较低,使用受到限制,因而以可食动植物为原料提取色素越来越受到人们的关注<sup>[5~7]</sup>。

我国柿子资源丰富,其果实中的柿红色素具有抗氧化、消除自由基、降血清及肝脏中脂肪含量、抗变异和肿瘤、抑制超氧化自由基的作用<sup>[8,9]</sup>。研究微波和超声波协同作用对柿子红色素提取的影响,可为其开发和应用提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

供试材料 河南省西峡县产新鲜成熟火晶柿

子。

**主要仪器** 751-GW 分光光度计(上海惠普公司)、DK-98-I 型电热恒温水浴锅(天津泰斯特仪器有限公司)、RE-52A 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂)、SHZ-D(III)循环水式真空泵(巩义市英峪予华仪器厂)、WD900ASL25-2 型格兰仕微波炉、JY92-11 型超声波细胞粉碎机。

**主要试剂** 氯化钠、氯化钾、氯化钡、氯化铁、氯化钙、氯化镁、双氧水、维生素 C、蔗糖、柠檬酸、乙醇、盐酸、氢氧化钠、苯甲酸钠、山梨酸钾为分析纯。

### 1.2 色素提取方法

**1.2.1 色素光谱特性的研究** 称取 3 份 10.00 g 柿子,分别加 30 mL 体积分数为 95% 的乙醇。1 份直接研磨提取;1 份研磨后,在功率 832 W 微波处理

收稿日期:2007-01-25 修回日期:2007-04-20

作者简介:田龙(1977-),男,河南南阳人,助教,主要从事食品生物化学的教学和科研工作。

10 s,再继续研磨提取;最后 1 份研磨后,在超声波输出功率 180 W、超声时间 2 s、超声间隙时间 2 s、工作次数 20 条件下提取。分别过滤定容至 50 mL,取样进行光谱扫描。

1.2.2 提取方法 (1)微波功率的确定。称取 5 份 10.00 g 柿子,分别研磨成浆,加 30 mL 体积分数为 95%乙醇,在不同微波功率下对样品进行相同时间的处理,然后过滤,定容到 50 mL,在 528 nm 下测定其吸光度。

(2)物料与浸提液质量比的确定。称取 5.00 g 柿子 5 份,分别研磨成浆,加入不同量的体积分数为 95%乙醇,在 624 W 下微波处理 45 s,然后用超声波处理 40 s,静置 5 min 后,过滤,定容到 100 mL,测定其吸光度。

(3)微波处理时间的确定。取 5 份 10.00 g 柿子,分别研磨成浆,加 30 mL 体积分数为 95%乙醇,在微波功率 624 W 下对样品进行不同时间处理,然后过滤,定容到 50 mL,在 528 nm 下测定其吸光度。

(4)超声波处理条件的确定。称取 6 份 10.00 g 柿子分别研磨成浆,加 30 mL 体积分数为 95%乙醇,在超声波功率 180 W 条件下对样品进行不同时间处理,然后过滤,定容到 50 mL,在 528 nm 下测定其吸光度。

(5)色素最优提取条件下确定 以微波功率、物料与浸液质量比、微波处理时间、超声波处理时间四因素分别进行单因素试验,拟定 3 个水平后,采用  $L_93^4$  正交试验,设计 9 组工艺条件进行提取,重复 2 次。每组工艺取样量一致,将提取色素液用体积分数为 95%乙醇定容至相同体积,在最佳吸收波长下测定色素溶液的吸光度,以色价(单位:  $g^{-1}$ )为各工艺组提取率比较的指标。色价计算公式为:

$$C=A/W \times 10$$

其中:  $C$  为色价;  $A$  为测定样品的吸光度;  $W$  为样品重量(g)。

### 1.3 色素理化性质的测定<sup>[6]</sup>

(1)色素的溶解性。取水、盐酸、柠檬酸、乙醇及其水溶液、丁醇及其水溶液、丙酮、苯、甲苯、乙醚、四氯化碳等溶剂各 10 mL,分别加入柿子红色素 0.1 g,充分摇动后,观察其溶解性。

(2)色素的热稳定性<sup>[10]</sup>。微波提取的色素浸提稀释 20 倍,分置于试管中,分别放入 60、80、100℃ 恒温水浴中,每隔 1 h 取出,放置至室温,在 520 nm 处测吸光度。

(3)色素的光稳定性。将上述色素稀释,置于 50 mL 容量瓶中,分别放在不同光照条件下,每隔数日测定其吸光度。

(4)金属离子对色素稳定性的影响。在上述色素稀释液中添加相同浓度的不同金属离子,混匀静止后,在 520 nm 下测其吸光度。

(5)氧化剂和还原剂对色素稳定性的影响。将等体积不同浓度的 Vc、 $H_2O_2$  分别加入到上述稀释液中,在 520 nm 下测其吸光度。

(6)蔗糖、柠檬酸、苯甲酸钠、氨基酸等对色素稳定性的影响。将浓度均为 1% 的蔗糖、柠檬酸、苯甲酸钠、氨基酸等溶液等量加入到稀释的色素溶液中,放置不同时间后,测定其在 520 nm 下的吸光度。

## 2 结果与分析

### 2.1 柿子红色素提取方法的确定

2.1.1 微波功率的确定 微波可提高萃取率,但微波处理过强或过弱都不利于萃取。综合考虑,选择微波功率为 832、624、416 W<sup>[11]</sup>。

2.1.2 物料与浸提液质量比的确定 由表 1 可知,物液比对提取效率影响较大,从有效利用提取液考虑,料液比采用 1:6、1:8、1:10。

表 1 乙醇用量对柿子红色素提取的影响

Table 1 Result of the extraction with differentiations of material to ethanol

| 料液比   | 1:6   | 1:8   | 1:10  | 1:12  | 1:14  |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 吸光度 A | 0.036 | 0.044 | 0.053 | 0.055 | 0.056 |

2.1.3 微波处理时间的确定 由图 1 可知,随着处理时间的延长,提取率增加,但时间过长导致体系温度过高,色素破坏,吸光度下降。所以,微波处理时间选择 30、45、60 s。

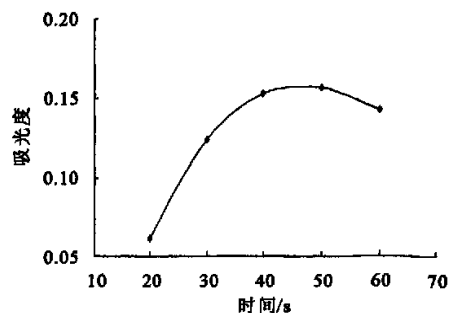


图 1 微波处理时间对柿子红色素提取的影响

Fig. 1 Effect of the time duration of microwave treatment on the extraction

2.1.4 超声波处理条件的确定 由图 2 可知,随着处理时间的增长,提取率上升,到达一定时间后,继续处理则对色素有破坏作用。所以,选择超声波处理时间为 40、60、80 s。

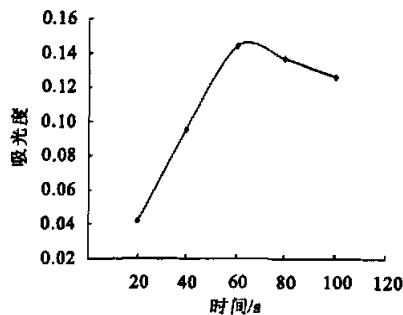


图 2 超声波处理对柿子红色素提取的影响

Fig. 2 Effect of the time duration of ultrasonicwave treatenent on the extraction

2.2 色素最优提取条件的确定

将单因素试验确定的正交试验各因素水平顺序

随机选择,因素水平如表 2 所示,并进行正交试验(表 3)。

正交试验表明,A 因素的极差最大,实验结果的顺序为 A>B>D>C,最佳组合为 A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>2</sub>,即微波功率 832 W,料液比 1 : 8,超声波处理时间 40 s,微波处理时间 45 s。

表 2 正交实验的因素水平

Table 2 Factors and Levels of orthogonal experiments

| 水平 | 因 素       |        |           |            |
|----|-----------|--------|-----------|------------|
|    | A 微波功率 /W | B 料液比  | C 超声波处理/s | D 微波处理时间/s |
| 1  | 416       | 1 : 6  | 80        | 60         |
| 2  | 624       | 1 : 8  | 60        | 45         |
| 3  | 832       | 1 : 10 | 40        | 30         |

表 3 柿子红色素提取正交试验结果

Table 3 Results of the orthogonals experiments

| 序号             | A      | B      | C      | D      | 色价(y) |       |       | ∑                     |
|----------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-----------------------|
| 1              | 1      | 1      | 1      | 1      | 1.535 | 1.248 | 1.401 | 4.184                 |
| 2              | 1      | 2      | 2      | 2      | 1.245 | 1.302 | 1.187 | 3.734                 |
| 3              | 1      | 3      | 3      | 3      | 1.213 | 0.958 | 0.989 | 3.160                 |
| 4              | 2      | 1      | 2      | 3      | 1.380 | 1.578 | 1.418 | 4.376                 |
| 5              | 2      | 2      | 3      | 1      | 1.404 | 1.608 | 1.470 | 4.483                 |
| 6              | 2      | 3      | 1      | 2      | 1.334 | 1.418 | 1.474 | 4.226                 |
| 7              | 3      | 1      | 3      | 2      | 0.886 | 0.805 | 1.115 | 2.806                 |
| 8              | 3      | 2      | 1      | 3      | 1.508 | 1.468 | 1.351 | 4.327                 |
| 9              | 3      | 3      | 2      | 1      | 1.508 | 1.399 | 1.584 | 4.491                 |
| M <sub>1</sub> | 11.078 | 11.356 | 12.737 | 13.158 |       |       |       | T=35.787              |
| M <sub>2</sub> | 13.085 | 12.544 | 12.601 | 10.766 |       |       |       | y 均值=1.325            |
| M <sub>3</sub> | 11.624 | 11.877 | 10.449 | 11.864 |       |       |       |                       |
| S <sub>i</sub> | 0.240  | 0.078  | 0.366  | 0.318  |       |       |       | S <sub>1</sub> =1.224 |

万方数据

2.3 柿子红色素理化性质

2.3.1 色素的最大吸收波长及吸光度 用 751 型分光光度计对稀释的柿子红色素水溶液进行吸光度的测定。由图 3 可知,在可见光范围内,柿子红色素最大吸收波长为 520 nm。

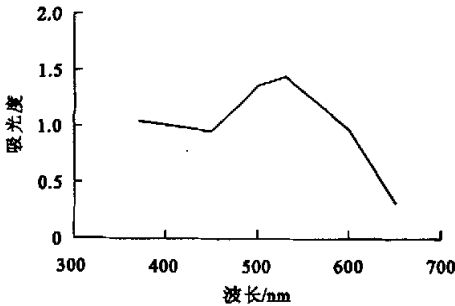


图 3 不同波长下色素的吸光度

Fig. 3 Absorbance of the pigment 2.3.2 色

素的溶解性 研究表明,柿子红色素易溶于水、柠檬

酸、盐酸、乙醇水溶液,微溶于丙酮、无水乙醇、丁醇,不溶于苯、甲苯、乙醚、四氯化碳等有机溶剂。即柿子红色素易溶于极性较强的溶剂,进一步证实了柿子红色素属于多酚类化合物,在酸或碱的水溶液中,具有盐的通性。

2.3.3 色素的热稳定性 研究表明(表 4),随着受热时间的增长和温度的变化,色素的吸光度在低于 100℃时变化不大,溶液颜色变化不明显;100℃加热 3 h 以上时,吸光度减少较为明显。表明该色素在不超过 100℃时热稳定性良好。

表 4 色素的热稳定性

Table 4 Pigments thermostability

| 加热时间/h | 0     | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 60℃    | 1.022 | 0.987 | 0.886 | 0.758 | 0.744 | 0.662 |
| 80℃    | 1.022 | 0.924 | 0.821 | 0.692 | 0.665 | 0.619 |
| 100℃   | 1.022 | 0.860 | 0.743 | 0.654 | 0.443 | 0.348 |

2.3.4 色素的光稳定性 由表 5 知,在酸性环境下,柿子红色素相当稳定,在日光下暴露 7 d,吸光度变化甚小,且生霉,仅有少量沉淀产生,肉眼很难分辨出颜色有变化。

表 5 光照对色素溶液吸光度的影响  
Table 5 Effect of illumination on the stability of the pigment

| 日光照射时间/d | 0     | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 吸光度      | 0.924 | 0.868 | 0.842 | 0.839 | 0.838 | 0.841 | 0.842 | 0.850 |
| 室内避光时间/d | 0     | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
| 吸光度      | 0.924 | 0.898 | 0.900 | 0.884 | 0.876 | 0.869 | 0.857 | 0.860 |

2.3.5 金属离子对色素稳定性的影响 表 6 表明,  $K^+$ 、 $Zn^{2+}$   $Ca^{2+}$   $Mg^{2+}$  均可使柿子红色素溶液的红色更加鲜艳明亮,吸光度呈现缓慢的上升趋势。可能是花色苷与这些金属离子形成了络合物,此络合物在一定程度上起辅色的作用。

但该络合物不太稳定,随着时间的延长,吸光度下降。加入  $Fe^{3+}$  则会使柿子红色素的鲜艳红色立即褪去,变为浅绿色。

表 6 常见金属离子对色素稳定性的影响  
Table 6 Effect of metals on the stability of the pigment

| 时间/h | 对照    | $K^+$ | $Zn^{2+}$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Fe^{3+}$ |
|------|-------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0    | 0.924 | 0.987 | 0.956     | 0.947     | 0.268     | 0.587     |
| 24   | 0.916 | 0.945 | 0.935     | 0.922     | 0.901     | 0.421     |
| 48   | 0.890 | 0.910 | 0.903     | 0.902     | 0.880     | 0.232     |

2.3.6 氧化剂和还原剂对色素稳定性的影响 氧化剂对色素的稳定性破坏极大,且随着  $H_2O_2$  浓度的增加,破坏越严重(表 7),因此,使用该色素时应该尽量避免接触氧化性的物质;随着 Vc 浓度的增加,色素的吸光度逐渐降低,但肉眼难辨其颜色的变化。

表 7 氧化剂、还原剂对色素稳定性的影响  
Table 7 Effect of oxidants and reductants on the stability of the pigment

| 浓度/%     | 对照    | 0.02  | 0.04  | 0.06  | 0.08  | 0.10  |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $H_2O_2$ | 0.924 | 0.743 | 0.568 | 0.243 | 0.151 | 0.096 |
| Vc       | 0.924 | 0.858 | 0.810 | 0.805 | 0.756 | 0.721 |

2.3.7 蔗糖、柠檬酸、苯甲酸钠、氨基酸等对色素稳定性的影响 糖、酸对柿子红色素吸光度影响不大(表 8),且有轻微的辅色作用;氨基酸对色素的破坏性较大,加入后,色素立即由鲜艳的深红色变为粉红色;甲酸钠对色素基本无影响,但有少量絮状沉淀产生。

表 8 食品中常见组分对色素稳定性的影响

Table 8 Effect of food additives on the stability of the pigment

| 存放时间/d | 0     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 蔗糖     | 1.347 | 1.377 | 1.481 | 1.602 | 1.921 |
| 柠檬酸    | 1.201 | 1.432 | 1.658 | 1.689 | 1.959 |
| 苯甲酸钠   | 0.282 | 0.279 | 0.264 | 0.256 | 0.247 |
| 氨基酸    | 0.334 | 0.312 | 0.268 | 0.234 | 0.205 |

3 结论与讨论

柿子红色素最佳提取工艺条件为微波功率 832 W,微波处理 45 s,超声波处理 40 s,料液比 1 : 8。微波和超声波处理通过打断色素与其结合,破碎组织细胞,提高了柿子红色素的提取率。同时,微波和超声波处理过度会引起色素的破坏。

柿子红色素有较强的稳定性,可用于糖果、饮料、配制酒以及糕点等的着色。但一些环境因素会使其变色或褪色,使用时应尽量避免这些因素的干扰。

参考文献:  
[1] 陈栓虎,高全昌.从柿子蒂中提取红色素[J].应用化学,1995,12(4):118-118.  
[2] 王明轩,赵淑琳.辣椒红色素在医药和食品工业中的应用[J].西北大学学报(自然科学版),1995,25(6):643-644.  
[3] 陈合,许牡丹.新型食品原料制备技术与应用[M].北京:化学工业出版社,2003:238.  
[4] 任玉华,李华,邴贵德,等.天然食用色素—花色苷[J].食品科学,1995,16(7):22-27.  
[5] 庄志仁.天然着色剂在食品中的应用[J].中国食品工业,2000(10):38-39.  
[6] 单成双.从日本专利所见的食用天然色素[J].食品科学,1983(7):34-37.  
[7] 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,1993:42-47.  
[8] 程倡柏,胡家振.精细化工产品合成及应用[M].大连:大连工学院出版社,1987.  
[9] 徐雄.几种天然色素及其应用实例[J].中国野生植物,1986(3):28-24.  
[10] 凌关庭.天然食品添加剂手册[M].北京:化学工业出版社,2000:214.  
[11] 蔡金星,刘秀凤,李兆蒙,等.以微波—超声波法提取草莓色素及其理化性质的研究[J].食品与发酵工业,2003,29(5):69-73.