

盐角草红色素的微波提取工艺及其特性研究

俞群娣¹, 王怀宗², 金玲玲²

(1. 浙江海洋学院食品与药学医学院, 浙江 舟山 316000)

(2. 浙江海洋学院海洋科学学院, 浙江 舟山 316000)

摘要: 探讨微波萃取盐角草天然红色素的微波提取方法, 研究了该色素的稳定性。结果表明微波萃取的最佳工艺为: 用 50% 的乙醇在料液比为 1:50 (*m/V*) 的条件下 70 °C 浸取 1 h 后用 700 W 的微波处理 9 min 效果最好。色素稳定性研究表明色素在 50~60 °C 内稳定, 对光稳定性好, 大多数食品添加剂对色素稳定性影响不大, 对还原剂 Na₂SO₃ 的耐受能力较差, 对氧化剂 H₂O₂ 的耐受能力较强。

关键词: 盐角草; 天然红色素; 微波萃取; 稳定性

中图分类号: TS202.3; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2008)04-0343-04

Microwave Extraction and Properties of Red Pigment from

Salicornia europaea

YU Qun-di¹, WANG Huai-zong², JIN Ling-ling²

(1. College of Food Science and Pharmacy, Zhejiang Ocean University Zhoushan 316000, China)

(2. College of Marine Science, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316000, China)

Abstract: The microwave extraction of the natural red pigment in the *Salicornia europaea* and the pigment stability were investigated. The optimal conditions of microwave extraction were as follows: microwave power of 700 W, extraction time of 9 min, extraction temperature of 70 °C, 50%(v/v) of ethanol, the ratio of material to ethanol of 1:50 (g/ml), the extraction temperature of 70 °C, the extraction time of 1h, the microwave power of 700 W and the time of microwave treatment of 9 min. The achieved pigment showed high light stability and thermal stability within 50~60 °C. The food additives showed little effects on the stability of the pigment. Besides, the pigment showed poor Na₂SO₃ tolerance capability but high H₂O₂ tolerance capability.

Key words: *Salicornia europaea* L; natural red pigment; microwave extraction; stability

盐角草, 亦称海蓬子, 生长于盐沼地、盐湖旁及海滩^[1], 能够直接利用海水灌溉, 其茎呈紫红色^[2], 富含蛋白质、维生素、微量元素等多种营养物质, 营养价值和药用价值较高^[3,4], 具有极高的经济开发价值, 是目前国际上发展海水灌溉农业的首选植物。目前作为综合开发利用, 日、美等一些国家已有功能食品面世, 而我国关于盐角草的研发才刚刚起步, 而且多是集中在对其食用、药用、饲料、建筑材料等方面的开发利用, 对盐角草红色素的研究尚未见有报道。

近年来随着医学毒理学和生物实验研究工作的不断深入, 许多合成色素被认为对人体有害, 因而世界各国开始禁用一些合成色素。来源于动植物的天然色素, 安全性高, 色泽自然, 且兼有营养保健的作用, 因而备受人们喜爱^[5,6]。微波萃取是近年来新兴的一种将微波激活与传统溶剂萃取法结合而形成的新型萃取方法, 具有萃取时间短、提取效率高、溶剂用量少等

优点。本文利用微波萃取盐角草红色素, 并对色素的稳定性进行初步的研究, 为盐角草的进一步开发和利用提供依据。

1 材料及仪器

1.1 原料与试剂

盐角草: 取自舟山沿海滩涂。

化学试剂: 盐酸、乙酸乙酯、乙醚、丙酮、抗坏血酸、蔗糖、葡萄糖、邻苯二甲酸氢钾、NaCl、Zn(NO₃)₂·7H₂O、FeCl₂·7H₂O、MgSO₄·7H₂O、FeNH₄(SO₄)₂·6H₂O、AlCl₃·6H₂O、NaOH、Pb(NO₃)₂、Cu(NO₃)₂、KCl、CaCl₂、H₂O₂、Na₂SO₃ 均为分析纯。

1.2 仪器与设备

722 分光光度计 (上海精密科学仪器有限公司); F4 上皿电子天平 (北京赛多利斯公司); XH-100A 型微波催化合成/萃取仪 (北京祥鹤科技发展有限公司); DHG-9145A 型电热恒温鼓风干燥箱 (上海一恒科技有限公司); 恒温振荡器 (金坛市富华仪器有限公司);

收稿日期: 2007-12-13

作者简介: 俞群娣 (1967-), 女, 高级实验室, 研究方向: 食品工程

日本岛津 UV-1601 紫外可见分光光度计。

2 工艺流程

盐角草 → 洗净 → 烘干 → 磨碎 → 溶剂提取 → 微波处理 → 过滤 → 性质检测

3 结果与讨论

3.1 实验设计

首先用紫外可见分光光度计测定色素提取液的吸光度, 确定其最大吸收波长。选与萃取效果直接相关的几个因素做单因素实验, 在其最大的吸收波长下测定各种因素对色素吸光度的影响, 从而确定最佳萃取条件。通过测定该色素的光谱特性及各种因素的影响来研究其对热的适用温度范围、对光的稳定性、对食品添加剂的稳定性、对还原剂和氧化剂的耐受能力等性能。

3.2 色素吸收波长的确定

取 1 mL 色素萃取液稀释到 10 mL, 用紫外可见分光光度计在 200~600 nm 波长范围内紫外可见分光光度计测其特征吸收光谱, 判定其最大吸收波长, 结果如图 1 所示。

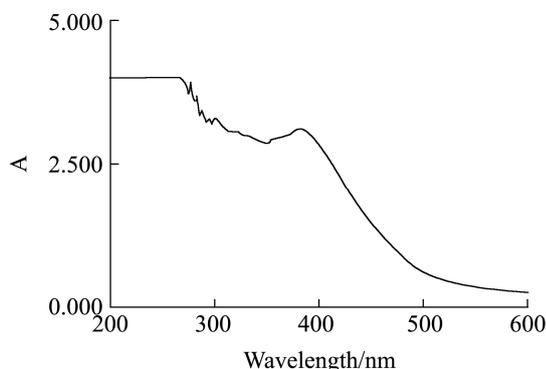


图 1 色素的光谱特性

Fig.1 spectral curve of the pigment

图 1 表明色素液在 305 nm 处有一个小的吸收峰, 在 380 nm 处有一个大的吸收峰, 所以确定盐角草色素的最大吸收波长为 380 nm。

3.3 微波提取工艺的确定

3.3.1 提取剂的选择

称取盐角草粉末 1 g, 分别加入到 30 mL 无水乙醇、盐酸 (2 mol/L)、乙酸乙酯、乙醚、丙酮、NaOH(2 mol/L)、水、50%乙醇溶液中, 置于摇床水浴 50 °C 下浸提 1 h, 结果除水浸提液显浅红色, 50%乙醇浸提液显深红色外, 其他各种提取液均不显红色, 故选取体积分数约为 50%的乙醇做下一步实验。

称取盐角草粉末 1 g, 分别用 100 mL 不同体积分

数的乙醇溶液浸提 1 h 后过滤, 定容至 100 mL, 在 380 nm 处测吸光度, 结果见表 1。

表 1 乙醇体积分数对色素提取率的影响

Table 1 Effects of different extraction's density to extraction rate

乙醇/%	20	30	40	50	60
吸光度	1.161	1.162	1.234	1.270	1.158

从表 1 知 50%的乙醇溶液浸提效果最好, 所以选择 50%乙醇溶液做提取剂。

3.3.2 料液比的选择

用 20 mL、30 mL、40 mL、50 mL、60 mL 的 50%乙醇在 50 °C 下浸提 1 g 盐角草粉末 1 h, 然后过滤并定容至 100 mL, 在 380 nm 处测定各样的吸光度 A, 结果见表 2。

表 2 不同料液比对色素提取率的影响

Table 2 Effects of different material to liquid ratio to extraction rate

料液比/(g/mL)	1:20	1:30	1:40	1:50	1:60
吸光度	1.130	1.134	1.217	1.275	1.180

由表 2 可知提取剂用量过大过小都不好, 当料液比为 1:50 时其吸光度最大, 浸提效果最佳, 即初步选定最佳提取料液比为 1:50 (m/V)。

3.3.3 萃取温度的选择

按 3.3.2 所选定的条件考查不同萃取温度对提取率的影响, 结果见表 3。从表 3 知, 温度越高, 对盐角草细胞的破坏作用越大, 有利于天然色素成分的浸出。但是, 温度过高对色素的结构会有一定的破坏作用, 同时还可以看出, 当萃取温度达到 70 °C 以后, 随着温度的上升, 色素提取液的吸光度值比较缓慢, 也就是说受温度的影响变小, 而且此时提取液中已经开始有胶体出现, 综合经济方面的考虑, 选择最佳的萃取温度为 70 °C。

表 3 温度对色素提取率的影响

Table 3 Effects of temperature to extraction rate

温度/°C	40	50	60	70	80	90
吸光度	1.143	1.150	1.206	1.292	1.297	1.305

3.3.4 微波功率的选择

按上述选定的最佳条件在料液比为 1:50、70 °C 萃取 1 h 后在不用微波功率下萃取 5 min, 然后过滤并定容至 100 mL, 在 380 nm 处测定各样的吸光度, 结果见表 4。

表 4 结果表明, 随着微波辐射功率的提高, 色素的吸光度在增加, 功率为 700 W 时达到最高, 当功率继续升高时, 反而会由于强热效应对有效成分的减少

导致吸光度的下降,所以选择微波萃取功率为 700 W。

表 4 不同功率对色素提取率的影响

Table 4 Effects of microwave power to extraction rate

功率/W	500	600	700	800	900	1000
吸光度	1.245	1.292	1.316	1.280	1.213	1.204

3.3.5 微波萃取时间的选择

按 3.3.4 操作步骤和最佳条件,考查不同微波时间对吸光度的影响,结果见表 5。

表 5 萃取时间对色素提取率的影响

Table 5 Effects of time to extraction rate

时间/min	3	5	7	9	11	13
吸光度	1.181	1.237	1.261	1.339	1.295	1.275

表 5 结果表明微波辐射 9 min 时,溶剂对色素的提取效果最好,增加萃取时间吸光度反而会下降,这可能是由于色素成分经长时间加热后部分结构被破坏的结果。因此,在实际操作中,应选择最佳的萃取时间,使盐角草中的色素成分萃取的较完全,同时又可避免色素结构的破坏。

3.4 色素的稳定性检验

3.4.1 色素的热稳定性

取色素提取液 10 mL,置于试管中,分别放入不同温度下水浴加热 1 h 后取出,冷却,在 380 nm 波长处测其吸光度,结果见表 6。

表 6 温度对色素稳定性的影响

Table 6 Effects of temperature to pigment

温度/℃	30	40	50	60	70	80
吸光度	1.402	1.472	1.532	1.549	1.757	1.422

表 6 表明,色素在 50~60 °C 范围内比较稳定,当温度高于 60 °C 时色素吸光度稍有增大,其原因可能是该溶液为色素的粗提液,随着温度的升高其中的糖类物质发生了变化,使得颜色加深,吸光度增大。

3.4.2 色素的光稳定性

将色素液置于室内光亮处,每隔一段时间测其吸光度,结果见图 2。

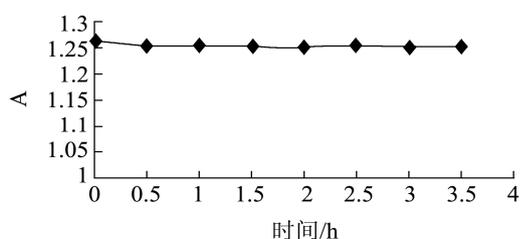


图 2 光对色素稳定性的影响

Fig.2 Effects of light to pigment

图 2 结果显示,色素经室内自然光数小时照射,吸光度无明显变化,说明其具有较好的耐光性。

3.4.3 色素的抗氧化性

在 10 mL 的比色管中分别移入 0 mL、0.06 mL、0.16 mL、0.32 mL、0.48 mL 的 30% H₂O₂,用色素液稀释至刻度,将比色管置于暗处,每隔 0.5 h 测 1 次吸光度值,见图 3。

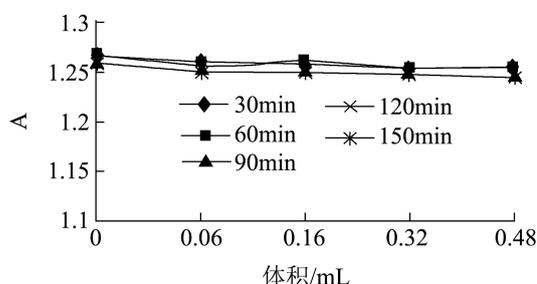


图 3 氧化剂对色素的影响

Fig.3 Effects of oxidant to pigment

由图 3 可知,氧化剂对色素的稳定性影响不大,色素的抗氧化性较强。

3.4.4 色素的抗还原性

在 10 mL 比色管中分别加入 0 g、0.001 g、0.002 g、0.003 g、0.004 g、0.005 g Na₂SO₃,加色素液至刻度,结果色素遇到还原剂 Na₂SO₃ 立刻变色,测其最大吸收波长,结果如图 4。

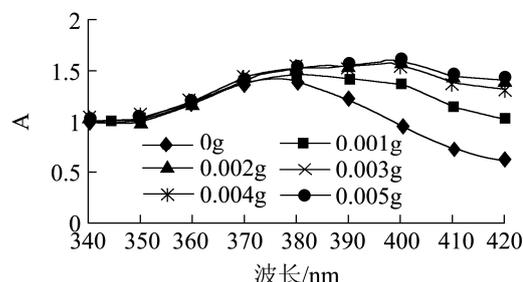


图 4 还原剂对色素的影响

Fig.4 Effects of reductant to pigment

图 4 表明,色素抗还原性很弱,随着还原剂浓度的增大,色素液的最大吸收波长逐渐从 380 nm 升高到了 400 nm,还原剂对色素有降解作用,所以在生产和使用过程中一定要避免与还原剂接触。

3.4.5 金属离子对色素稳定性的影响

分别移取 1 mL 质量浓度为 1 mg/L 的 Ca²⁺、Cu²⁺、Na⁺、Fe²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Fe³⁺、Al³⁺、K⁺、Mg²⁺溶液于 10 mL 比色管中,对照管中加 1 mL 蒸馏水,用色素液定容,在暗处放置 1 h 后测定其在 330~390 nm 范围内的吸光度,结果如图 5。

对图 5、图 6 分析可知大多数金属离子对色素的稳定性影响不大,Ca²⁺、Cu²⁺、Na⁺、Fe²⁺、Zn²⁺均可使色素液的吸光度增大(加入 Cu²⁺、Zn²⁺,吸光度上升最多,由原来的 1.346 上升到 1.357)。这可能是因

为色素液中的某种成分与这些金属离子形成了络合物,此种络合物在一定程度上起辅色的作用。而加入 Fe^{3+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 的色素液的最大吸收波长稍有改变,吸光度降低,其中加入 K^+ 吸光度降低较为明显。

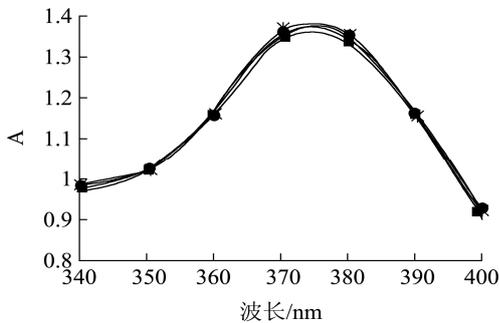


图5 金属离子对色素最大吸收波长的影响

Fig.5 Effects of metal ions on wavelength to pigment

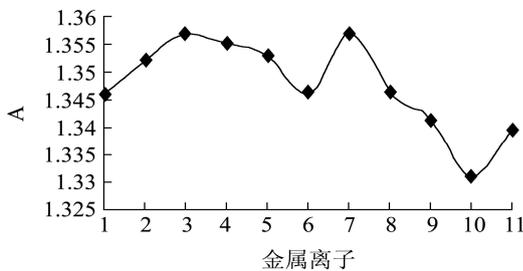


图6 金属离子对色素的影响

Fig.6 Effects of metal ions to pigment

注 1~10 分别为: 对照、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Na^+ 、 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 K^+ 、 Mg^{2+}

3.4.6 食品添加剂对色素稳定性的影响

分别配制 0 g/L、20 g/L、40 g/L、60 g/L、80 g/L 的葡萄糖、蔗糖溶液和 0 g/L、2 g/L、4 g/L、6 g/L、8 g/L 的坏血酸、柠檬酸、苯甲酸钠溶液,在 10 mL 比色管中分别移入 1 mL 上述溶液,对照管加 1 mL 蒸馏水,用色素液定容,1 h 后测其吸光度,结果如图 7、图 8 所示。

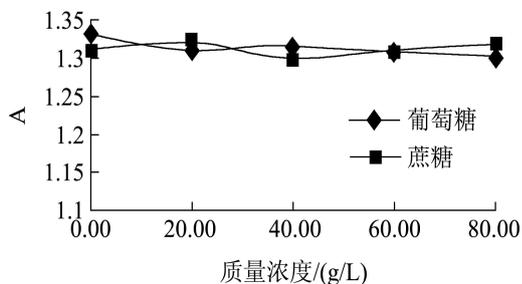


图7 葡萄糖、蔗糖对色素的影响

Fig.7 Effects of glucose or sucrose on pigment

图 7、图 8 可知葡萄糖、蔗糖、抗坏血酸、柠檬

酸、苯甲酸钠等常用食品添加剂在一般食品加入量下,色素液的吸光度变化不大,对该色素基本无影响,且抗坏血酸、柠檬酸、苯甲酸钠还有轻微的辅色作用。

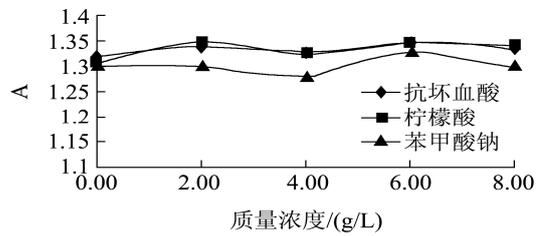


图8 抗坏血酸、柠檬酸、苯甲酸钠对色素的影响

Fig.8 Effects of ascorbic acid, citric acid or sodium benzoate to pigment

4 结论

4.1 用微波萃取盐角草红色素,50%乙醇在料液比为 1:50 (m/V) 的条件下 70 °C 浸取 1 h 后用 700 W 的微波处理 9 min 效果最好,且溶剂易于回收,最佳。

4.2 该红色素对光稳定性比较好,在 50~60 °C 范围内比较稳定。抗氧化性较好,但抗还原能力很弱。大多数金属离子对色素的稳定性影响不大, K^+ 会破坏色素的稳定性,而 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 对色素也有些影响,因此,生产及使用过程中应避免这些因素的干扰。常用食品添加剂对色素稳定性影响不大,抗坏血酸、柠檬酸、苯甲酸钠还有轻微的辅色作用。

4.3 盐角草红色素直接从可食性植物中提取,无毒,安全性高,是一种有开发前景的理想天然色素。

参考文献

- [1] 李银芳,夏训诚,刘兆松,等.盐角草种子的油脂成分与营养评价[J].干旱区研究,2007,24(1): 34-36
- [2] 孙兴祥,倪宏正. 盐生植物海蓬子及其栽培技术[J]. 农业科技通讯,2006,(11):36
- [3] 张爱军,刘发义,沈继红,石红旗,吴丽萍.海蓬子营养成分分析及制备共轭亚油酸的研究[J].海洋科学发展,2003,21 (1): 89-92
- [4] 吴雅静.海蓬子及其利用价值与开发前景[J].养殖与饲料, 2005, (8):16-18
- [5] 王改萍,张文,阎福林,刘晓红.天然苋菜红色素的提取及其性能测试[J].新乡医学院学报,1999,16(4):368-369
- [6] 王启明. 微波辅助提取玉米天然黄色素及其稳定性研究[J].安徽农业科学,2006,34(13):3178- 3179