

文章编号:1672-058X(2011)03-0305-05

玫瑰红色素的提取方法与工艺学特性研究

张瑞宇

(重庆工商大学 环境与生物工程学院 重庆 400067)

摘要:对提取玫瑰红色素的温度、柠檬酸浓度、提取时间和液料比进行了单因子试验与正交试验,结果表明,加酸是色素溶出的关键;0.8%的柠檬酸,液料比 350:1,80℃保温 40 min,可提取至花瓣无色;在实验条件下,添加 0.4% 以下锌、镁、钙盐色素稳定,Fe²⁺、Sn²⁺ 或 H₂O₂ 会引起色素严重变色;在 30% 以下木糖醇、低聚异麦芽糖介质及 0.1% 以下 PGA、耐酸 CMC 和瓜尔豆胶中呈色稳定;异抗坏血酸钠、苯甲酸钠、山梨酸钾浓度超过 0.01% 后,呈色不同程度变浅,EDTA-Na 对色素无影响;自然强光对色素的破坏显著强于室内散射光。

关键词:玫瑰;红色素;提取;工艺学特性

中图分类号:069

文献标志码:A

玫瑰花为蔷薇科(Rosaceae)蔷薇属(*R. rugosa* thunb)多年生灌木—玫瑰的花朵,香浓色艳,堪称世界观赏名花。同时也以多种方式入食入药^[1]。而当今,提取自花瓣的玫瑰油早已成为流行全球的高品质香料油^[2]。但玫瑰丰富的天然红色素的商业应用却远远落后,近年来,有关玫瑰色素提取与稳定性虽有一些报道,但提取条件很不一致,工艺特性研究不够完善^[3-5],不利于生产企业实际应用,影响了玫瑰花资源价值的提升。为此,对玫瑰红色素的提取方法和主要工艺特性进行系统的实验研究,旨在为玫瑰资源的全面高效利用提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

材料:玫瑰干花瓣购于本地中药材公司,挑选新鲜,色浓味正,均匀一致的作试材。

仪器:岛津 UV-2450PC 型紫外可见分光光度计;721 型分光光度计;Deltu320-s pH 计;HH-2 恒温水浴锅;电热鼓风干燥箱;电子万用炉;AL104 电子天平。

试剂:丙酮、乙醚、乙酸乙酯、正丁醇、乙醇、氯化镁、氯化钙、硫酸亚铁、氯化亚锡、柠檬酸、硫酸锌、过氧化氢、EDTA、异 Vc 钠,均为分析纯。瓜尔豆胶、PGA、木糖醇、低聚异麦芽糖,丹尼斯克公司提供。苯甲酸钠、山梨酸钾,为食品级。采用去离子水。

1.2 方法

1.2.1 提取剂选择与 λ_{\max} 的确定

称取 8 份 0.200 g 花瓣碎片,分别加入同体积的下述溶剂:常温水、90℃水、0.8% 柠檬酸、甲醇、60% 乙醇、丙酮、正丁醇、乙醚、乙酸乙酯,32℃ 搅拌浸提 50 min 后,选取各溶液中呈色最为鲜明的色素柠檬酸液,定容到 50 mL,精密过滤,岛津 UV-2450PC 型紫外可见分光光度计测定其吸收光谱,确定 λ_{\max} 。

收稿日期:2010-05-28;修回日期:2010-10-27.

作者简介:张瑞宇(1947-),女,重庆人,教授,从事食品加工研究.

1.2.2 单因子试验

根据玫瑰红色素的溶出特性和多次预试结果,选定柠檬酸液为提取剂,分别对柠檬酸浓度、温度、提取时间和液料比4个主要因子进行研究。浸提完毕立即冷至常温,定容过滤,在 λ_{\max} 下测定其OD值。

1.2.3 正交实验

据单因子实验结果,选择 $L_9(3^4)$ 正交表和各因子的适当水平进行正交试验,如表1。

1.2.4 玫瑰红色素工艺学特性研究^[7-8]

按优化工艺条件制备玫瑰红色素液,各色素液试样均为50.0 ml。各种添加剂加入后充分搅溶,静置规定时间,在 λ_{\max} 下测定OD值。

(1) 对金属离子的稳定性。色素液中分别加入 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Sn^{2+} ,每种离子设置浓度梯度均为0.005%、0.01%、0.025%、0.05%、0.1%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%。

(2) 对异抗坏血酸钠、苯甲酸钠、山梨酸钾、EDTA-Na的稳定性。将4种物质分别加入色素液,各物质浓度梯度均为0.001%、0.0025%、0.005%、0.01%、0.05%、0.1%、0.15%、0.20%。

(3) 功能性甜味剂对色素的影响。色素液中分别加入木糖醇、低聚异麦芽糖,设置浓度梯度均为4%、8%、16%、20%、30%、40%、50%。

(4) 对 H_2O_2 的稳定性。将 H_2O_2 稀释5倍,设置添加量梯度为0.10、0.50、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0(mL)。

(5) 乳化剂、增稠剂对色素的影响。色素液中分别加入单甘酯、PGA、耐酸CMC和瓜尔豆胶,设置浓度梯度均为0.01%、0.05%、0.1%、0.15%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%。

(6) 对不同光照的稳定性。将全透明容器盛装的色素液分别置于自然强光下和室内散射光中,在58 d中,分次同时取样检测。

2 结果与讨论

2.1 提取剂筛选与波长扫描结果

8种溶剂筛选结果见表1。从表1可知,玫瑰红色素不溶于乙醚、丙酮、正丁醇和乙酸乙酯;中性水溶出能力很差,即使加热也无显效;在甲醇、乙醇中呈现黄色;0.8%柠檬酸水与众不同地呈现出鲜明美丽的玫瑰红色。

色素0.8%柠檬酸提取液的波长扫描图谱见图1。从图1清晰可见,色素液的 λ_{\max} 为518 nm。

表2 不同溶剂对色素的溶出能力

溶剂	常温水	90℃水	0.8%柠檬(热)	乙酸乙酯	正丁醇	无水乙醚	丙酮	甲醇	60%乙醇
色泽	极浅红	黄色	玫红,色浓	无色	无色	无色	无色	淡黄色	黄色

2.2 单因子实验结果

2.2.1 温度对色素提取的影响

以0.8%柠檬酸作提取剂,液料比250:1,提取50 min,不同温度下的浸提结果见图2。图2显示,随着温度上升,色素溶出增加,80℃达到峰值,继续升温至100℃,吸光值仍达0.528,表明色素在酸性介质中较为耐热。

表1 因素水平表

水平	因素			
	温度/℃	柠檬酸浓度/%	时间/min	液料比
1	70	0.4	40	250:1
2	80	0.6	50	350:1
3	90	0.8	70	450:1

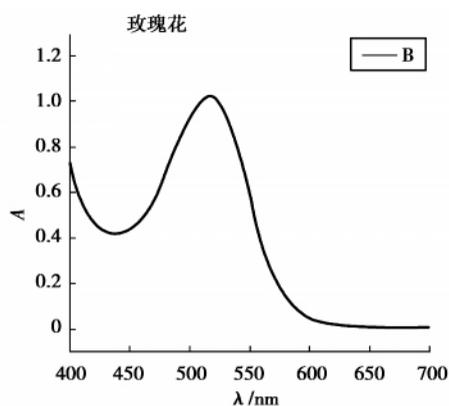


图1 色素柠檬酸提取液吸收光谱图

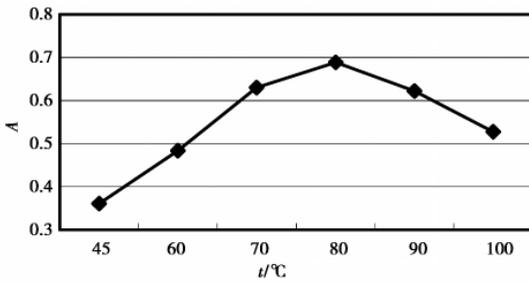


图 2 不同温度对提取效果的影响

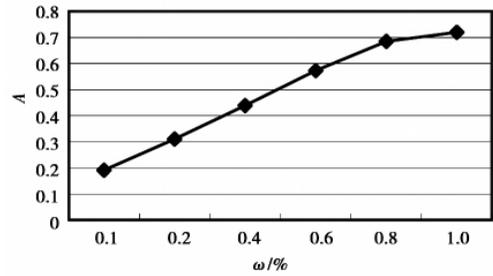


图 3 不同柠檬酸浓度对提取效果的影响

2.2.2 柠檬酸浓度对色素提取的影响

以不同浓度柠檬酸作提取剂,液料比 250 : 1,80 °C 下提取 50 min,结果见图 3。图 3 显示,在 0.1% ~ 1.0% 的浓度范围内,柠檬酸浓度增加,OD 值呈线性增大趋势,但 0.8% 以后增加已不明显。

2.2.3 浸提时间对提取效果的影响

以 0.8% 柠檬酸作提取剂,液料比 250 : 1,80 °C 下提取不同时间,结果见图 4。图 4 表明,浸提时间偏短,色素不能充分溶出;时间偏长,则会因色素长时间受较高温作用而部分破坏,50 ~ 75 min 的浸提可以获得较好效果。

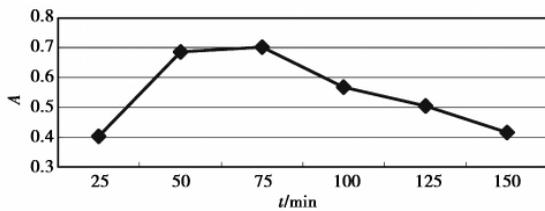


图 4 不同时间对色素提取效果的影响

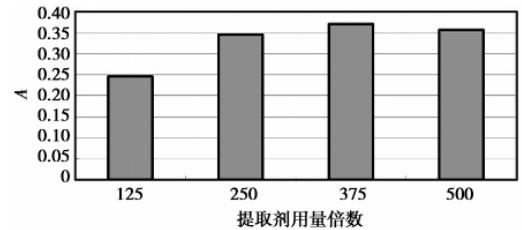


图 5 不同提取剂用量对提取效果的影响

2.2.4 不同料液比对提取效果的影响

以 0.8% 柠檬酸作提取剂,80 °C 下按不同液料比分别提取 50 min,结果见图 5。图 5 表明:料液比偏小,影响了部分色素分子向浸提液扩散;而料液比偏大,既不能显著增加色素溶出,同时也不符合工艺经济性原则,液料比在 250 ~ 450 倍范围内可选。

2.3 正交试验结果

正交试验结果见表 3。

表 3 色素提取正交试验结果表

试验号	温度 / °C	柠檬酸浓度 / %	提取时间 / min	提取液用量倍数	OD 值
1	70	0.4	40	250	0.422
2	70	0.6	50	350	0.436
3	70	0.8	70	450	0.635
4	80	0.4	50	450	0.430
5	80	0.6	70	250	0.614
6	80	0.8	40	350	0.719
7	90	0.4	70	350	0.463
8	90	0.6	40	450	0.554
9	90	0.8	50	250	0.637
K_1	1.493	1.315	1.695	1.673	
K_2	1.763	1.604	1.503	1.618	
K_3	1.654	1.990	1.712	1.619	
X_1	0.497	0.435	0.565	0.558	
X_2	0.587	0.534	0.501	0.539	
X_3	0.551	0.663	0.571	0.540	
R	0.090	0.228	0.070	0.018	

表 3 可知,在试验条件下,6 号提取液色素浓度最大,即按 350 倍花瓣质量加入 0.8% 柠檬酸,80 ℃ 下提取 40 min,提取效果最好。极差分析表明,各因素影响的主次顺序是 B > A > C > D,即柠檬酸浓度是影响提取效果的主要因素,方差分析证实了其显著影响,其次是温度、提取时间,液料比影响最小。

2.4 色素工艺学特性研究结果

2.4.1 金属离子对色素的影响

不同金属离子对色素的影响见图 6。高于 0.01% 的铁、锡离子加入后,色素液均迅速变色,FeSO₄ 可使溶液呈黑绿色,SnCl₂ 使溶液呈深紫红色,静置后出现沉淀;钙、镁、锌离子对色素的影响不明显,当其浓度超过 0.4% 后,溶液颜色略有加深,相比之下,钙离子作用稍强。

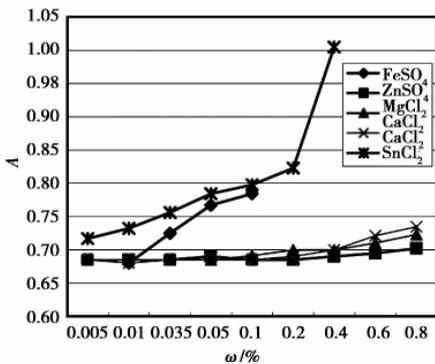


图 6 5 种不同浓度金属离子对色素的影响

表 4 正交试验结果方差分析

变异	自由度	平方和	均方	F 值	F _{0.05}
A	2	0.012 300 2	0.006 15	6.2	
B	2	0.075 369 2	0.037 684 6	37.9*	19
C	2	0.008 981 5	0.004 490 7	4.5	
误差	2	0.001 987 4	0.000 993 7		
总和	8	0.098 638 3			

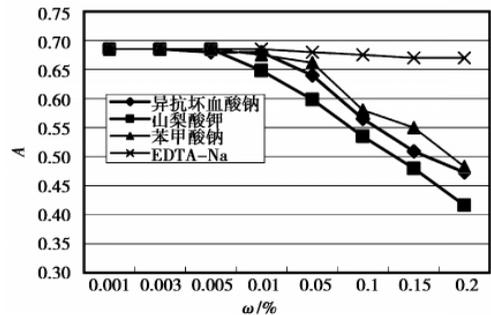


图 7 4 种添加剂对色素的影响

2.4.2 异抗坏血酸钠、苯甲酸钠、山梨酸钾、EDTA-Na 对色素的影响

4 种物质对色素的影响见图 7。图 7 表明,在实验条件下,EDTA-Na 对色素无影响;余三种物质浓度超过 0.01% 后,呈色变浅,山梨酸钾对色素的不利影响略大于苯甲酸钠。

2.4.3 功能性甜味剂对色素的影响

木糖醇、低聚异麦芽糖对色素的影响见图 8。图 8 表明,在实验条件下,30% 以下的添加对色素无不利影响。添加量过大,OD 值下降,可能与因甜味剂对色素液的稀释作用改变了溶液酸度有关,其它原因尚待进一步研究。

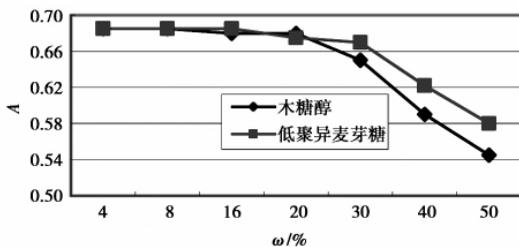


图 8 功能性甜味剂对色素的影响

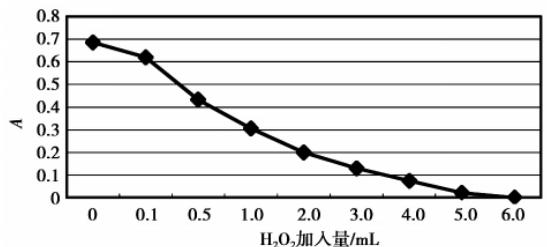


图 9 过氧化氢对色素的影响

2.4.4 强氧化剂 H₂O₂ 对色素的影响

H₂O₂ 对色素的影响见图 9。图 9 表明,在实验条件下,随 H₂O₂ 加入量增加,样液显著褪色,表明色素分子结构被氧化而严重破坏。

2.4.5 几种稳定剂对色素的影响

乳化剂单甘酯不溶于色素提取液;乳化剂 PGA、增稠剂耐酸 CMC、瓜尔豆胶加入色素液后均可形成均匀的溶胶,并保持原有色调。添加量高于 0.1% 以后,颜色渐渐变浅。观察至 7d 时,各试样色泽与稠度稳定不变。

2.4.6 不同光强及光照时间对色素的影响

光照对色素的影响见图 10。图 10 表明,在实验条件下,随着时间推移,色素液吸光值均呈下降趋势。自然强光下,14 d 以后下降速度加快,至 58 d 时,褪色严重;室内散射光下,色素液 21 d 后褪色加快,但明显缓于直射光引起的色素降解,至 58 d 时,红色仍明显。

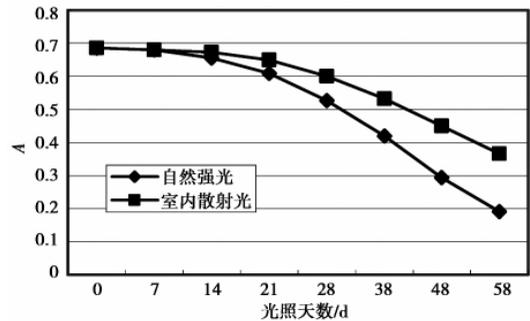


图 10 光照条件对色素的影响

3 结 语

柠檬酸液是玫瑰红色素最适合的提取剂,试验中,0.8% 柠檬酸 80 °C 下实现高效提取,花瓣几近无色,色素液澄明红亮,可比美于同色调合成色素。提取工艺操作简单,成本低,完全回避了溶剂回收或污染问题,生产企业可直接采用。

数据表明,该色素最大特征是耐酸,酸性条件下具耐热性,在空气中不易变色,常压下加热浓缩,可得深红色色素膏。日照对色素有较强的降解作用。玫瑰红色素可与多种食品添加剂协同,但应避免 Fe^{2+} 、 Sn^{2+} 和 H_2O_2 。该色素液可直接用于饮料、果冻、果酱、糖果、雪糕、泡菜等各类食品着色、调色工艺,尤其适合酸味食品,使用方便,呈色美观持久。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大词典:上册[M]. 上海:上海科技出版社,1997
- [2] 李斌,宣景宏,孟宪军. 玫瑰的价值及玫瑰花精油的开发前景[J]. 北方园,2005(4):58-59
- [3] 库尔班江·巴拉提. 玫瑰花色素的提取及其稳定性研究[J]. 新疆师范大学学报,2006,25(1):52-55
- [4] 王喜萍,刘波,姜晓坤. 天然玫瑰花红色素的提取及稳定性研究[J]. 食品与机械,2002(6):25-27
- [5] 杨万政,陈慧英,李道远. 玫瑰花红色素的提取与稳定性研究[J]. 中央民族大学学报:自然科学版,2003,12(1):64-68
- [6] 王桃云,万承永,王飞. 我国天然植物色素研究与开发初探[J]. 浙江林业科技,2001,21(2):71-74
- [7] 章建浩,陈松. 食用玫瑰茄红色素的稳定性研究[J]. 食品科技,2001(1):49-7
- [8] 张希琴. 草莓色素的提取及稳定性研究[J]. 青岛大学学报,2001,14(1):66-67

Research on Extraction Method for Red Pigment in Rose and Its Food Technological Features

ZHANG Rui-yu

(College of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: The single-factor and orthogonal tests were conducted on temperature, concentration of citric acid, length of time and ratio of extraction to rose petal for extracting red pigment in rose. The results showed that using citric acid was the key to extraction method; the pigment can be extracted thoroughly at 80 °C for 40min with 0.8% citric acid of 350 times capacity than petal; based on this test, the pigment was steady with the following treatments: adding Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} below 0.4%, adding xylitol, oligoisomaltose below 30%, and adding PGA, acid-assistant CMC, guar gum below 0.1%; EDTA-Na has no effects on the pigment; sodium D-iso ascorbate, sodium benzoate, and potassium sorbate made the color variously lighter than the original when added above 0.01%; the pigment can be destroyed by adding Fe^{2+} , Sn^{2+} or H_2O_2 of the capacity above 0.1ml; strong sunlight could decompose pigment much more seriously than the room scattered beam.

Key words: rose; red pigment; extraction; technological feature

责任编辑:田 静