

芍药花红色素提取工艺的研究^{*}

何 玲, 王荣花, 罗 佳, 宋永鹏

(西北农林科技大学 园艺学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 以芍药花为原料, 对芍药花红色素浸提剂进行了筛选, 并在芍药花红色素提取单因素试验的基础上, 通过 $L_9(3^3)$ 正交试验确定了其最佳浸提条件。结果表明, 用丙酮、蒸馏水、盐酸、乙醇、氢氧化钠和无水乙醚作为浸提剂提取芍药花红色素时乙醇为最佳浸提剂; 芍药花红色素提取的最佳工艺条件为: pH 2.2, 浸提温度 75℃, 浸提时间 70 min, 在此最佳工艺条件下红色素粗品得率为 6.45%。

[关键词] 芍药花; 红色素; 提取工艺

[中图分类号] S682.1⁺2

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2006)12-0204-05

芍药花属毛茛科芍药属, 产于浙江、安徽、河南、山东、贵州、四川等地, 含芍药甙、苯甲酸、牡丹酚、P-谷甾醇、鞣酸、挥发油等。我国约有野生芍药品种8个, 栽培品种约800个, 仅主产区山东菏泽就有600多种。芍药的花色有白、粉、黄、红、蓝、紫、黑等8色。芍药的花、根、茎均可以入药, 可用于生产数十种补药, 也可用作解热剂、胃肠药、寄生虫药, 还可以用来治疗神经衰弱、精神病。另外, 用赤芍药制成的朝鲜膏药对淋巴腺炎有特殊疗效。

天然色素是一种无公害的产品。国内外已有对葡萄、草莓、桑椹等水果和月季花、玫瑰的红色素提取工艺的报道^[1]。国外葡萄红色素的应用已非常广泛^[2-3]。我国对红色素提取的研究主要集中在葡萄、草莓、桑椹等果实和一些花卉上^[3-7]。而以芍药花为原料提取红色素的研究尚未见报道。芍药花色泽鲜艳, 有观赏和一定的营养、药用价值, 但其凋谢的花瓣还未被开发和利用, 造成了资源的浪费。为此, 本试验以芍药花为原料, 对芍药花红色素浸提剂进行了筛选, 并在芍药花红色素提取单因素试验的基础上, 通过 $L_9(3^3)$ 正交试验确定了其最佳浸提工艺, 为芍药花红色素的开发利用奠定了基础。

1 材料与方法

1.1 材 料

1.1.1 试验材料 芍药花(朱砂判)瓣采于山东菏泽花卉基地, 晾干保存。

1.1.2 试验仪器与试剂 721型分光光度计、数字显示酸度计、旋转蒸发仪。乙醇、盐酸、氢氧化钠、三氯甲烷和乙醚等均为分析纯。

1.2 芍药花红色素的提取工艺流程

芍药花瓣→研磨成浆→加入体积分数75%乙醇(1:100)→调pH 2.2, 在75℃水浴保持60 min→冷却(防止色素受热降解)→初滤→离心→过滤→第二次离心→得红色素溶液备用。

1.3 芍药花红色素浸提剂的选择

称取干芍药花瓣6份, 1 g/份, 分别置于50 mL蒸馏水、乙醇、无水乙醚、丙酮、0.1 mol/L HCl和0.1 mol/L NaOH溶液中, 于70℃水浴浸提60 min, 离心, 定容至100 mL。观察提取红色素溶液的颜色和溶解性。

1.4 芍药花红色素最大吸光波长的确定

取乙醇提取的芍药花红色素原液, 在360~500 nm波长下测定其吸光值, 以确定芍药花红色素最大吸光波长。

2 结果与分析

2.1 芍药花红色素的最大吸光波长

芍药花红色素吸收光谱见图1。由图1可知, 在410 nm处芍药花红色素有最大吸收峰。再在400~420 nm进一步测定其吸光值, 确定414 nm为芍药花红色素的最大吸收波长。

^{*} [收稿日期] 2005-12-09

[基金项目] 西北农林科技大学青年专项基金(042M 086)

[作者简介] 何 玲(1965-), 女, 江苏宜兴人, 副教授, 主要从事果蔬加工研究。E-mail: linghe65@163.net

[通讯作者] 王荣花(1963-), 女, 河南汝州人, 高级实验师, 主要从事花卉采后生理研究。E-mail: wrhrose@163.net

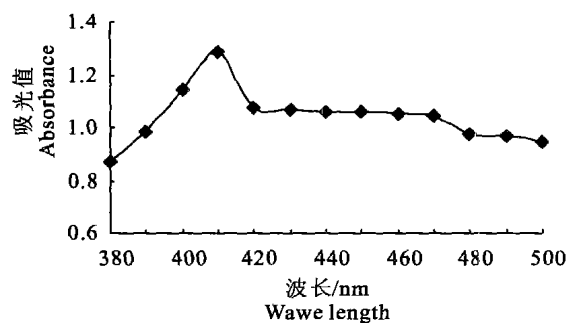


图 1 芍药花红色素吸收光谱

Fig 1 Absorption spectrum of Chinese herbaceous peony flowers

2 2 芍药花红色素浸提剂的选择结果

从表 1 可以看出, 芍药花红色素最易溶于乙醇和 0.1 mol/L HCl, 其次易溶于蒸馏水, 不溶于无水乙醚, 微溶于丙酮和 0.1 mol/L NaOH 溶液。说明芍药花红色素属水溶性色素。

表 1 芍药花红色素提取浸提剂的选择

Table 1 Selection of extractive solvent

溶剂 Solvent	溶解性 Solubility	颜色 Color
蒸馏水 D.W.	易溶 Solution	橙红色 Orange-red
无水乙醚 Ether	不溶 Insolution	-
丙酮 Acetone	微溶 Misolution	-
0.1 mol/L NaOH	微溶 Misolution	-
乙醇 Alcohol	易溶 Solution	红色 Red
0.1 mol/L HCl	易溶 Solution	红色 Red

注: - 表示无色。

Note: - indicated colorless

2 3 芍药花红色素提取单因素试验

2 3 1 乙醇浓度对芍药花红色素提取效果的影响

以体积分数 30%~95% 乙醇溶液为浸提液, 将芍药花瓣在 70℃ 水浴, pH 3.0 条件下浸提 60 min, 离心, 定容至 100 mL。414 nm 波长下测吸光值(图 2)。

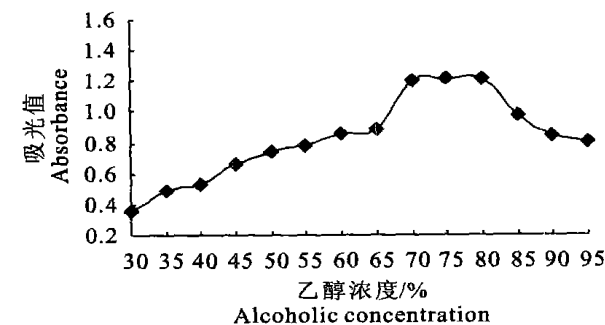


图 2 乙醇浓度对芍药花红色素提取液吸光值的影响

Fig 2 Effect of alcoholic concentration on extraction of red pigment of Chinese herbaceous peony flowers

由图 2 可以看出, 随着乙醇体积分数的增加, 芍药花红色素提取液的吸光值逐渐增大。当乙醇体积分数为 70%~80% 时, 提取液吸光值基本保持不变; 当乙醇体积分数 > 80% 时, 其吸光值减小, 乙醇体积分数为 75% 时有最大吸光值。说明乙醇以体积分数 75% 为宜。

2 3 2 pH 对芍药花红色素提取效果的影响 以体积分数 75% 乙醇溶液为浸提液, 将芍药花瓣在 pH 分别为 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 和 9.0 条件下, 70℃ 水浴浸提 60 min, 离心, 定容至 100 mL。在 414 nm 波长下分别测其吸光值, 结果见表 2。

表 2 pH 值对芍药花红色素提取的影响

Table 2 Effect of pH value on extraction of red pigment of Chinese herbaceous peony flowers

pH	吸光值 Absorbance	颜色 Color
1.0	1.049	鲜红 Pimento
2.0	1.231	鲜红 Pimento
3.0	0.932	鲜红 Pimento
4.0	0.923	红 Red
5.0	0.901	橙红 Orange-red
6.0	0.592	浅红 Light-red
7.0	0.315	浅褐 Light-brown
8.0	0.301	褐 Brown
9.0	0.260	棕褐 Deep-brown

从表 2 可以看出, 随着 pH 值的增大芍药花红色素提取液颜色逐渐加深, 而吸光值逐渐减小, 在 pH = 2 左右时吸光值较大。进一步测定结果显示 pH = 2.2 时吸光值最大。表明溶液酸性增强对芍药花红色素具有明显的增色效应。

2 3 3 浸提温度对芍药花红色素提取效果的影响

以体积分数 75% 乙醇为浸提液, 将芍药花瓣分别在 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100℃ 条件下水浴浸提 (pH 为 2.2) 60 min, 离心, 定容至 100 mL。在 414 nm 波长下分别测定其吸光值, 结果见图 3。

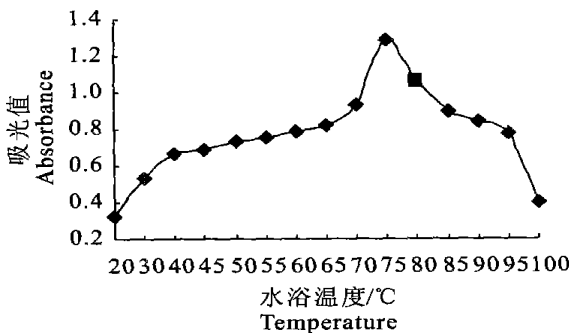


图 3 浸提温度对芍药花色素提取液吸光值的影响

Fig 3 Effect of extractive temperature on extraction of red pigment of Chinese herbaceous peony flowers

由图3可以看出,随着水浴温度的增加芍药花红色素的吸光值逐渐增大,在75 ℃时吸光值最大,温度大于75 ℃时吸光值逐渐减小。

2.3.4 浸提时间对芍药花红色素提取效果的影响

以体积分数75%乙醇为浸提溶液,将芍药花瓣在75 ℃,pH 2.2条件下分别水浴浸提30,40,50,60,70,80,90,100,110,120 min,在414 nm波长下测定其吸光值,结果见图4。

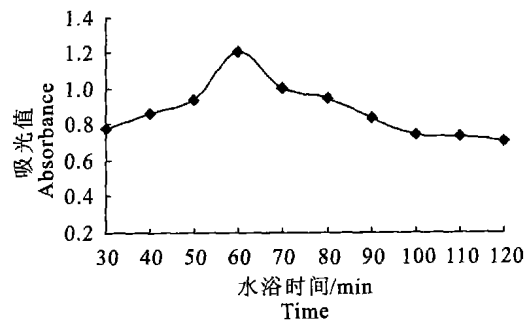


图4 浸提时间对芍药花红色素提取液吸光值的影响

Fig. 4 Effect of extractive time on extraction of red pigment of chinese herbaceous peony flowers

由图4可以看出,随浸提时间延长,芍药花红色素提取液吸光值增加,浸提60 min时吸光值最大,之后吸光值逐渐减小,这是因为受热时间过长芍药花红色素会降解^[8]。

2.4 浸提次数对芍药花红色素提取效果的影响

以体积分数75%乙醇为浸提液,将芍药花瓣在75 ℃水浴,pH 2.2条件下浸提60 min,浸提次数分别为1,2,3,4次(原料(g)与提取剂(mL)比例按1:5,1:3,1:3,1:2体积比依次进行)。414 nm波长下分别测定每次吸光值,结果见表3。

表3 浸提次数对芍药花红色素提取液吸光值的影响

Table 3 Effect of extractive times on extraction of red pigment of chinese herbaceous peony flowers

浸提次数 Extractive time	吸光值 Absorbance
1	2.688
2	1.322
3	0.201
4	0.066

注:1号吸光值为原液稀释8倍后测得。
Note: The absorbance of number one was obtained after being diluted by 8 times

由表3可以看出,随浸提次数的增加芍药花红色素吸光值减小,经2次浸提后,浸提液的吸光值迅速减小。从提取成本考虑,浸提次数以2次为宜。

2.5 芍药花红色素提取的L₉(3³)正交试验

根据上述单因素试验结果,以pH值(A)、浸提温度(B)、浸提时间(C)3因素设计了L₉(3⁴)正交试验,其试验设计和结果见表4,方差分析结果见表5。

表4 芍药花红色素提取L₉(3³)正交试验设计及结果

Table 4 Orthogonal test results of L₉(3³)

水平 Level	因素				吸光值 Absorbance
	pH A	浸提温度/ Extractive temperature B	浸提时间/min Extractive time C	空列 Blank line	
1	1(2.0)	1(70)	1(50)	1	0.965
2	1(2.0)	2(75)	2(60)	2	1.021
3	1(2.0)	3(80)	3(70)	3	1.039
4	2(2.2)	1(70)	2(60)	3	1.164
5	2(2.2)	2(75)	3(70)	1	1.342
6	2(2.2)	3(80)	1(50)	2	1.205
7	3(2.4)	1(70)	3(70)	2	1.117
8	3(2.4)	2(75)	1(50)	3	1.032
9	3(2.4)	3(80)	2(60)	1	1.006
K ₁	3.025	3.246	3.202	3.133	T = 9.891
K ₂	3.711	3.395	3.191	3.343	
K ₃	3.155	3.250	3.498	3.235	
k ₁	1.008	1.082	1.067		
k ₂	1.237	1.132	1.062		
k ₃	1.052	1.083	1.166		
R	0.229	0.050	0.104		

表5 芍药花红色素提取L₉(3³) 正交试验结果的方差分析

Table 5 Analysis of variance of experimental results

方差来源 Source of variance	df	SS	M S	F	F _α
pH (A)	2	0.088 7	0.044 35	38.565 ^{**}	F _{0.05} (2, 8) = 4.46
浸提温度(B) Extractive temperature	2	0.005 0	0.002 50	2.174	F _{0.01} (2, 8) = 8.65
浸提时间(C) Extractive time	2	0.020 4	0.010 20	8.870 [*]	
误差(D) Error	2	0.002 3	0.001 15		
总和 Sum	8	0.116 4			

注: *. 差异显著; *. *. 差异极显著。
Note: *. Non-significant differences; *. *. Most significant differences

由表5 可以看出, pH 值对芍药花红色素的提取影响极显著($P < 0.01$), 浸提时间对芍药花红色素的提取影响显著($P < 0.05$), 浸提温度的影响不显著。由表4 可知, 芍药花红色素最佳浸提条件是A₂B₂C₃, 即pH 2.2, 温度75℃, 浸提70 min。按该条件提取芍药花红色素, 所得色素色泽鲜艳, 其吸光值为1.360, 高于正交试验设计中各试验的吸光值。按该工艺流程所得的色素浓缩液, 经干燥可得干燥粉末, 色素粗品得率为64.5%。

3 讨 论

(1) 芍药花花瓣中的红色素为花色苷类化合物, 属于水溶性色素。花色苷在中性或弱碱性溶液中不太稳定, 因此, 提取过程通常要采用酸性溶剂。酸性

溶剂在破坏植物细胞膜的同时溶解水溶性色素。最常用的溶剂是甲醇, 考虑到甲醇的毒性, 因此本研究选择了乙醇、丙酮、蒸馏水和无水乙醚作浸提剂^[9-10]。试验结果表明乙醇浸提效果最好。

(2) 芍药花红色素在以体积分数75%乙醇溶液作浸提剂时, 提取率最高。温度在70~80℃时有利于芍药花红色素的提取。但在较高温度和长时间浸提条件下, 将引起色素的严重降解。

(3) 花色苷的降解速度与pH 值有关, pH 值越高降解速度越快。因此, 酸性条件有利于芍药花红色素的浸提。本研究结果表明, 芍药花红色素的最佳工艺条件是: 用体积分数75%乙醇溶液作浸提剂, 在pH 2.2条件下于75℃恒温水浴70 min, 在此最佳工艺条件下色素粗品得率为64.5%。

[参考文献]

[1] 陈俊愉, 程绪珂. 中国花经[M]. 上海: 上海文化出版社, 1990: 543-543

[2] Lee L. S, Rhim J W, Kim S J, et al. Study on the stability of anthocyanin pigment extracted from purple sweet potato[J]. Korean Journal of Food Science and Technology, 1996, 28(2): 352-359

[3] 李浩明, 高 蓝, 刘玉申, 等. 葡萄红色素的提取与性质研究[J]. 精细化工, 1995(12): 30-32

[4] 郭大勇, 杨晓萍, 田广宇, 等. 草莓红色素稳定性的研究[J]. 华中农业大学学报, 2003, 22(4): 408-411

[5] 刘小玲, 许时婴, 王 璋. 火龙果色素的基本性质与结构鉴定[J]. 食品与生物技术, 2003, 22(3): 62-66, 75

[6] 李和生, 王鸿飞. 桑葚红色素的提取工艺及其稳定性的研究[J]. 食品科技, 2002, 21(2): 73-78

[7] 卢翠英. 李子皮红色素的提取和稳定性研究[J]. 延安大学学报: 自然科学版, 2004, 32(3): 97-100

[8] 周家华, 杨辉荣, 黎碧娜, 等. 食品添加剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 83-84

[9] Zhou Xiao-hua, Kang Ja-jie, Shan Xue-ming. Extraction and separation of radish red pigment from waste water of salting radish by D61 resin[J]. Chinese Journal of Reactive Polymers, 1996, 5(1-2): 32-38

[10] Yoshimoto M, Okuno S, Yoshinaga M, et al. Antimutagenicity of sweet potato roots[J]. Bioscience, Biotechnology and Biochemistry, 1999, 63(3): 537-541

The research of extraction technology on red pigment of chinese herbaceous peony flowers

HE Ling, WANG Rong-hua, LUO Jia, SONG Yong-peng

(College of Horticulture, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract Red pigment was extracted from Chinese herbaceous peony flowers by the diffusion solvent of acetone, water, hydrochloric acid, Alcohol, Sodium hydroxide and chloroform respectively. The influences of different alcohol concentration, pH, extracting temperature and time on the extraction of red pigment were researched. The results showed that ethanol was the best diffusion solvent. The optimal pH, temperature and time were obtained through the tests. According to the $L_9(3^3)$ orthogonal test, the best technical parameters obtained were as follows: the pH value 2.2, the temperature 75 °C and the diffusion time 60 minutes.

Key words: chinese herbaceous peony flower; red pigment; extraction technology

(上接第203页)

Abstract ID: 1671-9387(2006)12-0199-EA

Study on pesticide residues in the vegetables and the control policy

YANG Jiang-long^a, LIANG Yin-li^b, ZHAO Suo-lao^a, LIU La-ping^a, MA Wang-xiao^a

(^a College of Food Science and Engineering, ^b College of Resources and Environment,

Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract Thirteen pesticide residues in six kinds of vegetables of wholesale marketplaces, retail marketplaces, vegetable bases in Xi'an city were detected during a whole year. The characteristics of pesticide residues in different kinds of vegetables, the characteristics of residues of different pesticides, and the dynamic changes of residues in vegetables during a year were studied. The study showed that, the excessive rates in Chinese cabbage, wild cabbage and green leafy vegetable were more than that of other kinds of vegetables. And the rates are changing during a year. Five kinds of forbidden organophosphorus pesticides were found in every kind of vegetables and the quantities were various in different vegetables and various in different months. Other pesticides, which can be used to vegetables, were found frequently and some exceeded the quota. The characteristics of pesticide residues in vegetable base were related to the practice. According to above analyses, the reasons of the existing of pesticide residues in vegetables were discussed. Some measures to control the pesticide residues in vegetables were put forward.

Key words: vegetable; pesticide residue; dynamic change; control