

DOI:10.11937/bfyy.201610008

β -环糊精辅助提取紫茄皮中花青素研究

朱德艳

(荆楚理工学院 生物工程学院,湖北 荆门 448000)

摘要:以紫茄皮为试材,采用 β -环糊精(β -CD)为辅助材料对其中的花青素进行提取,并与传统超声波法提取工艺进行比较。结果表明:通过正交实验确定最佳提取工艺是提取溶剂为95%乙醇与0.1%盐酸(1:1),提取温度50℃,提取时间40 min,加入 β -CD量为3.0 g。在此最佳提取的条件下,花青素的提取率可达8.34 mg·g⁻¹。

关键词:紫茄皮;花青素; β -环糊精;正交实验

中图分类号:TQ 461 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0009(2016)10-0032-03

花青素(anthocyanidin),又称花色素,其基本结构单元是2-苯基苯并吡喃型阳离子,是自然界一类广泛存在于植物中的水溶性天然色素,属于类黄酮化合物。紫茄子属茄科一年生草本植物,果皮紫红色,主要成分是花色苷衍生物,不仅色泽亮丽,而且具有安神镇神之功效^[1]。

β -环糊精(beta-cyclodextrin, β -CD)是由7个葡萄糖残基以 α -1,4-糖苷键连接成环状,呈上宽下窄、两端开口、中空“桶状”结构,花青素可进入 β -CD的桶状结构内形成溶解度较大的包合物,有文献报道^[2-7],采用 β -CD作为辅助性材料提取银杏、金银花、沙棘、丹参、虎杖和广枣等物质中的黄酮成分,取得了较好的结果。

目前有许多研究报道花青素的提取纯化工艺及其改进方法^[8-12],关于茄皮色素的提取工艺、稳定性也有研究报道^[13-16],但应用 β -CD辅助提取紫茄皮中花青素的研究较少。该研究以紫茄皮为原料,在传统提取工艺条件下,加入 β -CD辅助提取,对其中的花青素进行提取,以期对茄皮的综合开发利用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试材料 以市购新鲜的紫色长茄子为试材。

1.1.2 供试试剂 氯化矢车菊色素标准品:产品批号111684-200401(成都瑞芬思生物科技有限公司); β -CD,化学纯(河南省孟州市华兴生物化工有限责任公司);硫酸、乙醇、柠檬酸等,均为国产分析纯。

1.1.3 供试仪器设备 双光束紫外可见分光光度计,

TU-1901(北京普析通用仪器有限责任公司);高速万能粉碎机,FW80(北京市泰和格润仪器有限公司);真空干燥箱,DZF(北京科伟永兴仪器有限公司);电热恒温水浴锅(天津市泰斯特仪器有限公司);循环水多用真空泵,SHZ-3(上海沪西分析仪器厂有限公司);其它实验室常用仪器。

1.2 试验方法

1.2.1 绘制氯化矢车菊色素标准曲线 精确称取氯化矢车菊色素标准品0.005 g,用95%的乙醇溶解,定容至250 mL,即得到0.02 mg·mL⁻¹的标准溶液。分别量取0.02 mg·mL⁻¹的标准溶液1、2、3、4、5、6、10 mL于具塞试管中,加入蒸馏水稀释至10 mL,分别得到0.002、0.004、0.006、0.008、0.010、0.012、0.020 mg·mL⁻¹的标准溶液。在530 nm处测量标准溶液的吸光值。

1.2.2 原料预处理 紫色长茄子洗净晾干,削皮切碎,将切后的茄皮放入真空干燥箱,干燥温度设定为80℃,干燥时间约为6~8 h。等到2次称重差不超过0.002 g,即为恒重,则干燥完成。再用高速万能粉碎机粉碎,过筛后放入冰箱中(2~4℃)冷藏,备用。

1.2.3 超声波提取花青素的正交实验设计 准确称取1.000 g茄皮粉末样品,置于50 mL小烧杯中,选取提取溶剂、提取温度、提取时间3个因素为试验因素,以花青素的浓度为指标,设计3因素3水平的正交实验,试验设计见表1。测量通过正交实验所得到的溶液体积V,

表1 正交实验的因素水平设计

Table 1 Factor and level of orthogonal experiments

水平	因素		
	A:提取溶剂	B:提取温度/℃	C:提取时间/min
1	95%乙醇与0.1%盐酸(1:1)	40	40
2	0.5%硫酸	50	50
3	0.8%硫酸	60	60

作者简介:朱德艳(1977-),女,硕士,副教授,研究方向为生物制药技术。E-mail:zhudeyan@163.com

基金项目:荆楚理工学院湖北省新农村研究资助项目(Z201404)。

收稿日期:2015-12-18

取其中 1 mL 于具塞试管中,稀释至 10 mL,在 530 nm 处测量其吸光值 A ,由 2.1 所得的线性方程计算得到花青素含量 C ,由下列公式得到花青素含量:花青素质量(mg) $=C \times 10 \times V$ 。式中: V -溶液体积(mL); C -花青素浓度(mg \cdot mL $^{-1}$);花青素含量(mg \cdot g $^{-1}$)=花青素质量(mg)/紫茄皮的质量(g)。

1.2.4 β -CD 辅助提取花青素的正交实验 在 1.2.3 的基础上,加入 β -CD 因素,设计 4 因素 3 水平的正交实验。

表 2 加入 β -CD 的正交实验因素与水平设计

Table 2 Factor and level of orthogonal experiments

水平	因素			
	A:提取溶剂	B:提取温度/℃	C:提取时间/min	D: β -CD/g
1	95%乙醇与 0.1%盐酸(1:1)	40	40	2.0
2	0.5%硫酸	50	50	3.0
3	0.8%硫酸	60	60	4.0

1.2.5 β -CD 辅助提取的验证试验 在正交实验所得到的最佳提取条件的基础上,进行验证试验。比较加入 β -CD 和不加 β -CD 后得到的花青素的提取含量。

2 结果与分析

2.1 绘制氯化矢车菊色素标准曲线

以矢车菊浓度(mg \cdot mL $^{-1}$)为横坐标(X)、吸光值为纵坐标(Y),绘制标准曲线。结果显示,矢车菊标准品浓度在 0~0.025 mg \cdot mL $^{-1}$ 范围内线性关系良好。得到回归方程为 $Y=15.75X+0.0034$, $R^2=0.9977$ 。

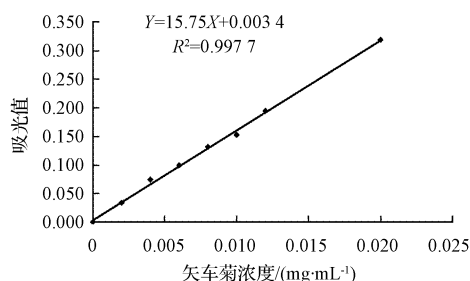


图 1 矢车菊色素含量与吸光值的关系

Fig. 1 Standard curve of the cyanidin

2.2 超声波提取花青素的正交实验结果

由表 3 中的 R 值可知,影响紫茄皮中花青素的提取主次因素为 B 提取温度>A 提取溶剂>C 提取时间。根据 K 值可以得出最佳提取条件为 $A_2B_3C_3$,即是提取溶剂为 0.5%的硫酸,提取温度 60 ℃,提取时间 60 min,由此最佳提取条件进行提取得到的紫茄皮中花青素的含量为 5.78 mg \cdot g $^{-1}$ 。

2.3 β -CD 辅助提取花青素的正交实验结果

由表 4 中的 R 值可看到,加入 β -CD 后,影响紫茄皮中花青素提取的主次因素为 D β -CD 的量>B 提取温度>C 提取时间>A 提取溶剂,其中影响最大的是 β -CD 的加入量。由表 4 中 K 值可以得出新型正交实验的最

佳提取条件为 $A_1B_2C_1D_2$,即是提取溶剂为 95%乙醇与 0.1%盐酸(1:1),提取温度为 50 ℃,提取时间 40 min,加入 β -CD 量为 3.0 g。

比较表 3 与表 4 可见,加入 β -CD 后,所提取的花青素的含量较高,最佳提取温度降低,提取时间缩短,说明 β -CD 有助于提取紫茄皮中的花青素。

表 3 超声波提取花青素的正交实验结果与分析

Table 3 Result and analysis of orthogonal experiments for ultrasonic extraction

编号	A	B	C	花青素含量/(mg \cdot g $^{-1}$)
1	1	1	1	3.74
2	1	2	2	4.26
3	1	3	3	5.53
4	2	1	2	4.45
5	2	2	3	4.87
6	2	3	1	5.59
7	3	1	3	3.24
8	3	2	1	3.49
9	3	3	2	4.56
K_1	13.53	11.43	12.82	
K_2	14.91	12.62	13.27	
K_3	11.29	15.68	13.64	
k_1	4.51	3.81	4.27	
k_2	4.97	4.21	4.42	
k_3	3.76	5.23	4.55	
R	1.21	1.42	0.28	

表 4 β -CD 辅助提取花青素的正交实验结果与分析

Table 4 Result and analysis of orthogonal experiments with β -CD

编号	A	B	C	D	花青素含量/(mg \cdot g $^{-1}$)
1	1	1	1	1	6.58
2	1	2	2	2	8.06
3	1	3	3	3	6.41
4	2	1	2	3	5.05
5	2	2	3	1	7.12
6	2	3	1	2	8.23
7	3	1	3	2	7.55
8	3	2	1	3	6.47
9	3	3	2	1	6.55
K_1	21.05	19.18	21.28	20.25	
K_2	20.40	21.65	19.66	23.84	
K_3	20.57	21.19	21.08	18.93	
k_1	7.01	6.39	7.09	6.75	
k_2	6.80	7.22	6.55	7.95	
k_3	6.86	7.06	7.03	5.98	
R	0.21	0.83	0.54	1.97	

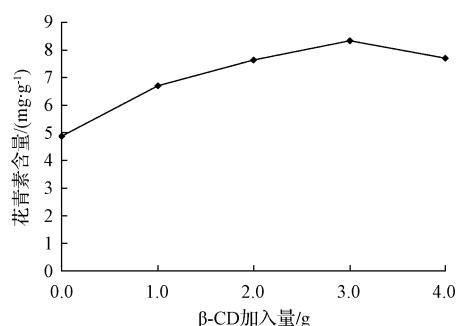
2.4 验证试验

由图 2 可以看出,随着加入 β -CD 的量的增加,紫茄皮中花青素的提取含量也在不断增加,当加入的 β -CD 的量为 3.0 g,达到最大值 8.34 mg \cdot g $^{-1}$ 。当 β -CD 加入量超过 3.0 g 后,由于 β -CD 与花青素所形成的部分包合物可能以沉淀形式析出,导致测定的花青素提取率偏低。

表 5 验证试验

Table 5 Verification experiment

加入 β -CD 的量/g	花青素含量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
0.0	4.87
1.0	6.72
2.0	7.64
3.0	8.34
4.0	7.72

图 2 β -CD 加入量对花青素含量的影响Fig. 2 Effect of anthocyanin content on β -CD content

3 讨论

花青素是纯天然的抗衰老物质,研究证明花青素是当今人类发现最有效的抗氧化剂,与维生素 E 相比它的抗氧化性能高出 50 倍,比维生素 C 高出 20 倍。而且它与其它抗氧化剂不同,花青素能透过血脑屏障直接保护大脑中枢神经系统。该试验在采取超声波提取花青素的基础上,加入 β -CD 辅助提取,所得到的最佳提取条件是提取溶剂为 95%乙醇与 0.1%盐酸(1:1),提取温度为 50 $^{\circ}\text{C}$,提取时间 40 min,加入 β -CD 的质量为 3.0 g,所得到的最佳提取含量为 $8.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过比较,可以得出 β -CD 可使紫茄皮中花青素的提取含量提高,主要是由于在提取过程中, β -CD 对花青素的包合作用^[17],有利于花青素溶出,从而增加了花青素在溶剂中的溶解速度,提高了花青素的提取率。该提取工艺生产成本低,

安全性高,无环境污染,设备要求低,是一种具有潜在应用价值的花青素提取新工艺。但新工艺在提取物中引入了一定量的 β -CD,如何去除需要今后继续深入研究。

参考文献

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴[M]. 北京:科学出版社, 1983:725.
- [2] 吴春芝,谷福根,师帅. β -环糊精辅助提取沙棘总黄酮工艺研究[J]. 中国药业,2012,21(14):65-67.
- [3] 谷福根,韩磊,王毅. β -环糊精选择性提取广枣总黄酮的工艺研究[J]. 中药新药与临床药理,2011,2(1):110-114.
- [4] 周春晖,李俊. β -环糊精辅助提取金银花中总黄酮的工艺研究[J]. 中成药,2010,32(10):1796-1798.
- [5] 马坤芳,王德旺,任勇. β -环糊精选择性提取虎杖化学成分及体外抗内毒素活性研究[J]. 上海中医药杂志,2008,42(8):81-82.
- [6] 徐志红,李磊,武法文,等. 环糊精对黄酮的包合作用及其在银杏黄酮提取中的应用[J]. 精细化工,2005,22(10):762-765.
- [7] 张振海,刘力,徐德生. 环糊精辅助提取丹参工艺的研究[J]. 中成药,2005,27(3):264-266.
- [8] 元伟,张元伊雯,格日勒. 酿酒葡萄渣粕原花青素提取工艺研究[J]. 中国酿造,2014,33(5):137-141.
- [9] 杨慧,贾文婷,吴宏,等. 超声波辅助乙醇法浸提无核紫葡萄花青素工艺研究[J]. 中国酿造,2015,34(5):106-109.
- [10] 陈新,周宏,薛蒙伟. 紫甘薯中花青素提取工艺及测定方法研究[J]. 南京晓庄学院学报,2010(6):57-61.
- [11] 唐偲琦,李绍波,郎春辉. 紫甘薯中花青素类色素提取和分光光度法测定[J]. 现代预防医学,2013,40(9):1721-1723.
- [12] 史光辉,胡志和,马科铭. 紫薯花青素提取条件优化及淀粉等产物的制备[J]. 食品科学,2012,35(22):39-45.
- [13] 许琼. 茄子皮天然红色素的提取及稳定性的研究[J]. 安康师专学报,2004,16(1):85-86.
- [14] 付莉,王丽颖,顾英. 紫茄皮红色素超声波提取工艺及其性质的研究[J]. 安徽农业科学,2010,38(15):8167-8169.
- [15] 陈海华. 茄子皮红色色素稳定性研究[J]. 粮油食品科技,2009,17(3):47-49.
- [16] 幕金超,刘春芬. 紫茄皮中花青素的提取研究[J]. 江苏农业科学,2014,42(4):227-229.
- [17] 任晓文,王玉丽,张士俊,等. β -环糊精对黄酮类结构包合作用的理论研究[J]. 中草药,2008,39(9):1308-1312.

Study on Beta-cyclodextrin Assisted Extraction Anthocyanidin From Purple Eggplant Skin

ZHU Deyan

(College of Bioengineering, Jingchu University of Technology, Jingmen, Hubei 448000)

Abstract: Taking the peels of purple eggplants as the main material, a new technique of anthocyanin extraction which adopted beta-cyclodextrin crystalline (β -CD) as the auxiliary material was described. It also analyzed the comparison between this new technique and the traditional ultrasonic extraction. The results showed that the optimal extraction conditions were the extractant 95% ethanol and 0.1% hydrochloric acid(1:1), temperature 50 $^{\circ}\text{C}$, 40 minutes and β -CD 3.0 g. Under the optimized condition, the extraction yield of anthocyanidin was up to $8.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Keywords: purple eggplant skin; anthocyanidin; β -CD; orthogonal test