

文章编号:1001-6880(2016)11-1783-06

干燥方式对香蕉皮色素稳定性的影响

郭雪玲¹,陶永瑛²,侯秀良^{1*},马博谋¹¹江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122; ²罗莱生活科技股份有限公司,南通 226009

摘要:为提高农副产品香蕉皮的资源化利用,保护环境,并得到天然环保的黄棕色色素,本文以冷冻干燥、真空干燥、鼓风干燥三种不同的方式对新鲜的香蕉皮进行干燥。对不同方式干燥的香蕉皮粉末分别采用超声波技术提取得到色素,并对毛精纺织物进行染色。研究表明,香蕉皮热稳定性好,不同方式干燥的香蕉皮粉末红外光谱图没有明显区别;香蕉皮在空气和氮气中的起始分解温度在170 °C;DSC图谱显示香蕉皮在105 °C保温中至少可以稳定存在120 min。不同方式干燥的香蕉皮粉末提取液吸光度曲线、染色后的毛织物颜色特征值不同,真空干燥105 °C所得粉末染色毛织物颜色最深,尤其适用于作为纺织品染料资源的香蕉皮干燥。所得香蕉皮粉末提取色素染色的毛织物具有较好的皂洗、摩擦、日晒及热压牢度,均达到3级以上。

关键词:香蕉皮;干燥方式;植物色素;稳定性;色牢度

中图分类号:TS190.643

文献标识码:A

DOI:10.16333/j.1001-6880.2016.11.017

Effect of Dry Methods on the Stability of Colorants from Banana Peel

GUO Xue-ling¹, TAO Yong-ying², HOU Xiu-liang^{1*}, MA Bo-mou¹¹Key Laboratory of Eco-textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;²Luolai lifestyle technology co., Ltd., Nantong 226009, China

Abstract:The aim of this study was to obtain a yellow-brown natural dyestuff and to improve the utilization of banana peel by-products, in the phase of growing environmental concerns. Banana peel was dried by three different methods: freeze drying, vacuum drying and blast drying. A dyestuff was extracted from the processed peels via ultrasonic wave and dyed with a wool fabric. The results showed that banana peel had good thermal stability, the FT-IR spectra of the banana peel powders with different drying methods did not reveal significant change; the initial decomposition temperatures for banana peel powder in the air and nitrogen atmospheres were both 170 °C; banana peel powder at 105 °C in nitrogen atmosphere for 120 min did not show significant decomposition. Different absorbance curves and wool fabric's color characteristic values were obtained with the three drying methods, the vacuum drying 105 °C powder extract colorants dyed with wool fabric deepest, which was more suitable for banana peel dry, and had good color fastness to wash with soap, rubbing, light and hot pressing and graded above 3 in total.

Key words:banana peel;drying methods;natural dyestuff;stability;color fastness

香蕉是世界上栽培最为广泛的热带水果,我国香蕉年产量达1000万t^[1]。随着香蕉深加工产业的发展,产生大量香蕉皮副产物,不仅污染环境,且造成资源浪费,故香蕉皮资源化利用逐渐成为研究热点^[2]。目前,香蕉皮的利用研究主要集中在吸附材料^[3]、作为介导合成纳米粒子^[4,5]、制备纳米纤维素纤维^[6]和提取活性成分多酚^[7,8]、黄酮^[9]、有机

酸^[10]、多糖^[11]等,但从香蕉皮中提取纺织品用色素的研究很少。香蕉皮含水量高达82%~92%^[11],容易腐败变质,如何干燥香蕉皮则成为重要课题。干燥既可以延长香蕉皮的保存时间又是加工香蕉皮产品的方法,传统的干燥方式一般采用鼓风干燥,现代干燥方式主要有真空干燥与冷冻干燥。鼓风干燥便捷、易于操作但耗时长,且不适于易氧化、热敏性的物质干燥^[12]。真空干燥的干燥速率快且在缺氧环境下进行^[13]。冷冻干燥在低温和真空条件下进行干燥,通过升华去除物料中的水分^[14]。

本文以冷冻干燥、真空干燥、鼓风干燥三种不同的方式对新鲜的香蕉皮进行干燥。对不同方式干燥

收稿日期:2016-07-08 修订日期:2016-08-31

基金项目:江苏省科技成果转化专项资金项目(BA2016117);中央高校基本科研业务费专项资金项目(JUSRP51505;JUSRP11502);中国纺织工业联合会科技指导性项目(2015063);江苏高校优势学科建设工程资助项目

* 通讯作者 E-mail:houxiuliang@163.com

的香蕉皮粉末分别采用超声波技术提取得到色素，并分别对毛精纺织物进行染色。本文研究结果为香蕉皮作为一种天然植物纺织染料提供参考，以废物利用、保护环境，提高香蕉种植业及纺织行业的附加值。

1 材料与方法

1.1 实验材料

购买产自云南的新鲜香蕉，去除果肉，得到鲜香蕉皮，经计算鲜香蕉皮占香蕉的重量百分比为30%~40%之间。去梗除杂后的香蕉皮剪成约 $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 的片状。所用试剂无水乙醇、磷酸、磷酸氢二钠、 $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、盐酸，均为分析纯，购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器

电热鼓风干燥箱（上海博讯实业有限公司医疗设备厂）；真空干燥箱（上海一恒科学仪器有限公司）；冷冻干燥机（北京博医康实验仪器有限公司）；高速万能粉碎机（浙江瑞安市永利制药机械有限公司）；JY98-IIIDN超声波细胞粉碎机（宁波新芝生物股份有限公司）（15 mm变幅杆，间歇2.0 s、超声2.0 s）；贝克曼库尔特Avanti J-E多用途高效离心机（贝克曼库尔特商贸有限公司）；可见光分光光度计（北京普析通用仪器有限公司）；RE52-4旋转蒸发器（上海沪西分析仪器厂有限公司）；教育系列实验室pH计EL20型和电子天平EL204型（梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司）；电脑测配色系统Color-eye7000A Spectrophotometer（美国Macbeth公司）；SW-12A II型耐洗色牢度实验机、Y(B)571 II型耐摩擦牢度仪和YG(B)605型耐熨烫升华色牢度实验仪（温州大荣纺织标准仪器厂）、ATLAS-150S型日晒牢度仪（德国ATLAS有限公司）、DSC Q200（美国TA仪器有限公司）；TGA/SDTA851e型热重分析仪（METTLER公司）、NICOLET is10傅里叶红外变换光谱仪（FT-IR）（赛默飞世尔科技）。

1.3 香蕉皮干燥方法

将片状的鲜香蕉皮分成7份，一份于4℃冰箱中冷冻8 h，再放置于冷冻干燥机中（温度：-50；真空度：100 Pa）干燥30 h；三份分别于真空干燥箱中70、90、105℃分别干燥（真空度：133 Pa）；剩余三份分别于鼓风干燥箱中70、90、105℃干燥；将干燥后的香蕉皮用万能粉碎机粉碎，过100目筛，收集粉末备用。

1.4 香蕉皮粉末结构、热稳定性测试方法

采用傅里叶红外光谱仪对冷冻干燥、真空干燥105℃、鼓风干燥105℃的香蕉皮粉末进行FT-IR分析，测试方法采用溴化锂压片法、ATR全反射方法，分辨率为 4 cm^{-1} ，扫描次数为16，测试范围为 $600\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。采用热重分析仪对冷冻干燥香蕉皮粉末进行TG分析，测试温度范围为室温（35℃）~800℃，升温速率为10℃/min，空气流量60 mL/min，一份以氮气为保护气氛，另一份不设保护气体。用DSC差示扫描量热仪对冷冻干燥香蕉皮粉末进行DSC分析，在105℃下保温处理2 h，观察香蕉皮粉末的吸热量，以氮气为保护气体，空气流量为50 mL/min。

1.5 香蕉皮色素提取方法

上述三种不同方式干燥后的香蕉皮粉末采用超声波细胞粉碎机提取色素，提取工艺条件为：超声功率360 W、超声时间11 min、乙醇体积分数40%、液料比20 mL/g。所得提取液采用高效离心机离心，转速8000 rpm，时间20 min，取上清液。然后分别取相同量的提取液，稀释定容，扫描UV-Vis吸光度曲线。

1.6 香蕉皮色素染色毛织物方法

用电子天平称取若干份洗涤干净的毛织物，放入温水中浸泡一定时间后取出即为待染色布样。将不同方式干燥后提取的香蕉皮色素提取液旋转蒸发除乙醇浓缩备用，配置磷酸系列缓冲液，用实验室pH计测试香蕉皮色素溶液的pH值，用振荡式染色小样机进行染色。采用直接染色法、铝、铁离子媒染法分别预媒染、同浴染、后媒染^[15,16]，染料用量为5%（o.w.f），调节香蕉皮色素溶液的pH值为3，染色温度为98℃，染色时间90 min，浴比1:30。恒温染色结束后取出织物，清洗后自然晾干。

1.7 染色毛织物颜色及色牢度测试方法

将染色后的织物试样放置在温度为 $21\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ ，湿度为 $65\pm 2\%$ 的标准条件下预处理24 h后，采用Color Eye 7000A电脑测配色仪测定其K/S值及颜色特征值^[16] L^*, a^*, b^*, c^* 。织物色牢度测试均采用真空干燥105℃的香蕉皮粉末提取色素染色毛织物。织物皂洗色牢度依据GB/T 3921-2008测定，皂洗条件选用5 g/L的皂洗溶液，40℃洗涤30 min。摩擦牢度依据标准GB/T 3920-1997测定，分为湿摩擦和干摩擦牢度。耐日晒色牢度依据标准GB/T 8427-1998测定。耐热压色牢度（潮压），依据标准GB/T 6152-1997测定。

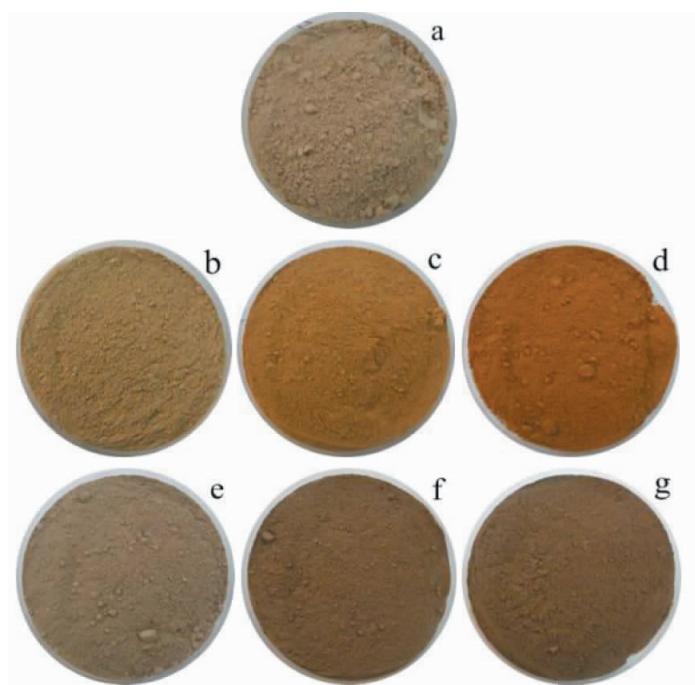


图 1 不同方式干燥后的香蕉皮粉末

Fig. 1 Banana peel powders with different dry conditions

注:(a)冷冻干燥;(b)真空干燥70 ℃;(c)真空干燥90 ℃;(d)真空干燥105 ℃;(e)鼓风干燥70 ℃;(f)鼓风干燥90 ℃;(g)鼓风干燥105 ℃。

Note: (a) Freeze drying; (b) Vacuum drying 70 °C; (c) Vacuum drying 90 °C; (d) Vacuum drying 105 °C; (e) Blast drying 70 °C; (f) Blast drying 90 °C; (g) Blast drying 105 °C.

2 结果与讨论

2.1 干燥方式对香蕉皮粉末颜色的影响

不同方式干燥后所得香蕉皮粉末如图 1 所示, 随干燥方式和温度不同, 香蕉皮粉末颜色不同。冷冻干燥方式不受高温和空气的影响, 几乎保持原有的香蕉皮颜色, 冷冻干燥在低温下进行干燥, 对香蕉皮的结构以及被空气破坏的影响也最小。真空干燥可使香蕉皮在低压下除去水分, 比鼓风干燥香蕉皮粉末颜色更为艳丽, 随干燥温度增加, 香蕉皮粉末颜色变深。鼓风干燥耗时长易导致香蕉皮受空气的影响。因此不同方式干燥对香蕉皮粉末的颜色有直接影响。

2.2 香蕉皮粉末结构、热稳定性测试

2.2.1 红外光谱分析

冷冻干燥、真空105 ℃干燥、鼓风105 ℃干燥不同方式干燥后的香蕉皮粉末 FT-IR 图谱见图 2, 由图 2 可以看出, 三种不同方式干燥的香蕉皮粉末红外光谱图没有明显区别。在三种干燥方式中都出现 3390, 2930, 1610, 1390, 1060 cm^{-1} 等吸收峰。3390

cm^{-1} 为酚类上的 O-H 伸缩振动, 2930 cm^{-1} 为酚类上的 C-H 伸缩振动, 1610 cm^{-1} 为酚类上的 C=C 伸缩振动, 1390 cm^{-1} 为酚类上的 C-H 弯曲振动, 表明香蕉皮粉末的主要成分为多酚。

2.2.2 香蕉皮粉末热稳定性分析

图 3 为冷冻干燥香蕉皮粉末在氮气气氛中和在空气气氛中的 TG 及 DTG 曲线。由图 3 可以看出,

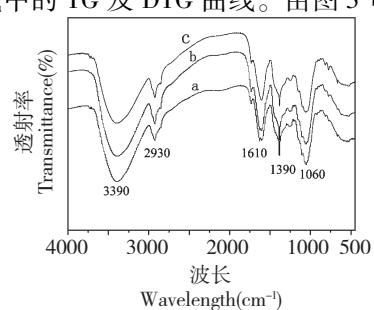


图 2 不同方式干燥后的香蕉皮粉末红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of banana peel powders with different drying conditions

注:(a)冷冻干燥;(b)真空干燥105 °C;(c)鼓风干燥105 °C

Note: (a) Freeze drying; (b) Vacuum drying 105 °C; (c) Blast drying 105 °C

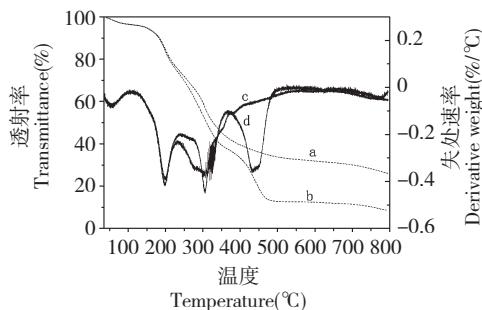


图3 冷冻干燥香蕉皮粉末TG、DTG曲线

Fig. 3 Thermal gravity (TG) and differential thermal gravity (DTG) curves of the banana peel powder by freeze drying

注:(a)氮气气氛TG;(b)空气气氛TG;(c)氮气气氛DTG;(d)空气气氛DTG

Note: (a) TG with nitrogen atmosphere; (b) TG with air atmosphere; (c) DTG with nitrogen atmosphere ; (d) DTG with air atmosphere

香蕉皮粉末失重第一阶段在100 °C前,为脱水阶段,质量损失约3.5%,主要为香蕉皮粉末中游离水、物理吸附水等随温度的升高而蒸发;第二阶段发生在温度为170~242 °C之间,氮气气氛中的香蕉皮粉末质量剩余约73%,空气气氛中的香蕉皮粉末质量剩余约71%,第三阶段发生在温度为242~370 °C,氮气气氛中的香蕉皮粉末质量剩余约42%,空气气氛中的香蕉皮粉末质量剩余约37%,在此阶段中空气气氛比氮气气氛中的香蕉皮粉末质量损失稍大。另外,在370~490 °C之间空气气氛中香蕉皮粉末比氮气气氛中多一个快速分解阶段,质量剩余约12%,主要是因为在空气气氛中,香蕉皮中部分物质被氧化进而被分解,当升温到800 °C高温条件下在空气气氛中的香蕉皮粉末剩余质量为8.5%,而在氮气气氛中为26%,表明香蕉皮粉末在空气中分解更彻底。香蕉皮粉末主要开始分解温度为170 °C,这表明香蕉皮粉末的热稳定性较好,105 °C的干燥温度不会使香蕉皮产生热分解。

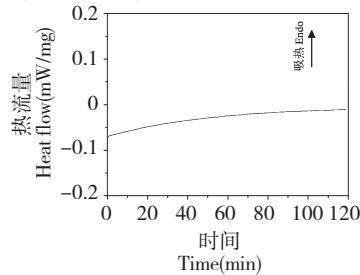


图4 冷冻干燥的香蕉皮粉末DSC曲线

Fig. 4 DSC curve of the banana peel powder by freeze drying

2.2.3 香蕉皮粉末DSC分析

图4为冷冻干燥香蕉皮粉末105 °C保温120 min的DSC曲线。由图4可以看出,香蕉皮粉末在105 °C保温过程中稳定吸热,这是香蕉皮中水分蒸发吸热,但热流量变化很小表明香蕉皮粉末在105 °C的氮气气氛中可至少稳定存在120 min,热稳定性较好,可满足干燥的要求。

2.3 干燥条件对香蕉皮粉末提取液颜色的影响

图5为不同方式干燥后香蕉皮粉末提取液吸光

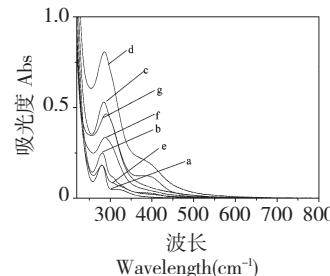


图5 不同方式干燥后的香蕉皮粉末提取液吸光度曲线

Fig. 5 UV-Vis absorbance curves of extract of banana peel powders with different drying conditions

注:图5中a-g同图1

Note: Fig. 5 (a-g) corresponded to Fig. 1 (a-g)

度曲线,由图5可以看出,在可见光区冷冻干燥、真空干燥和鼓风干燥的吸光度曲线不同,真空干燥提取液在381 nm处出现一个吸收峰。视觉观察,真空干燥提取的香蕉皮提取液颜色较深,鼓风干燥次之,随温度升高,提取液颜色逐渐加深。

2.4 干燥方式对香蕉皮色素染色毛织物的影响

表1为不同方式干燥后香蕉皮所提取色素染色毛织物的颜色特征值和染色毛织物试样图,由表1可知,织物视觉观察颜色和400 nm处的K/S值均显示真空干燥所得香蕉皮色素染色毛织物颜色较深,鼓风干燥其次;随温度升高,染色毛织物颜色逐渐加深。考虑到不同方式干燥后香蕉皮提取液吸光度曲线形态发生变化,仅使用400 nm处吸收波长的K/S值表征织物颜色深浅还不够,本文进一步采用400~700 nm之间K/S值面积表征织物颜色深浅。图6为不同方式干燥香蕉皮色素染色毛织物在400~700 nm之间K/S值面积,因此进一步表明表1所得结论,105 °C真空干燥所得香蕉皮色素染色毛织物颜色最深。

2.5 染色后毛织物色牢度

表2为香蕉皮色素染色后毛织物的各项色牢度

值,由表2可知,皂洗色牢度中变色牢度级别相比棉沾、毛沾牢度较低,这是由于染色织物皂洗后织物颜色变深,但变色最低也达到了3~4级,说明香蕉皮色素染色后毛织物具有较好的皂洗牢度。染色后织物的摩擦牢度、日晒牢度、热压牢度均达到了3级以上,可满足服装行业对纺织品色牢度的使用要求,真空干燥105℃适用于作为纺织品染料资源的香蕉皮干燥,香蕉皮色素染色毛织物具有较好的牢度。

3 结论

经不同干燥方式、温度干燥后的香蕉皮粉末颜色不同,真空干燥颜色最深,随干燥温度增加,香蕉皮粉末颜色逐渐变深。香蕉皮色素热稳定性好,三

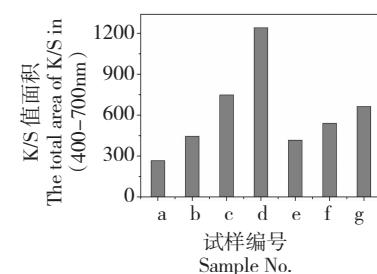


图6 不同方式干燥香蕉皮色素染色毛织物K/S值面积(400~700 nm)

Fig. 6 The total area of K/S in 400-700 nm of the dyed wool fabrics with colorants extracted from banana peel powders with different drying conditions

注:图6中(a-g)同图1。

Note: Fig. 6 (a-g) corresponded to Fig. 1 (a-g)

表1 不同干燥方式香蕉皮色素染色毛织物颜色特征值

Table 1 Effect of dry conditions on the color characteristic values of the dyed wool fabrics

试样编号 Sample No.	颜色特征值 Color characteristic values				
	K/S (400nm)	L*	a*	b*	c*
a	2.862	64.233	5.877	24.200	24.903
b	4.052	56.779	6.180	20.186	21.111
c	7.694	50.919	9.123	25.400	26.989
d	12.264	43.860	9.945	25.984	27.822
e	3.857	58.245	6.217	21.847	22.714
f	5.474	55.935	8.634	26.179	27.566
g	6.900	53.419	9.434	27.436	29.012

注:试样采用直染,表1中(a-g)同图1。

Note: Sample use direct dyeing, Tab. 1 (a-g) corresponded to Fig. 1 (a-g).

表2 真空干燥105℃的香蕉皮粉末提取的色素染色后毛织物的色牢度

Table 2 Colorfastness rating of the wool fabrics dyed with banana peel extracts

染色方法 Dye method	皂洗牢度 Colorfastness to washing with soap			摩擦牢度 Colorfastness to rubbing		日晒牢度 Colorfastness to light	热压牢度 Colorfastness to hot pressing
	变色 Color change	棉沾 Staining on cotton	毛沾 Staining on wool	干 Dry	湿 Wet		
①	3~4	4	4~5	4~5	4	3	4~5
②	3~4	4~5	4~5	4	4	3	4~5
③	4	4~5	4~5	4	3~4	3~4	4~5
④	3~4	4~5	4	3~4	3	3	4
⑤	3~4	4~5	4~5	4	3~4	3~4	4~5
⑥	4	4~5	3~4	4	3~4	4	4~5
⑦	3~4	4	4~5	4~5	4	3	4

注:①铝离子预媒染;②铝离子同浴染;③铝离子后浴染;④铁离子预媒染;⑤铁离子同浴染;⑥铁离子后媒染;⑦直接染。 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 用量6% (o. w. f), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 用量3% (o. w. f)。

Note: ① Pre-mordant with aluminum; ② One-bath mordant with aluminum; ③ Post-mordant with aluminum; ④ Pre-mordant with iron; ⑤ One-bath mordant with iron; ⑥ Post-mordant with iron; ⑦ Direct dyeing without mordant. Amount of $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 6% (o. w. f), amount of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 3% (o. w. f).

种不同方式干燥的香蕉皮粉末红外光谱图没有明显区别;香蕉皮在空气和氮气中的起始分解温度在170℃;DSC图谱显示香蕉皮在105℃保温中至少可以稳定存在120 min。在本文7种干燥条件下,真空干燥105℃所得香蕉皮粉末染色毛织物颜色最深,因此,该条件尤其适用于作为纺织品染料资源的香蕉皮干燥,所得香蕉皮粉末提取后染色毛织物具有较好的皂洗、摩擦、日晒及热压牢度,均达到3级以上。

参考文献

- 1 Yuan DB(袁德保), Li FF(李芬芳), Zheng XY(郑晓燕), et al. Role of banana industry, its actuality trend and existing problems. *China J Tropical Agric* (热带农业科学), 2012, 32(8):54-57.
- 2 Song WC(宋维春), Xu YS(徐云升). Study on the comprehensive utilization of banana peel. *J Qiongzhou University* (琼州大学学报), 2005, 12(5):38-40.
- 3 Memona JR, Memon SQ, Bhanger MI, et al. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. *Biointerfaces*, 2008, 26:260-265.
- 4 Gopi D, Kanimozhi K, Bhuvaneshwari N, et al. Novel banana peel pectin mediated green route for the synthesis of hydroxyapatite nanoparticles and their spectral characterization. *Molecul Biomolecul Spectrosc*, 2014, 118:589-597.
- 5 Bankar A, Joshi B, Kumar AR, et al. Banana peel extract mediated novel route for the synthesis of silver nanoparticles. *Physicochemical Eng Aspects*, 2010, 368:58-63.
- 6 Pelissari FM, do Amaral Sobral PJ, Menegalli FC. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. *Cellulose*, 2014, 21:417-432.
- 7 Rebello LPG, Ramos AM, Pertuzatti PB, et al. Flour of banana (*Musa AAA*) peel as a source of antioxidant phenolic compounds. *Food Res Inter*, 2014, 55:397-403.
- 8 Sulaiman SF, Yusoff NA, Eldeen IM, et al. Correlation between total phenolic and mineral contents with antioxidant activity of eight Malaysian bananas (*Musa* sp.). *J Food Compos Anal*, 2011, 24:1-10.
- 9 Gu CQ(顾采琴), Xie LL(谢琳琳), Zhang ZF(张织芬), et al. Purification and antimicrobial activity of total flavonoid from banana peel. *Food Sci* (食品科学), 2013, 34:98-102.
- 10 Liang SN(梁盛年), Duan ZF(段志芳), Fang WB(方旺标), et al. Pre-experiment of chemical composition of banana skin and its primary antibacterial effect. *Food Sci Tech* (食品科技), 2007, 32:108-111.
- 11 Li M(李仁茂), Chen R(陈蓉), Xiao ZC(萧志成). The analysis of the nutritional components of banana peel. *J Zhanjiang Nor Coll* (湛江师范学院学报), 2001, 22(6):42-45.
- 12 Zhao GJ(赵国建), Yang GM(杨公明). The situation and developing countermeasure of processing banana. *Food Mach* (食品与机械), 2005, 21(2):81-82.
- 13 Nimmol C, Devahastin S, Swasdisevi T, et al. Drying and heat transfer behavior of banana undergoing combined low-pressure superheated steam and far-infrared radiation drying. *Appl Thermal Eng*, 2007, 27:2483-2494.
- 14 Lee JH, Kim HJ. Vacuum drying kinetics of Asian white radish (*Raphanus sativus* L.) slices. *LWT-Food Sci Tech*, 2009, 42:180-186.
- 15 Hou XL, Wei L, Zhang X, et al. Dyeing properties to wool fabrics of catechu dye purified by micro-filtration membrane. *Res J Textile Apparel*, 2008, 12(1):32-38.
- 16 Hou XL, Chen XZ, Cheng YX, et al. Dyeing and UV-protection properties of water extracts from orange peel. *J Cleaner Prod*, 2013, 52:410-419.