红色月季花瓣平面干燥保色技术与机理研究

洪 波 刘香环 <u>张 方</u> (东北林业大学园林学院,哈尔滨 150040)

摘 要:以红色切花月季品种'萨蔓莎'花瓣为试材,通过分析花瓣在干燥过程中花色变化的内在因素和外界因素,制定了7种花色保色剂,并按不同浓度、不同处理时间分别对花瓣进行处理,得到9种与鲜花颜色相近的干燥花瓣。经过6个月的自然日光照射试验,筛选出最佳保色剂及其处理方法。保色前后的花瓣色素分析结果表明,花瓣内主要色素为花青素(3、5、7—三羟基—二苯基苯吡喃)和八氢番茄红素,其中的花青素与保色剂中的镁盐作用生成花色甙及其甙元等较稳定的红色物质,使红色月季花瓣在干燥后保持鲜花颜色并长久不褪色。

关键词: 月季; 平面干燥花; 保色剂; 色素分析

中图分类号: S 68 文献标识码: A 文章编号: 0513 353X (2002) 06 0561 05

平面干燥花,又称压花,在我国刚刚起步。在植物材料的压制干燥及保存过程中,能否保存花材原有颜色,是压花的技术关键^[1]。迄今采用的各种护色方法中以化学护色效果最好^[2],其基本原理是通过改变细胞液内 pH 值或通过引进基团或攫取基团的置换反应、络合反应等方法,使花瓣内色素分子的结构变得稳定。红色花瓣在压花艺术中是最基本且又最重要的色调,红色月季花瓣又是其中最常用的花材。本试验从红色花瓣在干燥过程中导致其褪色的各种原因入手,制定不同的保色方法,通过对照、选择,得到最佳保色方法。经保色处理的花瓣在快速干燥后颜色保持不变或变化很小,在自然条件下长久不褪,从而提高压花制品的观赏性和商品价值。

1 材料与方法

切花月季'萨蔓莎'红色花瓣取自哈尔滨香坊区农垦花卉繁育基地。试验于 2000 年 5~ 12 月在东北林业大学进行。

1.1 保色剂的制定及最佳保色方法的选择

针对红色月季花瓣在干燥过程中可能导致褪色的几种原因(花瓣细胞内部环境的变化及外部压力、温度等环境条件的变化),配制了 7 种可能保持其原有色泽的系列保红剂,即 $A1: 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; $A1: 2: 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl+ 乙醇; A3: 1: 3 k 氯化锡; A2: 4: 10% 柠檬酸; A2: 6: 5% 苹果酸; A2: 7: 15% 酒石酸+ 5% 维生素 C; $A2: 9: MgCl_2+$ 柠檬酸。

将上述 7 种保色剂分别配制成 3 种浓度,即原液、1/2 原液、1/4 原液,各取鲜花花瓣 5 g,用小毛刷蘸取不同浓度保色剂涂抹花瓣外表面后,放置玻璃板上晾干。待花瓣上保色剂被吸收后,将花瓣依次摆放在吸水纸内,上下夹上硬纸板,置 55 °C 恒温箱干燥 24 h 后取出。再分别将鲜花花瓣浸泡在 7 种保色剂原液中,每种保色剂中花瓣量为 40 g,然后按浸泡不同时间分别捞取,干燥方法同上。以鲜花颜色 (CK_1) 和未经保色处理而干燥后的花瓣颜色 (CK_2) 为对照,其中 CK_1 用以选择保色后最佳颜色效果, CK_2 用以对照保色时间。

①上述 7 种保色剂分别按照不同涂抹浓度和不同浸泡时间组成 80 种处理组合。从干燥后的花瓣中对照鲜花颜色选出 9 种与鲜花颜色相近的处理,再将这 9 种处理的花瓣分成 3 组,分别按标号粘贴

在白纸上,经塑封后固定在泡沫板上,进行6个月不间断的紫外、红外和自然光照射。②将上述9种 处理的干燥花瓣的颜色在我国轻工部标准色谱中的各色网点层次相叠加的三维网点密度上定色(用花 色比照标准色谱中色卡定色,每一色卡即标有该颜色的三维数值),然后将花瓣放置被照射环境中, 每经一个月后再度在色谱上定色,观察并记录保色花瓣随光、氧破坏时间而发生褪色的数据,以未经 处理干燥花瓣作对照。依据花瓣的褪色情况,从中选出保色效果最佳的处理组合。

花瓣内色素成份的定性分析

取未经保色处理的干燥花瓣和经最佳保色处理后的干燥花瓣 (干燥方法同上), 分别利用类胡萝 卜素类色素难溶于水和乙醇、易溶于石油醚、而黄酮类色素易溶于水和乙醇的特性对类黄酮类和类胡 萝卜素类色素进行分离^[3~5]。将上述得到的色素样本分别进行紫外光谱检测,通过有机化合物结构鉴 定确定其色素种类,并分析保色剂的保色作用。

结果与分析

不同保色剂配方、处理方法、处理时间对花色的影响

7种保色剂不同处理方法、不同处理浓度和时间的组合试验结果见表 1。刚采摘的新鲜花瓣 (CK1) 颜色为 K40M 100Y55,而未经保色处理的花瓣干燥后褪色 (CK2) 为 C85M 100Y65,即黑紫色。从表 1

表 1 保色剂处理对红色月季'萨蔓莎'干燥花瓣颜色效果的影响

处理方法	浓度或时间 Concentration for	保色剂 Color protection solution						
Treated ways	painting or time for soaking (h)	A1	A F ②	A3 ①	A2 ④	A2 6	A2- ⑦	A2 9
涂抹 Painting	1/4原液 Solution	K ₃₀ M ₁₀₀ Y ₈₅	K 50M 100Y 40	$K_{80}M_{75} + K_{65}M_{85}$	Y ₆₅ M ₉₀ C ₂₅	Y ₆₀ M ₉₅ Y ₅₅	M ₉₅ Y ₁₀₀ C ₈₀	K ₄₀ M ₁₀₀ Y ₇₅ + C ₈₅ M ₁₀₀ Y ₁₀₀
	1/2原液 Solution	$C_{25} + M_{100}Y_{65} + K_{80}M_{65}$	$K_{50}M_{100}Y_{65}$	$K_{80}M_{95} + M_{60}K_{75}$	$K_{65}M_{95}C_{20}$	$Y_{60}M_{95}Y_{45}$	$M_{95}Y_{100}C_{70}$	100
	原液 Solution	K ₄₀ M ₁₀₀ Y ₅₀ + K ₈₀ M ₆₅ *	$K_{50}M_{100}Y_{85}$	$K_{80}M_{40}$ + C85% $M_{100}Y_{65}\triangle$	$\rm K_{10}M_{100}Y_{65}$	$Y_{60}M_{90}Y_{40}$	$M_{95}Y_{100}C_{60}$	$K_{30}M_{100}Y_{80}$ + $C_{80}M_{95}$ Y_{100}
浸泡 Soaking	0. 5	$K_{40}M_{100}Y_{65}$	$Y_{80}M_{100}C_{55}$	K ₇₅ M ₈₅	$K_{10}M_{90}Y_{45}$	$K_{20}M_{100}Y_{35}$	$M_{100}Y_{100}C_{23}$	C ₇₅ M ₉₅ Y ₁₀₀ + K ₃₀ M ₁₀₀ Y ₁₀₀ *
	1	$K_{40}M_{100}Y_{85}$	$K_{85}M_{75}+K_{30}$ $M_{95}Y_{55}\triangle$	K ₆₅ M ₇₀	$K_{10}M_{90}Y_{50}$	$K_{20}M_{100}Y_{40}$	$M_{100}Y_{100}C_{25}$	$C_{75}M_{90}Y_{100} + K_{30}M_{100}$ Y_{100}
	2	$K_{40}M_{100}Y_{40}$	$K_{40}M_{95}Y_{45}\triangle$	K ₅₅ M ₈₀	$K_{10}M_{90}Y_{65}$	$K_{30}M_{100}Y_{95}$	$C_{35}M_{100}Y_{100}$	$C_{85}M_{100}Y_{100} + K_{10}M_{100}$ Y_{85}
	3	$\mathrm{K_{40}M_{100}Y_{40}}$	$C_{40}M_{100}Y_{90}\Delta$	$K_{55}M_{90}$	$K_{10}M_{95}Y_{55}$	$K_{30}M_{100}Y_{90}$	$C_{35}M_{100}Y_{90}$	$K_{10}M_{100}Y_{80}$ + $Y_{65}M_{100}$ C_{85}
	6	$K_{40}M_{100}Y_{45}$	$K_{40}M_{100}Y_{45} \triangle$	$K_{60}M_{95}C_{10}$	$C_{30}M_{95}Y_{65}$	$C_{30}M_{100}Y_{80}$	$C_{30}M_{100}Y_{80}$	$K_{40}M_{100}Y_{100} \triangle$
	12	$K_{40}M_{100}Y_{40}*$	$C_{50}M_{100}Y_{90}$	$K_{70}M_{80}Y_5$	$C_{15}M_{100}Y_{65}$	$K_{40}M_{100}Y_{70}$	$K_{10}M_{100}Y_{65}$	$C_{40}M_{100}Y_{100}$
	24	$K_{60}M_{100}Y_{40}$	$Y_{90}M_{100}C_{70}$	$K_{85}M_{95}$	$C_{35}M_{100}Y_{60}$	$K_{50}M_{100}Y_{75}$	$K_{30}M_{100}Y_{55}$	$C_{60}M_{100}Y_{100}$
	32	$K_{70}M_{100}Y_{85}\square$	$Y_{90}M_{100}C_{75}\square$	$K_{95}M_{100}$	$C_{50}M_{100}Y_{60}O$	$K_{50}M_{100}Y_{70}O$	$K_{30}M_{100}Y_{50}$	$Y_{100}M_{100}$
	48							$M_{100}Y_{60}$
	56							$M_{100}Y_{55}$
	96							$C_{15}M_{100}Y_{100}$

Table 1 Effects of color protection solutions on color protection of petals in red rose 'Samantha'

注:K、M、Y、C、分别表示灰、红、黄、黑色;鲜花颜色 CK1 为 K40M100 Y55,花瓣未经保色处理干燥后的颜色 CK2 为 C86M100 Y65; * 为双色大斑点:△不均匀:○干燥后成羽翅状半透明,易碎:●干燥后破 损严重,不可用:□花瓣捞出后成粘稠状,干燥后与上 下覆盖物粘接到一起,不可分: + 为干燥后花瓣呈现出两种不均匀颜色。

Note: K, M, Y, and C expresses gray, red, yellow and dark; The fresh petal color of CK₁ was K₄₀M₁₀₀Y₅₅, and the petal color pressed and dried but without the solution treatment was C85 M100Y65 as CK2; * Big spots with double colors; \triangle Not uniform; OBecoming feather shape, and half transparent, and easier to be broken after drying; ● Defected seriously, and could not be used after drying; □ Petals become sticky after taking out from the solution, and the petals stuck the covers of both sides after drying: . + The petal colors was not uniform, with double colors. © 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net 中看出,80 个保色处理组合中,9 个保色组合达到理想的保色效果,分别是 A1 浸泡 0.5 h (K₄₀M₁₀₀Y₆₅)、AF ②1/2 原液涂抹 (K₅₀M₁₀₀Y₆₅)、AF ②1/4 原液涂抹 (K₅₀M₁₀₀Y₄₀)、A2 ⑥浸泡 3 h (K₃₀M₁₀₀Y₉₀)、A2 ⑥浸泡 6 h (C₃₀M₁₀₀Y₈₀)、A2 ⑥浸泡 12 h (K₄₀M₁₀₀Y₇₀)、A2 ⑨浸泡 32 h (Y₁₀₀M₁₀₀)、A2 ⑨浸泡 48 h (M₁₀₀Y₆₀)、A2 ⑨浸泡 56 h (M₁₀₀Y₅₅)。

2.2 最佳保色剂及保色方法

为了比较 9 个保色组合对光照的稳定性,将经过保色处理后的干燥花瓣分别进行为期 6 个月的不间断的紫外光照射、红外光照射及自然光照射(破坏性)试验,发现紫外光和红外光对花瓣色素的光解作用不明显,对干燥花瓣色素起分解作用的主要是自然光。自然光照射后,各处理的颜色变化结果见图 1。从中看出,未经保色处理的干燥花瓣在强光照射近 6 个月后近乎褪成了灰褐色($K_{40}M_{50}Y_{45}$),其它处理的花瓣颜色也大多呈现渐褪趋势,用 A1 浸泡 0.5 h 的花瓣颜色由 $K_{40}M_{100}Y_{65}$ 褪至 $K_{30}M_{80}Y_{55}$; 用 A1- ②I/ 2 原液涂抹的花瓣颜色由 $K_{50}M_{100}Y_{65}$ 褪至 $K_{40}M_{80}Y_{40}$; 用 A1- ②I/ 4 原液涂抹的花瓣颜色由 $K_{50}M_{100}Y_{40}$ 褪至 $K_{20}M_{50}Y_{55}$; 用 A2- ⑥保色剂处理的花瓣颜色,浸泡 3 h 的由 $K_{30}M_{100}Y_{90}$ 褪至 $K_{20}M_{75}Y_{60}$,浸泡

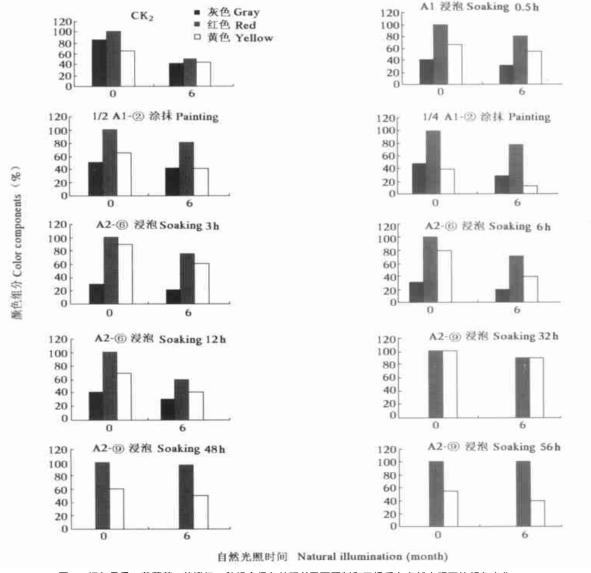


图 1 红色月季'萨蔓莎'花瓣经 9 种组合保色处理并平面压制和干燥后在自然光照下的颜色变化

Fig. 1 Color changes of red rose 'Samantha' under the condition of natural illumination after treatment of

6 h 的由 $C_{30}M_{100}Y_{80}$ 褪至 $C_{30}M_{70}Y_{40}$, 浸泡 12 h 的由 $K_{40}M_{100}Y_{70}$ 褪至 $K_{30}M_{60}Y_{40}$ 。 只有 A2- ⑨保色剂处理的 花瓣总体保色效果较好,其中处理时间为 48 h 和 56 h 的花瓣干燥后不仅接近新鲜花瓣颜色 $M_{100}Y_{60}$ 和 $M_{100}Y_{55}$,且经光照试验后,颜色变化很小,为 $M_{95}Y_{50}$ 和 $M_{100}Y_{40}$,考虑到实际应用中应力求保色方法简单、方便、省时、低成本等因素,处理时间上选择浸泡 48 h 的处理为最佳。

2.3 花瓣色素成分

红色月季花瓣中可能含有黄酮素和类胡萝卜素等多种类型色素^[4],通过对未经保色处理的干燥花瓣与经 A2- ⑨保色处理后的干燥花瓣的内含色素进行分离、提取,得到了对花瓣颜色起主要作用的色素样本,利用紫外波谱对色素成分进行了检测。据理论上分析,黄酮类化合物标样在紫外波谱检测时由两个吸收畸峰组成,其中第 II 吸收带出现在 240~ 280 nm,推测是 A- 环苯酰系统引起的;第 I 吸收带出现在 300~ 400 nm 范围内,推测是 B- 环肉桂酰系统引起的^[6~8]。对未经保色处理的花瓣提取的黄酮类色素的紫外波谱检测,得到了黄酮类色素紫外吸收情况,第 II 吸收带峰为 445 nm,第 I 吸收带峰为 312 nm,可见光范围吸收带峰为 553 nm,依据标准黄酮类光谱表(Marby,1970 黄酮类光谱表)及 E_{440} / E_{max} 比值进行对比,可判断为黄酮化合物类型中的花青素(3、5、7—三羟基—二苯基苯吡喃) 90

在经 A2 ⑨保色剂处理后的花瓣中提取的黄酮类色素的紫外波谱检测中,虽然第 II、I 吸收带峰变化不大,但新增加了一个吸收带,带峰为 325.5 nm,ABS=0.931。根据花色素类色素的化学性质及 A2 ⑨保色剂中的主要成分为柠檬酸、氯化镁,推测有几个可能:一是加入柠檬酸可降低细胞液内 pH 值,增加花青素在酸性溶液中的溶解程度,同时花青素可能与 $MgCl_2$ 发生反应产生新的发色团,使紫外吸收带峰与没有进行化学保色时相比增加了新物质,这种物质可能是〔花青素〕镁。花青素与镁的络合物在 pH 值< 7 的范围内很不稳定。紫外吸光度随金属离子的比例增加而增大,最大吸收波长随 pH 值的增大而发生红移动。此外,根据花色素与二价金属离子容易形成金属络合物的化学性质,还可能形成花色甙(红色)。这种花色甙及其甙元是在 pH 值< 7 的条件下呈现红色的稳定物质。

类胡萝卜素类色素是以异戊间二烯为基本骨架的化合物,紫外光谱有两个吸收带^[6, 10]。未经保色处理的花瓣与经 A2⁻ ⑨保色处理后花瓣内含类胡萝卜素类色素的紫外吸收波谱中,第 II 吸收带峰为 259.5 nm,第 I 吸收带峰为 240.5 nm,依据在石油醚中主要类胡萝卜素的吸收波谱^[4],可推断为八氢番茄红素。八氢番茄红素的化学结构是左右对称的,由 2 个分子 C₂₀— 化合物在相同末端缩合后生成,其化学性质相对稳定。花瓣在保色处理前后的类胡萝卜素类色素紫外吸收带峰没有明显变化,但最大吸收强度 ABS 值有所增加。可以推测:或是由于保色剂的加入使得助色团增加(本身是饱和集团),助色团连接生色团上,使后者吸收强度增加;或是由类胡萝卜素类几何异构体由顺式转变为全反式导致的。一般认为八氢番茄红素本身不显色(无色),对花瓣颜色变化没有直接的影响^[5]。此外,本试验对于类胡萝卜醇类色素进行了紫外光谱检测。胡萝卜醇是胡萝卜素的羟基衍生物,呈浅黄至黄色,对花瓣颜色的影响较小、保色前后其紫外吸收变化情况与类胡萝卜素类色素相似。

3 讨论

本试验从上述 7 种保色剂组成的 80 种处理组合中获得了理想的保色剂处理组合: A2 ⑨浸泡 48 h, 初步解决了红色花材在干燥过程中及长期保存中的变色和褪色问题。同时,推测了保色原理,即保色剂 A2 ⑨主要通过 (1) 与色素分子的还原反应及金属络合反应生成稳定的红色物质, (2) 调节细胞液内 pH 值而起作用。但是,花色成因非常复杂,比如花色变化受细胞内色素含量、各种色素的相对含量、色素的物理化学性质、细胞内的 pH 值、助色素及金属元素等方面的影响^[9]。本试验在对类黄酮色素的分析中,考虑到类黄酮在天然条件下均以糖苷的形式存在,所测出的花色素是花色素苷脱糖后的糖苷配基,是在进行花色素苷的糖苷裂解后得到的,在色素结构的分析中没有考虑糖苷的影响。由此可见,摸渍保色剂的保色机理。仍需作进一步的研究工作,特别是各种花卉颜色的成色机

理存在较大的差异、这些都是今后的研究课题。

参考文献:

- 何秀芬. 干燥花采集制作原理与技术. 北京: 中国农业大学出版社, 1993. 47~76
- 方. 压花艺术与制作. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1998. 47~51
- 波、刘香环、平面干燥花艺术、见:高俊平、姜伟贤、中国花卉科技二十年、北京: 科学出版社、2000. 254~ 260
- 植物化学. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1994. 178~ 193
- 安田齐著. 花色生理生物化学. 傅玉兰译. 北京: 中国林业出版社, 1989. 1~40, 57~65, 178
- 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学. 北京: 清华大学出版社, 1989. 285~ 299
- 林卓坤. 色谱法. 北京: 科学出版社, 1982. 185页
- 量、干德泉、紫外光谱在有机化学中的应用、北京: 科学出版社、1988、20~38
- 黄酮类化合物. 北京: 科学出版社, 1983. 436页
- 洁, 宋启泽. 有机波谱分析. 北京: 北京理工大学出版社, 1998. 1~43
- 安田齐著. 花色之谜. 戴伦凯译. 北京: 中国林业出版社, 1989. 15~ 22

Technology and Its Mechanism of Color Keeping in Red Rose Petals during the **Processing of Dry Pressed Flowers**

Hong Bo, Liu Xianghuan, and Zhang Xiaofang

(College of Landscape and Architecture, Northeast Forestry University, Harbin 50040, China)

Abstract: 7 kinds of color protected solution for red petals of cut rose 'Samantha' were made up based on internal and external factors which influence changes of the petal color during pressing and drying of the petals. The treatments of the solution were performed with painting of different concentration and with soaking of different time. The results of color protection that very closed to the fresh petals $(K_{40}M_{100}Y_{55})$ were obtained in 9 treatments from 80 treatment combinations, which are A1 0.5 h soaking, A F 2 painting with 1/2 diluted solution, A1-2 painting with 1/4 diluted solution, A2 ©36 h soaking, A2 ©6 h soaking, A2 © 12 h soaking, A2 © 32 h soaking, A2 948 h soaking, and A2 956 h soaking. The best result of the color protection was gained in the treatment of A2 9 48 h soaking among the 9 treatments above after 6 months of natural sunshine. The results of pigment analysis showed that there are mainly cyanidin (3, 5, 7-trihydro-diphenylpyrane) and 8-hydrolycopene in the petals. The possible mechanism of protecting permanently the red color after drying of the rose petals is suggested that cyanidin might react with magnesium salt of the color protection solution, producing stable substances such as cyanin and its aglycon.

Key words: Rose; Dry pressed flowers; Color protection solution; Pigment analysis

基因工程原理 (第二版) 上、下册 新书推荐 吴乃虎著译

本书由科学出版社出版。全书共十二章,分上下两册,书末附有基因工程名词术语解释及索引。

上册: 一至六章(基因与基因工程、基因操作的主要技术原理、基因克隆的酶学基础、基因克隆的质粒载体、 菌体载体和柯斯载体、基因的分离与鉴定)。定价 58 元 (含邮费)。

下册:七至十二章(基因的表达与调节、真核基因在大肠杆菌中的表达、植物基因工程、哺乳动物基因工程、重 组 DNA 与现代生物技术、重组 DNA 与医学研究)。定价 78 元 (含邮费)。

购书者请通过邮局汇款至北京中关村南大街 12 号中国农科院蔬菜花卉所《园艺学报》编辑部, China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.