

山茶花红色素的提取及其性质初探

蒋新龙

(丽水学院应用生物系, 丽水 323000)

摘 要: 初步探索了山茶花红色素的提取条件和理化性质, 结果表明, 用料液比 1:10 (g/mL)、pH 1 (10%盐酸调) 的 95%乙醇作提取剂, 在 80℃ 恒温提取 6 h, 提取效率较好。山茶花红色素属花色苷类, pH值对色素影响明显, 在酸性条件下色泽具有热稳定性。光照能加快色素降解, 但与紫外光无关。金属离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 对色泽无影响, Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 有不良影响。色素的抗氧化能力较差, 耐还原性较好。蔗糖、葡萄糖和盐等添加剂对色素无影响。

关键词: 山茶花; 色素; 提取; 理化性质

中图分类号: S 68 **文献标识码:** A **文章编号:** 0513-353X (2006) 02-0344-05

Preliminary Exploration on Extraction and Characterization of Red Pigment from *Camellia japonica* L.

Jiang Xinlong

(Department of Applied Biological, Lishui College, Lishui 323000, China)

Abstract: Physico-chemical properties and extractions of the red pigment of *Camellia japonica* L. were explored preliminary. Results showed that good yield of pigment could be obtained by 95% ethanol solution (with 10% HCl) of pH 1 at 80℃ for 6 h with the solid-liquid ratio 1:10 (g/mL). The *Camellia japonica* L. red pigment is classified to anthocyanins, for which pH had significant effect on the tone of pigment. The pigment is suitable to acid environment while its good heat resistance. Under sunlight, degradation of the pigment could be accelerated, but regardless of ultraviolet light. Metallic ions Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} had no effect on the tone of pigment, but Fe^{3+} , Pb^{2+} had severe disadvantageous effect. This kind of pigment has better endurance capability against reducing agent, but it has less resistance capability against oxidizing agent. Addition of glucose, sucrose and salt had no effect on the pigment.

Key words: *Camellia japonica* L.; Pigment; Extraction; Physico-chemical property

山茶花 (*Camellia japonica* L.) 为山茶科山茶属植物, 又名茶花、山茶、耐冬^[1]。同属植物有 220 种以上, 主产东亚, 原产我国的有 190 种以上^[2], 资源十分丰富。浙江现有山茶属植物 20 种 (其中栽培的 3 种, 变型 3 种, 变种 1 种, 野生 13 种), 山茶花园艺品种约 200 种^[3]。山茶花一般春季开花, 园艺品种花冠有单瓣、重瓣, 花色有白色、粉红、玫瑰红、深红等, 其中深红色重瓣山茶花具有丰富的红色素, 是开发天然红色素的良好资源, 但目前山茶花色素的应用只在日本有用作真丝染色的报道^[4]。应用安全无毒的天然食用色素代替合成食用色素是大势所趋^[5,6]。有资料 (中国金华茶花网 www.jhchahua.com) 表明, 茶花花瓣中含有丰富的多种维生素、蛋白质、脂肪、淀粉和各种微量的矿物质等营养物质, 是开发天然食用色素的良好材料。作者对山茶花红色素的提取条件和理化性质进行了初步的探讨, 为进一步开发利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

试材为采自丽水学院校园内的红色重瓣山茶花。所用试剂均为国产分析纯。所用仪器为北京瑞利

收稿日期: 2005 - 04 - 27; 修回日期: 2005 - 08 - 19

UV-9100型紫外可见光谱仪，DZF-6050型真空干燥箱，数显恒温水浴锅 HH-2，15W 紫外灯。

1.2 山茶花色素提取

1.2.1 提取方法 新鲜山茶花取其花瓣，洗净晾干后切碎，按一定比例（质量 体积）加入提取剂，常温浸泡或水浴加热、间隙搅拌、过滤，得红色澄清透明液体。将提取液减压浓缩，得深红色色素浸膏，也可进一步干燥成粉末色素。

1.2.2 提取剂的选择 以水、不同浓度乙醇及其不同 pH 的溶液作提取剂进行试验。各提取液分别以相应提取剂作参比，用紫外可见光谱仪比较在 400 ~ 600 nm 波长范围内最大吸收波长处的吸光度值。

1.2.3 温度及提取时间 按上述提取方法用 1:10 (g/mL)，pH 1 的 95%乙醇提取剂（10%盐酸调，下同）提取色素，在不同水浴温度下密封恒温加热，每隔 1 h，分别取 1 mL 提取液，用相应提取溶剂稀释 4 倍，在 540 nm 波长处测定提取液的吸光度值。

1.2.4 提取剂用量 称取切碎的山茶花花瓣各 2.000 g，分别加入 10、20、30、40、50 mL pH 1 的 95%乙醇，在 80 °C 的恒温水浴中密封提取 6 h，冷却至室温后过滤，用提取剂定容到 100 mL 容量瓶中，以 pH 1 的 95%乙醇作为参比，在 540 nm 下测吸光度值。

1.3 山茶花红色素理化性质的测定

以新提取色素浸膏配成一定浓度的色素水溶液为样本，分别对其溶解性、吸收光谱特征、pH 值的影响、热效应、光稳定性及其共存物的影响进行测定分析。

2 结果与分析

2.1 提取条件的选择

2.1.1 提取剂的选择 1 g 花瓣加入 10 mL 提取剂，常温提取 2 h，比较各提取液的外观颜色以及相同最大吸收波长处的吸光度值。表 1 表明，pH 1 的 95%乙醇的提取液的外观颜色最深，吸光度值最大，因此 pH 1，95%乙醇应是山茶花红色素的最佳提取剂。

2.1.2 温度及提取时间对提取效率的影响 图 1 显示，山茶花红色素用 pH 1 的 95%乙醇提取时，温度升高，增加提取时间对提取效率有利。在 80 °C 时提取时间 6 h 和 7 h 的提取率相差不大；温度高于 85 °C 时提取液开始沸腾。从能源消耗、操作便利和生产效率考虑，最佳提取条件以 80 °C、密封恒温提取 6 h 为宜。

2.1.3 提取剂用量对提取效率的影响 试验表明，1.0 g 山茶花花瓣用 10 mL 95%的乙醇提取，平均吸光度为 0.824，与加入 5 mL 95%乙醇测得的平均吸光度（0.607）存在极显著差异。与加入 25、20、15 mL 95%乙醇处理差异不显著。为了减少提取剂用量，又不影响提取率和便于浓缩精制的角度考虑，山茶花花瓣与提取剂按 1:10 (g/mL) 较为适宜。

表 1 提取剂对提取效率的影响

Table 1 Effect of extractant on extraction

提取剂 Extractant	颜色 Color	吸光度 Absorbance
水 Water	浅黄 Lemon	0.037
50%乙醇 50% ethanol	浅黄 Lemon	0.076
95%乙醇 95% ethanol	浅红 Pompadour	0.425
pH 1 水溶液 pH 1 water	浅红 Pompadour	0.274
pH 1 50%乙醇 pH 1 50% ethanol	浅红 Pompadour	0.566
pH 1 95%乙醇 pH 1 95% ethanol	深红 Encrim son	1.787

注：乙醇_{max} = 540 nm，水_{max} = 520 nm。

Note: Ethanol_{max} = 540 nm, water_{max} = 520 nm.

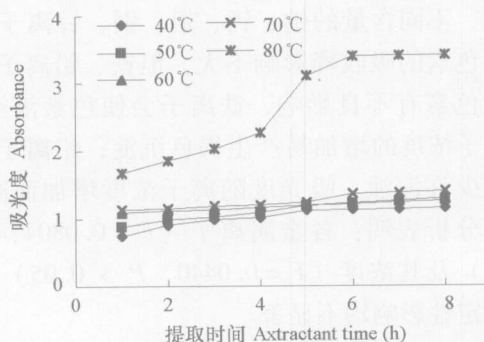


图 1 提取时间及温度对提取效率的影响

Fig. 1 Effect of extracted time and temperature on extraction

2.2 山茶花红色素的理化性质

2.2.1 溶解性 将所得深红色色素浸膏用水、乙醇、石油醚、乙醚作溶解试验。结果表明, 所得深红色色素浸膏在酸性水溶液、乙醇以及两者混合液中的溶解性较好, 但不溶于石油醚、乙醚, 表明山茶花红色素是一种水溶性色素。

2.2.2 光谱特征 分别将 pH 1 的水溶液和用 pH 1 的 95%乙醇提取的山茶花红色素液, 稀释至一定体积后, 在 400 ~ 600 nm 波长范围内测定吸光度值。由图 2 可见, pH 1 的水提取液的最大吸收峰在 520 nm 处, pH1 的 95%乙醇提取液的最大吸收峰在 540 nm 处, 提取液中有乙醇存在时最大吸收峰会发生位移。

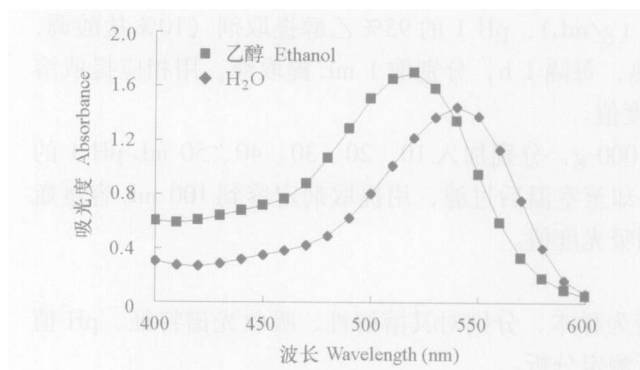


图 2 山茶花红色素吸收光谱特性

Fig. 2 Absorptions spectrum property of red pigment in H₂O and in ethanol from *Camellia japonica* L.

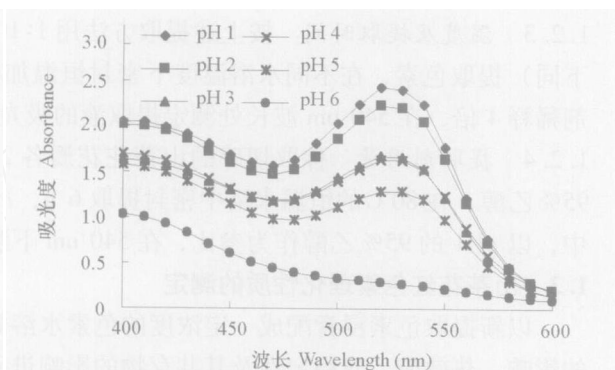


图 3 不同 pH 值山茶花红色素吸收光谱曲线

Fig. 3 Absorption spectra of red pigment from *Camellia japonica* L. at different pH

2.2.3 pH 值对色素外观及吸收光谱的影响 配制同一稀释度的 pH 1 ~ 14 的色素水溶液, 观察其颜色变化, 并在 400 ~ 600 nm 波长测定部分色素液的吸收曲线。目测 pH 1 ~ 5 的色素液为红色, pH 6 为浅红色, pH 7 ~ 9 为浅黄绿色, pH 9 ~ 11 变为茄色, pH 13 ~ 14 为蓝黑色。不同 pH 值不仅影响色素外观颜色, 而且吸收光谱也发生变化。由图 3 可见, 在 pH 4 时光谱曲线有最大吸收峰, 位置在 520 nm 处, pH 5 时, 光谱曲线的最大吸收峰位置在 530 nm 处。pH 6 以上时, 吸收峰完全消失。这表明色素的分子结构随体系 pH 值不同而有所变化。光谱特性分析山茶花红色素应属花色素苷类色素^[7]。

2.2.4 金属离子对色素稳定性的影响 配制同一稀释度 pH 1 的色素水溶液 10 mL, 各加入不同质量的钠、铝、铜、铅、铁、钙、锌离子, 使之成为含金属离子 0、0.005、0.01、0.05 和 0.1 mol/L 的色素溶液, 放置 2 h, 测定 520 nm 处吸光度。表 2 表明, 不同含量的钠、钙、铝、铜、锌离子的存在对色素的吸收峰影响不大, 但铁、铅离子的存在对色素有不良影响, 铁离子会使色素液褪色, 随离子浓度的增加易产生褐色沉淀; 铅离子使色素液少许浑浊, 吸光度随离子浓度增加而减小。方差分析表明: 各金属离子 ($F = 0.0804$, $P \gg 0.05$) 及其浓度 ($F = 0.0440$, $P \gg 0.05$) 对色素稳定性影响均不显著。

表 2 加入不同浓度金属离子的色素水溶液在 520 nm 处的吸光度
Table 2 Absorptions of the pigment at 520 nm in water at different metallic ions

金属离子浓度 Concentration of metallic ion (mol/L)	Na ⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
0	2.409	2.409	2.409	2.409	2.409
0.005	2.410	2.412	2.410	2.413	2.409
0.010	2.411	2.414	2.413	2.417	2.412
0.050	2.412	2.415	2.416	2.419	2.413
0.100	2.412	2.417	2.418	2.420	2.415

2.2.5 耐热性 配制同一稀释度、不同 pH 值的色素水溶液, 在不同温度下恒温 1 h, 冷却后分别在 520 nm 波长处测定各色素液的吸光度值并计算色素保存率。以冷藏温度 (4) 作对照。表 3 显示, 温度的改变对色素稳定性具极显著影响 ($P < 0.01$)。山茶花红色素在弱酸性环境中具有良好的热稳定性, 尤其温度在 60 以内耐热性好, 高于 60 耐热性有所降低。在同一温度下, pH 值升高, 色素

的耐热性下降。这可能是花色素苷类色素的母体结构受热生成无色的查尔酮式结构的缘故^[8]。

表 3 温度对不同 pH 值的色素稳定性的影响

Table 3 Effect of temperature on the stability of red pigment at different pH

温度 Temperature ()	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4
4 (对照 Control)	2.408	2.405	2.063	1.762
20	2.263	2.330	1.963	1.618
40	2.263	2.330	1.828	1.353
60	2.262	1.963	1.505	1.221
80	2.108	1.904	1.495	1.220
100	2.102	1.893	1.432	1.209

注: λ_{\max} = 520 nm, 下表同。Note: λ_{\max} = 520 nm, the same below.

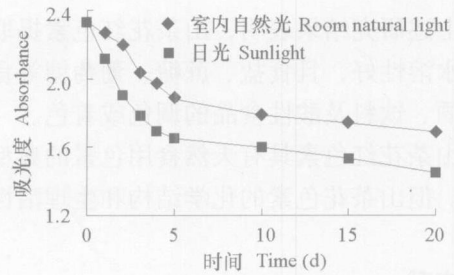


图 4 室内自然光和日光对色素的影响

Fig. 4 Effect of room natural light and sunlight on pigment

2.2.6 光照的影响 室内自然光和日光对色素的影响: 配制同一稀释度 pH 1 的色素水溶液, 分别在室内自然光 (平均光强 2 000 lx) 和日光 (平均光强 45 000 lx) 下照射, 每隔一定时间在 520 nm 波长处测定色素液的吸光度值, 并计算色素保存率。试验结果显示, 室内自然光对色素影响不大, 放置 20 d 后色素保存率 72.4%, 外观红色明显, 吸收峰不变。而日光照射对色素影响相对较大, 色素液在日光照射 10 d 后, 保存率为 68.5%; 20 d 后, 保存率只有 62.2%, 外观红色变淡, 吸收峰不变。图 4 表明, 日光照射色素会发生光化学降解, 导致颜色变淡; 自然放置在空气中也会因氧化作用而发生分解和褪色, 使色素含量下降, 所以室内放置时间过长也会使色素保存率降低。

紫外光照射对色素的影响: 配制相同的色素水溶液, 以照射前的色素液吸光度为对照, 分别在室内自然光 (平均光强 2 000 lx)、强日光 (平均光强 65 000 lx) 和紫外灯光 (15 W, 高度 15 cm) 不同光照条件下照射, 6 h 后观察各色素液的颜色变化, 测定在 520 nm 波长处色素液的吸光度值, 计算色素保存率。试验表明, 强日光照射处理与对照、室内自然光、紫外线照射差异显著, 后三者之间差异不显著。由此可见, 室内自然光对色素影响较小, 强日光照射对色素影响较大, 紫外线照射对色素基本无影响。这说明日光照射后的色素保存率降低应与日光中紫外线无关, 花色素苷类色素分解所需的能量在太阳可见光波长范围之内。

2.2.7 氧化还原剂对色素稳定性的影响 配制一定浓度的 H_2O_2 、 Na_2SO_3 的色素溶液, 以试剂空白的色素液作参比 (pH 1), 放置 2 h, 目测色素液颜色变化并测定加入前后在 520 nm 处吸光度值。表 4 的结果说明山茶花色素抗氧化能力较差而耐还原性较好 (0.60% 的 H_2O_2 溶液相当于 0.0174 mol/L)。

2.2.8 常用食品添加剂对色素稳定性的影响 配制不同浓度的食盐、蔗糖、葡萄糖色素水溶液, 以试剂空白的色素液作参比 (pH 1), 放置 2 h^[9], 测定加入前后在 520 nm 处吸光度值。结果 (表 5) 表明: 食品添加剂及其浓度对色素稳定性影响均不显著。由此表明食盐、蔗糖和葡萄糖的存在对山茶花色素的外观颜色无不良影响。

表 4 氧化还原剂对色素稳定性的影响

Table 4 Effects of oxidant and reductant on the stability of red pigment

处理 Treatment	颜色 Color	吸光度 Absorbance
H_2O_2 (%)	0 红色 Redness	2.409
	0.10 浅红色 Pompadour	0.865
	0.30 浅红色 Pompadour	0.424
	0.60 浅黄色 Lemon	0.294
	0.90 浅黄色 Lemon	0.278
	1.20 浅黄色 Lemon	0.265
Na_2SO_3 (mol/L)	0 红色 Redness	2.409
	0.001 红色 Redness	2.387
	0.005 红色 Redness	2.115
	0.010 红色 Redness	1.646
	0.050 浅红色 Pompadour	0.835
	0.100 黄色 Yellowness	0.743

表 5 常用食品添加剂对色素稳定性的影响

Table 5 Effects of food additives on the stability of red pigment

食品添加剂 Food additive	浓度 Concentration (%)	0	5	10	20
食盐 Salt		2.330	2.330	2.330	2.330
蔗糖 Sucrose		2.330	2.409	2.330	2.330
葡萄糖 Glucose		2.330	2.331	2.330	2.330

3 结论

上述研究结果表明,山茶花红色素提取容易,在偏酸性条件下具有良好的热、光稳定性,色泽鲜艳,水溶性好,且食盐、蔗糖、葡萄糖等食品添加剂的存在对色素色泽无明显的影响。故该色素适用于果酒、饮料及酸性食品的调色或着色。

山茶花红色素具有天然食用色素的典型特征,具有食用安全性,是一种极具开发前景的天然食用色素。但山茶花色素的化学结构和生理活性,还有待进一步研究。

参考文献:

- 1 曹春英. 花卉栽培. 北京: 中国农业出版社, 2001. 194
Cao C Y. Flower cultivation. Beijing: China Agriculture Publishing House, 2001. 194 (in Chinese)
- 2 冯志舟. 山茶花及其药用价值. 云南林业, 2003, 24 (5): 23
Feng Z Z. *Camellia japonica* and medical value. Yunnan Forestry, 2003, 24 (5): 23 (in Chinese)
- 3 陈清炮. 浙江省山茶花品种分类的探讨. 园艺学报, 1992, 19 (1): 71~75
Chen Q P. Studies on classification of *Camellia* cultivars. Acta Horticulturae Sinica, 1992, 19 (1): 71~75 (in Chinese)
- 4 周宏湘. 真丝绸用山茶花色素染色. 丝绸, 1992 (7): 57
Zhou H X. Dyeing pure silk with red pigment from *Camellia japonica*. Silk, 1992 (7): 57 (in Chinese)
- 5 黎 U, 黄小凤, 李中林. 利用苦瓜子衣废料制备食用色素的研究. 林产化工通讯, 2003, 37 (2): 3~7
Li Y, Huang X F, Li Z L. Study on the edible pigment from the seed peel of *Momordica charantia* L. Chemical Processing of Forest Products Communication, 2003, 37 (2): 3~7 (in Chinese)
- 6 Huang X F, Li Y, Li Z L. Studies on the poly-functional pigment of the seed peel of *Momordica charantia* L. Book of Abstracts for Fifth Eurasia Conference on Chemical Science. Guangzhou: Zhongshan University Press, 1996. 313
- 7 高愿君. 野生植物加工. 北京: 中国轻工业出版社, 2001. 205~206
Gao Y J. Agrarian plants processing. Beijing: China Light Industry Publishing House, 2001. 205~206 (in Chinese)
- 8 王 辉. 木棉花红色素的提取及性质研究. 林产化学与工业, 2001, 21 (2): 57~61
Wang H. Study on extraction and characterization of red pigment from *Bombax malabaricum*. Chemistry and Industry of Forest Products, 2001, 21 (2): 57~61 (in Chinese)
- 9 吕晓霞, 李坤平, 黄克瀛. 商陆浆果色素的提取及其理化性质研究. 河北化工, 2004, 27 (2): 23~26
Lü X X, Li K P, Huang K Y. The extraction and properties of red pigment from *Phytolacca acinosa*. Hebei Chemical Engineering and Industry, 2004, 27 (2): 23~26 (in Chinese)