

火棘色素的化学成份及性能研究

王敬勉 廖德胜 粟巧功 王章利 中科院武汉植物所 430074

摘 要 根据红外光谱、紫外光谱、质谱及纸层析等分析鉴定,得知火棘果的脂溶性色素主要化学成份为 β -胡萝卜素、多顺式蕃茄红素及正二十九烷,水溶性色素主要为矢车菊-3-葡萄糖甙氯化物。并对水溶性色素的稳定性等进行了研究。首次阐述了火棘果的开发利用价值。

关键词 火棘色素,色素成分,色素性能

1 引言

随着生活水平的提高,人们对食品的色、香、味的要求也越来越高。颜色是衡量食品质量的重要指标之一。

火棘(*Pyracantha Roemer*)是一种蔷薇科野生植物,资源十分丰富。本文是对火棘色素的主要化学成份的分析及水溶性色素性能的研究。

2 火棘色素的化学成份

火棘色素有脂溶性和水溶性两种,早在40年代 P. Karrer^[1], L. Zechmeister^[2]等对火棘属的同属物的脂溶性色素成份进行过分析,而对火棘水溶性色素成份的研究国内外至今未见报道。我们对上述3个品种火棘色素的成份首次进行了研究。

2.1 脂溶性色素

火棘果除杂质,风干,称取200 g干果,加入600 ml二氯甲烷,室温浸泡24 h,过滤,重复浸泡一次。滤液浓缩,浸膏经柱层析硅胶分离(100~400目)。先以石油醚(60~90℃)淋洗,减压浓缩得闪光鳞片状化合物I,再以二氯甲烷、石油醚(1:9)作淋洗剂,先后得暗红色化合物II和桔红色化合物III。经红外光谱、紫外光谱、质谱及熔点测定,I、II、III分别确定为正二十九烷, β -胡萝卜素,多顺式蕃茄红素。色素含量为0.01%~0.07%(干果),微溶于乙醇、甲醇、石油醚,易溶于二氯甲烷、氯仿等。

2.2 水溶性色素

在酸性条件下,用水或乙醇浸提除去杂质后的火棘果,减压浓缩滤液,浸膏经聚酰胺柱层析、乙醇淋洗得化合物IV。色素含量为0.2%~0.6%(鲜果)。

化合物IV为棕红色棱柱体。经紫外光谱、红外光谱及纸层析,初步确定为矢车菊-3-葡萄糖甙氯化物。

化合物IV经盐酸水解,产物进行纸上层析,进一步确定IV的结构。

纸层析实验结果表明,脂溶性色素中还含有少量 α 、 γ -胡萝卜素,水溶性色素中还含有牵牛花素、飞燕草、锦葵素等。

3 水溶性火棘色素的性能

3.1 水溶性火棘色素的研制

压过汁的剩余果渣,用0.1%的盐酸水溶液冷浸24 h,过滤,滤渣再冷浸。滤液用真空薄膜浓缩器浓缩,然后加入与浓缩液等量的50%乙醇,沉淀、过滤除去果胶,滤液浓缩,得含固形物70%的浸膏,产率10%。

制取色素的工艺流程如下:

```

      压汁后的火棘果渣 ———— 0.1%盐酸 ———— 浸提 ———— 过滤 ———— 滤液真空
      浓缩 ———— 醇沉 ———— 过滤 ———— 滤液真空浓缩 ———— 红色浸膏
    
```

3.2 色素的物理化学性质

3.2.1 可溶性

火棘色素浸膏易溶于水、乙醇、丙二醇,微溶于丙酮、二氯甲烷,不溶于石油醚。

3.2.2 不同 pH 值颜色变化

取火棘色素浸膏少量,放入小烧杯,加入蒸馏水。用盐酸和氢氧化钠溶液调节 pH 值,在 pH 计上测定不同酸度下颜色的变化。如表 1 所示。

表 1 不同 pH 值时颜色变化

pH	2.0	2.65	3.66	4.50	6.50	7.10	8.00
颜色	深红	红	桃红	紫红	兰紫	兰	兰绿
pH	9.12	10.40	11.00	11.65	11.75	12.00	12.20
颜色	绿	深绿	墨绿	黄绿	黄	深黄	棕黄

3.2.3 与重金属离子作用

取色素浸膏少量,用蒸馏水溶解,加入不同的重金属离子溶液,反应生成沉淀,其颜色如表 2 所示。

表 2 与不同重金属离子作用沉淀颜色

重金属离子	Pb ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
沉淀颜色	兰绿	白	棕白	兰黑	棕黑

由表 1、表 2 可知火棘色素浸膏为花青素,在不同 pH 值下,其结构式不同,因而颜色不同。

3.2.4 色素的稳定性

3.2.4.1 在自然条件下

色素浸膏溶于水,调节 pH=4,放置实验台上,从 12 月到次年 4 月,观察颜色变化。用分光光度计测得吸光度,并计算保存率。

表 3 火棘色素在自然条件下的稳定性

时间(d)	对照	30	60	90	120
吸光度(OD)	0.610	0.530	0.499	0.465	0.449
保存率(%)	100.00	88.36	81.80	76.23	73.61

3.2.4.2 在紫外光照射下

取少量火棘色素浸膏,溶于水,调节 pH=4,置于 30 W 的紫外灯光下,观察其变化。吸光度及保存率见表 4。

表 4 火棘色素在紫外光照射下的稳定性

时间(h)	对照	12	24	36	48
吸光度(OD)	0.668	0.660	0.652	0.645	0.641
保存率	100.00	98.00	97.60	96.56	95.96

3.2.4.3 在 100℃ 条件下

取少量色素浸膏,溶于水,调节 pH=4,控制温度 100℃,观察其变化。吸光度及保存率见表 5。

表 5 火棘色素在 100℃ 下的稳定性

时间(h)	对照	1	2	3	4
吸光度(OD)	0.630	0.400	0.365	0.322	0.271
保存率(%)	100.00	63.49	57.94	51.11	43.01

3.2.4.4 在不同金属离子浓度条件下

表 6 火棘色素在不同金属离子浓度条件下的稳定性

金属离子	离子浓度(10 ⁻⁶)	吸光度(OD) ^①	保存率(%)	现象
Fe ³⁺	5	0.458	75.09	红色溶液变为棕色,有棕黑色沉淀,Fe ³⁺ 离子浓度越大,沉淀越多。
	15	0.420	68.85	
	25	0.391	64.01	
Cu ²⁺	5	0.598	98.04	无影响
	50	0.599	98.20	
	100	0.594	97.38	
Mn ²⁺	5	0.537	88.04	红色溶液发暗,Mn ²⁺ 离子浓度越大,颜色越深。
	10	0.483	79.18	
	20	0.457	74.92	
Al ²⁺	5	0.616	100.98	无影响
	30	0.611	100.16	
	100	0.598	98.03	
Sn ³⁺	5	0.360	59.01	红色溶液变为兰紫色,Sn ²⁺ 离子浓度越大,沉淀越多。
	15	0.312	51.14	
	20	0.269	44.10	
Zn ²⁺	5	0.602	98.69	无影响
	50	0.605	99.19	
	200	0.597	97.87	

① OD_{对照} = 0.610

取少量色素浸膏,溶于水,调节 pH=4,测

定吸光度 $OD_{\text{对照}}$ 。分为 6 份,各加入铁、锰、铝、锡、锌、铜金属盐,30 min 后,取上层清液,测定吸光度,结果见表 6。

由表 4~6 可知,火棘水溶性色素在自然光及紫外光照射下较稳定,高温下不稳定。由表 6 可看出 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 对火棘色素无影响,而 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Sn^{2+} 的影响很大,生成大量沉淀。 Fe^{3+} 使溶液变黑, Mn^{2+} 使之变暗, Sn^{2+} 使之变紫,这 3 种离子浓度越大,颜色变得越深。

3.3 色素的安全性

火棘果无毒,在提取水溶性色素过程中没引进任何有毒物质,用火棘果的浸膏(含 50% 固形物)进行小白鼠灌胃试验, $LD_{50} > 28.0 \text{ g/kg}$,毒理分级实验属“无毒物”,3 项致突变试验为阴性,表明该物质对动物无明显致突变影响。

3.4 色素的应用实验

3.4.1 火棘色素着色琼脂软糖,用量 0.2%~0.3%,紫红色,分散度好,在室温下,曝光 2 个

月不褪色。

3.4.2 火棘色素配制小香槟,用量 0.1%~0.2%,按照酒度,酸度和糖度 3 要素配制的小香槟,酸甜可口,颜色鲜亮,3 个月不褪色。

3.4.3 火棘色素着色果冻,红色,用量 0.2%~0.3%,分散度好,避光低温保存两年,果冻透亮,颜色不褪。

4 结语

火棘色素作为一种新的天然色素,安全性高,稳定性较好,着色分散度好。火棘果作为丰富的野生资源,有着广阔的开发利用前景。

参考文献

- 1 P. Karrer and J. Rutschmann. *Helv. Chim. Acta*. 1945, 28:1528-1529.
- 2 L. Zechmeister and L. H. Pinckard. *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69:1930-1935.

芸香苷天然食用黄色素的改性研究

杨 云 广西师范大学化学系 541004

摘 要 天然食用色素的开发和利用,是目前世界各国所致力研究的一个方向。芸香苷作为一种无毒可食用的天然黄色素,资源广泛,但在水中的溶解度太小和色价不高,影响使用价值。对芸香苷进行化学改性,成为金属络盐后,在水中的溶解度由 0.012% 提高到 25% 以上,色价由 2600 分别提高到 27000(镁络盐)和 6000(锌络盐),而且稳定性好,染着力强,是颇为理想的新型食用黄色素。 β -CYD 虽可增大芸香苷的水溶性,但对色价影响不大。

关键词 芸香苷 镁络盐 锌络盐 天然色素 β -环糊精

芸香苷(结构式见图 1)是一种广泛存在于植物体内的黄酮醇配糖体,具有使人体维持毛细管正常抵抗力和防止动脉硬化等功能,在医药上一直作为治疗心血管系统等疾病的辅助药物和营养增补剂。由于它对人体没有毒性,因此在食品工业中还可作为抗氧化剂和天然食用黄

色素使用^[1]。但是,作为食用色素,芸香苷主要的缺点是水溶性差(冷水溶解度仅 0.012%,热水才有 5%,且仅微溶于乙醇)和色价较低($E_{1\%}^{1\text{cm}} 385\text{nm} = 2600$),因而大大影响了它的使用价值。考虑到芸香苷广泛存在于芸香、槐树蕾、荞麦、蕃茄茎和叶等至少 75 种以上的植物