马樱杜鹃花色素的提取及其性质研究

李维莉[1]，许立松[1]，杨玉婷[2]，鲁建荣[3]，陈海旭[3]
(1.昆明学院天然产物研究所，云南 昆明 650031 2. Hockaday 学校，美国 德克萨斯州 达拉斯市 TX75229；
3.昆明学院化学系，云南 昆明 650031)

摘 要：以马樱杜鹃花为原料，用树脂法提取马樱杜鹃花红色素，并对其理化性质进行研究。结果表明，HPD-200 树脂对该色素具有较高的吸附量，用 75% 乙醇为洗脱剂得到的产品质量好、色价高，且 HPD-200 树脂重复使用 20 次后吸附率仅降低 1.4%；该色素在酸性条件下具有较好的稳定性，并且对光、热和常用食品添加剂比较稳定，是一种价廉易得、安全可靠、使用方便的天然植物色素，在食品工业中有一定的开发利用价值。

关键词：马樱杜鹃花；红色素；提取；性能

Study on Extraction and Characteristics of Red Pigment from *Rhododendron delavayi* Franch

LI Wei-li[1]，XU Li-song[1]，YANG Yu-ting[2]，LU Jian-rong[3]，CHEN Hai-xu[3]
(1.Natural Products Research Institute of Kunming College，Kunming 650031, China；
2. The Hockaday School, Dallas TX 75229, U S A；
3.Department of Chemistry, Kunming College，Kunming 650031, China)

Abstract：A red pigment was extracted from *Rhododendron delavayi* Franch by resins method, and its characteristics were studied. The results showed that HPD-200 resin has the best performance of absorbing the red pigment. 75% Ethanol solution is optimal for desorbing the adsorbed pigment. After being used for 20 times repeatedly, the adsorption rate of HPD-200 resin is only at a loss of 1.4%. The pigment is stable to acidity, light, heating and common food additives. As a natural plant pigment from *Rhododendron delavayi* Franch, it has high value of development and utilization for the characteristics of low cost and easy availability, safety and reliability as well as convenience to use.

Key words: *Rhododendron delavayi* Franch; red pigment; extraction; characteristic
中图分类号：O652.4 文献标识码：A 文章编号：1002-6630(2008)08-0067-03

食品的色泽是评定食品质量的重要指标，只有色、香、味俱佳的食品才能引起人们的食欲。人工合成色素由于色泽鲜艳，着色力强，用量少，性能稳定，价格低廉而深受食品工业欢迎。但近年来，由于许多食用合成色素对人体有影响和危害，因此人们越来越重视天然色素的开发和应用[1-2]。马樱杜鹃花(*Rhododendron delavayi* Franch) 是长绿杜鹃亚属植物，也叫映山红，是我国一种常见民间中草药，马缨杜鹃花入药，性味苦、凉，功能清热解毒，止血，调经。马樱杜鹃花冠钟状，深红色，富含红色素，是一种值得研究和开发的天然食用色素资源[3]。用树脂法提取马樱杜鹃花色素至今还尚未见报道，本实验对其红色素的树脂法提取和性能进行研究，旨在为开发和利用该色素提供科学依据 。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

新鲜马樱杜鹃萼片采自云南武定县。

D2820 树脂 天津农药总厂；AB-8 树脂、X-5 树脂、NKA 树脂 南开大学化工厂；HPD 系列树脂 沧州宝恩化工有限公司。新树脂按常规方法活化。

实验中所用试剂均为化学纯。

722 型光栅分光光度计 北京瑞丽分析仪器公司；UV 1100 型分光度计 上海雷磁；pHs-3B 型酸度计 瑞士 Buchi；Rotavapor-R-200 型旋转薄膜蒸发仪、ZK-82A 型真空干燥箱。

1.2 方法[4]

1.2.1 马樱杜鹃花红色素提取液的制备

收稿日期：2008-04-16
作者简介：李维莉(1974-)，女，副教授，硕士，主要从事天然产物研究开发。E-mail：lierkm@163.com

马樱杜鹃花萼片洗净后捣碎用0.1% HCl水溶液浸渍3d(封闭)，过滤，滤液在4℃保存备用。

1.2.2 马樱杜鹃红色素检测控制条件的确定

将马樱杜鹃红色素滤液稀释后的溶液用UV1100紫外-可见分光光度计在400～600nm波长内扫描得到马樱杜鹃花红色素的吸收光谱图，发现在518nm波长处出现最大吸收峰值，表明该色素在518±1nm处的吸广度为此色素的最大吸光度。

1.2.3 树脂对马樱杜鹃花红色素的静态吸附实验

分别称取5.00g活化的NKA、AB-8、X-5、D2820、HPD-100、HPD-200、HPD-300湿树脂于锥形瓶中，并各加入吸光度为0.880的色素提取液150m1，在室温下静止吸附24h，定时从上层清液中取样，然后在722型光栅分光光度计上于518nm处测定吸光度，比较各吸光度、吸附率大小及吸附量，确定最佳树脂。

1.2.4 HPD300树脂对马樱杜鹃花色素提取与纯化工艺

经过实验，得出最佳工艺步骤如下：

马樱杜鹃花萼→捣碎→酸水液浸提→减压抽滤→滤液→大孔吸附树脂→蒸馏水冲洗→75%乙醇洗脱→低温减压浓缩→冷冻干燥→色素产品

1.2.5 色素产品理化性质的研究

色素产品溶解性，食品中常用的几种食品添加剂、pH值、光、热等对马樱杜鹃花色素稳定性的影响及该色素的耐氧化还原性能等的研究。

2 结果与分析

2.1 马樱杜鹃花红色素的吸收光谱

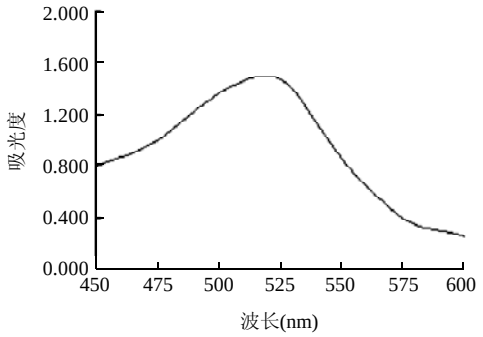

图1 马樱杜鹃花色素的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectrogram of red pigment of *Rhododendron delavayi* Franch

由图1可以看出，马樱杜鹃花红色素的最大吸收波长为518nm。

2.2 不同树脂对马樱杜鹃花红色素的吸附

由表1可知，在7种树脂中，HPD-200树脂的吸附率最高，达88.2%；NKA树脂的吸附率最低，为69.3%。

表1 不同树脂对色素的静态吸附

Table 1 Static adsorption results of different resins to red pigment of *Rhododen dron delavayi* Franch

树脂名称	树脂量(g)	吸附前吸光度(A_0)	吸附后吸光度(A)	吸附率(%)
NKA	5.00	0.880	0.270	69.3
AB-8	5.00	0.880	0.197	77.6
X-5	5.00	0.880	0.142	83.9
D2820	5.00	0.880	0.177	79.9
HPD100	5.00	0.880	0.183	79.2
HPD-200	5.00	0.880	0.104	88.2
HPD300	5.00	0.880	0.162	81.6

2.3 洗脱剂对马樱杜鹃花红色素的洗脱

分别取甲醇、丙酮、乙酸乙酯和75%乙醇，对吸附了色素的HPD-200湿树脂在常温下进行静态洗脱1h，测定洗脱液在518nm处的吸光度，结果见表2可知，75%的乙醇洗脱效果最好。

表2 不同溶剂对马樱杜鹃花红色素的洗脱

Table 2 Elution results of red pigment of *Rhododendron delavayi* Franch with different solvents

时间(min)	溶剂			
	甲醇	丙酮	乙酸乙酯	75%乙醇
40	0.454	0.421	0.048	0.332
60	0.502	0.478	0.090	0.421
80	0.556	0.554	0.123	0.520
100	0.591	0.589	0.186	0.643

2.4 树脂的重复使用性能

称取10g活化的HPD-200树脂上柱，蒸馏水洗净。取配好的色素溶液在518nm处测吸光度为0.967，然后取该色素溶液20ml进行流动吸附，控制流速为2ml/min，测其流出液吸光度，结果见表3。

表3 HPD-200树脂使用次数与吸附率的关系

Table 3 Relationship between used times of HPD-200 resin and adsorption rate

次数	流出液吸光度	吸附率(%)
1	0.043	95.5
3	0.043	95.5
5	0.045	95.3
7	0.046	95.2
9	0.046	95.2
11	0.047	95.1
13	0.049	94.9
15	0.052	94.6
17	0.054	94.4
20	0.057	94.1

从表3可知，HPD-200树脂重复循环使用20次后，流出液的吸光度变化较小，吸附率仅降低1.4%，说明HPD-200树脂对马樱杜鹃花红色素的吸附性较好。

2.5 色素产品理化性质的研究

表4 色素颜色与pH值的关系

Table 4 Relationship between pigment color and pH value

pH值	1	2	2.5	3	4	5	6	7	8	9	11	13
吸光值	1.163	1.207	1.225	1.183	1.086	0.712	0.514	0.455	—	—	—	—
溶液颜色	深红	红	红	红	红	浅红	橙红	橙黄	绿	褐黄	褐	褐

2.5.1 色素产品的溶解性实验

常温下各取少许色素浓缩液分别用10%HCl、0.1mol/L Na_2CO_3、蒸馏水、75%乙醇、丙酮、乙醚、环乙烷、乙酸乙酯等进行溶解性实验。结果表明，该色素易溶于水、乙醇、丙酮、酸及碱等极性溶剂，不溶于乙醚等非极性溶剂。

2.5.2 pH值对色素颜色的影响

吸取色素溶液，用0.1mol/L的盐酸或0.1mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值，观察颜色变化。实验结果表明(表4)，该色素原液pH值2.5时吸光度为1.255，属于黄酮类衍生物。该色素在酸性(pH＜5)条件下较为稳定，在中性和碱性(pH＞6)条件下不稳定，色素颜色发生变化，但无沉淀及其他现象发生，所以该色素适宜于酸性条件下使用。此外该色素的颜色具有可逆性，可通过pH值进行调节。

2.5.3 色素产品的热稳定性

取10.00m1色素溶液，HCl调节pH值为2.5，并用蒸馏水稀释定容至25.00ml取等量份，在不同的温度下加热1h，观察其颜色变化，冷却，518nm处测其吸光度。实验结果表明，从室温到80℃，加热对色素吸光度无明显影响，只有当温度达80℃以上或长时间加热时才会对色素降解具有较强作用。这说明该色素在适当温度下对热稳定性较好。

2.5.4 色素产品的光稳定性

取10.00m1色素溶液用HCl调节pH值为2.5，并稀释定容至25.00m1取等量份均置于无色透明具塞的玻璃瓶中，一组避光保存，另一组放在室内朝阳处，间隔一定时间在518nm处测其吸光度，并观察颜色变化。结果表明，色素在1～7d内吸光度基本不变，8～15d吸光度有减少趋势，但溶液颜色仍为红色，该色素耐光性能良好。

2.5.5 金属离子对色素的影响

取10.00m1色素溶液用HCl调节pH值为2.5，并稀释定容至25.00m1取等量份分别加入含有一定量Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}的溶液，观察色素稳定性并测定吸光度。结果表明(表5)，Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}离子对色素液有一定的护色作用，而Al^{3+}、Fe^{3+}等离子对色素液具有增色和变色作用。

表5 金属离子对色素的影响

Table 5 Effects of different metal ions on pigment color

金属离子	对照	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}
吸光值	0.373	0.394	0.372	0.387	0.365	0.431	0.472
溶液颜色	红	红	红	红	浅红	橙黄	绿

2.5.6 常用食品添加剂对色素的影响

取10.00m1色素溶液用HCl调节pH值为2.5，并稀释定容至25.00m1取等量份分别加入不同浓度的蔗糖、食盐、苯甲酸钠、EDTA溶液，测定其吸光度。实验结果表明，蔗糖、食盐和苯甲酸钠对色素的色泽无明显改变，但EDTA有明显褪色作用。

2.5.7 氧化剂和还原剂对色素的影响

取10.00m1色素溶液用HCl调节pH值为2.5，并稀释定容至25.00m1取等量份分别加入一定量的氧化剂H_2O_2和还原剂Na_2SO_3后颜色稍微变浅，但不太显著，说明该色素具有一定的耐氧化还原能力。

3 结 论

3.1 HPD-200树脂对马缨杜鹃花红色素具有较高的吸附量，用75%乙醇为洗脱剂洗脱效果最佳，所得产品色素质量好，色价高，且HPD-200树脂重复使用20次后吸附性能依然稳定。

3.2 本实验得到的产品，在酸性条件下较稳定，色泽鲜艳，水溶性好，对光、热、氧化剂、还原剂和常用食品添加剂等有较强的耐受性。Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}对色素液有一定的护色作用，而Al^{3+}、Fe^{3+}等离子对色素液具有增色和变色作用。

3.3 树脂吸附与解吸条件受多种因素影响，对该色素的树脂纯化工艺还有待进一步研究。

参考文献：

[1] 任玉林, 李华. 天然食用色素—花色苷[J]. 食品科学, 1995, 17(7): 22-27.

[2] 吴春, 聂平, 吴艳华. 紫甘蓝色素热稳定性的动力学研究[J]. 应用科技, 2001, 88(2): 57-590.

[3] 章绍尧, 丁炳扬. 浙江植物志: 总论卷[M]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 1993.

[4] 马银海, 彭永芳, 王飞. 用树脂法提取水红木果色素的研究[J]. 食品科学, 2006, 27 (3): 93-95.