

# 冬青卫矛种子色素的提取及性质研究



LÜ Jin-shun

吕金顺

(淮阴师范学院 江苏省低维材料化学重点建设实验室, 江苏 淮安 223300)

**摘 要:** 研究了冬青卫矛种子色素的提取条件和理化性质。结果表明,丙酮是冬青卫矛种子色素较好的浸提剂;其最佳提取条件为:料液比 1:10(g:mL),浸提温度 35℃,浸提时间 40 min,提取率为 6.8%。对色素理化性质研究表明:该色素是脂溶性的,对热、添加物、金属离子、还原剂稳定,对酸碱均有较好的稳定性,但耐阳光性、耐氧化性较差;它为类胡萝卜素的天然色素。

**关键词:** 冬青卫矛种子;类胡萝卜素;色素

中图分类号:TQ 91;TS 202.3

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2007)01-0097-04

## Study on Extraction and Properties of Pigment from Seeds of *Euonymus japonicus* Thunb.

LÜ Jin-shun

(Department of Chemistry, Huaiyin Teachers College, Jiangsu Key Laboratory for  
Chemistry of Low-dimensional Materials, Huaian 223300, China)

**Abstract:** Physicochemical properties and extraction conditions of the pigment of seeds of *Euonymus japonicus* Thunb. were investigated. Results showed that good yield of pigment could be obtained by acetone extraction, with fresh material: solvent = 1:10 (g:mL) at 35℃ for 40 min. The pigment is stable against heat, acid-alkali and reducing agent. Under sunlight, degradation of the pigment could be accelerated. Metallic ions, common salt and sucrose had no effect on the tone of pigment. This kind of pigment possesses poor anti-oxidation ability. It is classified to be carotenoids.

**Key words:** seeds of *Euonymus japonicus* Thunb.; carotenoids; pigment.

食品色素是食品添加剂的重要组成成分,随着医学、毒理学和生物学的不断深入,人们越来越倾向于应用安全性高的天然色素,目前国内外都在大力开发天然色素。冬青卫矛(*Euonymus japonicus* Thunb.),又名大叶黄杨,四季青,常绿乔木。其皮可入药,具有利尿、强壮之效<sup>[1]</sup>,其种子呈棕色,有橙红色假种皮,红色光亮,分核 4~5 月,花期 6~7 月,果熟期 9~10 月,是良好的绿化树种,全国各地普遍栽培,供观赏和作绿化带<sup>[2]</sup>。较大树种皆有繁密的果实,因而这一原料极其丰富,但这一种子的化学成分及色素尚未开发研究。作者主要针对冬青卫矛种子的橙红色色素进行提取,且对其色素的结构类型和稳定性进行了研究。结果表明,冬青卫矛种子色素是一种具有共轭多烯结构单元的类胡萝卜素天然植物色素。这类色素除具有  $\beta$ -胡萝卜素(亦即维生素 A 原)的活性外,最近的研究表明,它们可能还具有防治多种疾病如心血管疾病、癌症、白内障的作用以及其他生物功能<sup>[3-6]</sup>等。因而它是目前研究和有开发价值的食用色素。这一研究为寻找新的类胡萝卜素色素,进一步开发利用冬青卫矛种子自然资源奠定了基础。

## 1 实验

### 1.1 材料、试剂和仪器

**材料:**冬青卫矛种子采自甘肃天水,由天水师院生物系植物学教授毛学文鉴定。**仪器:**7230G 分光

收稿日期:2005-03-21

基金项目:江苏省低维材料化学重点建设实验室资助项目(JSKC06027)

作者简介:吕金顺(1958-),男,甘肃甘谷人,教授,主要从事天然有机与农副产品开发;E-mail:Lvjinsun2000@yahoo.com.cn。

光度计(上海精密科学仪器),紫外分析仪(254 nm),PHS-3C型酸度计,蒸馏装置。试剂:无水乙醇、石油醚、丙酮、乙酸乙酯、乙醚、NaOH、盐酸、各种阳离子试剂、蔗糖,均为分析纯。

### 1.2 冬青卫矛种子色素提取剂的选择

取丙酮、石油醚、乙酸乙酯、乙醇、NaOH(10%、5%)各5 mL,分别加入200 mg冬青卫矛种子,在室温(18℃)下浸泡15 min,稀释相同倍数后,取其清液,用分光光度计分别测其吸光度( $\lambda$  310~530 nm),见图1。由图1可见,以不同浓度的NaOH溶液作为提取剂时,提取出的色素在接近可见光区的390  $\text{cm}^{-1}$ 左右有一最大吸收峰,其提取液为深棕色;乙醇、石油醚、乙酸乙酯、丙酮等溶剂的浸提液在可见光区454  $\text{cm}^{-1}$ 波数处有最大吸收波长,溶液均呈橙红色。从454  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸光度上可看出丙酮是这一色素的最佳提取剂。故本实验采用丙酮作为提取剂。

### 1.3 用丙酮作提取剂时的最佳试验方案

料液比(A)、提取温度(B)、提取时间(C)为本试验的3个主要影响因素。利用正交试验法对3个因素进行最佳组合试验,其正交方案见表1。从表1结果看出:C对色素提取的影响最大,其次是B,最后是A。即3个因素的影响顺序为C>B>A。用丙酮浸提冬青卫矛种子色素的最佳条件是:每次浸提40 min,温度为35℃,料液比1:10,共浸提2次。

采摘成熟冬青卫矛种子,去掉其外壳,粉碎,用丙酮做溶剂,按以上选择的最佳条件进行搅拌,过滤,滤渣再提取一次,合并两次提取液,得橙红色澄清液体。蒸馏浓缩,当浓缩至一定体积时,得橙红色黏稠状产品,提取率为6.8%,放入干燥器内黑暗处保存。

## 2 结果与讨论<sup>[7-13]</sup>

### 2.1 冬青卫矛种子色素的溶解性实验

取少量精制所得黏稠状产品,分别用水、NaOH、乙醇、丙酮、石油醚、乙醚、乙酸乙酯作溶解实验。实验结果表明,色素在水和NaOH水溶液中不溶,在其余溶剂和丙酮的水溶液(体积比为3:1,下同)中可溶,说明色素为脂溶性物质。

### 2.2 pH值对色素的影响

用丙酮的水溶液作溶剂配制同一浓度的溶液14份,用0.1 mol/L的盐酸和10%的NaOH调节pH值,观察颜色变化。其结果为:在pH值<2时呈灰黄,pH值介于5~12之间时呈亮黄,pH值>13时桔黄。以上说明在很低和很高的pH值下,颜色有一定的变化,在中等酸度的pH值(5~12)范围内,颜色没有明显的变化。说明该色素对强酸性和强碱性较敏感,对中性和微酸、微碱性条件有较好的稳定性。

### 2.3 吸光度与波长的关系

将提取的色素分别用丙酮和石油醚配成一定浓度的溶液,用7230G型紫外分光光度计测定其吸光

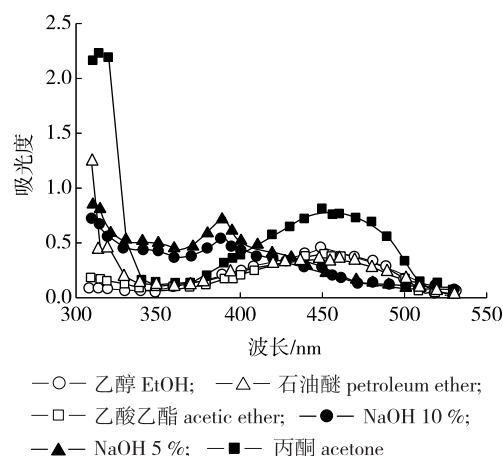


图1 不同溶剂提取冬青卫矛种子色素的吸收光谱曲线

Fig. 1 Absorption spectra of pigments from the fruit of *E. japonicus* extracted with different solvents

表1 正交试验方案及结果

Table 1 Orthogonal experiment design and results

试验号 No.	A 料液比(g:mL) material:liquid	B 温度/℃ temp.	C 时间/min time	吸光度( $\lambda$ = 315 nm) absorbance
1	1:3	18	20	1.480
2	1:3	25	40	1.638
3	1:3	35	60	1.553
4	1:5	18	40	1.420
5	1:5	25	60	1.602
6	1:5	35	20	1.312
7	1:10	18	60	1.347
8	1:10	25	20	1.328
9	1:10	35	40	1.721
$k_1$	4.671	4.247	4.120	
$k_2$	4.334	4.568	4.779	
$k_3$	4.396	4.586	4.502	
R	0.337	0.339	0.659	

度(310~530 nm),结果见图2。由图2看出,冬青卫矛种子色素丙酮和石油醚溶液最大吸收波长 $\lambda = 315$ 和 $454$  nm,可以看出石油醚作溶剂与丙酮作溶剂最大吸收波长相似;另外该色素溶液与硫酸反应呈蓝绿色,与浓盐酸反应不变色,以上实验事实说明该物质中有共轭多烯单位<sup>[14]</sup>,由此初步推断该色素属于高度共轭的色烯类的类胡萝卜素<sup>[14-15]</sup>。

## 2.4 色素的稳定性

**2.4.1 可见光对色素的影响** 配制一定浓度的色素溶液2份,分别放置在室内自然光和日光下照射,每隔1 h,分别在315和454 nm下测其吸光度,结果见表2。由表2看出,室内自然光对色素影响较小,放置5 h后,色素保存率有83.6%,外观橙黄色明显。10 d后,目测溶液颜色仍无明显改变。但在日光照射下,色素的变化比较大,目视溶液颜色变浅,5 h后,保存率为60.7%,吸收峰降低。

表2 自然光与日光对色素吸光度的影响

Table 2 Effects of indoor daylight and sunlight on pigment

时间/h time	自然光 natural light			日光 sunlight		
	吸光度 absorbance		保存率/% preservation rate	吸光度 absorbance		保存率/% preservation rate
	$\lambda_{315}$	$\lambda_{454}$		$\lambda_{315}$	$\lambda_{454}$	
0	1.921	0.520	100.0	1.921	0.521	100.0
1	1.902	0.517	99.0	1.770	0.483	92.1
2	1.886	0.511	98.2	1.632	0.442	85.0
3	1.802	0.490	93.8	1.523	0.414	79.3
4	1.724	0.467	89.7	1.369	0.373	71.3
5	1.607	0.436	83.6	1.167	0.317	60.7

**2.4.2 紫外光对色素的影响** 配制上述相同的色素溶液,用紫外灯(254 nm)照射。实验现象表明色素溶液在紫外光照射5 h后,色素外观、色素溶液的吸光度、最大吸收波长随着紫外光照射时间的增长,均未发生明显变化,说明该色素有良好的耐紫外光性。

**2.4.3 耐热性** 取冬青卫矛种子色素溶液,在20、30、40和50℃下恒温30 min,冷却后分别在315 nm测定吸光度,结果分别为1.92、1.91、1.90和1.88。以上可以看出,该色素溶液在50℃以下比较稳定。

**2.4.4 金属离子的影响** 配制一定浓度的色素溶液4 mL,分别加入0.5 mL的金属阳离子(0.1 g/L),观察其稳定性,并在315和454 nm处测其吸光度,结果见表3。由表3可知,各种离子的加入,对色素的吸光度影响较小,而且目视溶液颜色无明显变化,说明该色素在上述各种金属离子中具有较好的稳定性。

表3 金属离子对色素稳定性的影响

Table 3 Effects of metallic ions on pigment stability

金属离子 metallic ions	吸光度 absorbance	
	$\lambda_{315}$	$\lambda_{454}$
对照 control	1.921	0.519
K <sup>+</sup>	1.907	0.517
Ca <sup>2+</sup>	1.932	0.520
Cd <sup>2+</sup>	1.927	0.524
Cr <sup>3+</sup>	1.905	0.520
Pb <sup>2+</sup>	1.933	0.521
Cu <sup>2+</sup>	1.937	0.523
Hg <sup>2+</sup>	1.912	0.518

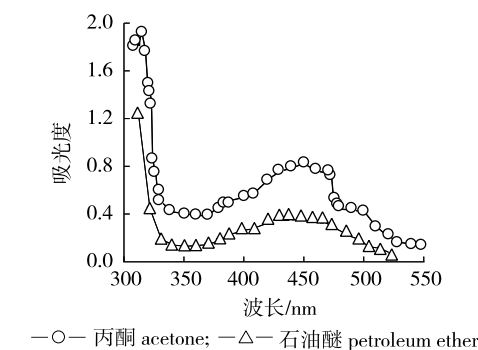


图2 色素溶液在不同波长下的吸收光谱曲线

Fig. 2 Absorption spectra of the pigments from *E. japonicus* under different wavelength

表4 添加物对色素稳定性的影响

Table 4 Effects of additives on pigment stability

添加物 additives	添加量/mL dosage	吸光度 absorbance	
		$\lambda_{315}$	$\lambda_{454}$
食盐 salt	0	1.925	0.522
	0.1	1.926	0.521
	0.2	1.929	0.523
	0.3	1.940	0.523
蔗糖 sucrose	0.4	1.941	0.524
	0	1.925	0.521
	0.1	1.920	0.520
	0.2	1.917	0.520
	0.3	1.915	0.521
	0.4	1.916	0.521

**2.4.5 添加物的影响** 配制10%的蔗糖和氯化钠溶液,以不同体积将其加入一定浓度的色素液中测其吸光度,以不加添加物的为对照,比较其在315和454 nm处的吸光度,结果见表4。由表4看出,蔗糖、食盐等对色素的色泽无不良影响,而且食盐对色素有微弱的增色作用。

**2.4.6 氧化剂和还原剂的影响** 取不同体积的 $\text{H}_2\text{O}_2$  (10%)、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (1 mol/L),加入冬青卫矛种子色素溶液中静置后在454 nm处测吸光度,结果见图3。从图3可知,还原剂 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 对色素几乎无影响,氧化剂 $\text{H}_2\text{O}_2$ 有较显著的影响。这是由于 $\text{H}_2\text{O}_2$ 把色素溶液中的双键氧化所致。说明色素的耐还原能力比抗氧化能力强。

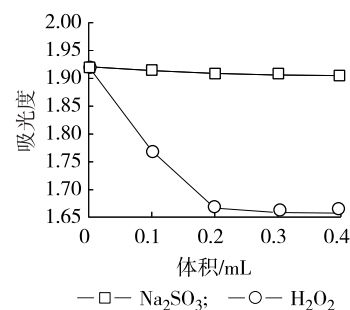


图3  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 对色素稳定性的影响

Fig.3 Effects of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  on pigment stability

### 3 结论

**3.1** 丙酮是冬青卫矛种子色素的最佳提取剂。正交试验表明,影响色素提取率的主次因素依次为:提取时间 > 加热温度 > 料液比。提取的最佳条件为:料液比1:10 (g:mL),温度35℃,提取时间40 min。

**3.2** 该色素外观呈橙红色,最大吸光度为315和454 nm,脂溶性的。对热、添加物、金属离子、还原剂和酸碱具有较好的稳定性,但耐阳光性、抗氧化性差。根据光谱和理化性质分析该色素结构为类胡萝卜素的类胡萝卜素,是高度共轭的多烯化合物。

**3.3** 从研究结果来看,冬青卫矛种子色素具有在50℃以下稳定,对中性和微酸、微碱性条件有较好的稳定性,提取原料来源丰富、提取工艺简单的特点,因而具有开发价值。

#### 参考文献:

- [1]中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴(第二册)[M]. 2版. 北京:科学出版社,1990:665.
- [2]江苏植物研究所. 江苏植物志[M]. 南京:江苏科学出版社,1982:441-442.
- [3]COOPER D A. Carotenoids in health and disease: recent scientific evaluations, research recommendations and the consumer[J]. Nutr,2004, 134(S):221-224.
- [4]KRINSKY N I, YEUM K J. Carotenoid-radical interactions[J]. Biochem Biophys Res Commun, 2003, 305:754-760.
- [5]LANDRUM J T, BONE R A. Lutein zeaxanthin and the macular pigment[J]. Arch Biochem Biophys, 2001, 385:28-40.
- [6]惠伯棣,张西,文镜. 反相 $\text{C}_{30}$ 柱在HPLC分析类胡萝卜素中的应用[J]. 食品科学, 2005,29(1):264-270.
- [7]王辉. 木棉花红色素的提取及性质研究[J]. 林产化学与工业,2001,21(2):57-61.
- [8]王振宇,杨谦. 大花葵色素理化特性研究[J]. 林产化学与工业,2003,23(3):102-104.
- [9]吴德意. 红花红色素的提取工艺及产品质量控制[J]. 化工进展,2003,22(1):26-28.
- [10]李进,彭宇,彭子模. 鸡冠花红色素理化性质及其稳定性研究[J]. 生物技术,2004,14(1):22-24.
- [11]邱伟芬,汪海峰. 天然番茄红素在不同环境条件下的稳定性研究[J]. 食品科学,2004,25(2):56-60.
- [12]舒娜,芮汉明. 火龙果皮色素的提取和稳定性研究[J]. 粮油食品科技,2003,11(5):10-12.
- [13]黄量,于德泉. 紫外光谱在有机化学中的应用[M]. 北京:科学出版社,2000:86-109.
- [14]刘钟栋. 食品添加剂原理及应用技术[M]. 2版. 北京:中国轻工业出版社,2001:129-131.
- [15]宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 2版. 北京:科学出版社,2002:379-380.