

红凤菜红色素水溶液的稳定性试验

任冰如, 李维林, 吴菊兰, 张涵庆

(江苏省植物研究所 江苏省植物迁地保护重点实验室, 江苏南京 210014)
(中国科学院)

摘要: 从红凤菜(*Gynura bicolor* DC.)地上部分提取了红色素水溶液。在350~700nm范围内的扫描结果显示, 该色素有2个吸收峰, 位于543 nm和587 nm附近。在pH 2.2~6.0的范围内色素较稳定。加热使其吸收峰值增大, 但波长基本不变。0.2 mmol/L Fe³⁺引起色素溶液变色并产生大量沉淀; Al³⁺也能使其产生沉淀; Cu²⁺对该色素的影响较小; Zn²⁺对其无影响。氧化剂(H₂O₂)与还原剂(Na₂SO₃)均能使该色素褪色。光照对该色素无明显影响。

关键词: 红凤菜; 色素; 稳定性

中图分类号: Q946; Q949.97 文献标识码: A 文章编号: 1004-0978(2002)03-0008-04

Detecting the stability of the red pigment aqueous solution from *Gynura bicolor* DC. REN Bing-ru, LI Wei-lin, WU Ju-lan, ZHANG Han-qing (The Provincial Key Laboratory for Plant *Ex Situ* Conservation, Institute of Botany, Jiangsu Province and the Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2002, 11(3): 8-11

Abstract: The red pigment has been extracted from the above-ground part of *Gynura bicolor* DC. In range of wavelengths 350~700 nm, this pigment has two absorption peaks with the wavelength of 543 nm and 587 nm. The pigment is stable in the range of pH 2.2~6.0. Heating increases the value of absorption peak, but the wavelengths change little. Fe³⁺ (0.2 mmol/L) can alter its color and bring a great deal of precipitation; Al³⁺ can also bring precipitation; the influence of Cu²⁺ is small and Zn²⁺ is not notable. Both oxidant(H₂O₂) and reductant(Na₂SO₃) can discolor the pigment which has no obvious reaction to illumination.

Key words: *Gynura bicolor* DC.; pigment; stability

红凤菜(*Gynura bicolor* DC.)为菊科多年生草本植物^[1], 据记载, 该植物全草有活血止血, 解毒消肿的功效, 治痛经, 血崩, 咳血, 创伤出血, 溃疡久不收口; 其根有行气活血的功用, 治产后停瘀腹痛, 血崩, 痰疾^[2]。药理实验结果表明, 红凤菜地上部分煎剂, 可明显缩短兔、小鼠和豚鼠的正常出血和凝血时间, 有对抗肝素的作用, 对X线照射及环磷酰胺处理引起的大鼠白细胞及血小板降低有一定的保护作用^[3]。有文献曾报道红凤菜含有花青素^[4,5]。但对该色素的生理活性以及在不同条件下的稳定性, 目前尚未见详细报道。鉴于此, 本文对该植物红色素的稳定性作了初步检测和试验。

1 材料与方法

1.1 试验材料

红凤菜(*Gynura bicolor* DC.)采自江苏省南京市, 原植物经江苏省·中国科学院植物研究所郭荣麟

鉴定。取植物的地上部分, 晒干, 粉碎备用。

1.2 试验方法

1.2.1 提取方法 红凤菜地上部分粉末经95%乙醇提取, 浓缩, 过滤, 滤液依次用石油醚和乙酸乙酯萃取, 所得水相部分呈澄清的紫红色, 为红凤菜的红色素水溶液。

1.2.2 pH对色素的稳定性影响试验 以0.1 mol/L磷酸氢二钠和0.05 mol/L柠檬酸配制缓冲液, pH值分别为2.2、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0和8.0, 加入色素溶液中, 室内放置1昼夜, 于Shimadzu UV-2501PC分光光度计上测定350~700 nm的吸光度变化。

1.2.3 温度对色素稳定性的影响试验 将色素溶液分别于10(室温)、45、60、85和100℃处理30min,

收稿日期: 2002-03-05

作者简介: 任冰如(1964-), 女, 江苏宜兴人, 硕士, 副研究员, 主要从事植物生理生化研究。

立即用水冷却,室内放置1昼夜,于Shimadzu UV-2501PC分光光度计上测定350~700 nm范围内吸光度变化。

1.2.4 光照对色素稳定性影响试验 取色素溶液置石英比色杯中,距8 W的紫外灯10 cm,分别照射1、2、3、4、5、6、7和24 h,另取色素溶液在晴好天气时置日光下连续照射4 d,再于室内放置4 d,分别于Pharmacia LKB Ultrospec III分光光度计上测定以上各处理在587 nm处的吸光度(A_{587}),以未经光照处理的色素溶液为对照,计算色素残留率。

1.2.5 氧化剂和还原剂对色素稳定性影响试验 于色素溶液中加入 H_2O_2 ,使溶液中 H_2O_2 的浓度分别达到0、1.5、3.0、7.5和30.0 mmol/L,放置4 h;于色素溶液中加入 Na_2SO_3 ,使溶液中 Na_2SO_3 的浓度分别达到0、0.4、0.8、1.2和1.6 mmol/L,放置过夜。将上述各处理液分别于Shimadzu UV-2501PC分光光度计上测定587 nm处的吸光度值变化。

1.2.6 金属离子对色素稳定性影响试验 在色素溶液中加入 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$,使其中 Fe^{3+} 浓度达到0.2、0.4和0.8 mmol/L;将 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 加入色素溶液中,使其中 Al^{3+} 浓度达到0.2、0.4、0.8、1.6、3.2和6.4 mmol/L;将 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 加入色素溶液中,使其中 Cu^{2+} 浓度为0.2、0.4、0.8、1.6和6.4 mmol/L;将 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 加入色素溶液中,使 Zn^{2+} 浓度达到0.175、0.350、0.700、1.400和5.600 mmol/L。以不加金属离子的色素溶液为对照,将上述各处理液分别于Shimadzu UV-2501PC分光光度计上测定587 nm处的吸光度值变化。

2 结果与分析

2.1 红凤菜红色素水溶液可见光吸收光谱特点

红凤菜红色素水溶液,在高浓度时呈紫红色,用水稀释至较低浓度时呈橙红色。经测定,该色素溶液在350~700 nm范围内有2个吸收峰,分别为543 nm和587 nm(见图1),与Yoshitama(1994)^[5]报道的结果相比,确定该色素为花青素类物质。

2.2 pH值对红凤菜色素稳定性的影响

与用水稀释的色素溶液相比较,用pH 2.2和pH 3.0的柠檬酸-磷酸缓冲液稀释后,该色素溶液外观仍澄清透明呈橙红色,但吸收光谱上的2个吸收

峰均消失。将色素溶液加入到pH 7.0的缓冲液中,产生少量乳白色沉淀。加入到pH 8.0的缓冲液中,产生大量乳白色沉淀,可见pH≥7.0时对色素溶液的稳定性有影响。

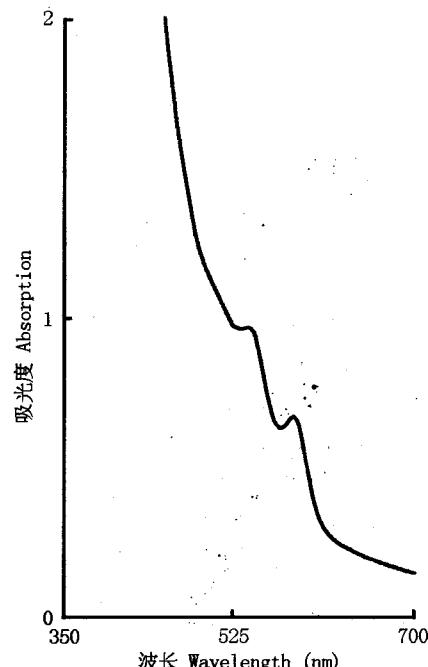


图1 红凤菜红色素水溶液的吸收光谱
Fig. 1 Absorption spectrum of the red pigment solution from *Gynura bicolor* DC.

在pH 4.0、5.0、6.0、7.0和8.0的缓冲液中,该色素溶液都有2个吸收峰(见表1)。由表1可见,随着pH的增加,吸收峰的位置向长波方向移动,且第1个峰位移幅度较大,第2个峰位移幅度较小,至pH增加到7.0以上时,吸收峰不再位移,且2个吸收峰的吸光度下降。其原因是pH大于7.0时,部分色素开始沉淀析出,并随pH值的增加析出量增多,溶液中的色素含量减少,因而吸光度下降。由实验可知,在较广的pH范围内(pH 2.2~6.0),红凤菜红色素水溶液虽然吸收光谱有差异,但色调无明显变化,且无沉淀产生,因此比较稳定。

2.3 金属离子对红凤菜色素稳定性的影响

2.3.1 Fe^{3+} 的影响 当红凤菜红色素溶液中 Fe^{3+} 浓度达0.2 mmol/L时,溶液的颜色变为橙褐色,随着 Fe^{3+} 浓度的增加(0.2 mmol/L→0.4 mmol/L→0.8 mmol/L),该溶液由橙褐色→褐色→深褐色;继续加入 Fe^{3+} ,溶液呈墨绿色。说明 Fe^{3+} 对该色素的稳定性有极大的影响。

表 1 pH 对红凤菜红色素溶液吸收峰的影响

Table 1 Effects of pH values on absorption peaks of the red pigment solution from *Gynura bicolor* DC.

pH 值	吸收峰 1 Peak 1		吸收峰 2 Peak 2	
	波长(nm) Wavelength	吸光度 Absorption	波长(nm) Wavelength	吸光度 Absorption
4.0	538.4	0.9512	586.6	0.5842
5.0	542.8	0.9574	587.2	0.6530
6.0	544.2	0.9779	587.8	0.7394
7.0	545.2	0.8744	588.2	0.7312
8.0	545.6	0.8145	588.2	0.6912

2.3.2 Al^{3+} 的影响 在红凤菜红色素溶液中加入不同浓度的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 各处理组的色素溶液出现不同程度的浑浊, 并随着 Al^{3+} 浓度的增加, 浑浊程度趋重。测定结果表明, 随着 Al^{3+} 离子浓度的增加, 吸光度下降(见表 2)。可见 Al^{3+} 对红凤菜色素的稳定性有一定的影响。

2.3.3 Cu^{2+} 的影响 在红凤菜红色素的水溶液中加入不同浓度的 Cu^{2+} , 溶液均呈不同程度的浑浊, 放置 1 昼夜后, 滤液色泽无变化。以未加 Cu^{2+} 的色素溶液为 100%, 计算各处理组色素残留率, 结果见图 2。由图 2 可知, 加入 Cu^{2+} 至 0.2 mmol/L 后, 色素残留率下降至 77%, 随着 Cu^{2+} 浓度增加, 色素残留

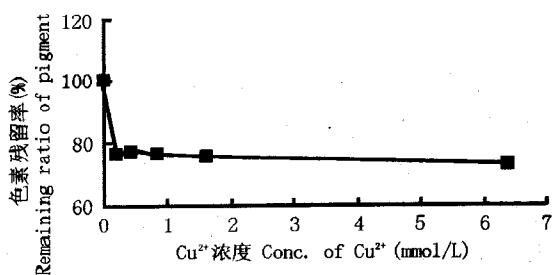
图 2 不同浓度的 Cu^{2+} 对红凤菜红色素溶液稳定性的影响

Fig. 2 Effects of different concentration of Cu^{2+} on the red pigment solution from *Gynura bicolor* DC.

2.4 光照对红凤菜红色素稳定性的影响

红凤菜红色素水溶液经不同时间紫外光照射后, 溶液外观上未见明显变化。以未照射的色素溶液作对照, 计算色素残留率, 结果见图 4。由图 4 可知, 经 7 h 紫外光照射, 色素残留率几乎未变化, 照射 24 h 后, 色素残留率略有增加。而且该红色素水溶液在强烈日光下照射 4 d, 也未见褪色, 说明该色素在紫外光及日光的照射下有较好的稳定性。

率有下降的趋势, 但下降幅度较小, 至浓度为 6.4 mmol/L 时, 色素残留率下降至 73%。由于用于测定的色素为粗提物, 内含多种杂质如蛋白质、多糖和粘液质等, 加入重金属离子势必产生沉淀, 吸附部分色素分子, 引起色素残留率下降, 而 Cu^{2+} 对色素本身的稳定性可能无明显影响。

表 2 不同 Al^{3+} 浓度对红凤菜红色素溶液吸光度的影响

Table 2 Effects of different concentration of Al^{3+} on absorption of the red pigment solution from *Gynura bicolor* DC.

Al^{3+} 浓度 (mmol/L) Conc. of Al^{3+}	吸光度 Absorption	
	A_{543}	A_{587}
0	1.03	0.73
0.2	0.85	0.59
6.4	0.76	0.51

2.3.4 Zn^{2+} 的影响 在红凤菜红色素水溶液中加入不同浓度的 Zn^{2+} , 溶液均无沉淀产生。以未加 Zn^{2+} 的色素溶液为 100%, 计算色素残留率, 结果见图 3。由图 3 可见, 随着 Zn^{2+} 离子浓度的增加, 色素残留率几乎无下降趋势, 可见, Zn^{2+} 对红凤菜红色素的稳定性没有影响。

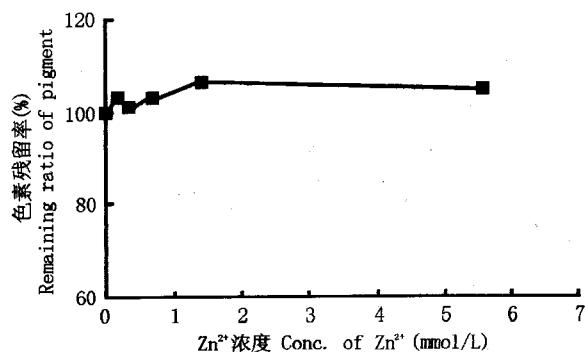
图 3 不同浓度的 Zn^{2+} 对红凤菜红色素溶液稳定性的影响

Fig. 3 Effects of different concentration of Zn^{2+} on the red pigment solution from *Gynura bicolor* DC.

2.5 氧化剂和还原剂对红凤菜红色素的影响

在红凤菜红色素的水溶液中加入 H_2O_2 , 当 H_2O_2 浓度达到 1.5 mmol/L 时, 543 nm 处的吸收峰消失, 只在 587 nm 处有吸收峰; H_2O_2 浓度达 3.0 mmol/L 时, 2 个吸收峰均消失。以 587 nm 处的吸光度计算不同 H_2O_2 和 Na_2SO_3 浓度下色素残留率(见图 5 和图 6), 结果表明, H_2O_2 在 0 ~ 7.5 mmol/L 范围内, 色素残留率随 H_2O_2 浓度的增加呈直线下降的趋势; 而当 Na_2SO_3 ,

的浓度在0~1.6 mmol/L浓度范围内,该色素残留率也呈直线下降的趋势。由此可见红凤菜红色素溶液易被氧化和还原。

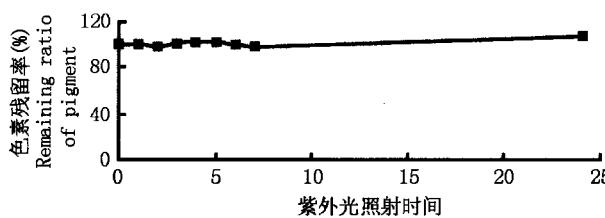


图4 紫外光对红凤菜红色素溶液的影响
Fig. 4 Effects of ultraviolet ray on the red pigment solution from *Gynura bicolor* DC.

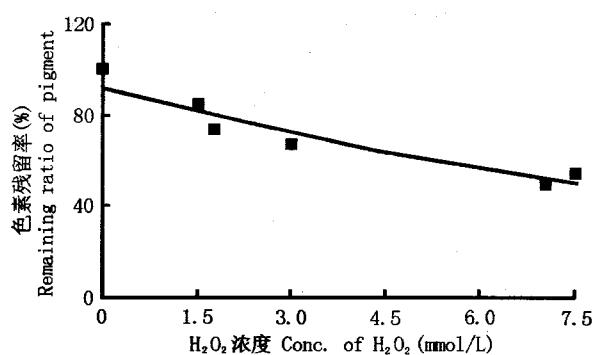


图5 不同浓度的H₂O₂对红凤菜红色素溶液稳定性的影响
Fig. 5 Effects of different concentration of H₂O₂ on the red pigment solution from *Gynura bicolor* DC.

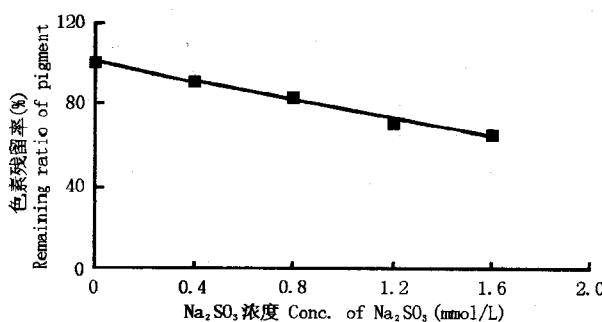


图6 不同浓度的Na₂SO₃对红凤菜红色素稳定性的影响
Fig. 6 Effects of different concentration of Na₂SO₃ on the red pigment solution from *Gynura bicolor* DC.

2.6 温度对红凤菜红色素溶液稳定性的影响

随着处理温度的增加,红凤菜红色素溶液的颜色不断加深。不同温度下红凤菜红色素溶液在350~700 nm范围内的吸收峰波长及吸光度值见表3。

由表3可见,随着处理温度的增加,红凤菜红色素溶液2个吸收峰的波长都有先增加,后略回落的现象,第1个吸收峰波长以85℃处理为最大,第2个吸收峰波长以60℃处理为最大。2个峰的吸光度,除45℃处理较室温相比略有下降外,其余处理都随

温度增加而明显增高。说明较高的温度能使红凤菜红色素的吸收峰略有偏移,颜色加深。

表3 温度对红凤菜红色素溶液吸收峰的影响

Table 3 Effects of temperature on absorption peaks of the red pigment solution from *Gynura bicolor* DC.

温度 (℃) Temperature	吸收峰 1 Peak 1		吸收峰 2 Peak 2	
	波长(nm) Wavelength	吸光度 Absorption	波长(nm) Wavelength	吸光度 Absorption
10(室温 r.t.)	542.8	1.134 2	587.2	0.821 7
45	543.0	1.113 4	587.2	0.811 2
60	543.8	1.191 2	588.2	0.880 4
85	544.8	1.412 5	587.4	1.068 6
100	544.4	1.859 6	587.4	1.433 2

3 结论与讨论

1) 从以上试验结果可以看出,红凤菜红色素水溶液对紫外光及日光非常稳定,长时间光照对该色素几乎没有影响。高温处理使该色素的吸收峰略有偏移,颜色加深;在较广的pH范围内(pH 2.2~6.0),该色素比较稳定。

2) 在所测定的4种金属离子中,Fe³⁺对该色素的影响最大,使其颜色明显改变;Al³⁺引起色素产生沉淀,Cu²⁺对色素本身的稳定性似无明显影响,Zn²⁺对该色素的稳定性无影响。因此在提取、分离、贮藏和包装红凤菜红色素时,应避免接触Fe³⁺和Al³⁺。

3) 红凤菜红色素为花青素类物质(anthocyanin),含酚羟基及多个不饱和双键,这种分子结构特点决定了其易被氧化或还原。因此应避免与氧化剂或还原剂接触,需密闭贮存避免暴露于空气中,另外适当添加抗氧化剂^[6]也将对该色素起到保护作用。

参考文献:

- 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 第七十七卷 第一分册 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- 江苏新医学院. 中药大辞典(上册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977. 988~989.
- 李成章. 紫背三七止血作用的实验观察 [J]. 中药通报, 1985, 10(9): 42~43.
- Tsai Tsun-chung, Chen Chung-wen, Yang Cheng-hsien. Two major anthocyanins in *Gynura bicolor* [J]. Shipin Kexue (Taipai), 1995, 22 (2): 149~60.
- Yoshitama Kunijiro, Masahiko Kaneshige, Nariyuki Ishikura. A stable reddish purple anthocyanin in the leaf of *Gynura aurantiaca* cv. 'Purple Passion' [J]. Journal of Plant Research, 1994, 107: 209~214.
- 周国立. 食用天然色素及其提取应用 [M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1993.