

天然绿色棉色素的提取与光谱性质研究

李海祥, 唐志荣, 李 丹, 周文龙

(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘 要: 为研究天然绿色棉纤维的色素成分,将绿色棉纤维粉碎后采用乙醇溶剂浸提色素。提取液利用碱溶酸沉法纯化后,通过红外、紫外光谱仪对色素特性进行测定。通过对色素甲醇溶液加入 HCl/Zn 、 AlCl_3 、 FeCl_3 、硼酸、 NaBH_4 、醋酸镁、柠檬酸、浓硫酸之后的显色反应推断绿色棉色素属类黄酮化合物,并根据色素甲醇溶液加入诊断试剂后的紫外光谱推断出绿色棉色素是 A 环具有 6、7-OH、5-OCH₃, B 环含有 3', 4'-OH, 并且 3-OH 被取代的黄酮醇类化合物。

关键词: 天然绿色棉; 色素; 提取; 类黄酮; 光谱性质

中图分类号: TS190. 641

文献标识码: A

0 引 言

天然彩色棉是一种天然有色的棉花,纺织上有应用的主要有棕色和绿色两大类型,其颜色是色素在纤维细胞中沉积的结果^[1]。天然彩色棉被称为“生态棉”,引起了世界范围内的关注。但是彩色棉的色谱不全,色素不稳定等缺陷成为彩色棉应用的障碍。与棕色棉相比天然绿色棉色素成分更为复杂,加工、穿着过程中颜色更不稳定。目前,天然彩色棉色素的组成成分、色素种类以及发色的机理等方面尚未有深入研究。尤其对于绿色棉色素的研究相对较少,加强对天然绿色棉纤维色素的研究对于生产加工以及产品的开发具有十分重要的意义。

有文献报道,天然彩色棉的色素主要为类黄酮化合物,绿色棉的色素主要沉积在中腔和次生胞壁中^[2]。色素成分复杂,含有多种物质,杨永林等^[3]对白色棉和绿色棉的氯仿—甲醇提取液进行了薄层色谱分析,发现绿色棉有 5 条色带。赵向前等^[4]对天然彩色棉的色素分子结构研究,推测天然绿色棉色素色素 A 环和 B 环都存在邻二酚羟基,但没有指出

基团确切的连接位置;类黄酮中 5-OH 对类黄酮化合物的紫外波谱性质有明显的影响,在先前的研究中未对此进行分析,因此很有必要确定是否含有 5-OH。王学德等^[5]研究人员利用 HNO_3 /乙醇对天然彩色棉的色素进行提取,考虑到 HNO_3 为强氧化剂可能对色素的结构造成破坏。本文在先前的研究基础上利用乙醇提取天然绿色棉的色素并对色素的结构做进一步分析讨论。为了增加色素提取的效果先将绿色棉纤维粉碎,再通过溶剂提取法对天然绿色棉纤维的色素进行提取,提取液纯化后进行光谱分析,分析色素中主要的发色基团,从而进一步分析天然绿色棉色素的化学组成及其结构。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

1.1.1 实验材料

天然绿色棉纤维(浙江省农业科学院提供彩选系列天然绿色棉纤维)。

1.1.2 实验仪器与试剂

FZ-102 型微型植物粉碎机(天津泰斯特),恒温

水浴锅(金坛市晶玻实验仪器厂),UV-Vis 分光光度计(U-3010,日本日立公司),傅里叶红外光谱分析仪(Spectrum One,美国 PE 公司)。

无水乙醇、氢氧化钠、碳酸氢钠、 AlCl_3 、氯化铁、硼酸、四氢硼钠、醋酸镁、柠檬酸、浓硫酸(AR,杭州高晶精细化工有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 色素样品制备方法

首先将天然绿色棉纤维利用 FZ-102 型微型植物粉碎机粉碎到 80~100 目,再称取粉碎后的 50 g 纤维粉末,加入 2 L 无水乙醇在 60℃ 的温度下浸提 10 h。滤出溶液,浓缩至有固体析出时将浓缩液干燥成粉末。然后将粉末溶于 pH=9 的碳酸氢钠溶液中,过滤,收集溶液,然后向溶液中加入 pH=4 的 HCl 溶液,边加边用玻璃棒搅拌,至沉淀不再析出为止,然后利用离心机离心沉淀,去除上清液,反复碱溶酸沉 3 次,将离心得到的沉淀物干燥,得到色素样品。

1.2.2 色素溶液的显色实验

HCl/Mg(Zn)显色反应:取少量色素粉末溶于 2 mL 甲醇,向色素甲醇溶液中加入少量锌粉摇匀,然后滴加几滴浓盐酸,等待 2 min 观察颜色变化。 NaBH_4 还原反应:取试管加入 0.1 mL 含有样品的乙醇液,再加等量 2% NaBH_4 的甲醇液,1 min 后,加浓盐酸或浓硫酸数滴,观察颜色变化;金属盐类的配位反应:取色素甲醇溶液 1 mL 加入试管中,然后向色素甲醇溶液中分别滴加 0.5 mL 浓度为 5% 的氯化铁溶液、柠檬酸甲醇溶液、醋酸镁甲醇溶液、氯化铝水溶液、2% 的硼酸溶液。

表 1 绿色棉纤维色素显色结果

试剂	HCl/Zn	AlCl_3	FeCl_3	硼酸	NaBH_4	醋酸镁	柠檬酸	浓硫酸
结果	阴性	黄绿	墨绿	阴性	黄色	黄色	阴性	淡紫

氯化铁反应生成墨绿色的沉淀,因此表明绿色棉色素具有邻二酚羟基;与 AlCl_3 的反应中呈黄绿色,而异黄酮呈黄色。

综合上述现象,绿色棉纤维色素可能是一种 3-OH 被取代,并且具有邻二酚羟基的黄酮醇类化合物。

2.2 红外分析

对天然绿色棉色素样品在傅里叶红外光谱分析仪上进行红外扫描,扫描结果如图 1 所示。从图 1 色素样品的红外光谱中可以看出在 3 398 cm^{-1} 的羟基吸收峰,以及 2 917、2 849 cm^{-1} 的甲基特征峰。720 cm^{-1} 处的苯环氢弯曲振动吸收峰。还有

1.2.3 红外光谱分析色素性质

取 2 mg 色素粉末在红外灯下烘干,加入 100 mg 溴化钾在研钵中研磨混匀压片测红外图谱。

1.2.4 UV-Vis 检测加入诊断试剂对色素光谱性质的影响

取少量色素粉末 3 份,分别溶于 4 mL 甲醇中。

取 1 份用紫外可见分光光度计进行扫描,扫描波长 200~800 nm,然后在色素的甲醇溶液中加入 3 滴 2 mol/L 的氢氧化钠溶液重新扫描,5 min 后再扫描 1 次。

重新取 1 份色素甲醇溶液扫描,然后加入 6 滴 AlCl_3 饱和溶液重新扫描,再加入 3 滴 HCl 溶液后重新扫描。

取最后 1 份色素甲醇溶液扫描,然后加入醋酸钠至槽底出现 2 mm 厚粉末重新扫描,再加入约醋酸钠一半量的硼酸后重新扫描。

2 结果与分析

2.1 显色实验

色素的化学显色实验结果如表 1 所示。对照各种类黄酮化合物显色特性^[6],黄酮类化合物可以和浓硫酸生成淡紫色的伴盐,HCl/Zn 反应呈现阴性,并且 NaBH_4 反应呈黄色,醋酸镁反应呈黄色,柠檬酸反应呈阴性不显色,可推断这种色素属异黄酮化合物或者 C 环 3-OH 被取代的黄酮醇。HCl/Zn 显色呈阴性这点与其它先前研究有所不同^[7],可能是由于萃取和分离方法不同而分离纯化得到的物质有所不同。硼酸反应呈阴性,可排除色素属于二氢黄酮的可能性^[6]。

1 737 cm^{-1} 的羰基吸收峰,都表明色素物质是具有苯环、甲基、羰基和羟基的化合物,符合类黄酮化合物的基本特征。

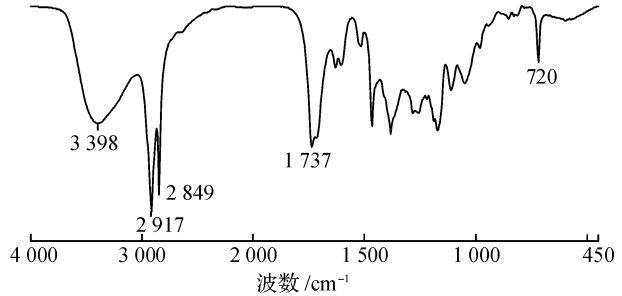


图 1 色素红外光谱图

2.3 UV-Vis 检测

本文中采用 2 mol/L 的氢氧化钠溶液代替甲醇钠。加入氢氧化钠后的谱图如图 2 所示,从图 2 可知绿色棉色素在甲醇中的紫外光谱分为带 I 和带 II 两个吸收带。带 I 和带 II 是由类黄酮化合物结构中的桂皮酰基和苯甲酰基的共轭结构造成的,A 环的取代对带 II 的紫外吸收影响较大,而 B 环和 C 环的取代对类黄酮化合物的紫外吸收主要表现在带 I。

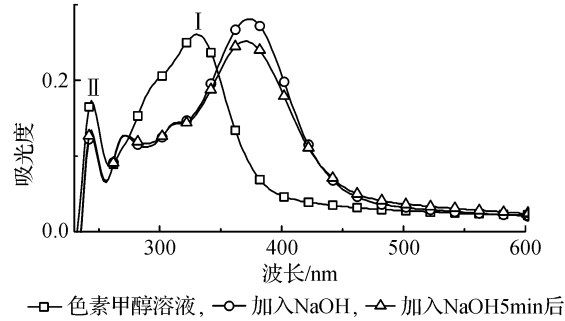


图 2 2 mol/L 氢氧化钠对色素紫外光谱的影响

从图 2 中可知带 II 吸收峰在 235 nm,而一般黄酮醇类的吸收带 II 出现在 250 nm 以上,5 位的甲氧基取代对类黄酮结构当中的苯甲酰基共轭有一定影响,可以使类黄酮化合物的紫外光谱图的吸收带 II 向短波方向移动,故推测 5 位含有甲氧基^[8]。加入氢氧化钠后,吸收带 II 吸收强度降低并且在临近位置出现新的吸收峰表明绿棉色素含有 7-OH,带 I 的吸收增强并且向长波方向移动 50 nm 表明分子中含有 4'-OH,5 min 后带 I 和带 II 吸收强度降低表明分子中 A 环和 B 环均含有碱敏感的羟基^[8]。从色素甲醇溶液的紫外光谱图中可以看到吸收带 I 呈现双峰,这是类黄酮化合物在 B 环存在 3',4'-OH 的特征^[6],因此绿色棉色素分子结构中含有 3',4'-OH。向色素甲醇溶液中加入醋酸钠/硼酸的鉴定结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,加入醋酸钠后吸收带 I 移动了 24 nm。这是 A 环中含有 6,7-OH 或者 7,8-OH 的特征^[9],从色素甲醇溶液的紫外光谱看出带 I 的吸收峰在 332 nm,由于上述分析得出色素分子中含有 7-OH,当同时存在 8-OH 则会使色素在甲醇溶液中带 I 的吸收波长红移至 370 nm 左右,而 6-OH 则影响很小,因此可以得出在 A 环中应该含有 6,7-OH^[8]。由于 5-OH 对类黄酮化合物的光谱性质具有很大的影响,赵向前等^[4]并未对此进行研究。

AlCl₃ 试剂在甲醇溶液中与黄酮的反应有两种方式,一种是与 3-OH 或者 5-OH 以及 4 位羰基相

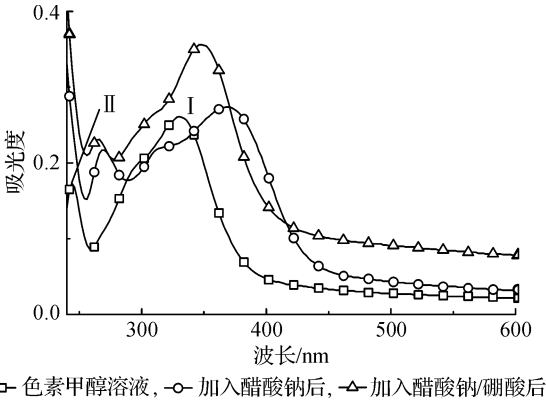


图 3 醋酸钠/硼酸对色素紫外光谱的影响

整合,这种结合形式比较稳定,加入盐酸之后不分解(如图 4 所示),另外一种方式是与邻位羟基形成不稳定的铝化合物^[6](如图 5 所示)。向色素甲醇溶液中加入 AlCl₃ 试剂后的紫外光谱如图 6 所示。从图 6 中可以看出,在加入 AlCl₃ 之后带 I 向长波方向移动 23 nm,加入酸之后移动消失。这说明分子中不含有 5-OH 或者 5-OH 被取代与前面得出的 5 位存在甲氧基取代的结论相吻合。综合以上研究,绿色棉色素是 3-OH 被取代的黄酮醇类化合物,具有 A 环 6,7-OH,A 环 5-OH 被甲基化,B 环 3',4'-OH,结构如图 7 所示。

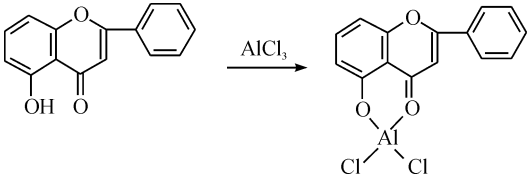


图 4 类黄酮与 AlCl₃ 形成稳定的络合物

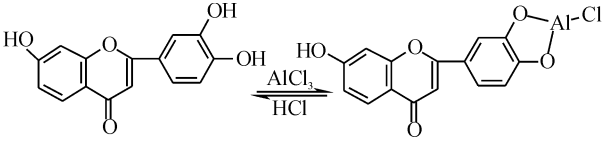


图 5 类黄酮与 AlCl₃ 形成不稳定的络合物

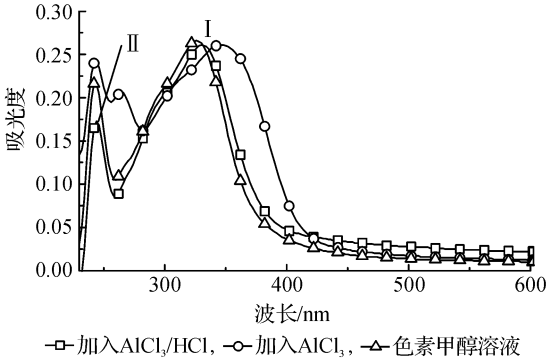


图 6 AlCl₃/HCl 对色素的紫外光谱的影响

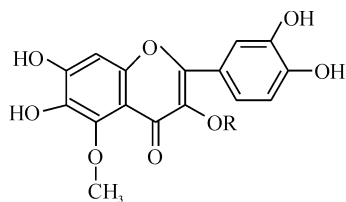


图 7 绿色棉色素分子结构式

3 结 论

绿色棉色素在显色实验中的显色性质完全符合类黄酮化合物的性质,并且紫外、红外光谱都具有类黄酮化合物的特征峰,进一步证明了天然绿色棉是类黄酮化合物的推断。通过光谱分析得出绿棉色素是 3-OH 被取代的黄酮醇类化合物,A、B 环都具有邻二酚羟基,A 环 5-OH 被甲基化。

参考文献:

[1] 詹少华,林 毅,蔡永萍,等. 天然棕色棉色素提取、纯化及其 UV 光谱研究[J]. 激光生物学报,2004,13(5):

324-328.

[2] Sun Wei-guo, Xu Yang. Study on the composition of pigments in the nature colored cotton[J]. Journal of Xi'all Polytechnic University, 2009, 123(2): 119-123.

[3] 杨永林,张新宇,李艳军,等. 天然绿色棉纤维色素提取及薄层色谱分析[J]. 石河子大学学报:自然科学版,2009,27(5):554-556.

[4] 赵向前,王学德. 天然彩色棉纤维色素成分的研究[J]. 作物学报,2005,31(4):456-462.

[5] 王学德,李悦有. 彩色棉色素提取和测定方法的研究[J]. 浙江大学学报:农业与生命科学版,2002,28(6):596-600.

[6] 唐浩国. 黄酮类化合物研究[M]. 北京:科学出版社,2009:172-174.

[7] 马 轩. 彩色棉生物化学和分子生物学的初步研究[D]. 河南:中国农业科学院棉花研究所,2004:25-26.

[8] 黄 量,于德泉. 紫外光谱在有机化学中的运用[M]. 北京:科学出版社,1988.

[9] 马卡姆 K R. 黄酮类化合物结构鉴定技术[M]. 北京:科学出版社,1990:84-97.

Extraction of Pigment in Naturally Green Cotton and Spectral Properties Research

LI Hai-xiang, TANG Zhi-rong, LI Dan, ZHOU Wen-long

(School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech university, Hangzhou 310018, China)

Abstract: For the study of pigment's composition in naturally green cotton, the naturally green cotton is pulverize by a grinder, and fiber powder is extracted in ethanol and extracts is purified by their different solubilities in acid/base solution. The infrared spectrum, UV spectrum are used for analysis the structure of the pigment from extracts. The results show that green cotton pigment is probable of the member of flavonoids according to the physicochemical property of the pigment and the green cotton pigment has 6, 7-OH, 5-OCH₃ in ring A and 3', 4'-OH in ring B, in addition 3-OH is possibly substituted.

Key words: naturally green cotton; pigment; extraction; flavonoid; properties of spectrum

(责任编辑:许惠儿)