

## 基于柿子提取物的自制pH检测剂和酸碱变色科普实验

郑童育, 李腾, 韩晓宇, 柴喻培, 赵可心, 刘全\*, 季晓晖

陕西理工大学化学与环境科学学院, 陕西 汉中 723000

**摘要:** 利用柿子提取物中的表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)与硫酸亚铁的配位反应, 研究配合物溶液对不同pH的响应变化, 实现对生活中常见的具有酸碱性物质的便携区分应用。本实验原料简单易得、过程安全、现象明显, 能让观众们感受到化学变化之美, 激发对化学学科的浓厚兴趣。

**关键词:** 柿子; 单宁; 铁配合物; pH便携检测

**中图分类号:** G64; O6

## A DIY pH Detection Agent Using Persimmon Extract for Acid-Base Discoloration Popularization Experiment

Tongyu Zheng, Teng Li, Xiaoyu Han, Yupei Chai, Kexin Zhao, Quan Liu\*, Xiaohui Ji

College of Chemical Environment Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, Shaanxi Province, China.

**Abstract:** This experiment employs the coordination reaction between epigallocatechin gallate (EGCG) from persimmon extract and ferrous sulfate. The study investigates the responsive changes of the complex solution at different pH, aiming to achieve a portable differentiation application for common acidic and alkaline substances in daily life. The experiment utilizes readily available raw materials, ensures a safe process, and demonstrates observable phenomena, allowing the audience to appreciate the beauty of chemical transformations and fostering a strong interest in the field of chemistry.

**Key Words:** Persimmon; Tannins; Iron coordination compound; Portable pH measurement

柿子是一种我国常见的果实, 属于柿科柿属植物。在中国有悠久的历史, 早在三千年前的商代时期, 柿子就已经是一种常见的水果<sup>[1]</sup>。在唐代, 柿子被誉为“秋之果王”, 被广泛地种植和食用。唐代诗人白居易曾写道:“柿子满枝红照耀, 野田葱茏翠色妍”。随着时间的推移, 柿子的种植和食用方式也发生了变化。在明清时期, 柿子被广泛地用于制作干果和蜜饯, 成为了人们喜爱的美食。而如今, 柿子已经成为了一种常见的水果, 深受人们的喜爱。日本奈良的柿子博物馆里有这样的记载:“世界上柿子的主产国为中国, 柿饼的集散地为青州, 柿子的优生区在富平。”柿子主要分布在我国北方地区, 其中陕西富平的尖柿是非常出名的。陕西省富平县被誉为“中国柿子之乡”<sup>[2]</sup>, 其地处关中平原与黄土高原的过渡地带, 早在汉朝时期就有种植柿子, 由此可见富平柿子的历史至少在600多年以上。

柿子中含有的柿单宁天然活性物, 在植物界分布十分广泛, 对植物的生长及利用有着多方面的

收稿: 2023-09-28; 录用: 2023-12-26; 网络发表: 2024-02-19

\*通讯作者, Email: liuq@sntu.edu.cn

基金资助: 陕西理工大学本科教育教学改革研究项目(XJG2331); 陕西理工大学研究生教育教学改革研究项目(SLGYJG2304); 陕西理工大学国家级大学生创新创业训练计划项目(202310720032)

影响，其在化工、纺织、食品、医药、农林等方面已得到广泛的应用<sup>[3]</sup>。柿单宁是柿子特有的一种多酚物质，其重复单元中含有多个酚羟基，可与多种金属离子形成较稳定的配位化合物。柿单宁主要末端结构由表儿茶素(epicatechin, EC)、表没食子儿茶素(epigallocatechin, EGC)、表儿茶素没食子酸酯(epicatechin gallate, ECG)和表没食子儿茶素没食子酸酯(epigallocatechin gallate, EGCG)构成(图1)。

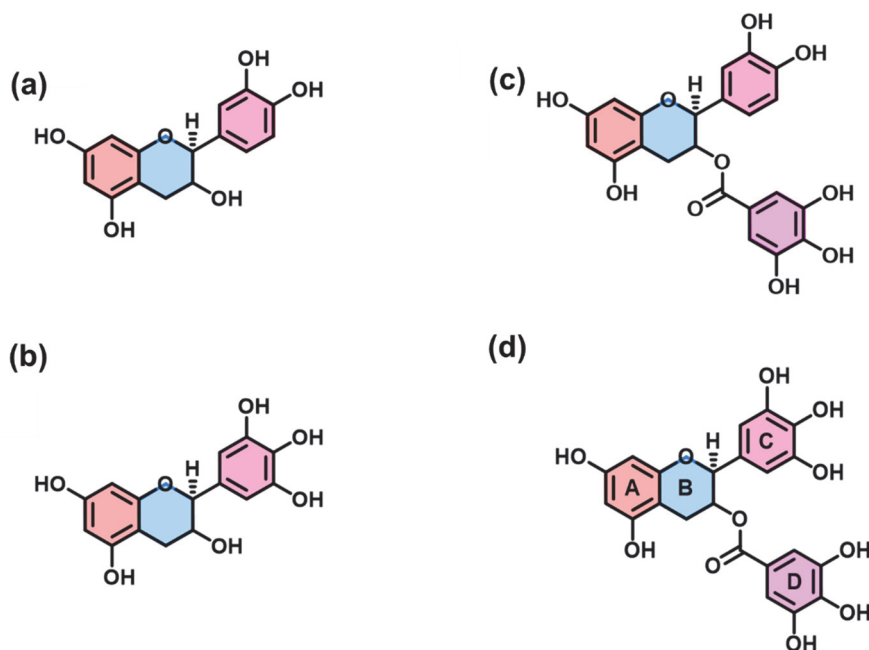


图1 柿单宁末端结构四种单体结构示意图

(a) 表儿茶素(EC); (b) 表没食子儿茶素(EGC);

(c) 表儿茶素没食子酸酯(ECG); (d) 表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)

本科普实验用柿子提取物中的EGCG与硫酸亚铁配位得到配合物溶液，利用配合物对不同pH的响应，建立比色卡并用智能手机读取RGB值，实现对日常生活中的酸碱性的便携区分；并通过调控溶液酸碱性实现溶液三种颜色可逆转换。通过本科普实验演示，希望对大众科普生活中常见的酸碱物质，柿子中的含有的多酚类化合物的作用、特点，以及与金属离子的反应原理和如何去提纯柿单宁并分离出各类衍生物等。本科普实验原料简单易得、过程安全、现象明显，通过实验原理解释让观众们感受到化学无穷的变化魅力，激发观众对化学学科的浓厚兴趣。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

EGCG是柿单宁发挥其活性作用的关键结构单体。其结构中的酚羟基与金属离子会发生配位作用生成配合物。有文献报道EGCG与金属结合形成EGCG与金属配合物时，D环比B环具有更高的配位能力<sup>[4]</sup>。其结构模型如图2所示。

为了更好地研究EGCG与金属离子的相互作用关系，利用量子化学计算方法(B3LYP/6-31G\*)对不同离子与EGCG的键长进行计算，研究表明 $\text{Fe}^{2+}$ 离子与EGCG之间形成的键长较短，这说明二者形成的配位键较稳定，配位作用较强。另外，金属离子与EGCG之间结合能的大小，也可以说明形成的金属配合物是否稳定。随后，分别计算七种金属离子与EGCG配合后的结合能(图3)。结果表明对于电荷数相同的金属离子，EGCG与其反应的结合能越低，形成的配位化合物也就越稳定。 $\text{Cu}^{2+}$ 离子与EGCG配合形成了配位键，但是由于键级较小导致配位作用小于EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物。当形成化学键

的 $\pi$ 电子不局限于两个原子的区域，而是在参加成键的多个原子的分子骨架中运动时，此时由多个原子形成的 $\pi$ 型化学键称作离域 $\pi$ 键。离域 $\pi$ 键的形成会影响分子的性质，如影响分子的构型和构象、酸碱性、颜色及分子的化学反应活性等<sup>[5]</sup>。利用多酚物质与金属能够进行配位的性质，就可以通过调控离域 $\pi$ 键，实现颜色的丰富变化。

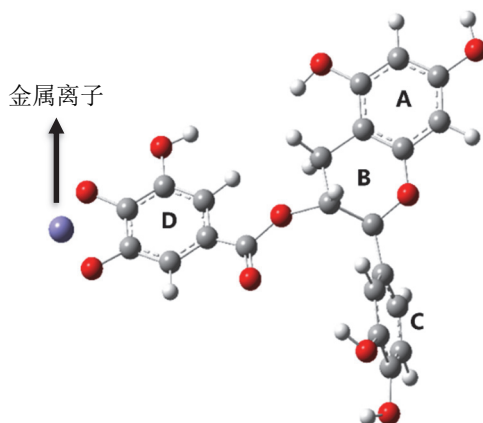


图2 EGCG与金属配合物结构模型图

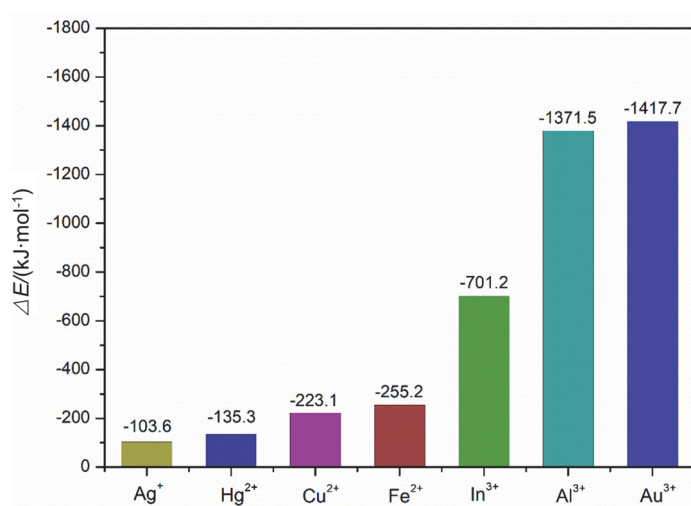


图3 EGCG与不同金属配合物的结合能

## 1.2 试剂或材料

本实验所用试剂如表1所示。

表1 实验所用试剂与材料

药品名称	药品纯度	生产厂家
氢氧化钠	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
硫酸亚铁	AR	天津登丰化学品有限公司
表没食子儿茶素没食子酸酯	AR	上海毕得医药科技有限公司
表儿茶素	AR	上海毕得医药科技有限公司
表没食子儿茶素	AR	上海毕得医药科技有限公司
表儿茶素没食子酸酯	AR	上海毕得医药科技有限公司

(待续)

(续表1)

药品名称	药品纯度	生产厂家
洗衣粉	— <sup>a</sup>	山西南风化工集团股份有限公司
食用小苏打	— <sup>a</sup>	安琪酵母(滨州)股份有限公司
食用碱	— <sup>a</sup>	安琪酵母(滨州)股份有限公司
洗衣液	— <sup>a</sup>	丽水市纳爱斯集团有限公司
柿子	— <sup>a</sup>	富平县华丽柿子专业合作社
剪刀	— <sup>a</sup>	张家港市大新镇安兴剪刀厂
镊子	— <sup>a</sup>	广州市捷星教学仪器有限公司

<sup>a</sup>纯度无法鉴别

### 1.3 仪器和表征方法

本实验所用仪器和表征方法如表2所示。

表2 科普实验仪器与表征仪器

仪器名称	仪器规格	生产厂家
烧杯	2 L	成都蜀牛科技有限公司
试管	12 × 100 mm	成都蜀牛科技有限公司
容量瓶	12 × 100 mL	成都蜀牛科技有限公司
电子分析天平	FA2004	上海舜宇恒平仪器有限公司
紫外-可见-近红外仪	Cary 5000 UV-Vis-NIR	美国Agilent安捷伦科技公司
榨汁机	L18-Y915S	山东九阳股份有限公司
真空冷冻干燥器	Xinyi-10N	宁波新艺超声设备有限公司

## 2 实验部分

### 2.1 柿子单宁的提取

如图4所示, 摘取青柿进行处理, 清洗、去蒂, 切成小块儿, 然后用榨汁机榨成汁, 用60目纱网过滤, 除去不溶解的食物纤维和其他残渣, 把榨出的柿子汁倒入发酵桶内, 使其常温发酵。直至可溶性固形物含量较低时停止发酵。之后去除若干柿子汁放置于空气中, 使其挥发48 h, 直至表层有薄膜出现, 然后揭开薄膜, 取出清液, 将其置于真空冷冻干燥器中, 约15 h后可得到柿子单宁提取物。



图4 柿子单宁提取过程

## 2.2 不同栝单宁末端结构单体与Fe<sup>2+</sup>配合后在不同pH下的颜色变化

首先, 将四种具有不同末端结构的栝单宁化合物与Fe<sup>2+</sup>的配合物调节pH范围, 观察各种配合物的颜色变化情况。根据如图5所示实验的颜色变化可以看出, EC、EGC和ECG与Fe<sup>2+</sup>配合物在pH处于3.0–4.0的范围内表现为无色, pH处于7.0–12.5的范围内表现为深紫色, 进一步, 通过细微调节pH颜色变化不明显。令人惊喜的是, EGCG与Fe<sup>2+</sup>的配合物对pH变化显示出更明显的颜色变化, 因此我们选用EGCG与Fe<sup>2+</sup>配合物溶液作为酸碱指示剂。

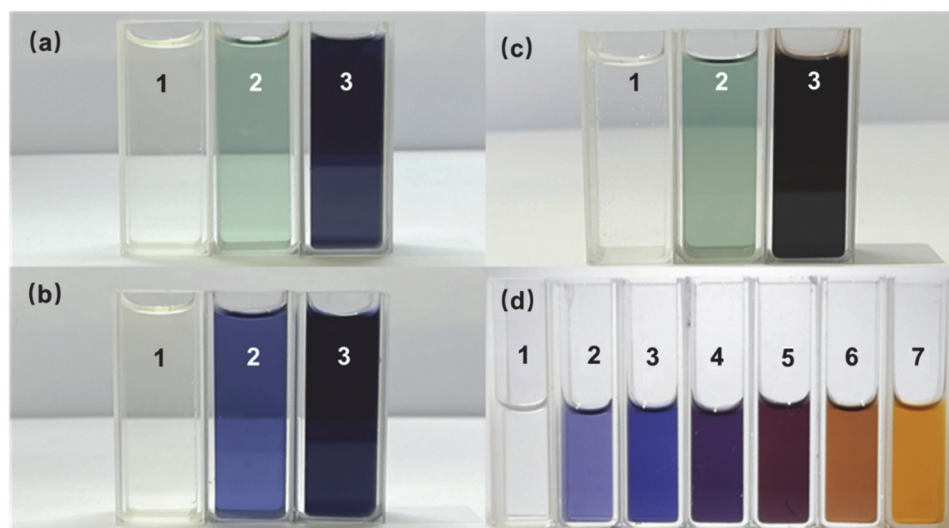


图5 EC (a)、EGC (b)、ECG (c)与EGCG (d)与Fe<sup>2+</sup>配合物在不同pH条件下的颜色变化  
(a–c) 1号的pH为3.0–4.0, 2号的pH为4.0–5.0, 3号的pH为7.0–12.5; (d) 1号的pH为2.0–2.5, 2号的pH为2.5–3.5, 3号的pH为3.5–4.0, 4号的pH为4.0–6.0, 5号的pH为6.0–9.0, 6号的pH为9.0–11.5, 7号的pH为11.5–13.0

## 2.3 EGCG与Fe<sup>2+</sup>配合物比色卡的建立

(1) 用分析天平称取45.8 mg的EGCG于烧杯中加水充分溶解, 移入100 mL容量瓶中定容, 配制浓度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的EGCG水溶液。同样称取40.2 mg的硫酸亚铁如上述方法进行配制后得到 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液。用移液枪移取1.00 mL的 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  EGCG溶液加入试管中, 留样测其pH。移取1.00 mL的 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸亚铁溶液加入试管中, 留样观察试管颜色并测其pH, 将此溶液记录为EGCG与Fe<sup>2+</sup>配合物溶液。

(2) 取7支比色皿, 编号分别为1、2、3、4、5、6、7, 分别加入1.00 mL EGCG与Fe<sup>2+</sup>配合物溶液。将25.0  $\mu\text{L}$ 的0.100  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl溶液加入到1号比色皿, 2号比色皿为EGCG与Fe<sup>2+</sup>配合物溶液, 测试其pH处于2.5–3.5。随后将25.0  $\mu\text{L}$ 的0.0200、0.0800、0.200、0.600和4.00  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液分别加入到3–7号比色皿, 观察比色皿内颜色的变化, 并用智能手机RGB识别软件对颜色进行识别并记录RGB值, 如图6所示。

## 2.4 EGCG-Fe<sup>2+</sup>配合物溶液对生活常见物质显色反应

利用自制的EGCG与Fe<sup>2+</sup>配合物溶液比色卡可以对生活中常见的具有酸碱性的物质进行检测。如图7a所示选用白醋、小苏打、食用碱、洗衣粉和洗衣液进行演示实验。取6支比色皿, 分别编号为1、2、3、4、5、6, 每支比色皿加入1.00 mL的EGCG与Fe<sup>2+</sup>配合物溶液, 然后在2、3、4、5、6中依次加入1.00 mL上述物质 $1.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水溶液, 发现各个日常物品的溶液发生明显的颜色变化(图7b)。酸性物质白醋的EGCG与Fe<sup>2+</sup>配合物溶液变为无色, 碱性的小苏打、食用碱、洗衣粉和洗衣液由于水溶液的碱性差异, 从而呈现出不同的颜色。



图6 (a) 不同pH下EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物溶液的颜色；  
(b) EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物溶液比色卡的pH范围及RGB值



图7 (a) 生活中常见物质；(b) 生活中常见物质加入EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物溶液后的颜色变化

(b) 1-EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物溶液；2-白醋；3-小苏打；4-食用碱；5-洗衣粉；6-洗衣液

## 2.5 EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物溶液酸碱性颜色可逆转换实验

EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物对于酸碱性物质的配位反应具有可逆性。利用这一性质可以通过向EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物溶液中加入酸或碱使溶液颜色发生转换。如图8所示，初始状态下EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物的溶液呈现浅紫色，当将pH调至2.0~2.5范围时，溶液颜色由浅紫色转换为无色；然后，将pH调至9.0~13.0范围时，颜色从无色转换为橙色；进一步，将溶液pH调至2.5~3.5范围时，颜色从橙色转换为紫色。通过调控pH范围可以实现EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物溶液浅紫色、无色和橙色的相互转换。

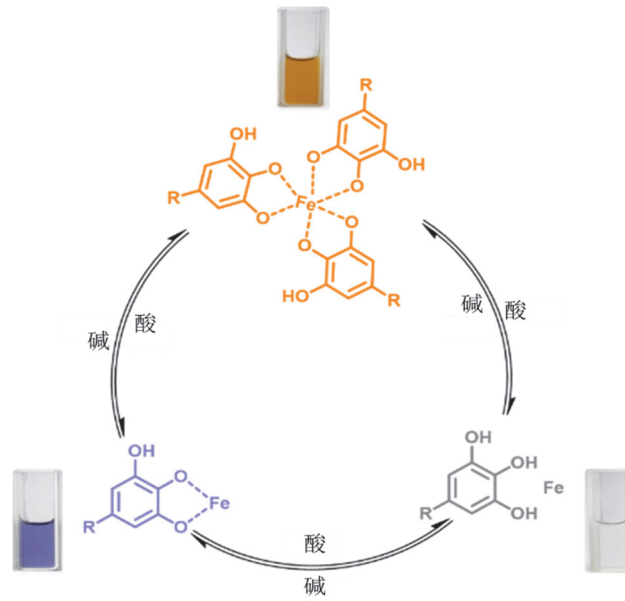


图8 EGCG-Fe<sup>2+</sup>配合物溶液酸碱性颜色可逆转换实验过程

## 2.6 EGCG与Fe<sup>2+</sup>配合物紫外-可见光谱测定

为了更清楚地理解EGCG与Fe<sup>2+</sup>配合物在碱性条件下溶液颜色的变化原理，利用紫外-可见光谱仪进行测量。分别将1、2、3、4、5、6、7号比色皿中溶液用去离子水稀释至 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后测量其紫外-可见光谱，观察光谱吸收峰位置。如图9所示，EGCG在光谱波长范围265–300 nm之间产生吸收峰，当加入Fe<sup>2+</sup>形成EGCG与Fe<sup>2+</sup>配合物后在525–575 nm波长范围产生新的吸收峰。在EGCG-Fe<sup>2+</sup>溶液中加入25.0  $\mu\text{L}$ 的0.0200、0.0800和0.200  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液，在525–575 nm范围内峰的吸收强度逐渐增加，说明在碱溶液下不断有新的EGCG与Fe<sup>2+</sup>配合物生成，导致溶液的颜色不断变深。当加入25.0  $\mu\text{L}$ 的0.600和4.00  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液时，525–575 nm范围内峰的吸收强度降低，说明Fe<sup>2+</sup>在高碱性溶液中发生水解反应，形成了氢氧基配合物，然后导致EGCG与Fe<sup>2+</sup>配合物减少，使溶液颜色不断变浅。

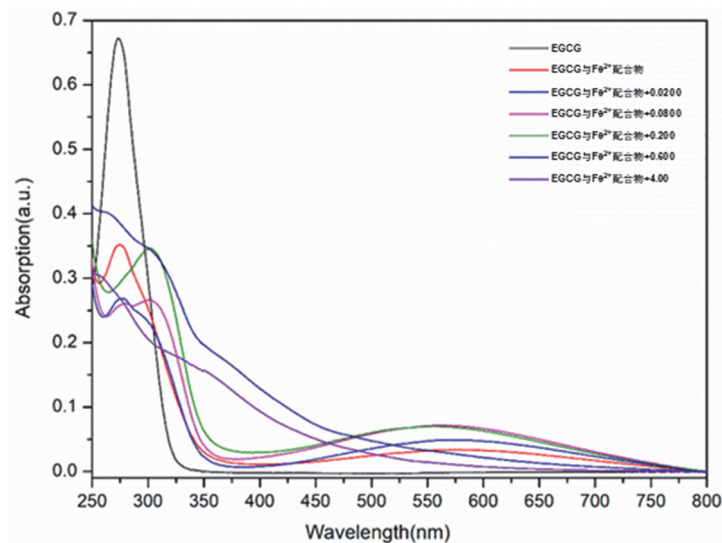


图9 加入一定体积酸碱后EGCG与Fe<sup>2+</sup>配合物溶液紫外-可见光谱

电子版为彩图

进一步, 取6支比色皿编号为1、2、3、4、5、6, 均加入1 mL  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物溶液, 给2、3、4、5、6比色皿中分别加入1.00 mL的 $1.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的白醋、小苏打、食用碱、洗衣粉和洗衣液溶液, 利用紫外-可见光谱仪测试这6支比色皿中配合溶液的紫外-可见吸收光谱, 并观察在525–575 nm之间吸收峰位置(图10)。可以发现由于生活中的物质溶液的酸碱性差异, 会导致其加入EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物溶液后紫外吸收的强度出现不同的变化, 从而溶液呈现出不同的颜色。

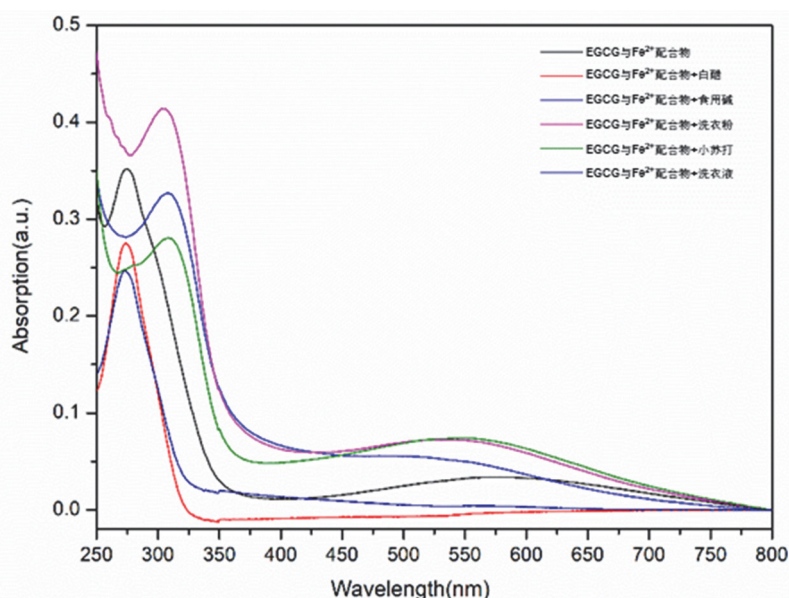


图10 EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物溶液加入不同酸碱性物质后紫外-可见光谱

## 2.7 科普实验安全性评估

本科普实验所使用的实验试剂量小, 现象明显, 实验过程中未有剧烈反应放热现象发生, 无有毒有害气体生成。实验操作安全、高效、对场地要求低, 易于进行科普。

## 3 科普展示与互动方案

### 3.1 科普展示适合的人群

本科普实验适合对从幼儿园到本科的学生以及社会大众人群的各个年龄层次观众进行科普(图11)。

#### 3.1.1 具备少量科学知识的观众

科普内容: 分辨生活中常见溶液酸碱性, EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物溶液做酸碱指示剂。

对于具备少量科学知识的观众, 例如幼儿园小朋友或小学生等, 通过举例生活中酸碱性物质, 传递酸碱性的概念, 并且向其展示配合物溶液与生活中常见溶液的变色效果不同。通过简单的实验操作, 对比颜色的变化, 透过现象看本质, 加强对酸碱性概念的理解记忆。妙趣横生的实验现象以生活中的物质为载体, 让观众们感受到科学变化无处不在, 激发观众对科学以及化学的兴趣。

#### 3.1.2 具备初级化学知识的观众

科普内容: 多酚与金属离子的反应现象, EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物在不同酸碱度下的变色。

对于具备初级化学知识的观众, 如初、高中生, 介绍多酚类化合物的概念与特性, 以EGCG为例展示多酚与金属离子反应的特点。并向其展示EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物溶液在不同pH下的变色效果, 利用该变色性质对其他未知溶液作酸碱度的指示作用, 引导观众思考“识色辨pH”, 邀请观众利用手机识色并得出未知溶液的pH范围。通过便捷的操作, 观众自身体验数字化的酸碱识别。由观察实验现象到动手实际使用, 通过讲解, 为观众敲开由宏观世界通往微观世界的化学大门, 一探究竟, 提高观

众对化学的了解与兴趣。将化学与科技结合，不仅让人感受到化学千变万化的现象之美，更让人体会到化学技术之美，从而达到科普化学知识和激发青少年学习化学的兴趣的目的。

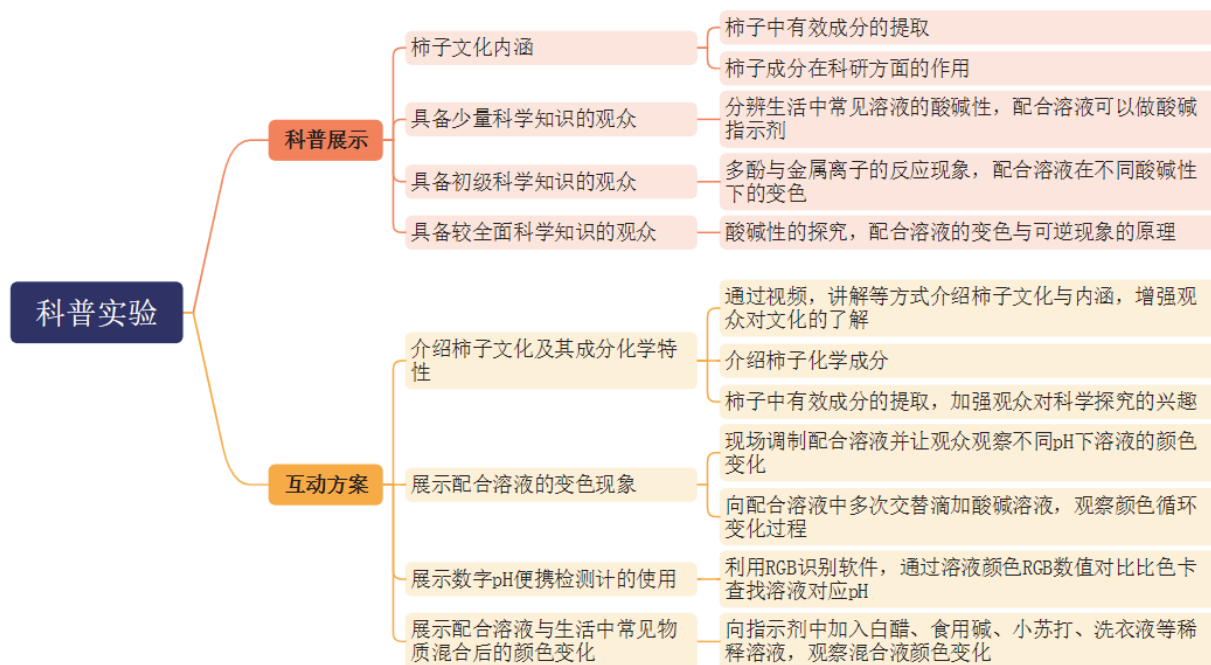


图11 科普互动方案

### 3.1.3 具备较全面化学知识的观众

科普内容：酸碱性的探究，EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物溶液的变色与可逆现象的原理。

对于具备较全面化学知识的观众，例如本科生、研究生等，不仅需要展示EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配位的过程，还要结合紫外-可见光谱数据与观众共同分析不同颜色溶液的吸收波长，并利用其性质解释数字pH计的设计原理。探究EGCG与 $\text{Fe}^{2+}$ 配合物溶液的变色可逆现象，邀请观众体验变色循环实验。实验过程中安全易操作且实验现象明显，同时结合已具备化学知识，观众能够在实际操作过程中，感受化学反应过程中千变万化的现象，体会化学反应中的不同历程，从而达到科普意义，感受化学对社会发展起到重要贡献的目的。

## 3.2 互动方案

### 3.2.1 介绍物质酸碱性质

科普员：生活中有哪些物质是酸性的，哪些物质是碱性的呢？对于酸碱性质大家知道多少？

醋，是酸性的，酸雨是酸性的；蒸馒头用的碱面是碱性的，洗衣粉、洗衣液是碱性的。酸碱性质是物质在酸碱反应中呈现的特性。生活中也有大量利用物质不同酸碱性质来进行使用的，如利用消毒水的酸性杀菌，洗衣液的碱性去污等。

### 3.2.2 介绍柿子中的多酚类物质

科普员：柿子中可以提取很多有助于科技发展的成分，如多酚类化合物，那么多酚类化合物具体作用是什么？有什么特点？

柿子是一种具有重要历史文化意义的水果，科学家们也逐渐发现了柿子提取物所具有的丰富化学性质和药用价值，其中多酚类化合物有利于预防心血管疾病、糖尿病、某些类型的癌症等，例如樱桃富含花青素，具有良好的止痛、杀菌等效果。多酚类化合物与金属离子会发生配位反应，多酚类化合物中的羟基或酚基通过氧化还原反应可以与金属离子形成配合物，这类配合物常常会表现出

深色、良好的稳定性等。柿子提取物中的EGCG作为一种多酚类化合物，也具有这样的特点。

### 3.2.3 实验互动

科普员按照实验操作步骤演示科普实验。在实验阶段，通过向观众提问、发放问卷等方法，广泛发散观众思维，引导观众思考和解释EGCG与Fe<sup>2+</sup>配位的实验现象和EGCG与Fe<sup>2+</sup>配合物溶液的变色原理。解答完成之后，邀请一些观众在我们的指导下亲自感受实验过程，并邀请观众使用数字便携pH计，验证生活中常见物质的酸碱性与其pH。

## 4 结语

自然界中的许多物质都拥有各种各样的化学性质，并且可以利用其特性用于很多实用的应用场合。通过对柿子成分的发掘，寻找生活中化学的闪光点，结合现代化学手段，让科技与生活共绽异彩。三个维度的科普方案让本次实验真正达到适合各层次人群的科普渗透，激发人们对化学的兴趣和创造力。明显直观的实验现象，证明了本实验的真实性和可行性。本实验安全、操作简单、所用仪器少、用时短，科普面广，与此同时我们也从基本有机化学原理层面解释了反应机理，向相关技术人员提供了一定的参考。在实际操作和演示过程中，群众都可以参与到实验中，最大发挥化学科普的作用。

## 参 考 文 献

- [1] 柿子红了. [2023-10-29]. <http://www.fuping.gov.cn/xwzx/bmdt/1660986915855446018.html>
- [2] 孙川. 家庭中医药, **2020**, *27* (12), 52.
- [3] 陈美红. 柿单宁抗氧化活性及水解工艺研究[硕士学位论文]. 武汉: 华中农业大学, 2009.
- [4] 刘智高, 陈涛, 胡朝浩, 王殿辉, 王仲民, 李桂银. 物理学报, **2021**, *70* (12), 222.
- [5] 李晓艳, 曾艳丽, 孟令鹏, 郑世钧. 大学化学, **2010**, *25* (4), 81.