

大孔树脂纯化红枣红色素的研究

郭晓丹, 邵佩兰, 张海红, 马奇虎

(宁夏大学 农学院, 宁夏 银川 750021)

摘要:以灵武长枣废渣提取的红色素为原料,采用8种型号的大孔树脂,以吸附率和解吸率为考察指标,研究纯化红色素的树脂类型及最佳工艺条件。结果表明:LX-60型大孔树脂为色素纯化的最佳吸附树脂;最佳工艺条件为用蒸馏水将色素粗提液稀释25倍(吸光值1.208左右)后,室温下以1.0 mL/min的流速上柱吸附,以50%(体积分数)乙醇作为洗脱剂,室温下以1.0 mL/min的流速进行洗脱;纯化后,枣皮红色素的得率为5.73%,色价为23.61,比纯化前提高了近10倍;该方法适合用于对灵武长枣红色素的纯化。

关键词:大孔树脂;纯化;红枣红色素

中图分类号:S 665.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2014)18-0146-05

宁夏灵武长枣是国家地理标志保护的地方农产品,但是加工中产生的大量枣渣被废弃,枣皮复含红色素,色泽鲜艳亮丽,安全无毒,具有特定药理药效功能,可用于食品、药品及化妆品等着色,是一种较为理想的植物天然色素资源,兼具营养和药理功效,受到人们的青睐。红枣红色素粗制品的组成比较复杂,往往含有较多的胶质、糖类、脂肪、单宁、无机盐等杂质,严重影响其应用和组成成分的鉴定。为了得到纯度较高的产品,需要对色素粗制品进一步的纯化。色素的纯化方法^[1]有很多,大孔树脂吸附技术^[2]是目前使用较多的方法之一。大孔

吸附树脂是一类不含离子基团的网状结构高分子聚合物吸附剂,具有吸附性强、解吸容易、机械强度高、可反复使用和流体阻力小等优点,现已广泛应用于天然色素的分离纯化,对多种天然色素吸附和提纯都有很好的效果^[3,7-8]。吴绍武^[4]和李勇^[5]对红枣红色素分离、稳定性进行了初步的研究。对红枣红色素纯化已经有相应研究,如戴富才等^[6]和赵文恩等^[7]对枣皮红色素进行了大孔树脂的纯化,分别选用S-8型和AB-8型大孔树脂纯化河北沧州小枣和新疆干枣,并达到一定的纯化效果。该试验以LX-60、S-8、DM-130、DM-301、NKA-9、AB-8、D101、X-5八种型号的大孔树脂为吸附剂,从静态和动态两方面研究其对枣皮红色素的吸附解吸特性,考察不同因素对红枣色素静态、动态吸附和解吸的影响,以吸附率、解吸率为考察指标,以确定用作纯化的树脂类型及该树脂纯化色素的最佳工艺条件,以期为进一步的开发和应用奠定基础。

第一作者简介:郭晓丹(1987-),女,河南商丘人,硕士研究生,研究方向为食品营养与分析检测。E-mail:guo33dan33@163.com.

责任作者:邵佩兰(1963-),女,宁夏银川人,教授,现主要从事食品营养与分析检测等研究工作。E-mail:nxshpl@163.com.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31260375)。

收稿日期:2014-05-20

Abstract: Taking Hami melon 'Xizhoumi 25' as material, Hami melon crisps under vacuum freeze-dried was set three packing method of air inflation, vacuum and vacuum filling nitrogen stored at room temperature, the sensory index, color, hardness, weight loss, time changes of total sugar, vitamin C content, moisture content and other indicators of melon were measured. The results showed that different chips packaging had a protective effect on freeze-dried melon chips, the rate of change indicators in different packaging in descending order were: air inflation > vacuum > vacuum filling nitrogen. Since the protective effect of packaging and nitrogen, using a vacuum with nitrogen could better maintain the sensory index, color, weight loss, total sugar, vitamin C content such as crisps, and could contribute to keep the color, smell, taste and nutrition ingredients; vacuum packaging could better maintain crisps hardness, moisture content, etc.; quality of air inflation packaging declined the fast. Vacuum freeze-dried with nitrogen was more appropriate packaging stored at room temperature for melon chips suitable for use in the processing and storage melon taken to carry out the process.

Keywords: Hami melon; freeze-dried chips; packaging; storage; quality

1 材料与方法

1.1 试验材料

枣皮红色素粗制品、大孔树脂 LX-60、S-8、DM-130、DM-301、NKA-9(郑州勤实科技有限公司),大孔树脂 AB-8、D101、X-5(天津南开大学实验化工厂)。

HZS-H 型超级恒温水浴振荡器(哈尔滨市东联电子科技开发有限公司)、RE-52AA 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂)、PHS-3C 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司-雷磁仪器厂)、SHZ-III 型循环水式真空泵(郑州长诚工贸有限公司)、DHL-A 型恒流泵(上海沪西分析仪器有限公司)、1.6 cm×40 cm 耐压型层析柱(上海锦华层析设备厂)、UV-2000 型紫外可见分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 红枣红色素粗制品的制备 收集灵武长枣枣皮废渣,在超声波功率 80 W,NaOH 浓度 0.42 mol/L,提取时间 30 min,料液比 1:10 g/mL,提取温度 75℃,提取级数 3 级的条件下,使用超声波辅助提取枣皮红色素。

1.2.2 大孔树脂的预处理、再生及装柱 参照戴富才等^[6]对大孔树脂的预处理、再生及装柱方法及步骤。

1.2.3 大孔树脂静态吸附解吸试验 大孔树脂对枣皮红色素吸附率的测定:分别准确称取预处理好的 8 种大孔树脂 LX-60、S-8、DM-130、DM-301、NKA-9、AB-8、D101、X-5 各 1.0 g 于三角瓶中,加入稀释 25 倍后的色素提取液 50 mL,置于 25℃ 恒温振荡器中充分吸附 24 h,回转速度为 100 r/min。取上层清液在 480 nm 下测定吸光度,计算其吸附率。吸附率 = $(A_0 - A_1) / A_0 \times 100\%$,其中, A_0 为吸附前色素液的吸光度值; A_1 为吸附后色素液的吸光度值。大孔树脂对枣皮红色素解吸率的测定:准确称取已吸附饱和的大孔树脂各 1.0 g 于锥形瓶中,加入一定量的 50% 乙醇洗脱液,置于 25℃ 回转速度为 100 r/min 的恒温水浴振荡器中解吸一定时间后,取出过滤,测定滤液在 480 nm 下的吸光值,计算其解吸率。解吸率 = $A_2 / (A_0 - A_1) \times 100\%$,其中, A_0 为吸附前色素液的吸光度值; A_1 为吸附后色素液的吸光度值; A_2 为解吸液的吸光度值。

1.2.4 大孔树脂静态动力学特性的测定 分别称取预处理好的大孔树脂 LX-60、S-8、DM-130、DM-301、NKA-9、AB-8、D101、X-5 各 1.0 g 于三角瓶中,加入相同浓度的色素稀释液 25 mL,置于 25℃、100 r/min 恒温水浴振荡器中振荡吸附,每隔 1 h 取样 1 mL,测定其吸光值 A,绘制静态吸附动力学曲线。将静态吸附的树脂过滤抽干,加入 25 mL 50% 乙醇,振荡解吸,每隔 30 min 取样

1 mL,测定其吸光度,绘制静态解吸动力学曲线。

1.2.5 不同条件对静态吸附和解吸的影响 温度对树脂吸附性能的影响:准确称取预处理好的树脂各 4 份,每份 1.0 g 置于三角瓶中,分别加入粗提红色素稀释液 25 mL,置于 100 r/min 的恒温水浴振荡器中,在 25、35、45、55℃ 下恒温吸附 5 h 后过滤,于 480 nm 处测定滤液的吸光度,计算吸附率,比较不同温度对树脂吸附特性的影响。最佳洗脱剂的选择:准确称取已吸附饱和的树脂 5 份,每份 1.0 g 置于三角瓶中,分别加入 25 mL 蒸馏水、50% 甲醇、50% 乙醇、50% 丙酮和 0.2 mol/L NaOH 溶液洗脱色素,25℃ 恒温振荡洗脱 3 h 后过滤,在 480 nm 处测定滤液的吸光度,比较吸光度值的大小,选择合适的洗脱剂。洗脱剂(乙醇)浓度对洗脱效果的影响:准确称取已吸附饱和的树脂 10 份,每份 1.0 g 置于三角瓶中,分别加入 25 mL 不同浓度的乙醇溶液 25℃ 恒温振荡洗脱 3 h 后过滤,在 480 nm 处测定洗脱液的吸光度,比较吸光值的大小,确定洗脱剂的最佳浓度。

1.3 大孔树脂动态吸附特性的研究

1.3.1 色素液上样流速对吸附效果的影响 将色素粗提液用蒸馏水按 1:25 的比例稀释(吸光值 1.208 左右),室温下以 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL/min 的流速通过树脂柱,分批收集流出液(10 mL 收集 1 次),测定吸光值,对流出液体积作动态吸附曲线。

1.3.2 色素液上样浓度对吸附效果的影响 将色素粗提液分别稀释 10、15、20、25、50 倍(吸光值分别为 2.398、1.638、1.365、1.208、0.646),室温下以 1.0 mL/min 的流速通过树脂柱,分批收集流出液测定吸光值,对流出液体积作动态吸附曲线。

1.3.3 洗脱剂流速对洗脱效果的影响 用 50% 乙醇溶液作为洗脱剂,室温下分别以 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL/min 的流速通过吸附饱和的树脂柱,分批收集洗脱液,测定吸光值,对洗脱液体积作动态解吸曲线。

1.4 项目测定

1.4.1 树脂饱和和吸附量的测定 采用湿法装柱,将 50.0 g 预处理好的树脂缓缓加入层析柱中,将稀释后的色素粗提液以 1 mL/min 的流速通过树脂柱;动态检测流出液的吸光值,当流出液的吸光度值与上样液的吸光度值基本接近时,可以认为树脂对色素的吸附已达到饱和状态,然后用蒸馏水冲洗树脂柱,再用 50% 乙醇溶液洗脱,收集洗脱液至无色为止,将洗脱液在 40℃ 条件下减压浓缩、冷冻干燥,得到粉末状固体,计算树脂的饱和和吸附量。饱和吸附量 = 色素重量(g)/树脂湿重(g)。

1.4.2 色素产品色价的测定 根据 GB15961-2005,精确称取色素产品 0.05~0.10 g(精确至 0.0002 g)于

50 mL烧杯中,用蒸馏水溶解,转移至 100 mL 容量瓶中定容至刻度线,摇匀。用 1 cm 比色皿,以蒸馏水为空白,在 480 nm 下测定吸光值,计算产品色素。 $E_{1\%}^{1\text{cm}}(480\text{ nm}) = A \times n / (m \times 100)$,其中, $E_{1\%}^{1\text{cm}}(480\text{ nm})$:试样色价,1%为样品浓度,1 cm 为比色皿; A 为试样溶液的吸光值; n 为稀释倍数; m 为试样的质量,单位为 g。

1.4.3 色素产率的计算 准确称取枣皮粉 5.0 g 于三角瓶中,在最佳提取条件下多次提取,直至提取液颜色近乎无色,合并提取液;用大孔树脂进行纯化,减压浓缩、真空冷冻干燥,准确称量色素质量,计算色素产率。色素产率=色素质量(g)/枣皮质量(g)×100%。

2 结果与分析

2.1 最佳大孔树脂类型的确定

不同类型的大孔树脂对长枣皮红色素的吸附和解吸能力各不相同。由图 1 可知,S-8、LX-60、AB-8、DM301 和 D101 的吸附率相对较高,对色素的吸附能力较强;LX-60、AB-8、DM301、DM103 及 D101 相对较高,对色素的解吸性能较好。综合考虑 8 种类型树脂的吸附率和解吸率,NKA-9、DM103、X-5 和 D101 的吸附率低,不宜用作红色素纯化,虽然 S-8 的吸附率高于 80%,但其解吸能力太差,相比之下,LX-60 不仅有较大的吸附率,而且具有较高的解吸率。

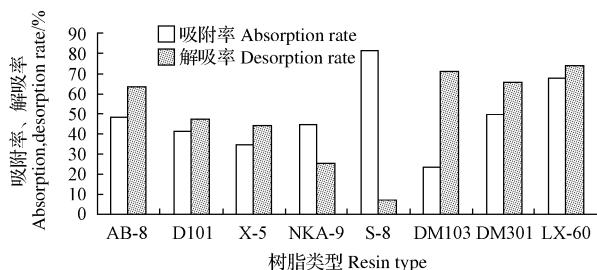


图 1 不同大孔树脂吸附率、解吸率的比较

Fig. 1 The comparison of different macro porous resin absorption and desorption rate

但是仅凭吸附率和解吸率还不能确定最佳树脂类型,树脂的吸附和解吸动力学特性与生产实践密切相关,须进行补充考虑。在有充分时间吸附的情况下,有些树脂可能具有相近的饱和吸附量,但由于各种树脂化学和物理结构上的差别,使其吸附动力学过程存在一定的差异。图 2 比较了各种树脂的吸附动力学和解吸动力学特性,起始阶段 8 种树脂的吸附量都较大,随着吸附时间的延长,除 LX-60 和 DM103 外,其它类型树脂在 3 h 左右基本接近吸附平衡,而 LX-60 在 5 h 左右基本达到吸附平衡,从总体来看,除了 S-8 的吸附率高于 LX-60 之外,其它树脂的吸附率均不如 LX-60。由图 3 可知,在同等时间内 LX-60 的解吸量最大,解吸所需的时间最

短。通过综合分析,该试验选 LX-60 作为纯化枣皮红色素的最好树脂。

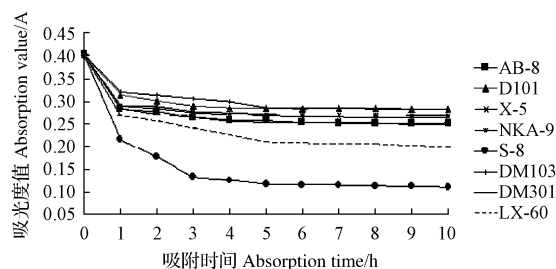


图 2 不同大孔树脂动力学吸附曲线

Fig. 2 The absorption kinetics curve of different macro porous resin

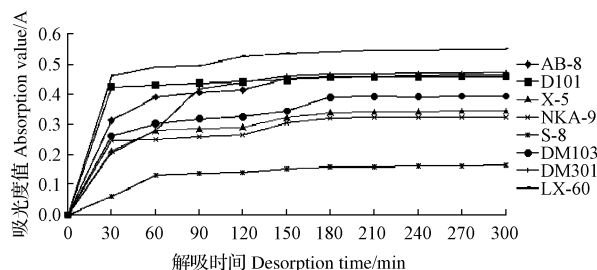


图 3 不同大孔树脂动力学解吸曲线

Fig. 3 The desorption kinetics curve of different macro porous resin

2.2 不同条件对静态吸附和解吸的影响

2.2.1 温度对树脂吸附性能的影响 由图 4 可知,随着温度的升高,树脂对枣皮红色素的吸附率呈缓慢下降的趋势,25℃时,树脂的吸附效果相对较好。随着温度的升高,吸附率下降的趋势不是很明显,试验时选择室温为最佳温度即可达到相对较好的纯化效果。

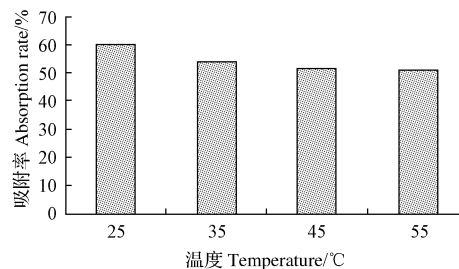


图 4 温度对树脂吸附性能的影响

Fig. 4 The effect of temperature on the absorption properties of the resin

2.2.2 最佳洗脱剂的选择 由表 1 可知,丙酮对色素的洗脱能力最好,乙醇的洗脱能力次之,NaOH 溶液的洗脱能力也较好,蒸馏水的洗脱能力最差。戴富才等^[6]选用 0.3 mol/L NaOH 溶液作为洗脱剂,而赵文恩等^[7]选用乙醇从低浓度到高浓度梯度洗脱,综合考虑食用色

素的安全性以及洗脱后溶剂的去除及回收问题,该试验选择没有毒性、且容易回收利用的乙醇作为最佳洗脱剂。

表 1 不同洗脱剂对色素洗脱效果的比较

Table 1 The compare of effect of different eluent on pigment elution

洗脱剂	蒸馏水	50%甲醇	50%丙酮	50%乙醇	0.2 mol/L NaOH 溶液
吸光值	0.365	1.16	1.245	1.225	1.125

2.2.3 洗脱剂浓度对洗脱效果的影响 由图 5 可知,洗脱剂对洗脱效果的影响,有一个最适的浓度,当乙醇浓度为 50%(体积分数)洗脱效果最好;当低于该浓度随着乙醇浓度的增大,洗脱效果越好;当高于该浓度随着乙醇浓度的增大,洗脱效果越来越差。因此,采用 50%乙醇水溶液作为最佳洗脱剂。

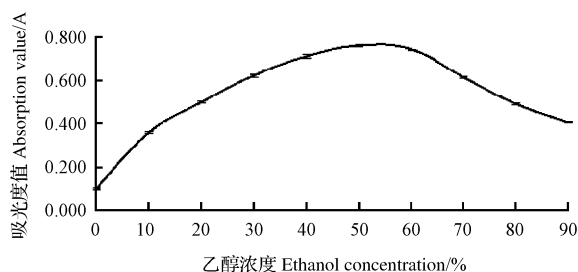


图 5 乙醇浓度对洗脱效果的影响

Fig. 5 Effect of ethanol concentration on elution efficiency

2.3 不同条件对树脂动态吸附和解吸效果的影响

2.3.1 上样流速对吸附效果的影响 由图 6 可知,当流速为 1 mL/min 时,吸附效果最好,随着上样液流速的加大,从柱中泄漏出的液体吸光度值也在不断加大,说明树脂对色素的吸附量在减小。在动态吸附过程中,当上样流速较快时,色素液与树脂接触时间短,致使色素分子不能充分扩散到树脂内表面,达不到树脂的吸附平衡,就随着上样液一起泄漏出去,不仅不能充分利用树脂的吸附能力,还造成色素液的大量浪费。当色素以 1.0 mL/min 的流速通过树脂柱时,色素液有充足的时间与树脂接触,提高了树脂的吸附能力,延迟了色素液的泄漏点,继续降低流速会导致试验循环周期延长。因此,上样流速应控制在 1.0 mL/min。

2.3.2 上样浓度对吸附效果的影响 由图 7 可知,色素液的浓度(吸光度值)越小,树脂的处理量越大,吸附泄漏点出现的越晚,增大色素液浓度,不仅会导致吸附泄漏点的提前,还会造成色素液的极大浪费,当色素液吸光值为 1.208 时,树脂吸附效果较为理想;如果色素液浓度偏低时,虽然其处理量较大,吸附泄漏点出现的晚,但其实际生产效率低。因此应将色素液的吸光值控制在 1.208 左右,即将色素粗提液稀释 25 倍。

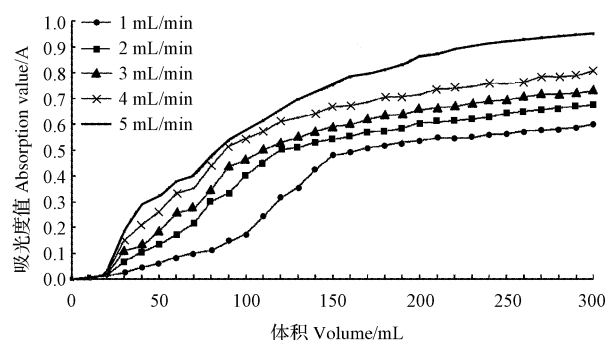


图 6 上样流速对吸附效果的影响

Fig. 6 Effect of the adsorption speed on absorption efficiency

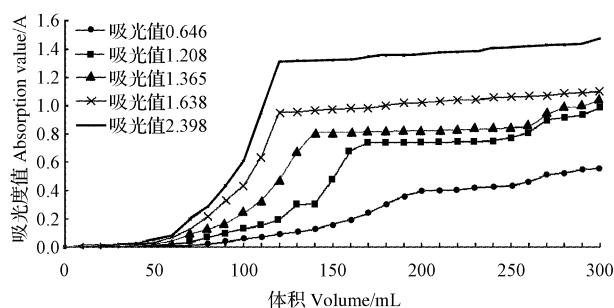


图 7 上样浓度对吸附效果的影响

Fig. 7 Effect of the adsorption concentration on absorption efficiency

2.3.3 洗脱剂流速对解吸效果的影响 由图 8 可知,随着洗脱的进行,流出液中红枣红色素的浓度迅速升高至最高以后,又很快降低,此时已收集到大部分色素,当流出液近于无色时,表示洗脱完成。洗脱流速越小,洗脱剂与树脂接触的时间越充分,能够将吸附在树脂内表面的色素全部洗脱下来;当洗脱流速增大时,洗脱剂与树脂接触的时间短,不能使色素充分解吸,而且流速越快,洗脱剂的用量液越大,增加了生产成本。因此,试验中将洗脱流速控制在 1.0 mL/min。

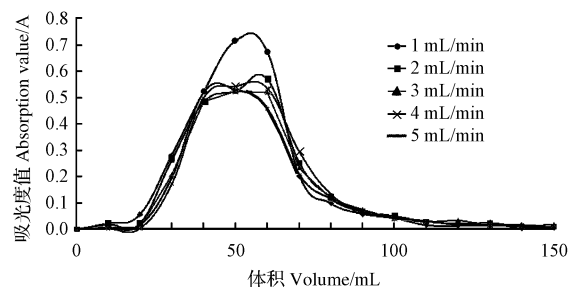


图 8 洗脱剂流速对洗脱效果的影响

Fig. 8 Effect of eluent flow rate on the elution efficiency

2.3.4 大孔树脂吸附饱和量 按照上述提取和纯化方法,通过计算得到色素的饱和吸附量为 0.0548 g/g。可

见大孔树脂对长枣枣皮红色素的吸附量有限,在进行纯化操作时要严格控制流过的色素量和使用树脂的重量,避免浪费的同时又可以达到较好的纯化效果。

2.3.5 色素色价 经过大孔树脂纯化后,色素的纯度有了很大的提高,去除了很大一部分杂质,色素的色价也提了将近 10 倍(表 2)。

表 2 色素色价的测定结果

Table 2 The measurement result of pigment color value

色素类别	粗制品	精制品
色价	2.54	23.61

2.3.6 色素的产率 通过计算得到在上述提取和纯化条件下枣皮红色素的产率为 5.73%。通过大孔树脂纯化后的色素产率明显得到提高,另外利用 LX-60 型大孔树脂比戴富才等^[6]对河北沧州金丝小枣的产率高出 1.38%。

3 结论

通过研究 8 种大孔树脂对灵武长枣的枣皮红色素的吸附能力,根据静态吸附和解吸试验确定了 LX-60 型大孔树脂为色素纯化的最佳吸附树脂。通过静态和动态试验确定 LX-60 型大孔树脂纯化枣皮红色素的最佳条件为:用蒸馏水将色素粗提液稀释 25 倍(吸光值 1.208 左右)后,室温下以 1.0 mL/min 的流速上柱吸附;然后以 50%(体积分数)乙醇作为洗脱剂,室温下以 1.0 mL/min 的流速进行洗脱。以灵武长枣的枣皮废渣

为原料,在超声波功率 80 W,NaOH 浓度 0.42 mol/L,提取时间 30 min,料液比 1:10 g/mL,提取温度 75℃,提取级数 3 级的条件下,使用超声波辅助提取的红枣红色素,经过大孔树脂纯化后,枣皮红色素的得率为 5.73%,色价为 23.61,色素的色价提高了近 10 倍。

参考文献

- [1] Zhan Q D, Kun W, Yuan T, et al. Purification of baicalin and wogonoside from scutellaria baicalensis extracts by macroporous resin adsorption chromatography original research article[J]. Journal of Chromatography B, 2012, 908(1):143-149.
- [2] Qing P X, Zhang Q H, Zhang D Y, et al. Preliminary separation and purification of resveratrol from extract of peanut (*Arachis hypogaea*) sprouts by macroporous adsorption resins[J]. Food Chemistry, 2014, 145(15):1-7.
- [3] Laura T, Tanja Y K, Fabian M, et al. Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions [J]. Progress in Polymer Science, 2013, 7(9):7115-7150.
- [4] 吴绍武. 枣皮红色素的制备、结构及稳定性研究[D]. 武汉:武汉工业学院化学系, 2010.
- [5] 李勇. 大枣枣皮色素的提取分离及其生物活性的研究[D]. 郑州:郑州大学化学与能源学院, 2013.
- [6] 戴富才, 赵娣, 孙傲. 大孔树脂对枣皮红色素的纯化[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(35):17298-17300.
- [7] 赵文恩, 李勇. 大孔树脂纯化枣皮红色素的初步工艺[J]. 郑州大学学报, 2013, 6(34):28-31.
- [8] Quan Q Z, Dang R Y, Li T S. Adsorbing and separating radish red pigment by X-5 resin[J]. Acta Botanica Boreal-Occidentalia Sinica, 2001, 21(6):1218-1222.

Purification of Macroporous Resin on Date-red Pigment

GUO Xiao-dan, SHAO Pei-lan, ZHANG Hai-hong, MA Qi-hu

(School of Agriculture, Ningxia University, Yinchuan, Ningxia 750021)

Abstract: Taking date-red pigment from Lingwu long jujube as material, using 8 kinds of macroporous resin, and the adsorption rate and desorption rate as testing targets, the best type of resin and best technology were studied. The results showed that the type of LX-60 was the best adsorption resin for purification of pigment, after adding some distilled water to dilute the rough extract of pigment to 25 times (absorbance value of 1.208 or so), the best experimental conditions were adsorbed on column under the flow rate of the 1.0 mL/min at room temperature; then eluted by with 50% (volume fraction) ethanol under the flow rate of the 1.0 mL/min at room temperature. After purification, the date-red pigment yield was 5.73%; the color value of purified pigment was 10 times higher than that of the beginning to 23.61. This method is suitable for purification of date-red pigment.

Keywords: macroporous resin; purification; date-red pigment