

树脂法提取野酸梅皮色素工艺研究

李紫薇, 欧阳艳, 腊萍, 张学荣, 马晓荣
(伊犁师范学院化学与生物科学学院, 新疆 伊宁 835000)

摘要: 研究大孔树脂分离纯化野酸梅皮色素的条件与方法, 并对树脂法所得色素的性质进行检测。结果表明: D101 树脂对野酸梅皮色素的吸附效果最佳, 以体积分数 80% 乙醇溶液作洗脱剂洗脱效果较好; 野酸梅果皮色素在酸性条件下($\text{pH} \leq 4$)较为稳定, 耐光、热性较差; 金属离子 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Na^+ 对野酸梅果皮色素有不同程度的降色作用。

关键词: 野酸梅皮; 色素; 树脂; 提取工艺

Macroporous Resin Adsorption for Purification of Pigments from Wild Plum Skins and Their Stability

LI Zi-wei, OUYANG Yan, LA Ping, ZHANG Xue-rong, MA Xiao-rong
(College of Chemistry and Biology, Yili Normal University, Yining 835000, China)

Abstract: The purification of pigments from wild plum skins was studied by macroporous resin adsorption. Macroporous resin type D101 showed the best adsorption effect on pigments from wild plum skins among the resins tested, and the best elution results were achieved using 80% ethanol solution. Pigments from wild plum skins were stable under acidic conditions ($\text{pH} \leq 4$), but unstable when exposed to light and heat. Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} and Na^+ had obvious hypochromic effect on the pigments.

Key words: wild plum pigment; resin; extraction process

中图分类号: O657

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)04-0062-04

野酸梅又称野生樱桃李^[1], 系蔷薇科植物, 是珍贵的野生果树木种。成熟果实中, 紫果皮色素色价较高。研究野酸梅皮色素的分离纯化工艺对野酸梅皮色素的功能性食品和食品添加剂研究与开发具有重要的指导意义。目前, 植物色素的提取分离方法有超声波法^[2]、超临界 CO_2 萃取^[3-5]、有机溶剂提取法^[6-8]、微波辅助法^[9-10]、大孔树脂吸附分离法^[11-12]等。溶剂提取法实验条件简单, 但效率较低、操作较复杂; 超声波^[2]具有空化、粉碎、搅拌等特殊作用, 与常规的提取法相比, 超声波提取法的设备简单、操作方便、效率高、无需加热; 超临界 CO_2 萃取法适于萃取非挥发性、热敏性及脂溶性色素、效率高, 但设备一次性投资较大、成本高; 大孔树脂是一种新型中性高分子化合物, 具有良好的选择性吸附作用, 与其他分析方法相比, 所用的仪器比较简单、操作简便, 广泛用于天然产物的提取分离和纯化^[13-15]。本实验采用超声波辅助提取野酸梅皮色素, 并采用大孔吸附树脂进行纯化, 以野酸梅皮色素吸光度为指标, 研究大孔吸附树脂分离纯化野酸梅皮色素的工艺参数, 考察色素的理化性质, 为野酸梅皮色素的合理

开发提供科学依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料、试剂与仪器

7230G 可见分光光度计 上海舜宇恒平科学仪器有限公司; RE-52AA 旋转蒸发器、SHZ-III 型循环水真空泵 上海亚荣生化仪器厂; FA2014 分析天平 上海仪器制造厂; KQ-250E 型超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司; VOS60A 真空干燥箱 上海施都凯仪器设备有限公司; 101S 集热式恒温磁力搅拌器 上海美强仪器设备有限公司。

D101、NKA-9、AB-8、X-5、D152H 大孔吸附树脂 天津南开和成科技有限公司; 本实验所用样品为伊犁产新鲜野酸梅(超低温冷冻储藏); 实验所用试剂均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 野酸梅皮色素的提取

材料预处理工艺: 野酸梅(紫果)→清洗、剥皮→干

收稿日期: 2011-02-22

基金项目: 伊犁师范学院科研计划项目(QN200909)

作者简介: 李紫薇(1970—), 女, 副教授, 硕士, 主要从事环境分析、天然产物有效成分研究。E-mail: yili92@163.com

燥→粉碎→过筛(60目)。

超声波辅助提取：工艺：野酸梅果皮粉末→超声波提取→抽滤→旋转蒸发浓缩提取液→色素原液；提取条件：0.1mol/L 盐酸-体积分数 50% 乙醇溶液为溶剂，温度 40℃，料液比 1:25(g/mL)，提取时间 10min。

色素原液纯化工艺：色素原液→加入乙酸铅沉淀色素→抽滤→溶解沉淀(体积分数 70% 乙醇溶液)、加适量草酸→抽滤→滤液(加适当 0.1mol/L HCl 溶液)→减压浓缩至无乙醇味→过树脂柱→旋转蒸发成膏状→真空干燥→暗紫红色色素粉末。

1.2.2 测定波长的选择

以溶剂作参比，在 400~700nm 范围内对自制色素溶液进行扫描。野酸梅皮色素在 pH3.0 的柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲溶液的最大吸收波长为 510nm。因此选择测定波长为 510nm。

1.2.3 大孔树脂的预处理

用无水乙醇将大孔树脂充分浸泡 12h 之后，用蒸馏水冲洗，再分别用 1mol/L HCl 溶液和 1mol/L NaOH 溶液依次冲洗，最后用蒸馏水冲洗至中性，滤去水备用^[11]。

1.2.4 野酸梅皮色素在不同大孔树脂上的吸附

在 5 个 150mL 碘量瓶中分别加入 0.5000g 处理好的大孔树脂，再分别加入由 pH3.0 柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲液配制的相同浓度野酸梅皮色素溶液 50.00mL，置振荡器上振荡 30min，至吸附饱和。静置 5min，以溶剂作为参比溶液，在 510nm 处测吸附前后的吸光度，计算各树脂对色素的吸附率。

$$\text{吸附率} \% = \frac{A - A'}{A} \times 100$$

式中：A 为吸附前吸光度；A' 为吸附后的吸光度。

2 结果与分析

2.1 不同树脂对吸附的影响

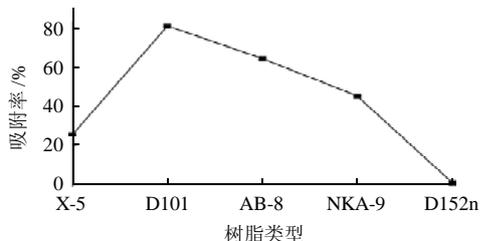


图 1 不同树脂对野酸梅皮色素的吸附率

Fig.1 Adsorption rates of different types of macroporous resin to wild plum skin pigments

由图 1 可知，D101、AB-8、NKA-9 树脂对野酸

梅皮色素的吸附率较高，其中 D101 的吸附效果最佳。

2.2 乙醇体积分数对解吸的影响

于 9 个 150mL 碘量瓶中分别加入 0.5000g 已经吸附了野酸梅皮色素的湿 D101 树脂，再分别加入体积分数 20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90% 的乙醇溶液，置振荡器上振荡 30min，使色素从树脂上解析。静置 5min，以溶剂作为参比溶液，在 510nm 处测吸光度。

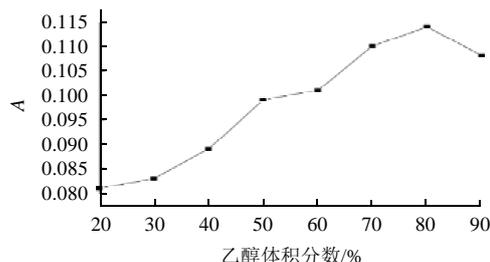


图 2 乙醇体积分数对解析的影响

Fig.2 Effect of ethanol concentration on desorption of wild plum skin pigments from D101 resin

如图 2 所示，在考察的乙醇体积分数范围内，随乙醇体积分数的增大，洗脱液的吸光度先增大后减小，80% 乙醇溶液作为洗脱剂时洗脱效果最好，因此，实验采用 80% 的酸性乙醇为洗脱液。

2.3 流速对吸附的影响

使 4 份由柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲溶液配制的相同浓度、相同体积的野酸梅皮色素溶液(pH3.0)，分别以 1.00、3.00、5.00、7.00mL/min 的流速，自上而下通过 4 个 D101 树脂柱(直径 1cm，树脂高度 15mL)，分管收集流出液，考察流速对 D101 树脂吸附野酸梅皮色素的影响。图 3 表明，随着流速的增加，吸附量下降，泄流量增大。

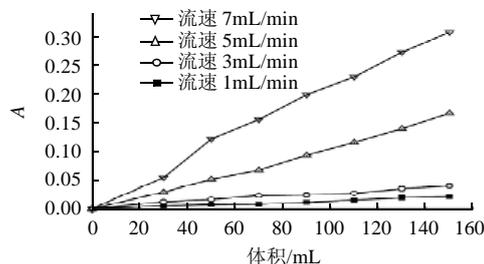


图 3 流速对吸附的影响

Fig.3 Effect of sample loading flow rate on adsorption of wild plum skin pigments on D101 resin

2.4 流速对解吸的影响

将预处理好的 D101 树脂浸泡于 10 倍体积的野酸梅皮色素溶液中(由柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲溶液配制，pH3.0)，待吸附达到平衡后装 3 个树脂柱(直径 1cm，树

脂高度 15mL)。分别用体积分数 80% 乙醇溶液以不同流速洗脱, 分管收集流出液, 以相同倍数定量稀释后测吸光度。考察不同洗脱速度(1.00、3.00、5.00mL/min)对解析的影响。结果如图 4 所示, 随着洗脱液流速的增大, 解吸效果逐渐下降, 洗脱流速为 1.00mL/min 时洗脱效果最佳。

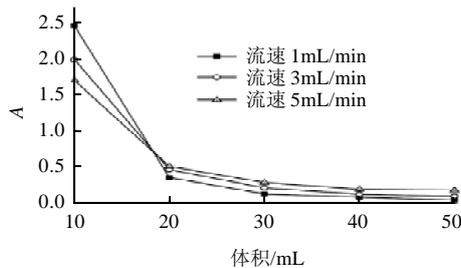


图 4 流速对解吸的影响

Fig.4 Effect of elution flow rate on desorption of wild plum skin pigments from D101 resin

2.5 树脂法提取野酸梅皮色素的性质

2.5.1 酸碱性对色素稳定性的影响

准确称取树脂法提取的野酸梅皮色素粉末 0.6000g, 用蒸馏水溶解并定容至 50mL, 分别取 2.00mL 色素溶液置于 7 个 10mL 具塞比色管中, 用一定浓度的 HCl 溶液和 NaOH 溶液调节 pH 值依次为 1、3、5、6、10、14, 定容, 在 510nm 处测定色素溶液的吸光度。

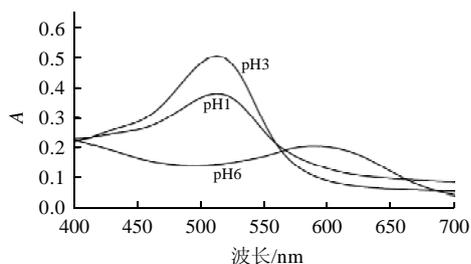


图 5 pH 值对色素稳定性的影响

Fig.5 Effect of pH value on the stability of wild plum skin pigments

如图 5 所示, 野酸梅皮色素对酸碱变化较敏感, 颜色发生显著变化, 可逆性较好。pH 值由 1 增大至 5 时, 颜色由深红变为淡红。pH > 5 时, 色素的最大吸收波长红移。pH 值由 6 增大至 14 时, 颜色变化为淡绿 - 灰绿 - 黄绿。

2.5.2 光照对色素稳定性的影响

在 5 个 10mL 具塞比色管中分别加入 10.00mL 相同浓度的色素溶液, 在日光照时间分别为 0、2、4、6、8h 时测定色素溶液的吸光度, 考察光照对色素稳定性的

影响。表 1 表明, 树脂法提取的野酸梅皮色素对光照较敏感。

表 1 光照对色素稳定性的影响

Table 1 Effect of light on the stability of wild plum skin pigments

光照时间/h	0	2	4	6	8
吸光度	0.309	0.257	0.234	0.200	0.142

2.5.3 温度对色素稳定性的影响

于 8 个 10mL 具塞比色管中分别加入 10.00mL 相同浓度的色素溶液, 分别置于不同温度的水浴中恒温 30min, 考察温度对色素稳定性的影响。表 2 表明, 当温度大于 30℃ 时有色降现象, 在 40~60℃ 之间趋于平稳。

表 2 温度对色素稳定性的影响

Table 2 Effect of temperature on the stability of wild plum skin pigments

温度/℃	25	30	40	50	60	70	80	90
吸光度	0.311	0.309	0.229	0.228	0.223	0.209	0.209	0.185

2.5.4 金属离子对色素稳定性的影响

准确称取树脂法提取的野酸梅皮色素粉末 0.6000g, 用蒸馏水溶解并定容至 250mL, 依次在若干个 10mL 比色管中, 分别加入 1.00mL 不同浓度的金属离子(Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Na^+)溶液, 用色素溶液定容到 10mL, 放置 30min, 测吸光度。

表 3 金属离子对色素稳定性的影响

Table 3 Influence of metal ions on the pigment of wild plum skins

金属离子	浓度/(mol/L)				
	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80
Na ⁺	0.309	0.187	0.135	0.104	0.035
Cu ²⁺	0.309	0.144	0.138	0.133	0.123
Mg ²⁺	0.309	0.222	0.152	0.110	0.053
Al ³⁺	0.309	0.382	0.317	0.226	0.153
Fe ³⁺	0.309	0.637	0.530	0.468	0.398

结果表明, 高浓度金属离子对色素稳定性的影响较大, 其中 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 影响最大。随 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 浓度的增大, Al^{3+} 使色素溶液由红色变为蓝黑色, Fe^{3+} 使色素溶液由红色变为棕黄色。

3 结论

3.1 研究大孔树脂分离纯化野酸梅皮色素的条件。比较 5 种树脂对野酸梅皮色素的吸附效果, 选出最优树脂 D101, 考察不同流速和洗脱剂浓度等对该树脂的吸附、解吸作用的影响。乙醇体积分数对洗脱效果有较大影响, 且体积分数为 80% 时洗脱效果最好。

3.2 对树脂法所得野酸梅皮色素的性质进行检测。色

素对酸碱比较敏感,在pH值小于4时相对稳定,颜色变化可逆;色素水溶液由pH5增大至pH6,溶液由淡红色变为淡绿色,变色灵敏,该色素能否作为天然酸碱指示剂有待于进一步研究。光照、高温、金属离子 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Na^{+} 等野酸梅果皮色素有不同程度的降色作用。该色素应避免与较高浓度的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等离子共存,要避光低温储存。

参考文献:

- [1] 姜洪芳,张卫明,张玖. 樱桃李色素提取及稳定性研究[J]. 中国野生植物资源, 2008, 27(5): 56-59.
- [2] 张钟,柳红. 超声波辅助提取黑糯玉芯色素稳定性的研究[J]. 饮料工业, 2006, 9(7): 11-15.
- [3] 李守君. 超临界流体 CO_2 萃取枸杞子红色素的工艺条件研究[J]. 中国食品添加剂, 2004(2): 25-27.
- [4] MACÍAS-SÁNCHEZ M D, MANTELL C, RODRÍGUEZ M, et al. Supercritical fluid extraction of carotenoids and chlorophyll a from *Nannochloropsis gaditana*[J]. Journal of Food Engineering, 2005, 66(2): 245-251.
- [5] CIURLIA L, BLEVE M, RESCIO L, et al. Supercritical carbon dioxide co-extraction of tomatoes (*Lycopersicon esculentum* L.) and hazelnuts (*Corylus avellana* L.): A new procedure in obtaining a source of natural lycopene[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2009, 49(3): 338-344.
- [6] 陈永快. 植物色素的应用现状及甘蔗色素的开发前景[J]. 福建甘蔗, 2006(2): 21-24.
- [7] 曾柏全,李伟,邓子牛,等. 冰糖橙皮色素的提取及稳定性研究[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(1): 14-17.
- [8] 陈洪,梁利华,谢建英. 大叶紫薇花色素提取及其稳定性研究[J]. 食品科技, 2007, 32(8): 201-204.
- [9] 张春兰,冯作山. 微波法萃取枸杞色素的研究[J]. 信阳农业高等专科学校学报, 2004, 14(4): 10-11.
- [10] 俞群娣,王怀宗,金玲玲. 盐角草红色素的微波提取工艺及其特性研究[J]. 现代食品科技, 2008, 24(2): 343-346.
- [11] 李进,瞿伟菁. 大孔树脂吸附分离黑果枸杞色素的研究[J]. 食品科学, 2005, 26(6): 47-51.
- [12] 赵彦杰. 用树脂法提取龙葵果紫红色素的研究[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2006, 34(9): 93-97.
- [13] ZHOU Jiachun, FENG Dawei, ZHENG Guosheng. Extraction of sesamin from sesame oil using macroporous resin[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 100(2): 289-293.
- [14] LIU Yongfeng, LIU Junxi, CHEN Xiaofen, et al. Preparative separation and purification of lycopene from tomato skins extracts by macroporous adsorption resins[J]. Food Chemistry, 2010, 123(4): 1027-1034.
- [15] GE Xintian, WAN Zhijian, SONG Nize, et al. Efficient methods for the extraction and microencapsulation of red pigments from a hybrid rose[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 94(1): 122-128.