

# 金丝小枣多糖的提取及脱色研究

李进伟, 丁霄霖

(江南大学 食品科学与安全教育部重点实验室, 江苏 无锡

214036)

**摘要** 利用金丝小枣(*Zizyphus Jujuba* cv. *Jinsixiaozao*)制取枣多糖,并对该制备过程中的两个主要工序—提取、脱色工艺条件进行研究。结果表明,枣多糖最佳的提取工艺条件为:超声功率86~96W,提取温度45~53℃,提取时间20min,料液比1:20;聚酰胺是理想的脱色剂,具有脱色、去除蛋白质、杂质三种功能,其脱色的最佳工艺条件为:聚酰胺用量为需脱色粗多糖的4倍,聚酰胺柱用1倍柱体积的去离子水以1.5ml/min的流速进行洗脱。  
**关键词**: 超声波提取; 枣多糖; 脱色

## Study on Supersonic Extraction and Decolorization of Polysaccharides from Chinese Jujube

LI Jin-wei, DING Xiao-lin

(Key Laboratory of Food Science and Safety, Ministry of Education, Southern Yangtze University,  
Wuxi 214036, China)

**Abstract:** Polysaccharides were extracted from *Zizyphus Jujuba* cv. *Jinsixiaozao*. Processes on supersonic extraction and decolorization were studied. Results showed that optimum extraction conditions are: sonic power ranges from 86W to 96W with extraction temperature from 45℃ to 53℃, and time 20min and stock ratio of 1:20. The best decolorant is polyamide. The content of polyamide is 4 times of crude polysaccharides, and the polyamide column is eluted with 1 column volumes of deionized water at flow rate of 0.8ml/min.

收稿日期: 2005-05-31

作者简介: 李进伟(1972-),男,博士研究生,主要从事天然活性成分及功能食品的研究与开发。

革兰氏阴性菌;其抗酵母活性大于抗霉菌活性,并且对黄曲霉均未表现出抗菌活性。

黄芩、黄柏和黄连表现出的抗菌活性相对较强,其中黄芩抗菌活性好、抗菌谱宽;黄连对部分供试菌有较强抗菌活性,但其抗菌范围较窄。连翘、厚朴、艾叶和五味子表现出的抗菌活性次之。甘草、川芎和金银花抗菌活性较差,其中川芎对所有供试菌无抗菌活性。

实验表明,70%乙醇提取液的抗菌活性高于水煎液,这是由于乙醇将中草药中的一些具有强抗菌活性成分提取出来,从而使醇提液表现出了较强的抗菌活性。对乙醇提取液中抗菌有效成分及其相互作用的研究将是下一步研究的重点,这将为植物源天然抗菌剂在食品防腐方面的研究和应用提供更多的理论基础。

植物是天然产物宝贵的自然资源之一。在我国民间,对中草药的研究和应用历史悠久,中草药也因此享誉全球。进一步加强抗菌植物资源的研究,可为解决人类一直追寻的高效低毒的防腐剂提供更大的可能

性,具有重要的现实意义,有着很好的应用前景。

### 参考文献:

- [1] 谢梅英. 食品微生物学[M]. 中国轻工业出版社, 2000. 183-189.
- [2] 张秀云, 余有本, 唐应芬. 天然防腐剂综述[J]. 饮料工业, 2001, 4(4): 1-5.
- [3] 徐宝才. 天然食品防腐剂的研究进展[J]. 江苏食品与发酵, 2001, (2): 26-28, (3): 1-3.
- [4] 周邦靖, 王世强, 范丽, 等. 中草药防腐剂的杀菌作用[J]. 微生物学通报, 1994, 21(1): 30-33.
- [5] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海科学技术出版社, 1999.
- [6] 卫生部. 食品卫生检验方法(微生物学部分)[M]. 中国标准出版社, 1995.
- [7] 侯永清, 张挺. 不同提取工艺对中草药抑菌效果的影响[J]. 饲料工业, 2003, 24(2): 9-10.
- [8] 周邦靖, 著. 常用中药的抗菌作用及其测定方法[M]. 科学技术出版社重庆分社, 1987.
- [9] M N Somchit, I Reezal, I Elysha Nur, et al. *In vitro* antimicrobial activity of ethanol and water extracts of *Cassia alata*[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2003, 84: 1-4.

**Key words** ultrasonically assisted extraction; Chinese jujube polysaccharides; decolorization

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)04-0150-05

红枣(*Zizyphus Jujuba cv.*)作为药食同源植物,在我国有悠久的食用和药用历史,其资源十分丰富,总量占世界资源的90%以上。医学研究发现,红枣具有健脾养胃,补中益气,滋肺强肾,缓解药毒,抑制癌细胞增殖的保健功效<sup>[1]</sup>。近年来,对红枣的研究开发日益深入,结果表明,红枣除含有丰富的维生素及Ca、P、Fe等矿物质元素,还含有生理活性极高的多糖。

多糖制备过程中的两个主要工序—提取、脱色直接影响提取产品的质量和色泽。因此,寻找合适的提取、脱色工艺条件是提高枣多糖质量的关键。本文以金丝小枣(*Zizyphus Jujuba cv. Jinsixiaozao.*)为原料,探讨超声波提取枣多糖的最佳工艺条件,并通过脱色选择试验,找出了适宜的脱色试剂,为枣多糖的提取、分离及其质量提高找到了有效途径和方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

金丝小枣由山东农科院果树研究所提供;

粉末活性炭 广东化学试剂厂;颗粒活性炭 广东化学试剂厂;吸附树脂 上海华震科技贸易公司;聚酰胺 中国医药集团上海化学试剂公司。

### 1.2 仪器

紫外-可见分光光度计;离心机;DJ-04粉碎机;旋转蒸发仪;电子分析天平;超声波粉碎机;WSC-S型全自动测色色差计。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 金丝小枣多糖的提取与精制

金丝小枣去核粉碎后,用工业酒精在70℃回流2次,每次3h,离心去除上清液,沉淀在60℃真空干燥,得到了去除掉部分单糖、低聚糖和酚类化合物的枣粉。取10g枣粉加水进行超声提取,离心后合并滤液,浓缩后用工业酒精调至含醇量为80%,静置过夜,离心后沉淀依次用无水乙醇、丙酮洗涤,得粗多糖。取粗多糖加水溶解上脱色柱,用水洗脱,收集流出液,浓缩后用工业酒精调至含醇量为80%,静置过夜,离心,沉淀,冷冻干燥后得脱色的精多糖。

#### 1.3.2 脱色试剂的选择

分别用聚酰胺、粉末活性炭、颗粒活性炭、吸附树脂做对比试验,确定脱色效果最好的试剂。

#### 1.3.3 脱色工艺条件的选择

确定效果最好的脱色试剂的用量、洗脱液的用量、洗脱速度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超声波提取枣多糖最佳条件的选择

多糖提取方法有水浸提法<sup>[2]</sup>、碱水浸提法<sup>[3]</sup>、微波提取法<sup>[4]</sup>、超声波提取法<sup>[5]</sup>等,通过预试验确定超声波提取法为最佳方法。

为了确定金丝小枣多糖的最佳提取工艺,采用响应面回归分析进一步优化提取条件。

根据单因素预试验结果选出最优水平作为试验的零水平,设计四因素五水平的三元二次通用旋转回归实验,四因素分别为超声功率、超声时间、提取温度、料液比,响应值为得率和纯度,因素编码值见表1。根据中心组合设计原理,共设计31个试验点。经响应面回归拟合,各试验因素对响应值的影响可用下列函数表示:

$$y_k = b_{k0} + \sum_{i=1}^4 b_{ki} x_i + \sum_{i=1}^4 b_{kii} x_i^2 + \sum_{j=1}^4 b_{kij} x_i x_j$$

由SAS' RSREG程序对试验数据进行处理,可知方程的相关系数R<sup>2</sup>值分别达到了0.9233、0.8031(见表2),说明方程的因变量与全自变量之间的回归效果显著,可以对试验进行分析和预测。

表1 提取枣多糖的因素编码值表

Table 1 Coded values during extraction of polysaccharides from Chinese jujube

自变量	代码	水平				
		-2	-1	0	1	2
温度(℃)	X <sub>1</sub>	40	50	60	70	80
超声功率(W)	X <sub>2</sub>	20	40	60	80	100
时间(min)	X <sub>3</sub>	10	15	20	25	30
料液比	X <sub>4</sub>	1:10	1:15	1:20	1:25	1:30

由统计分析可知,提取温度、超声功率、提取温度的二次项以及提取温度和超声功率之间的交互作用对产率均有显著影响(p<0.05)。在较高的温度以及较低的超声功率范围内或较低的温度以及较高的超声功率范围内,多糖得率较高(图1A);在一定的温度和时间,多糖得率随着料液比的提高而缓慢上升,当超声功率为76~90W时,其得率较高(图1B)。对于纯度来说,提取温度、超声功率、超声时间、超声功率与料液比的交互作用以及提取温度与超声功率的二次项影响显著(p<0.05,见表2)。当提取时间与料液比一定,温度为45~64℃,超声功率为60~96W时,多糖的纯度较高(图2A);在一定的温度和时间,纯度随着功率的

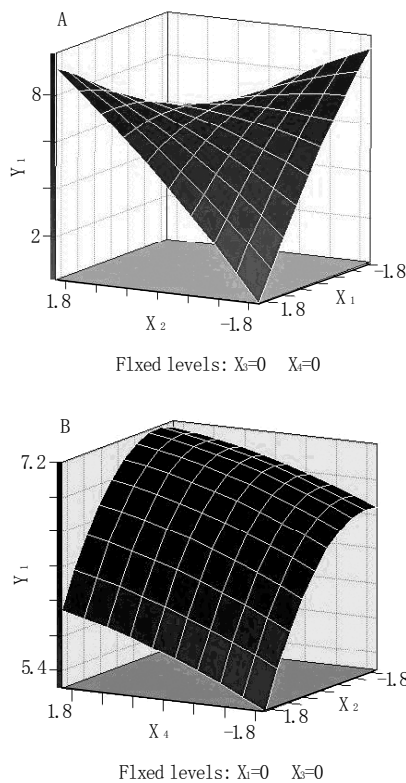


图1 提取条件对多糖得率影响的响应面立体图

Fig.1 The response surface plots of the yield as a function of extraction conditions

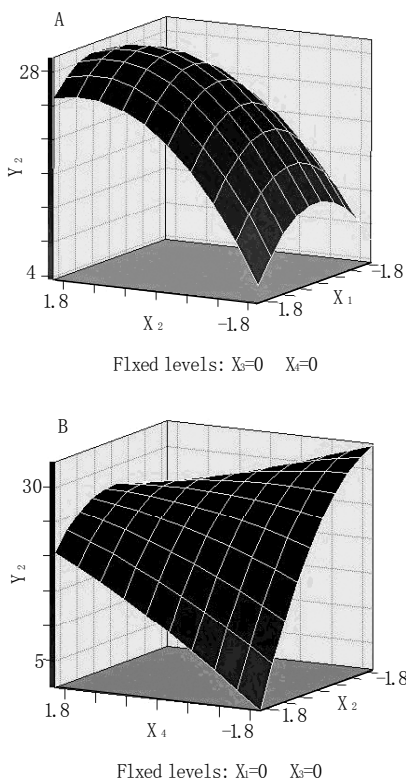


图2 提取条件对多糖纯度影响的响应面立体图

Fig.2 The response surface plots of the purity as a function of extraction conditions

表2 多糖得率与纯度的响应曲面法回归系数取值

Table 2 Regression coefficient for polysaccharides yield and purity

相关系数	Y <sub>1</sub> 得率 (%)	Y <sub>2</sub> 纯度 (%)
b <sub>0</sub>	6.8286	27.5171
b <sub>1</sub>	0.32 <sup>a</sup>	-1.6592 <sup>c</sup>
b <sub>2</sub>	0.3158 <sup>a</sup>	3.4317 <sup>a</sup>
b <sub>3</sub>	0.1533	-1.9433 <sup>c</sup>
b <sub>4</sub>	0.1517	0.465
b <sub>11</sub>	-0.1776 <sup>c</sup>	-2.0491 <sup>b</sup>
b <sub>22</sub>	-0.1288	-1.9553 <sup>b</sup>
b <sub>33</sub>	-0.0201	-1.1041
b <sub>44</sub>	-0.0200	-0.3353
b <sub>12</sub>	-1.0486 <sup>a</sup>	-0.5788
b <sub>13</sub>	0.0563	-0.1825
b <sub>14</sub>	0.0413	-0.4963
b <sub>23</sub>	-0.1688	-1.5575
b <sub>24</sub>	-0.0138	-2.3738 <sup>c</sup>
b <sub>34</sub>	0.0238	0.5275
R <sup>2</sup>	0.9233	0.8031
F	13.7579	4.6617
Probability of F value	0.0001	0.0021

注: a 表示  $p < 0.001$ ; b 表示  $p < 0.01$ ; c 表示  $p < 0.05$ 。

提高而显著增加(图2B)。多糖较佳的提取工艺应该具有较高的产率和纯度,综合上述结果,提取温度、超声功率均显著性影响多糖的得率与纯度,由响应面等高线

重叠图(固定提取时间与料液比)可知(见图3),其最佳的工艺条件为:提取温度  $45 \sim 53^{\circ}\text{C}$ , 超声功率  $86 \sim 96\text{W}$ , 提取时间  $20\text{min}$ , 料液比  $1:20$ 。

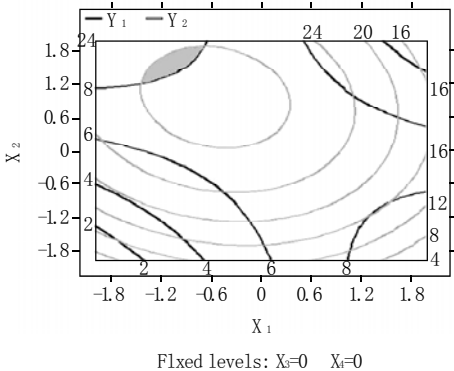


图3 多糖得率与纯度的等高线叠加图

Fig.3 Contour plot for yield and purity

## 2.2 脱色剂的选择

金丝小枣粗多糖液分别用聚酰胺、粉末活性炭、颗粒活性炭、吸附树脂进行处理,通过试验可知:粉末活性炭和粗多糖溶液易形成粘稠胶状物质,不容易进行分离;颗粒活性炭对糖液脱色作用不明显;吸附树脂脱色效果较好,但多糖的回收率较低;聚酰胺脱色效果

较好, 糖的回收率较高, 同时可去除粗多糖中的蛋白质和杂质; 故本实验确定聚酰胺为理想的脱色剂。

### 2.3 脱色条件的确定

#### 2.3.1 聚酰胺用量对脱色效果的影响

分别取粗多糖 20g, 溶于 300ml 的去离子水中, 然后添加到 40、60、80、100、120g 聚酰胺柱(40 × 580mm)中进行吸附, 1 倍柱体积的去离子水以 1.0ml/min 的流速进行洗脱, 流出液浓缩后冷冻干燥得脱色多糖, 色差计测其多糖颜色(表 3)。从表 3 可以看出, 随着聚酰胺用量的增加, 其 L 值增大, a、b 值减小; 糖的回收率逐渐下降。Duncan 新复极差统计分析表明: 当聚酰胺用量超过 80g, 对 L、b 值并没有显著性的影响( $p > 0.05$ ), 但糖的回收率却有显著性的差异( $p < 0.05$ )。为了尽可能多地保留多糖, 节约处理费用, 确定聚酰胺用量为 80g(粗多糖的 4 倍)。

表 3 聚酰胺用量对粗多糖脱色效果的影响

Table 3 Effect of polyamide dosage on decolorization of crude polysaccharides

聚酰胺(g)	L 值	a 值	b 值	糖的回收率(%)
40	24.52 ± 0.55 <sup>a</sup>	36.49 ± 0.68 <sup>a</sup>	25.37 ± 0.44 <sup>a</sup>	92.05 ± 1.01 <sup>a</sup>
60	32.37 ± 0.82 <sup>b</sup>	30.89 ± 0.47 <sup>b</sup>	21.59 ± 0.62 <sup>b</sup>	87.55 ± 0.78 <sup>b</sup>
80	39.98 ± 0.37 <sup>c</sup>	26.05 ± 0.61 <sup>c</sup>	18.36 ± 0.51 <sup>c</sup>	83.82 ± 0.83 <sup>c</sup>
100	40.81 ± 0.72 <sup>c</sup>	24.91 ± 0.32 <sup>c</sup>	17.54 ± 0.47 <sup>cd</sup>	78.54 ± 0.62 <sup>d</sup>
120	41.03 ± 0.46 <sup>c</sup>	23.11 ± 0.41 <sup>d</sup>	16.94 ± 0.33 <sup>d</sup>	76.65 ± 0.63 <sup>e</sup>

注: 同一列内不同字母表示具有显著性差异。

表 4 洗脱体积对粗多糖脱色效果的影响

Table 4 Effect of elution volume on decolorization of crude polysaccharides

洗脱体积/柱体积	L 值	a 值	b 值	糖的回收率(%)
0.5	40.65 ± 0.71 <sup>a</sup>	24.22 ± 0.67 <sup>a</sup>	17.95 ± 0.42 <sup>a</sup>	77.32 ± 0.67 <sup>a</sup>
1.0	39.98 ± 0.37 <sup>a</sup>	26.05 ± 0.61 <sup>b</sup>	18.36 ± 0.51 <sup>a</sup>	83.82 ± 0.83 <sup>b</sup>
1.5	33.09 ± 0.51 <sup>b</sup>	29.55 ± 0.83 <sup>c</sup>	20.32 ± 0.94 <sup>b</sup>	85.31 ± 0.36 <sup>c</sup>
2.0	28.36 ± 0.43 <sup>c</sup>	32.14 ± 0.045 <sup>d</sup>	22.51 ± 0.39 <sup>c</sup>	89.21 ± 0.51 <sup>d</sup>
2.5	25.91 ± 0.65 <sup>d</sup>	35.69 ± 0.73 <sup>e</sup>	24.97 ± 0.66 <sup>d</sup>	90.33 ± 0.59 <sup>e</sup>

注: 同一列内不同字母表示具有显著性差异。

#### 2.3.2 去离子水用量对脱色效果的影响

分别取粗多糖 20g, 溶于 300ml 的去离子水中, 然后添加到 80g 的聚酰胺柱(40 × 580mm)中进行吸附, 用 0.5、1、1.5、2、2.5 倍柱体积的去离子水以 1.0ml/min 的流速进行洗脱, 流出液浓缩后冷冻干燥得脱色多糖。其多糖颜色如表 4 所示, 可以看出, 随着洗脱体积的增加, 其 L 值减小, a、b 值增大; 糖的回收率逐渐增加。Duncan 新复极差统计分析表明: 当洗脱体积小于 1 倍柱体积时, 对 L、b 值并没有显著性的影响( $p > 0.05$ ), 但糖的回收率却有显著性的差异( $p < 0.05$ )。故选择 1 倍柱体积的去离子水进行洗脱。这是因为金丝小枣中的色素

一般为酚类、羟基蒽醌衍生物等物质<sup>[6]</sup>。由于酚类、羟基蒽醌衍生物的极性小于多糖的极性, 用极性较强的去离子水洗脱时, 多糖先被洗脱下来, 从而与色素分离。但洗脱体积大于 1 倍柱体积时, 极性较强的部分色素也被洗脱下来, 故其 L 值减小, a、b 值增大。

#### 2.3.3 洗脱速度对脱色效果的影响

分别取粗多糖 20g, 溶于 300ml 的去离子水中, 然后添加到 80g 的聚酰胺柱(40 × 580mm)中进行吸附, 以 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5ml/min 的流速进行洗脱, 流出液浓缩后冷冻干燥得脱色多糖。其多糖颜色如表 4 所示, 可以看出, 洗脱速度对其 L、a、b 值的影响较小; 但多糖的回收率随洗脱速度的增大而逐渐减小。Duncan 新复极差统计分析表明: 当洗脱速度小于 1.5ml/min 时, 多糖的回收率没有显著性的差异( $p > 0.05$ )。洗脱速度越小, 耗时越长, 故选择洗脱速度 1.5ml/min 进行洗脱。

表 5 洗脱速度对粗多糖脱色效果的影响

Table 5 Effect of flow rate on decolorization of crude polysaccharides

洗脱速度(ml/min)	L 值	a 值	b 值	糖的回收率(%)
0.5	39.15 ± 0.31 <sup>a</sup>	26.54 ± 0.37 <sup>a</sup>	18.01 ± 0.45 <sup>a</sup>	85.04 ± 0.78 <sup>a</sup>
1.0	39.98 ± 0.37 <sup>a</sup>	26.05 ± 0.61 <sup>a</sup>	18.36 ± 0.51 <sup>a</sup>	83.82 ± 0.83 <sup>ab</sup>
1.5	40.21 ± 0.51 <sup>ab</sup>	25.23 ± 0.31 <sup>a</sup>	18.22 ± 0.37 <sup>a</sup>	82.65 ± 0.64 <sup>b</sup>
2.0	40.93 ± 0.45 <sup>bc</sup>	24.89 ± 0.31 <sup>a</sup>	17.98 ± 0.41 <sup>a</sup>	76.51 ± 0.73 <sup>c</sup>
2.5	41.54 ± 0.47 <sup>c</sup>	24.03 ± 0.56 <sup>a</sup>	17.88 ± 0.32 <sup>a</sup>	71.89 ± 0.81 <sup>d</sup>

注: 同一列内不同字母表示具有显著性差异。

## 3 结 论

3.1 超声波提取金丝小枣的最佳工艺条件为: 提取温度 45~53℃, 超声功率 86~96W, 提取时间 20min, 料液比 1:20。

3.2 聚酰胺与粉末活性炭、颗粒活性炭、吸附树脂相比, 脱色效果最好, 多糖的回收率较高, 同时可去除粗多糖中的蛋白质和杂质。

3.3 脱色的最佳工艺条件为: 聚酰胺用量为需脱色粗多糖的 4 倍, 聚酰胺柱用 1 倍柱体积的去离子水以 1.5ml/min 的流速进行洗脱。

## 参考文献:

- [1] 超予. 红枣保健新功用[J]. 家庭中医药, 2000, (3): 7-8.
- [2] Hong-Xi X, Spencer HS, Song F, et al. Isolation and characterization of an anti-HSV polysaccharide from *Prunella vulgaris*[J]. Antiviral Research, 1999, 44: 43-54.
- [3] Renard CM, Iemeunier C, Thibault JF. Alkaline extraction of xyloglucan from de Pectinised apple pomace: optimization and characterization[J]. Carbohydrate Polymers, 1995, 28: 209-216.
- [4] 刘依, 韩鲁佳. 微波技术在板蓝根多糖提取中的应用[J]. 中国农业

# 酵母细胞微胶囊化丁香油的研究

王金宇<sup>1,2</sup>, 李淑芬<sup>1,\*</sup>, 关文强<sup>3</sup>

(1. 天津大学化工学院 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072

2. 河北科技大学生物科学与工程学院, 河北 石家庄 050018;

3. 国家农产品保鲜工程技术研究中心, 天津 300384)

**摘 要:** 以干啤酒酵母细胞为壁材制备丁香油微胶囊。通过正交试验考察了包埋温度、包埋时间、心材比等因素对微胶囊化丁香油的影响。结果表明, 选择包埋温度 70℃、包埋时间 9h 和心材比为 1ml/g 的条件比较适宜, 微胶囊中丁香油包埋率可达 41.26%。通过显微镜观察, 微胶囊呈球形, 大小均一, 细胞质内充满亮亮的精油。通过馒头防腐实验, 表明丁香油微胶囊具有一定的缓释抑菌效果。

**关键词:** 微胶囊; 干啤酒酵母; 丁香油; 正交试验; 缓释; 抑菌效应

## Microencapsulation of Clove Oil by Utilizing Yeast Cell

WANG Jin-yu<sup>1,2</sup>, LI Shu-fen<sup>1,\*</sup>, GUAN Wen-qiang<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. School of Bioscience and Bioengineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 3. National Engineering Technology Research Center for Preservation of Agricultural Products, Tianjin 300384, China)

**Abstract:** The microcapsule of Clove Oil (CO) was prepared by utilizing dried beer yeast (*S. cerevisiae*) cell as wall materials. The effects of encapsulating temperature, encapsulating time and the ratio of CO to yeast on microencapsulation of CO were investigated by orthogonal experiment design. The results showed that the yield of CO encapsulated in yeast-based microcapsule can reach 41.26% under the conditions of encapsulating temperature at 70℃, encapsulating time of 9h and the ratio of CO to yeast as 1ml/g. The morphology of the microcapsule containing CO observed by microscope is global, with homogeneous size. A major proportion of the cytoplasm is occupied by the twinkling CO. The product has some antiseptic sustaining-release effect on the steambread.

**Key words** microcapsule; dried beer yeast; Clove oil; orthogonal experiment; sustained-release; antiseptic effect  
中图分类号: TS202.3 文献标识码: A 文章编号: 1002-6630(2006)04-0154-04

微胶囊技术通常是利用天然的或合成的高分子材料作为成膜物质制备微胶囊<sup>[1]</sup>。被包在微胶囊内部的物质称为囊心, 外部由成膜材料形成的膜称为囊壁。制备微胶囊通常采用化学方法、物理方法和物理化学方法三类。但不管哪种方法, 一般都存在制备过程复杂、条

件控制精度高、成本高、产品质量稳定性差、合适囊壁材料选择困难等局限性。

20 世纪 70 年代, Shank 发明利用微生物细胞作为天然囊壁材料制备微胶囊的技术<sup>[1,2]</sup>。由于酵母细胞呈球形或椭圆形, 以分散的单细胞状态存在, 大小在几微

收稿日期: 2005-05-31

\*通讯作者

作者简介: 王金宇(1970-), 男, 讲师, 博士研究生, 主要从事天然产物研究与开发。

大学学报, 2002, 7(2): 27-30.

[5] Hromadkova Z, Ebringerova A. Ultrasonic extraction of plant materials—investigation of hemicellulose release from buckwheat hulls[J]. Ultra-

sonics Sonochemistry, 2003, 10: 127-133.

[6] 凌关庭. 天然食品添加剂手册(第三版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 258.