用树脂法提取龙葵果紫红色素的研究*

赵彦杰
(山东临沂师范学院 农林学院, 山东 临沂 276000)

[摘 要] 以龙葵果为原料, 研究了不同树脂对龙葵果紫红色素的吸附率和解吸效果, 及不同洗脱剂的洗脱效果, 确定了用树脂法提取龙葵果紫红色素的工艺, 并对用该工艺提取的龙葵果紫红色素的性质进行了检测。结果表明, AB-8 树脂对龙葵果色素的吸附和解吸效果较好, 用体积分数50% 乙醇洗脱100 min 得到的产品质量较好, 树脂法提取的龙葵果紫红色素色价为35, 产品收率为12.6 g/kg; AB-8 树脂重复使用20 次后吸附率仅降低1.45%; 树脂法提取的色素水溶性好, 在酸性条件下具有较好的稳定性, 有一定的耐光性, 在80 ℃以下热稳定性较好, 且对低浓度的常用食品添加剂比较稳定; Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 对色素液无影响, 但 Ca^{2+}, Al^{3+} 对色素液有增色作用, Fe^{3+} 对色素液具有变色作用; 氧化剂 H_2O_2 和还原剂 $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ 均会加速色素的降解。

[关键词] 龙葵果; 紫红色素; 树脂; 提取工艺; 理化性质
[中图分类号] TS202.3 [文献标识码] A [文章编号] 1671-9387(2006)09-0093-05

食品色泽是评定食品质量的重要指标, 只有色、香、味俱佳的食品才能引起人们的食欲。人工合成色素由于色泽鲜艳、着色力强、用量少、性能稳定、价格低廉而在食品工业中得以广泛使用。但由于许多合成食用色素对人体有影响或危害, 因而人们越来越重视对天然食品色素的开发和利用[1-5]。龙葵(*Solanum nigrum* L.)为茄科茄属野生草本植物, 别名野葡萄、天宝豆等, 在全国各地均有分布, 具有很高的营养价值和药理作用[6-12]。龙葵果成熟时为紫黑色, 内含丰富的紫红色素, 是一种值得研究和开发的天然食用色素资源[11-12]。大孔吸附树脂(Macrofeticulaf Resin)是一类有机高聚物吸附剂, 具有多孔网状结构和较好的吸附性能, 目前已广泛应用于废水处理、医药工业和食品工业[13-16]等领域。龙葵果紫红色素的提取目前多采用提取剂浸提法[17-20], 而用树脂法提取尚未见报道。为此, 本试验对用树脂提取龙葵果紫红色素的工艺进行了研究, 并对该工艺提取的龙葵果紫红色素的性质进行了检测, 以为龙葵果紫红色素的开发和利用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材 料

完全成熟的龙葵果果实于2005年8月采自山东临沂茶山园艺场。

1.2 主要仪器与试剂

722型光栅分光光度计(四川仪表九厂), 旋转蒸发器RE-52(上海安亭电子仪器厂), UV 1100 紫外-可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司), ZK-82A 型真空干燥箱(上海实验仪器总厂)。

D_{101}-A 树脂, D_{101}-C 树脂(天津农药总厂); AB-8 树脂, X-5 树脂和NKA-2 树脂(南开大学化工厂), 树脂按常规方法活化。其他试剂均为化学纯。

1.3 树脂法提取龙葵果紫红色素的工艺

龙葵果原汁在醋酸溶液(pH = 2)中浸泡24 h后, 过滤得色素提取液。参考文献[14]和[18]的方法, 确定用树脂提取龙葵果紫红色素的工艺。

1.4 树脂的选择

1.4.1 不同树脂对龙葵果紫红色素的吸附和解吸效果 (1) 不同树脂对龙葵果紫红色素的吸附率。分别称取1.00 g 的 D_{101}-A、D_{101}-C、AB-8、X-5 和NKA-2 树脂, 活化后置于100 mL 锥形瓶中, 并加入20 mL 浓度为0.5 mg/mL 的龙葵果紫红色素提取液, 在室温下吸附24 h。用722型光栅分光光度计于540 nm 处测吸附前和吸附后的吸光度, 计算各树脂对龙葵果紫红色素的吸附率, 并比较其大小。吸附率% = (吸附前吸光度×吸附液体积- 吸附后吸光度×吸附液体积)/(吸附前吸光度×吸附液体积)。

(2) 不同树脂对龙葵果紫红色素的解吸效果。分

* [收稿日期] 2006-05-29
[作者简介] 赵彦杰(1965-), 男, 山东临沂人, 副教授, 主要从事植物资源开发和利用研究。E-mail: zhaoyanjie1882@126.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

别称取3.00 g已吸附了龙葵果紫红色素的D_{101}-A、D_{101}-C、AB-8、X-5和NKA-2湿树脂,各加入体积分数50%的乙醇50 mL,在常温下静态洗脱1 h,测定洗脱液在540 nm处的吸光度,比较不同树脂对龙葵果紫红色素的解吸效果。

1.4.2 树脂的重复使用性能 称取4.00 g活化的AB-8树脂上柱,取50 mL、pH值为3、在540 nm处吸光度为0.825的龙葵果紫红色素提取液进行动态吸附,控制其流速为2 mL/min,测流出液吸光度。然后用等量的体积分数50%乙醇和蒸馏水进行洗脱,再进行色素的动态吸附并测流出液吸光度。循环使用AB-8树脂20次,检验其重复使用性能。

1.5 不同洗脱剂对龙葵果紫红色素的洗脱效果

称取3.00 g已吸附了龙葵果紫红色素的AB-8湿树脂,向其中分别加入体积分数均为50%的甲醇、丙酮、乙酸乙酯和乙醇各50 mL,在常温下静态洗脱,洗脱时间分别为40, 60, 80和100 min,测定洗脱液在540 nm处的吸光度,比较洗脱效果。

1.6 树脂法提取的龙葵果紫红色素的性质

1.6.1 龙葵果紫红色素的吸收光谱 取用树脂法提取的龙葵果紫红色素0.5000 g于100 mL的容量瓶中,加蒸馏水溶解定溶,制成色素溶液并放置24 h后,用UV 1100紫外-可见分光光度计,在460~600 nm波长内扫描,得龙葵果紫红色素的吸收光谱图,从中找出龙葵果紫红色素的最大吸收峰。

1.6.2 色价及色素产品收率的测定 准确称树脂法提取的龙葵果紫红色素0.1000 g,用蒸馏水配制成100.00 mL溶液,用1 cm比色皿测其在540 nm处的吸光度,以下式计算色价[21]: $E^{1\%}_{1\,cm}$ 540 nm = $A \cdot R$。式中,A为样品溶液吸光度;R为100 mL浸提液稀释至上机测试的稀释倍数。

取10.00 g成熟的龙葵鲜果,用树脂法提取龙葵果紫红色素,称重,计算龙葵果紫红色素提取率。

1.6.3 龙葵果紫红色素理化的性质 (1)色素的溶解性及热、光稳定性测定。常温下各取0.1 g龙葵果紫红色素,分别加入25 mL不同溶剂(体积分数10% HCl, 0.1 mol/L Na_2CO_3,蒸馏水,体积分数60%乙醇及体积分数均为50%的丙酮、乙醚、环乙烷和乙酸乙酯)进行溶解性试验;取0.1 g龙葵果紫红色素,用蒸馏水溶解定容至25 mL,在不同的温度(20, 40, 60, 80和100 ℃)下观察其颜色变化,进行热稳定性试验;将pH分别为1, 2, 3, 4和5的龙葵果紫红色素水溶液均置于无色透明具塞的玻璃瓶中,存放在室内朝阳处,间隔一定时间观察颜色变化,进行光稳定性试验。

(2)pH、金属离子、常用食品添加剂及氧化还原剂对色素的影响。吸取20 mL 0.50 mg/mL的龙葵果紫红色素水溶液,用0.1 mol/L HCl或0.1 mol/L NaOH溶液调节pH,观察颜色变化;吸取220 mL 0.50 mg/mL的龙葵果紫红色素水溶液,向其中分别加3 mL 0.50 mg/mL的Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Al^{3+}和Fe^{3+}等金属离子水溶液,观察色素稳定性;分别向色素溶液中加入不同浓度的蔗糖(5, 10, 15和20 g/kg)和苯甲酸钠(0.1, 0.5, 1.0, 1.5和2.0 g/kg),观察其对色素的影响;在色素溶液中加入一定浓度(0.1, 1.0, 2.0和5.0 g/kg)的氧化剂H_2O_2和一定浓度(0.1, 1.0, 2.0和5.0 g/kg)的还原剂$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$,观察其对色素的影响。

2 结果与分析

2.1 AB-8树脂法提取龙葵果紫红色素的最佳工艺

树脂提取龙葵果紫红色素的最佳工艺为:龙葵果 $\xrightarrow{\text{酸水提取}}$ 提取液 $\xrightarrow[\text{50\%乙醇洗脱}]{\text{树脂吸附 淋洗}}$ 解吸液 $\xrightarrow{\text{减压浓缩 干燥}}$ 龙葵果紫红色素。

2.2 不同树脂对龙葵果紫红色素的吸附解吸效果

2.2.1 对龙葵果紫红色素的吸附效果 由表1可知,AB-8树脂的吸附率最高,达83.29%;NKA-2树脂的吸附率最低,为58.29%。

表1 不同树脂对龙葵果紫红色素的吸附率

Table 1 Adsorption rate of *Solanum nigrum* purplish red pigment with different resins

树脂 Resin	树脂量/g Resins amount	吸附前吸光度 Absorbency before adsorption	吸附后吸光度 Absorbency after adsorption	吸附率/% Adsorption rate
D_{101}-A	1.00	0.856	0.163	80.96
D_{101}-C	1.00	0.856	0.217	74.65
AB-8	1.00	0.856	0.143	83.29
X-5	1.00	0.856	0.161	81.19
NKA-2	1.00	0.856	0.357	58.29

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.2.2　对龙葵果紫红色素的解吸效果　表2结果表明, 以体积分数50%乙醇作为洗脱剂, AB-8树脂对龙葵果紫红色素的解吸效果最好; 其次是D_{101}-A、X-5和D_{101}-C树脂; NKA-2树脂的解吸效果最差。

表2　不同树脂对龙葵果紫红色素的解吸效果

Table 2　Desorption effect of *Solanum nigrum* purplish red pigment with different resins

吸光度 Absorbency	D_{101}-A	D_{101}-C	AB-8	X-5	NKA-2
解吸前 Before desorption	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138
解吸后 After desorption	0.482	0.453	0.507	0.470	0.289

注: 表中数据代表洗脱液在540 nm处的吸光度。表4同。

Note: Datas in Table 2 mean absorbency of desorbing solution at 540 nm. Table 4 is the same.

2.3　AB-8树脂的重复使用性能

从表3可以看出, AB-8树脂重复循环使用20次时, 流出液的吸光度基本不变, 吸附率仅降低1.45%, 说明AB-8树脂对龙葵果紫红色素的重复吸附效果仍然较好。

表3　AB-8树脂的重复使用结果

Table 3　Result of repetition using AB-8 resin

重复次数 Repetition times	流出液吸光度 Absorbency of flowed out the fluid	吸附率/% Adsorption rate	重复次数 Repetition times	流出液吸光度 Absorbency of flowed out the fluid	吸附率/% Adsorption rate
1	0.138	83.27	11	0.142	82.79
3	0.139	83.15	13	0.144	82.55
5	0.140	83.03	17	0.147	82.18
7	0.141	82.91	20	0.150	81.82
9	0.142	82.79			

2.4　不同洗脱剂对龙葵果紫红色素的洗脱效果

由表4可知, 体积分数50%乙醇洗脱100 min的效果最好。

表4　不同洗脱剂对龙葵果紫红色素的洗脱效果

Table 4　Elution effect of *Solanum nigrum* purplish red pigment with different eluents

时间/min Time	体积分数50%洗脱剂　50% eluent			
	甲醇 Methanolo	丙酮 Acetone	乙酸乙酯 Ethyl acetate	乙醇 Ethanol
40	0.184	0.102	0.026	0.306
60	0.370	0.250	0.083	0.507
80	0.452	0.341	0.134	0.582
100	0.507	0.410	0.254	0.667

2.5　龙葵果紫红色素的性质

2.5.1　吸收光谱　由图1可以看出, 龙葵果紫红色素的最大吸收峰为540 nm。

2.5.2　色价及其提取率　经测定, 龙葵果紫红色素稀释液在540 nm处的吸光度为0.035, 100 mL浸提液稀释至上机测试的稀释倍数R为1 000, 所以色价$E^{1\%}_{1\,cm}$540 nm = A · R = 0.035×1 000= 35。

10.00 g完全成熟的龙葵鲜果用树脂法提取得龙葵果紫红色素0.126 g, 因此龙葵果紫红色素的提取率为12.6 g/kg。

2.5.3　溶解性及热、光稳定性　试验结果表明, 该色素易溶于水、乙醇、丙酮、酸、碱等极性溶剂, 不溶于乙醚等非极性溶剂; 从室温到80 ℃, 温度对色素吸光度无明显影响, 只有当温度超过80 ℃, 才会对色素具有较强的降解作用, 这说明该色素在适当温度下的热稳定性较好; 将pH为1～5的色素溶液均置于无色透明具塞的玻璃瓶中, 存放于室内朝阳处, 色素在1～10 d内颜色基本不变, 表明该色素有一

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

定的耐光性。

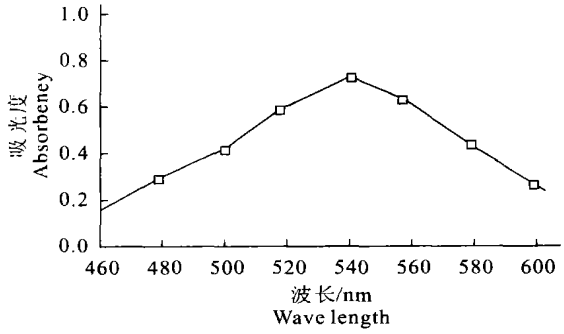

图1 龙葵果紫红色素的特征吸收光谱曲线

Fig. 1 Spectrum characteristics of *Solanum nigrum* purplish red pigment

2.5.4 pH、金属离子、常用食品添加剂及氧化还原剂对色素的影响 结果表明,该色素在酸性(pH≤5)条件下较稳定,在中性和碱性条件下颜色逐渐变淡,但无沉淀及其他现象发生,所以该色素适宜在酸性条件下使用。由表5可看出,Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}和Zn^{2+}对色素液无影响,但Cu^{2+}、Al^{3+}对色素液具有增色作用,Fe^{3+}对色素液具有变色作用。

该色素液的吸光度随蔗糖浓度的增加而逐渐增大,而目测颜色均为红色,可见蔗糖的存在对该色素具有增色作用,但影响不显著;除0.1 g/kg的苯甲酸钠对龙葵果紫红色素液影响很小外,其他几种浓度的苯甲酸钠均使色素液产生白色絮状沉淀,浓度越大,沉淀越多,色素液颜色变浅;氧化剂H_2O_2和还原剂$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$,均会加速色素的降解。

表5 金属离子对龙葵果紫红色素液颜色的影响

Table 5 Influence of metal ions on colour of *Solanum nigrum* purplish red pigment

项目 Items	对照 Contrast	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}
吸光度 Absorbency	0.620	0.605	0.608	0.635	0.618	0.610	0.748	0.739	0.408
颜色 Colour	红 Red	红 Red	红 Red	红 Red	红 Red	红 Red	深红 Dark red	深红 Dark red	浅黄 Light yellow

3 结论与讨论

(1)D_{101}-A、D_{101}-C、AB-8、X-5、NKA-2 5种树脂对龙葵果紫红色素均有良好的吸附性能,其中以AB-8树脂的吸附性能最佳,且重复使用20次后吸附性能依然稳定。若树脂经反复使用后颜色变深,吸附效果下降时,则需再生,可用体积分数2%盐酸和30 g/L氢氧化钠依次浸泡12 h,然后用蒸馏水洗至中性即可。如果柱上有悬浮物和破碎的小树脂颗粒,可将树脂盛于烧杯中,用悬选法除去。

(2)供试的甲醇、丙酮、乙酸乙酯和乙醇4种洗脱剂中,以体积分数50%乙醇对龙葵果紫红色素的洗脱效果最好。

(3)用树脂提取龙葵果紫红色素的最佳工艺如下:龙葵果$\xrightarrow{\text{酸水提取}}$提取液$\xrightarrow[\text{50\%乙醇洗脱}]{\text{树脂吸附 淋洗}}$解吸液$\xrightarrow{\text{减压浓缩 干燥}}$龙葵果紫红色素。

(4)AB-8树脂法提取的龙葵果紫红色素质量好、色价高(达35)。刘良等[20]用pH为2、体积分数95%乙醇为提取溶剂提取的龙葵果紫红色素色价仅为24.2,明显低于本试验结果。

(5)本试验用AB-8树脂提取的龙葵果紫红色素,在酸性条件下较稳定,色泽鲜艳,水溶性好;在80℃以下热稳定性较好;有一定的耐光性;易被氧化剂和还原剂破坏,因此应避免与氧化剂和还原剂共存。低浓度的常用食品添加剂(蔗糖、苯甲酸钠)对色素无影响;Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}离子对色素液的颜色均无影响,但Cu^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}等离子对色素液具有增色或变色作用。本试验测定的龙葵果紫红色素的理化性质结果与木合塔尔·吐尔洪等[18]和徐雅琴等[19]的研究结果基本一致。

[参考文献]

[1] 陈 合,许牡丹.新型食品原料制备技术与应用[M].北京:化学工业出版社,2003:238.

[2] 任玉华,李 华,邴贵德,等.天然食用色素——花色苷[J].食品科学,1995,16(7):22-27.

[3] 庄志仁.天然着色剂在食品中的应用[J].中国食品工业,2000(10):38-39.

[4] 凌关庭.食品添加剂手册[M].北京:化学工业出版社,1997.

[5] Anikina E V, Syrchina A I, Vereshchagin A L, et al. A bitteriridoid glucoside from *Lonicera caerulea* fruits[J]. Khimiyaprirodhykh-

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Soedinenii, 1988(4): 598-600.
[6] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编: 上[M]. 北京: 人民教育出版社, 1988.
[7] 米　拉. 野生龙葵果中营养成分的研究[J]. 内蒙古农业大学学报, 2002, 23(1): 98-100.
[8] 那顺孟. 野生龙葵果中矿物质及维生素含量的分析研究[J]. 内蒙古农业大学学报, 2000, 21(3): 35-38.
[9] 孙晓林. 龙葵中氨基酸及无机元素的分析[J]. 中国野生植物资源, 1995(2): 48-51.
[10] Tandon S L, Rao G R. Inter relationship within the *Solanum nigrum* complex[J]. Indian Journal Genetics plant Breeding, 1966, 26(2): 131-141.
[11] 杨乃峰, 张惠祥. 龙葵果实综合利用的研究[J]. 天然产物研究与开发, 1991(1): 27-32.
[12] 张海洋, 杨永年. 龙葵的开发利用[J]. 植物杂志, 1994(2): 10.
[13] 彭永芳, 马银海, 阎孝金. 大孔树脂吸附和分离密蒙花黄色素[J]. 离子交换与吸附, 1998, 14(6): 494-498.
[14] 赵彦杰. 香石竹红色素的提取研究[J]. 食品科学, 2005, 26(8): 202-204.
[15] 吴周和, 吴船茂. 紫苏色素的提取及其热稳定性研究[J]. 食品工业, 1996(3): 24-25.
[16] Zhou X H, Kang J J, Shan X M. Extraction and separation of radish red pigment from a waste water of salting radigh by D61 resin[J]. Chinese Journal of Reactive polymers, 1996, 5(1/2): 32-38.
[17] 阿　荣, 李金梅, 米　拉. 龙葵果红色素提取条件的研究[J]. 内蒙古农业大学学报, 2002, 23(3): 108-110.
[18] 木合塔尔·吐尔洪, 木尼热·阿不都克力木. 戈壁野生龙葵果紫红色素的提取及其理化性质研究[J]. 陕西师范大学学报, 2004, 32(4): 120-121.
[19] 徐雅琴, 李桂芝. 龙葵红色素理化性质的研究[J]. 东北农业大学学报, 1996, 27(4): 401-405.
[20] 刘　良, 李　洵, 姜　虹, 等. 龙葵色素波谱特性的研究[J]. 吉林医学院学报, 1997, 17(2): 12-13.
[21] 吴三桥, 史隋孝, 丁　锐, 等. 黑米中花青苷色素的测定方法研究[J]. 氨基酸和生物资源, 2002, 24(3): 66-68.

Study on the extraction of purplish red pigment from *Solanum nigrum* with resins

ZHAO Yan-jie

(*Agriforestry College, Linyi Normal University, Linyi, Shandong* 276000, *China*)

Abstract: Taking *Solanum nigrum* as raw material, the different resins to the *Solanum nigrum* purplish red pigment adsorption rate and the desorption effect, and the elution effect of different eluents were studied, and the technology of extracting purplish red pigment from *Solanum nigrum* with resins was determined, and the preperties of the purplish red pigment was checked. The results showed that AB-8 resin had better adsorption and desorption effect on the *Solanum nigrum* purplish red pigment. In the course of desorbing the absorbed pigment for 100 min, 50% ethanol was optimal, the colority E (1%, 540 nm) was 35 and the product receiving rate was 1.26%. AB-8 resin was selected during the experiment. After repeating 20 times, the absorption factor had only a loss of 1.45%. Under this extraction condition, the pigment dissolved in water, but it was stable in acid solution. The light, heat lower than 80 ℃ and low density food additions also had no evident influences on its stability, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} and Zn^{2+} have no influence on the pigment fluid, but Cu^{2+} and Al^{3+} had the function of adding colour to the pigment fluid, Fe^{3+} could change the colour of the pigment fluid; Oxidizer H_2O_2 and reductant $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ could speed up the degeneration of the pigment.

Key words: *Solanum nigrum*; purplish red pigment; resin; extraction technology; physicochemical property

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net