

大孔吸附树脂对大枣多糖提取液的脱色条件研究

刘海霞¹, 牛鹏飞¹, 王峰¹, 李琴梅², 仇农学¹

1(陕西师范大学食品工程系, 陕西西安, 710062) 2(陕西省轻工研究设计院, 陕西西安, 710054)

摘 要 通过吸附-解吸试验, 比较 6 种不同的大孔吸附树脂对大枣多糖提取液的脱色效果。在静态吸附试验研究的基础上, 筛选出 LSA-800B 树脂进行动态试验研究。结果表明, 该树脂吸附大枣多糖色素的最佳参数为: 室温(约 20℃), 上样液 pH 值 3~4, 吸附流速 2.0 mL/min, 在该条件下对大枣多糖提取液中色素的吸附率可达 91.2%, 用 70% 乙醇溶液作为解吸剂, 20℃、解吸流速 1.0 mL/min 时, 多糖损失率为 6.0%。使用 LSA-800B 大孔吸附树脂对大枣多糖脱色可以获得更高的脱色率以及更低的多糖损失率。

关键词 大孔吸附树脂, 大枣, 多糖, 脱色

多糖是大枣的重要功效成分, 由多个相同的单糖基以糖苷键相连而形成的高聚物, 通常提取的大枣多糖为粗多糖, 其中含有酚类, 羟基, 萜醌衍生物等一些游离色素或结合色素^[1,2]。对大枣粗多糖提取液脱色常用的方法有: 活性炭法、双氧水氧化法等。常规的活性炭脱色法虽然操作可行, 但是由于必须使用粉末状活性炭, 存在脱色后溶液中的炭残渣难以完全除去的问题^[3]。双氧水脱色所需设备较为常见, 溶剂用量少、脱色效果较好, 存在的问题是需要较低的温度, 否则易引起多糖的降解, 而且是否会导致多糖质量下降仍是一个值得研究的问题。

大孔吸附树脂具有良好的吸附性能, 是一类新型高分子分离材料, 目前在天然产物的分离纯化方面显示出很强的优越性。迄今, 利用大孔吸附树脂对大枣多糖色素进行吸附的研究较少。本文以大孔树脂为脱色剂, 考察了 AB-8、S-8、X-5、LSA-800B、NKA-II 和 NPD-600 等 6 种大孔吸附树脂对大枣多糖的静态、动态吸附性能以及解吸效果, 确定了吸附及解吸的最佳工艺参数, 获得了很好的脱色效果。

1 材料与方 法

1.1 材料与设备

大枣, 产自陕西榆林市清涧县。

AB-8、LSA-800B、NKA-II、S-8、X-5 和 NPD-600 型, 均由西安蓝晓科技有限公司提供。

1.2 仪器及试剂

层析仪, 上海沪西分析仪器厂, NJC03-2 型微波提取器, 南京杰全微波设备有限公司; JA 型电子天

平, 上海精科天平厂; WFJ2000 型紫外可见分光光度计, 尤尼卡(上海)仪器有限公司; RE-52 旋转蒸发器, 上海安亭实验仪器有限公司; KDF-2311 型多功能食品粉碎机, 天津市达康电器公司; SHZ-82 型恒温振荡器, 金坛市富华仪器有限公司; 葡萄糖、苯酚、浓 H₂SO₄、HCl、NaOH 均为国产分析纯, 蒸馏水。

1.3 测定方法

1.3.1 大枣提取液中多糖含量的检测方法

采用改良的苯酚-硫酸法^[4]。

1.3.1.1 标准曲线的制备

精密称取 105℃ 干燥至恒重的标准葡萄糖 0.108 g, 定容至 100 mL 容量瓶中, 得浓度为 0.108 mg/mL 的储备液, 取 10 mL 定容于 100 mL 的容量瓶中, 用蒸馏水定容, 摇匀, 得葡萄糖供试液, 浓度为 108.0 μg/mL。

精密称取葡萄糖供试液: 0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 mL, 分别置于 10 mL 比色皿中, 各以水补至 2.0 mL, 加 5% 苯酚溶液 1.0 mL 后, 迅速加入浓 H₂SO₄ 5.0 mL, 40℃ 水浴 0.5h, 冷却至室温。另取 1 mL 蒸馏水, 同法操作, 加同量苯酚和浓 H₂SO₄ 作为空白对照。在 490 nm 处测定吸光度, 以吸光度(Y)对葡萄糖(X)进行回归, 得到回归方程及相关系数 R。

1.3.1.2 换算因子的测定

精密称取 60℃ 干燥至恒重的大枣多糖 39.6 mg, 定容至 100 mL 容量瓶, 摇匀, 吸取 10 mL 于 100 mL 容量瓶, 定容, 按标准曲线制备项下的方法测定吸光度, 从 1.3.1.1 得到的回归方程中求出多糖提取液中葡萄糖含量, 按下式计算换算因子^[5]:

$$\text{换算因子 } t = m / C \times b \quad (1)$$

式中: m 表示多糖质量, g; C 为大枣多糖提取液

第一作者: 硕士研究生(仇农学教授为通讯作者)。
收稿日期: 2007-06-14, 改回日期: 2007-09-24

中葡萄糖的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; b 表示多糖稀释倍数。

1.3.1.3 苯酚-硫酸溶液的配制

取苯酚 100 g, 加铝粉 0.1 g 和 NaHCO_3 0.05 g, 常压蒸馏, 收集 182°C 馏分, 称取该馏分 5 g, 置 100 mL 容量瓶中, 加新鲜蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 滤过至棕色瓶中, 得到 5% 苯酚溶液, 置冰箱中备用。

1.3.1.4 最大波长的确定

在 200~600 nm 波长范围内对多糖提取液进行全波长扫描, 确定其最大吸收波长 λ_{max} 。

1.3.2 大枣提取液中多糖含量的测定

1.3.2.1 大枣多糖提取液的制备

取 100g 去核大枣, 粉碎过 20 目筛, 加入 250 mL 体积分数 86% 的乙醇, 45°C 水浴回流脱脂 2 次, 枣渣晾干。在料液比为 1:20 (g:mL), 在功率 600W 下用微波辅助提取器搅拌提取 3h, 过滤, 离心, 得到大枣多糖提取液; 再将其稀释 2 倍得到上柱用的大枣多糖提取液, 置于 -4°C 冰箱中备用。

1.3.2.2 多糖含量的测定

吸取大枣多糖提取液 2 mL, 在 1.3.1.4 确定的最大吸收波长下测定吸光度 (A), 由 1.3.1.3 得到的回归方程计算样品液中葡萄糖浓度 (C), 按照下式计算样品中大枣多糖的含量:

$$\text{多糖含量}/\% = C \times t \times b / m \times 100 \quad (2)$$

式中: C 为大枣多糖提取液中葡萄糖的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; t 为换算因子; m 为称取多糖的质量, μg ; b 表示多糖稀释倍数。

1.4 试验方法

1.4.1 树脂的预处理

新树脂必须经过预处理, 将其中的有机物、低聚物及有害离子等杂质除去。首先将大孔吸附树脂按大小和均匀度进行筛选, 然后用蒸馏水洗净, 初步去除一些杂质; 再以树脂体积 2 倍的体积分数 95% 乙醇充分浸泡 24 h, 使之充分溶胀, 然后用蒸馏水洗净至中性; 再以无水乙醇为溶剂、用索氏提取器提取 6 h, 去除其中的低聚物等杂质; 再用质量分数 5% NaOH 浸泡 24 h, 蒸馏水清洗 4、5 次至中性; 最后用 2% HCl 浸泡 24 h, 蒸馏水清洗 4、5 次至中性, 用于静态吸附动力学试验。

1.4.2 6 种树脂对大枣多糖提取液色素的吸附比较

准确称取经除去表面水分的 6 种树脂 1.0 g 于具塞试管中, 加入 20 mL 多糖提取液, 室温下置于振荡器 240 min 至树脂吸附饱和。取每管的上层清液, 用紫外分光光度计测定吸光度, 并根据 1.3.2 的计算

公式得到脱色前后的多糖含量, 确定对多糖吸附效果最佳的 3 种树脂, 备用于静态吸附试验。

1.4.3 静态吸附试验

准确称量定量树脂于具塞瓶中, 加入 10 mL 的大枣多糖液, 40°C 下置于振荡器中振荡 640 min 至达到吸附平衡, 取其上层清液 1 mL, 在 1.3.1.4 确定的最大吸收波长 λ_{max} 处测定吸光度, 根据公式 (2)、(3) 测得各管多糖含量及其损失率, 以考察树脂吸附对多糖含量的影响; 并按公式 (4) 求得的脱色率, 以考察树脂对多糖色素的吸附效果。每一实验重复 3 次, 平均误差 $<5\%$ 。溶液的脱色率及多糖损失率的测定按下式计算:

$$\text{多糖损失率}/\% =$$

$$\frac{\text{脱色前大枣提取液的多糖含量} - \text{脱色后溶液的多糖含量}}{\text{脱色前大枣提取液的多糖含量}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{脱色率}/\% = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100 \quad (4)$$

式中: A_0 代表吸附前原溶液的吸光度, A_t 代表脱色后溶液的吸光度。

1.4.4 动态吸附试验

将树脂以湿法搅拌下装入 $\phi 1.6 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$ 的层析柱中, 树脂沉降后将水放出, 用 70% 乙醇通过树脂层, 洗至流出液呈透明为止; 用蒸馏水洗尽乙醇至中性, 然后用 5% HCl 溶液通过树脂层, 并浸泡 2~4 h, 而后用蒸馏水洗至中性; 再用 2% NaOH 溶液通过树脂层, 再用蒸馏水洗至中性^[6], 备用。

将去离子水加入到层析柱中, 清洗蠕动泵; 再按同法向层析柱中湿法装入树脂 8 mL, 大枣多糖提取液以一定流速通过交换柱, 进行脱色研究。利用自动部分收集器间隔一定的时间收集 1 管流出液, 再用紫外可见分光光度计在 1.3.1.4 测得的检测波长 λ_{max} 下检测每管的吸光度, 根据公式 (2)、(3) 测得各管多糖含量及其损失率, 以考察树脂吸附对多糖含量的影响; 根据公式 (4) 得到每管的脱色率, 以考察树脂对多糖色素的吸附效果。本次试验分别考察溶液的流速、温度和 pH 值等参数对脱色效果的影响, 并得出适宜的脱色条件。

1.5 树脂的解吸试验研究

树脂吸附色素后可再生重复利用, 本试验用一定体积分数的乙醇溶液作为洗脱剂, 以一定流速通过吸附柱进行洗脱解吸试验, 收集流出液, 在 1.3.1.4 测得的检测波长 λ_{max} 下测量其吸光度。分别考察解吸剂乙醇的浓度和流速等因素对解吸效果的影响, 并得

出适宜的解吸脱色条件。

2 结果与分析

2.1 最大吸收波长的确定

多糖提取液在 200~600 nm 波长范围内的扫描结果如图 1 所示。可以看出,多糖提取液在波长为 284 nm 下吸光度达到最大值,故确定以 284 nm 处的吸光度变化考察树脂的脱色效果。

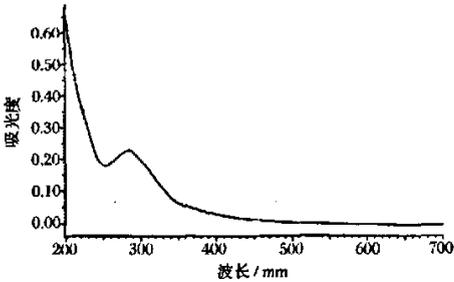


图 1 多糖提取液的紫外可见光吸收曲线

2.2 葡萄糖标准曲线

根据试验测得标准曲线如图 2 所示。结果表明,葡萄糖含量在 10.8~75.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内与吸光度呈良好的线性关系。回归方程为 $A = 0.0124C + 0.0052$, $R^2 = 0.9987$ 。其中, C 为每 1 mL 溶液所含的葡萄糖微克数。

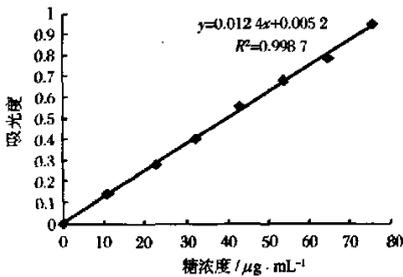


图 2 葡萄糖标准曲线

2.3 换算因子的确定

将测得的多糖吸光度 (A) 代入回归方程 $A = 0.0124C + 0.0052$, 由公式(1)换算因子的测定公式得到 $t = m / C \times b = 3.31$ 。

2.4 六种树脂对大枣多糖提取液色素的吸附比较

在 1.4.3 的试验条件下,得到 LSA-800B、NKA-II、AB-8、S-8、X-5、NPD-600 等 6 种树脂对多糖吸附率的结果如图 3 所示。结果表明,6 种树脂对色素的吸附能力表现各异,对多糖均有不同的交换吸附作用,其中 LSA-800B、NKA-II、AB-8 树脂对多糖的吸附率明显高于其他 3 种树脂,并且有较低的多糖损失

率,另外 3 种树脂较差,这可能与树脂或被吸附物质的性质有关。同一种溶质,比表面积越大,吸附效果越好;吸附符合相似相吸原理,极性差异越不显著越有利于物质的吸附。综合考虑物理性质及其吸附效果,最终确定 3 种吸附效果最佳的树脂 AB-8、LSA-800B、NKA-II 进行静态吸附试验。

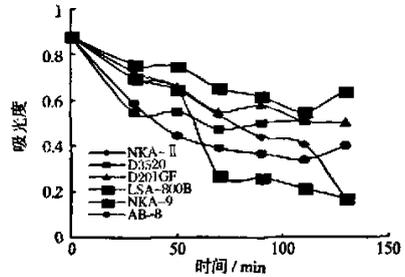


图 3 六种树脂对多糖的吸附率图

2.5 静态吸附试验研究

根据 1.4.4 的条件,得到 LSA-800B、AB-8、NKA-II 3 种树脂的静态吸附动力学曲线,如图 4 所示。可以看出,树脂的吸附速率随振荡时间的延长而增加,当达到 900 min 后吸附量增加缓慢,脱色效果不再明显,可以认为此时树脂对色素的吸附基本达到动态平衡。3 种树脂达到吸附饱和的吸附量相差较大,可以看出 LSA-800B 的吸附量最大,为 79 mg/g,而 AB-8、NKA-II 的吸附量与其相差较大,分别为 57.1 mg/g 和 60.7 mg/g,这可能与多糖的性质及其对不同树脂的吸附性能有很大关系。

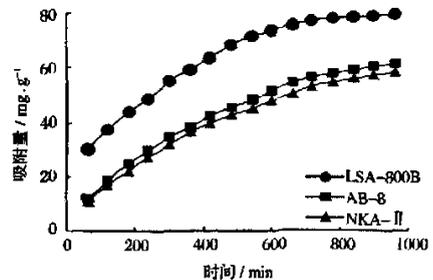


图 4 静态吸附动力学曲线

在静态吸附条件下,分别研究了树脂用量、吸附温度、吸附时间对多糖溶液脱色率及多糖损失率的影响。LSA-800B 树脂在树脂用量 2.0g(多糖提取液 10 mL)、20℃(约为室温)、时间为 180 min 时对多糖中色素有最佳的吸附性能,并且脱色后多糖的损失率仅为 6.0%。确定采用 LSA-800B 大孔吸附树脂进行动态吸附试验研究。

2.6 动态吸附试验研究

2.6.1 上柱液 pH 值对 LSA-800B 大孔吸附树脂的脱色率及多糖损失率的影响

试验表明,大枣多糖提取液的 pH 值对脱色效果和多糖损失率有较大的影响。当 pH 较大时,色素在弱酸性的条件下易被吸附,吸附效果好,其结果如图 5 所示。碱性太强,使多糖损失率增大,某些色素分子性质发生变化,导致溶液颜色加深,脱色效果不好。当 pH 较小时,溶液中某些色素容易水解,可能影响到树脂的吸附效果。因此,在 pH 值为 4 时 LSA-800B 大孔吸附树脂的脱色效果最好,并且多糖损失率较小,如图 6 所示。当 pH 值为 4 时,LSA-800B 大孔吸附树脂的多糖损失率达最小值 5.8%,远小于在其他 pH 条件下的多糖损失率。

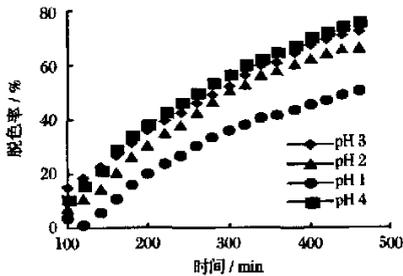


图 5 pH 值对多糖提取液脱色效果的影响

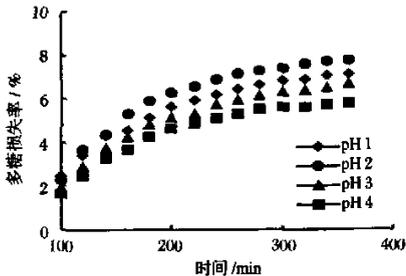


图 6 pH 值对多糖损失率的影响

2.6.2 柱溶液的温度对 LSA-800B 大孔吸附树脂脱色效果的影响

上柱大枣多糖提取溶液的温度对树脂脱色效果的影响如图 7 所示。由图 7 可知,20℃是较适宜的吸附温度。若温度太低,树脂达到吸附平衡所需要的时间太长,影响工作效率,增加成本;提高温度有利于吸附速率的增加,也利于增大吸附量。但温度过高,多糖提取液的成分会因为高温而发生变化,也会得到一定浓度的浓缩,溶液的吸光值会异常增大,多糖损失率增大,增大对吸附效果影响。因此,温度为 20℃左右进行脱色,树脂有很好的脱色效果。

2.6.3 不同流速对 LSA-800B 大孔吸附树脂树脂

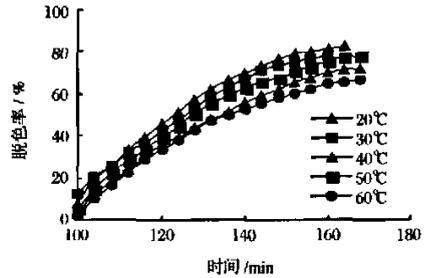


图 7 温度对多糖提取液脱色效果的影响

脱色效果的影响

流速对多糖提取液脱色效果的影响见图 8。结果表明,当流速为 2.0 mL/min 时,脱色效果最佳。树脂吸附过程中,多糖提取溶液的流速慢有利于上柱液中色素在树脂床中充分扩散,使其容易充分被树脂吸附,但流速太慢又会影响生产效率,使生产周期拖长。若增加流速,多糖的吸附量会增加,但流速过高会使多糖没有足够的时间扩散到树脂内部,而冒出层析柱,造成多糖吸附量的损失。因此,选用流速为 2.0 mL/min 会有较好的吸附效果。

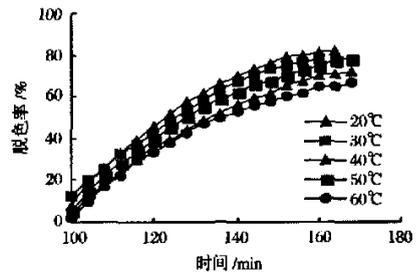


图 8 流速对多糖提取液脱色效果的影响

综合考虑以上动态吸附试验结果,LSA-800B 大孔吸附树脂对大枣多糖提取液中色素的脱除效果最佳,其工艺参数是:上柱液的 pH 值为 4.0,流速 2.0 mL/min,温度 20℃,多糖提取液的吸附率达到 91.2%。

2.7 树脂的解吸性能

树脂具有可再生性,吸附色素后的树脂经过解吸后可以循环使用。试验中考察了乙醇解吸剂的体积分数和流速对解吸效果的影响,最终确定体积分数 70% 的乙醇在流速为 0.5 mL/min 时解吸效果最佳。

3 结论

(1) LSA-800B、NKA-II 及 AB-8 三种树脂进行静态吸附试验,LSA-800B 树脂在树脂用量 2.0g(多糖提取液 10 mL)、20℃、180 min 时,对多糖提取液

的脱色率最好,并且多糖损失率为 6.0%。因此,采用 LSA-800B 大孔吸附树脂进行动态吸附试验研究。

(2) LSA-800B 大孔吸附树脂进行动态吸附试验,脱色的最佳工艺参数为:室温约 20℃,流速 2.0 mL/min,上层析柱溶液,pH 值为 4,对多糖提取液色素的吸附率约 91.2%,多糖损失率为 6.0%。

(3) 大孔树脂 LSA-800B 经吸附作用后,可使用 70% 乙醇溶液在流速为 0.5 mL/min 下进行解析,从而获得可供再次利用的大孔树脂。

参 考 文 献

1 苗明三,孙丽敏. 大枣的现代研究[J]. 河南中医,2003,23(3),59

- 2 凌关庭. 天然食品添加剂手册(第 3 版)[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 258
- 3 林勤保,高大维,于淑娟. 大枣多糖的分离和纯化[J]. 食品工业科技,1998(4):20~21
- 4 董群,邓丽伊,方积年. 改良的苯酚-硫酸法测定多糖和寡糖含量的研究[J]. 中国药学杂志,1996,(9):550~553
- 5 姚文华,尹卓容. 大枣多糖脱色的工业化试验[J]. 食品工业,2006,5:41
- 6 Nongxue Qiu, Shuanguo Guo, Yuhua Chang. Study upon kinetic process of apple juice adsorption de-coloration by using adsorbent resin [J]. Journal of Food Engineering,2007,81:243~249
- 7 Yujie Fu. Optimization of luteolin separation from pigeonpea [*Cajanus cajan* (L.) Millsp.] leaves by macroporous resins[J]. Journal of Chromatography,2006, 1 137(2): 145~152

Study upon De-coloration Conditions of Chinese Date Polysaccharide by Using Macro-porous Adsorbent Resins

Liu Haixia¹, Niu Pengfei¹, Wang feng¹, Li Qinmei², Qiu Nongxue¹

1(Food Engineering Department, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

2(Shaanxi Provincial Institute of Light Industry, Xi'an 710054, China)

ABSTRACT De-coloration properties of six kinds macro-porous resins on extracted Chinese date polysaccharide solution were performed by using adsorption-desorption tests. The resin LSA-800B was finally selected for kinetic studies based on the static adsorption results. The results demonstrated that the optimum adsorption parameters for the extracted solution were: temperature 20°C, pH 3~4, adsorption flow rate 2.0 mL/min and the adsorption ratio 91.2%. When using ethanol-water (70 : 30, v/v) as desorption solvent and under the temperature 20°C and flow rate 1.0 mL/min, the loss ratio of polysaccharide was 6.0%. Higher adsorption ratio and lower loss ratio of polysaccharide could be obtained by means of de-coloration with LSA-800B macro-porous resin.

Key words macro-porous resin, chinese date, polysaccharide, de-coloration

信
息
窗

我国科学家用燃烧合成技术实现了淀粉制造新材料

我国科学家近日在国际上首次用燃烧合成技术,实现了淀粉的接枝改性和多孔聚合物分离材料的制备,专家认为这项研究对聚合物化学作出了重要贡献。

用淀粉制造具有特殊功能的新材料,一直以来是学术界和工业界感兴趣的课题。这一方面是由于淀粉资源丰富、价格低廉;另一方面是淀粉的可降解性,在全世界都重视环境治理的今天显得尤为重要。例如淀粉接枝丙烯酸单体可以制备具有高吸水能力的聚合物材料,称为高吸水树脂。这种吸水树脂具有优异的吸水性和保水性,在个人卫生用品、药物控释系统和工农业方面都有广泛的应用。

2004年,中国科学院院士、北京科技大学材料科学与工程学院教授葛昌纯领导的课题组,在国家自然科学基金的支持下,开始研究用燃烧合成技术制备淀粉接枝丙烯酸吸水材料。经过 200 多次实验,测试了近 600 个数据点,他们终于实现了燃烧合成的淀粉接枝改性,制备的多孔聚合物分离材料的各项性能指标全面优于传统工艺制备的材料。

该项研究成果受到国内外专家的一致好评,认为这项工作为新材料的制备和改善材料性能提供了新的途径,对于发展材料制备技术和丰富材料科学的学术内容,具有重要意义。