

文章编号: 1673-2383(2011)02-0080-05

# 石榴汁色素纯化工艺及稳定性研究

杨兆艳

(运城学院 生命科学系, 山西 运城 044000)

**摘要:**以石榴汁为原料,通过大孔吸附树脂的静态试验和动态试验确定纯化色素的工艺.试验结果表明:最佳试验吸附树脂为 AB-8 吸附条件在室温 25 ℃、pH 3.0 体积浓度 70%、吸附流速为 1 BV/h 时,吸附效果较佳;用 75% 乙醇、室温 25 ℃、pH 1.0 解吸流速为 1 BV/h 时,洗脱作用较好.石榴汁色素在三氯甲烷、石油醚中不溶,而能溶于乙醇和水,微溶于丙酮;对热较稳定,65 ℃ 加热 1 h 色素的残余率为 95.87%;日光灯处、黑暗处较稳定;在 pH ≤ 2 时颜色较好.产品得率为 2.04%,色价为 28.9 树脂纯化后的石榴汁色素杂质含量少、纯度高.

**关键词:**石榴汁;色素;纯化;稳定性

**中图分类号:** TS201.2      **文献标志码:** B

## 0 引言

石榴 (*Punica granatum* L) 是石榴科、石榴属植物的果实,原产中亚地区,相传西汉张骞出使西域时引进中国,在我国种植已有几千年的历史,近年来随着对石榴的深入研究和应用证实,石榴具有良好的营养保健功能<sup>[1-4]</sup>.目前,我国石榴资源开发的重点是生产石榴饮料、酒以及营养保健品<sup>[5-6]</sup>.近年来随着商品经济的发展,对石榴的深加工要求不断提高,石榴籽油、石榴皮色素、石榴花色色素均有研究<sup>[7-9]</sup>,而对于石榴汁中色素的研究较少.本研究课题以石榴汁为原料,选择最佳吸附树脂,确定提取纯化色素产品的最佳工艺条件并对产品的理化性质做一些初步研究.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与设备

临猗石榴: 购买于运城学院附近.

E438 酸度计: 上海梅特勒-托利多仪器有限公司; 大孔吸附树脂 (HZ-816、HZ801、DM13Q、D101、DM130-II 层析聚酰胺、AB-8): 上海摩速科

学器材有限公司; Z 系列 (∅1.5 cm × 30 cm) 层析柱、DHZ-A 恒流泵、BSZ-100 部分自动收集器: 上海泸西分析仪器厂; 722N 可见分光光度计: 上海精密科学仪器有限公司.

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 试验工艺路线

石榴 → 去皮、取籽粒 → 纱布挤压 → 石榴汁 → 离心 → 石榴汁清液 → 制备供试液 → 大孔吸附树脂纯化色素 → 真空干燥 → 色素产品.

#### 1.2.2 树脂的预处理

严格按照产品说明书处理.

#### 1.2.3 供试液的制备

将石榴汁清液用蒸馏水稀释至合适的浓度范围,调节 pH = 1.0 作为供试液.

#### 1.2.4 饱和吸附树脂的制备

将最佳树脂装柱,供试液以 1 BV/h 的流速加入树脂,当流出液的吸光度与供试液相同时,树脂吸附达饱和.

#### 1.2.5 最大吸收波长的确定

将石榴汁清液配制成合适的浓度(吸光度小于 1.000)样液,取多份适量样液分别调节至不同的 pH 值,在 500~530 nm(经验值)波长范围内测得吸收光谱图,确定该色素在可见光区的最大吸收波峰.

#### 1.2.6 色价的测定

准确称取 0.1 g 产品,用 40%、pH 3.0 的乙醇溶液定容至 100 mL 从中移取 10 mL 用酸性乙醇

收稿日期: 2010-11-29

基金项目: 运城学院 2009 年度院级基础研究项目 (JC-2009007)

作者简介: 杨兆艳 (1981-), 女, 山西太谷人, 讲师, 研究方向为食品新材料制备及食品安全性研究.

定容至 100 mL。以酸性乙醇溶液作参比, 于 1 cm 比色皿中测定其吸光度, 计算色价<sup>[10]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石榴汁色素的吸收光谱 (图 1)

由图 1 可知, 色素液在 515 nm 处有一吸收峰, 所以确定石榴汁色素的最大吸收波长为 515 nm; 同时, 从图 1 还可以看出, 不同的 pH 值只会影响光谱图的纵坐标发生改变, 而不会引起横坐标的改变。

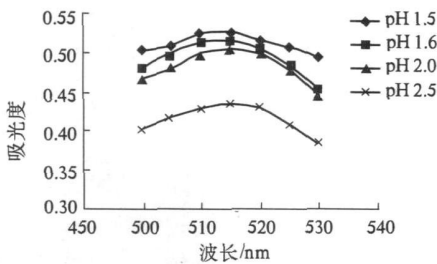
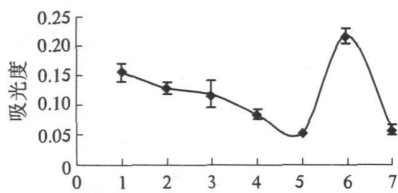


图 1 石榴汁色素的吸收光谱

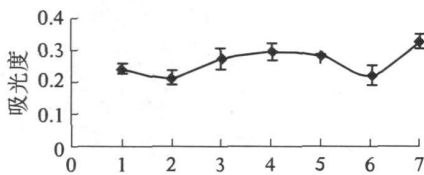
### 2.2 最佳树脂的确定 (图 2 图 3)

从图 2 可以看出, 层析聚酰胺对石榴汁色素的吸附性能最差, DM 130-II、AB-8 吸附效果最好, 因此优先考虑 AB-8 和 DM 130-II。同时从图 3 可看出, AB-8 的解吸效果比 DM 130-II 好, 综合吸附作用与解吸作用效果, 选择 AB-8 为此试验的最佳树脂。



横坐标为树脂型号, 1 为 HZ-816, 2 为 HZ-801, 3 为 DM130, 4 为 D101, 5 为 DM130-II, 6 为层析聚酰胺, 7 为 AB-8。

图 2 不同树脂吸附特性比较



横坐标为树脂型号, 1 为 HZ-816, 2 为 HZ-801, 3 为 DM130, 4 为 D101, 5 为 DM130-II, 6 为层析聚酰胺, 7 为 AB-8。

图 3 不同树脂解吸性能比较

### 2.3 静态试验

#### 2.3.1 温度对树脂吸附性能的影响 (图 4 图 5)

结合图 4 和图 5 可知, 随着温度升高, 树脂的吸附率略呈上升趋势, 可能与温度促进色素分子运动有关; 但随着分子运动加剧, 分子与树脂间形成的氢键容易断开, 吸附率又会下降, 在 30 °C 时吸附效果最佳, 由于室温为 25 °C, 与 30 °C 时的吸附率相差不大, 综合考虑, 后续试验在室温 25 °C 下进行。

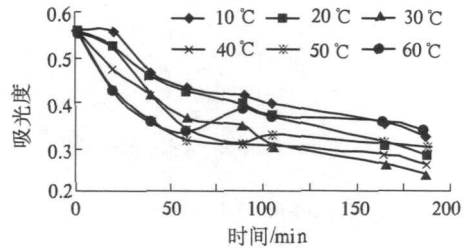


图 4 温度对树脂吸附性能的影响

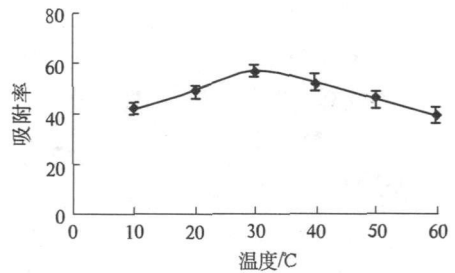


图 5 温度对树脂吸附率的影响

#### 2.3.2 pH 对树脂吸附性能的影响 (图 6)

由图 6 可知, 溶液 pH 不同, 树脂的吸附性能区别较大。这主要是因为: 首先, 溶液 pH 值变化可以改变有效成分在溶液中存在的形式, 在不同的 pH 值下, 色素的结构形式不同, 极性也会发生变化; 其次, 溶液 pH 值改变可以影响有效成分在溶液中的溶解度; 最后, 溶液 pH 值变化可以改变溶液极性, 影响有效成分和大孔吸附树脂间的分子间作用力。本试验中, 当供试液 pH = 3.0 时, 树脂的吸附性能最好。

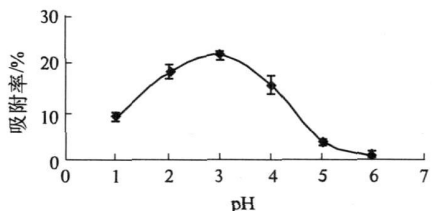


图 6 pH 对树脂吸附率的影响

#### 2.3.3 浓度对树脂吸附性能的影响 (图 7)

由图 7 可知, 当石榴汁色素体积分数为 70%

时,树脂的吸附率最大.在小于 70% 的浓度范围内,大孔树脂的吸附率随吸附原液的浓度增加而增大,当浓度继续加大,树脂的吸附能力有所下降,其原因可能是色素溶液浓度的提高使得与色素竞争吸附的杂质的含量也有所增加,影响了色素在树脂内部的扩散.

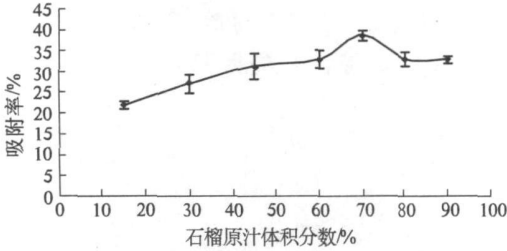


图 7 色素浓度对树脂吸附率的影响

2 3 4 洗脱剂(乙醇)浓度的确定(图 8)

洗脱剂的浓度主要影响解吸速度.浓度大,能够迅速改变体系的亲水-疏水平衡,快速破坏原有的吸附作用,提高解吸的效率.但是洗脱剂的浓度并非越大越好.如图 8 所示,浓度小于 75% 时,随着乙醇浓度的增加解吸效果呈上升趋势,当浓度大于 75% 时,解吸效果又呈下降趋势.因此试验选 75% 的乙醇为洗脱液.

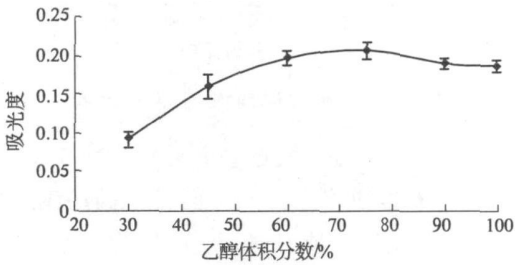


图 8 乙醇浓度对树脂解吸性能的影响

2 3 5 洗脱剂 pH 对解吸的影响(图 9)

考虑到实际生产中 pH 太小会影响树脂的使用寿命,因此试验从 pH = 1 开始.由图 9 可知,洗脱剂对解吸效果影响比较明显.洗脱剂 pH 值变化可以改变有效成分在溶液中存在的形式,影响有效成分在溶液中的溶解度,影响有效成分和大孔吸附树脂间的分子间作用力.本试验中,洗脱剂在 pH = 1.0 时的解吸效果较好.

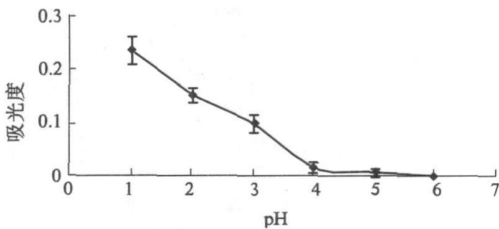


图 9 pH 对树脂解吸性能的影响

2 3 6 温度对解吸的影响

由图 10 可知,温度越高,解吸达到平衡历时越短.但由于洗脱剂乙醇为易挥发物质,且温度越高对色素的影响越大,能耗也高.综合考虑选择室温条件下解吸.

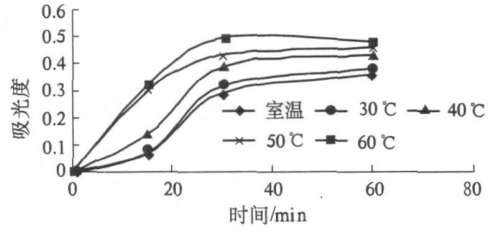


图 10 温度对解吸的影响

2 4 动态试验

2 4 1 吸附流速的确定(图 11)

流速影响吸附效果,在动态吸附试验过程中,通常选择泄漏点出现较晚的确定为最佳吸附流速,这主要是因为树脂吸附色素的过程属于传质过程,树脂与反应介质之间必须紧密并有足够长的时间接触,才能有较好的传质效果.流速对吸附效果影响较大,取决树脂的孔径、孔容、粒度、吸附质分子结构及浓度、操作温度等.由图 11 可知,吸附流速越大,泄漏点越提前,当流速为 3 BV/h 时,就没有泄漏点.由于 AB-8 树脂建议操作流速为 1-4 BV/h 所以试验中选定吸附流速为 1 BV/h

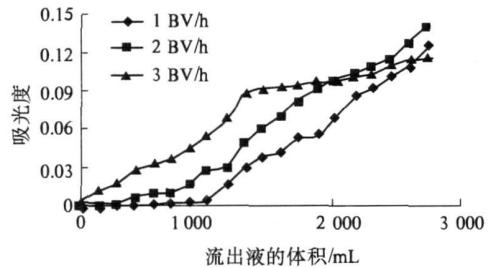


图 11 吸附流速的确定

2 4 2 洗脱流速的确定(图 12)

流速影响洗脱效果,流速太快解吸不完全,流速太慢解吸效率低,树脂生产厂家建议流速在 1 ~ 3 BV/h 由图 12 可知,流速为 1 BV/h 的曲线峰形最高最窄,即洗脱出来的量大且集中.因此试验选 1 BV/h 作为洗脱流速.

2 5 比较试验(表 1)

由表 1 可知,树脂法制得色素产品的纯度较高且极易成粉,且色价约为直接浓缩干燥的 20 倍.

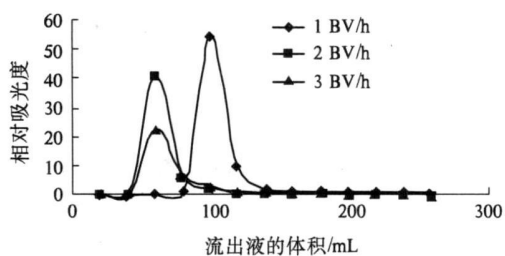


图 12 洗脱流速的确定

表 1 两种提取方法的比较

方法	产品得率 /%	色价 $E_{1cm}^{1\%}$ (515 nm)	产品状态
树脂法	2.04	28.9	紫黑色粉末
直接浓缩法	9.78	1.46	块状物

## 2.6 色素产品理化性质的研究

### 2.6.1 色素产品的溶解性试验 (表 2)

由表 2 可知, 色素不溶于三氯甲烷、石油醚, 能溶于水、乙醇等极性溶剂中, 主要的原因是色素

与水、乙醇的极性相似, 相似相溶。

表 2 色素产品的溶解性

溶剂	水	乙醇	三氯甲烷	丙酮	石油醚
溶解性能	极易溶	易溶	不溶	微溶	不溶
颜色	紫红色	紫红色	—	暗红色	—

### 2.6.2 pH 对色素颜色的影响 (表 3)

由表 3 可知, 该色素产品受 pH 影响很大. 随着 pH 的升高, 吸光值呈一定规律变化. 这是因为该色素结构中吡喃杂环上的氧原子为四价, 使得其表现出某些碱性性质, 而本身又含有酚羟基同时又具有某些酸的性质, 不同 pH 使其化学结构发生变化. 在  $pH \leq 2$  时, 颜色为玫瑰红色; 当  $pH \geq 3$  时, 颜色由浅红变为无色, 最后逐渐变为较浅的亮黄色. 因此石榴汁色素适宜用作强酸性物质的添加剂。

表 3 pH 对色素颜色的影响

pH 值	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
吸光度 /A	0.663	0.660	0.507	0.207	0.076	0.064	0.093	0.204
颜色	亮红色	亮红色	红色	浅红色	无色	无色	浅黄色	亮黄色

### 2.6.3 色素产品的热稳定性 (表 4)

由表 4 得知, 该色素在低温的条件下较稳定, 65 °C 加热 1 h 色素的残余率为 95.87%, 可耐短时高温。

表 4 色素产品的热稳定性

温度 /°C	20	35	50	65	80
1 h 残存率 /%	99.33	99.89	99.67	95.87	84.38

### 2.6.4 色素产品的光稳定性 (表 5)

由表 5 可知, 该色素在避光条件下保存较稳定, 日光灯的照射下稍有分解, 阳光直射下色素的稳定性大大降低。

表 5 色素产品的光稳定性

时间 /d	避光	日光灯	阳光直射
0	0.523	0.523	0.523
1	0.511	0.500	0.474
2	0.503	0.478	0.410
3	0.498	0.435	0.363

## 3 结论

试验确定石榴汁色素的最大吸收波长为 515 nm, 最佳吸附树脂为 AB-8. 最佳静态试验条件为: ①吸附条件: 室温 25 °C,  $pH = 3.0$  石榴汁体

积分数为 70%; ②解吸条件: 室温,  $pH = 1.0$  75% 乙醇. 最佳动态试验条件为: 吸附流速为 1 BV/h 解吸流速为 1 BV/h 本方法产品得率为 2.04%, 色价为 28.9

色素产品理化性质试验表明: 本试验提纯的色素易溶于水、乙醇等极性溶剂中, 微溶于丙酮, 不溶于三氯甲烷、石油醚等非极性有机溶剂; 在  $pH \leq 3$  时颜色为亮红色, 当  $pH \geq 4$  时, 颜色由浅红色变为无色最后逐渐变为黄色; 温度对该色素有一定的影响, 随着温度的升高, 吸光值减小; 65 °C 加热 1 h 色素的残存率降为 95.87%, 可耐短时高温; 该色素对光较敏感尽量避免被阳光直射。

## 参考文献:

- [1] 王爱伟, 孟繁锡, 刘春鸽, 等. 我国石榴产业现状、发展对策及前景分析 [J]. 中国果业信息, 2006, 123(6): 6-8
- [2] 李海霞, 王钊, 刘延泽. 石榴科植物化学成分及药理活性研究进展 [J]. 中草药, 2002, 33(8): 765-769
- [3] Kim N D, Mehta R, Yu W, et al. Chemopreventive and adjuvant therapeutic potential of pomegranate (Punica granatum) for human breast cancer [J]. Breast Cancer Res Treat

- 2002, 71(3): 203-217.
- [4] Singh R P, Chilambara K N, Jayaprakasha G K. Studied on the antioxidant activity of pomegranate (Punicagranatum) peel and seed extracts using is vitro models[J]. J Agric Food Chem, 2002, 50(1): 81-86
- [5] 杨永德, 一正洪. 石榴果肉果汁饮料工艺研究[J]. 食品工业, 2002(2): 3-4
- [6] 翟文俊. 石榴营养酒的酿造工艺研究[J]. 食品科技, 2006(1): 205-208
- [7] 陈业高, 卢艳, 刘莹, 等. 石榴籽油脂肪酸成分的分析[J]. 食品科学, 2003, 24(11): 111-112
- [8] 郭俊明, 张德刚, 张虹, 等. 云南石榴花红色素的鉴定及其稳定性研究[J]. 江苏农业科学, 2006(1): 117-120
- [9] 古丽伯斯坦·艾达尔, 阿孜古丽·依明, 古丽松. 酸石榴果皮黄色素的提取及理化性质研究[J]. 新疆师范大学学报:自然科学版, 2004, 23(1): 28-32
- [10] 郝利平, 夏延斌. 食品添加剂[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2003 60-70

## STUDY ON PURIFICATION AND STABILITY OF POMEGRANATE JUICE PIGMENT

YANG Zhao-yan

(Department of Life Science, Yuncheng College, Yuncheng 044000 China)

**Abstract** Taking pomegranate juice as raw material, we studied the purification process of pomegranate juice pigment through the static test and dynamic test using macroporous adsorbing resin. The results showed that the best adsorbing resin was AB-8, the optimal adsorption conditions were as follows: temperature 25 °C, pH 1.0, volume concentration 70%, adsorption flow rate 1 BV/h, and the optimal desorption conditions were as follows: 75% ethanol, temperature 25 °C, pH 1.0, and desorption flow rate 1 BV/h. The pomegranate juice pigment was insoluble in chloroform and petroleum ether, but soluble in ethanol and water, and slightly soluble in acetone. The pomegranate juice pigment was thermally stable, and the residual rate of the pigment was 95.87% after the pigment was heated at 65 °C for 1 hour. The pigment was stable in the fluorescent light and at the dark, and had good color when pH is equal to or less than 2. Under the purification conditions, the yield of the product was 2.04%, and the color value was 28.9. The purified pigment had less impurities and high purity.

**Key words** pomegranate juice pigment purification stability