

树脂柱层析法分离纯化籽瓜中L-瓜氨酸

席冬华¹, 张政², 魏佳¹, 李玲¹, 吴斌^{3,*}

- (1.化学化工学院,新疆大学,新疆乌鲁木齐 830046;
2.食品科学与药学学院,新疆农业大学,新疆乌鲁木齐 830052;
3.新疆农业科学院农产品贮藏加工研究所,新疆乌鲁木齐 830091)

摘要:目的:研究适合分离纯化籽瓜L-瓜氨酸的树脂柱层析方法。方法:选择001×7、D001和D061三种阳离子交换树脂进行L-瓜氨酸静态吸附解析和动态平衡实验,优化分离提纯籽瓜L-瓜氨酸工艺。通过考察温度、pH、浓度、吸附穿透曲线及洗脱液浓度、流速因素,进一步研究001×7树脂柱分离纯化籽瓜L-瓜氨酸的条件。测定三种不同极性大孔吸附树脂和活性炭对籽瓜提取液的脱色率和吸附率,优化脱色工艺。结果:分离提纯籽瓜L-瓜氨酸工艺用001×7型阳离子交换树脂较适合,最佳工艺条件:上柱温度为40~50℃,上柱液的pH为3,洗脱液选择0.5 mol/L的氨水,洗脱流速为0.5 mL/min,洗脱液的用量为6倍树脂体积。脱色工艺使用HZ-801大孔吸附树脂较合适,脱色精制后可得到纯度为96.6%的L-瓜氨酸产品。结论:001×7型阳离子交换树脂柱和HZ-801大孔吸附树脂相结合,可以有效分离纯化籽瓜中的L-瓜氨酸,对充分利用籽瓜资源和改变我国L-瓜氨酸成本较高现状具有十分重要的意义。

关键词:籽瓜, L-瓜氨酸, 阳离子交换树脂, 大孔吸附树脂, 分离纯化

Isolation and purification of L-citrulline in seeding watermelon by resin column chromatography

XI Dong-hua¹, ZHANG Zheng², WEI Jia¹, LI Ling¹, WU Bin^{3,*}

- (1.College of Chemistry & Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;
2.Institute of Food Sciences and Medicine, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China;
3.Institute of Agro-products Storage and Processing, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi 830091, China)

Abstract: Objective: Isolation and purification of L-citrulline in seeding watermelon by resin column chromatography were studied. Method: The behavior of static adsorption, desorption and dynamic balance experiments of three kinds of cation exchange resin column was compared. The 001×7, D001 and D061 resins were employed to separate and purify the L-citrulline extracts from seeding watermelon. By investigating the temperature, pH, concentration, adsorption breakthrough curve, concentration of eluent and flow rate, further study on 001×7 column chromatography separation and purification of L-citrulline condition was discussed. By determination decolorization rate and adsorption rate of three different polar macroporous adsorption resins and activated carbon, the decolorization technology of extracts from seed watermelon was optimized. Results: It's the best to use 001×7 resin to adsorb and purify L-citrulline from seeding watermelon. The optimal purification conditions were as follows: temperature of 40~50℃, pH 3, velocity of 0.5 mol/L ammonia taken as eluent 0.5 mL/min, and volume of ammonia water 6 BV (bed volume). Decolorization technology using HZ-801 macroporous adsorption resin was better and the purity of L-citrulline could reach up to 96.6% after further recrystallization. Conclusion: The combination of 001×7 resin column chromatography and HZ-801 macroporous resin for separation and purification of seed watermelon L-citrulline was an effective method. The research had the significance meaning for fully using of seed watermelon resources and reducing high cost of L-citrulline in our country current situation.

Key words: seed watermelon; L-citrulline; cation exchange resin; macroporous adsorption resin; separation and purification

中图分类号: TS255 文献标识码: B 文章编号: 1002-0306(2015)20-0304-06
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.20.054

收稿日期: 2015-01-22

作者简介: 席冬华(1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 天然产物分析, E-mail: 553764469@qq.com。

* 通讯作者: 吴斌(1973-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品贮藏与加工, E-mail: xjuwubin0320@sina.com。

基金项目: 自治区级公益性科研院所基本科研业务费专项(KY2013045; KY2014038)。

籽瓜属于低糖瓜类,富含氨基酸、维生素、多种微量元素,具有利尿、润肺、健脾的功效,具备低脂、低糖、低热的特性,对糖尿病、肥胖症有辅助医疗作用^[1]。中国是世界籽瓜种植第一大国^[2],新疆是中国籽瓜的最大产区,2013年种植面积达到69760 hm²,产量达到122435 t^[3]。但是对籽瓜的利用还停留在取籽加工阶段,剩余的瓜皮瓜瓤均当废物丢弃,造成巨大资源浪费和环境污染。实验室前期工作表明籽瓜瓜皮和瓜瓤中含有较为丰富的L-瓜氨酸,L-瓜氨酸也因为具有较高的生物活性和广泛的用途受到关注。获得L-瓜氨酸的途径有化学合成^[4]、发酵法^[5]、酶法合成^[6]和天然产物分离提取^[7-9]等方法。天然产物中分离的L-瓜氨酸纯度较高,且安全无毒副作用。前人已在水瓜、天花粉、栝楼根、野西瓜、核桃仁、核桃幼苗和葫芦科植物的种子^[9]中分离得到L-瓜氨酸,但该方法仍受到原料来源少和生产成本高的限制。目前,籽瓜已可以作为提供L-瓜氨酸的原料来源,建立一个低成本分离纯化籽瓜L-瓜氨酸的工艺方法将是亟待解决的难题。

根据国内外研究报道,分离纯化L-瓜氨酸常用方法主要有膜分离法、反胶团萃取法、树脂法和膜分离结合树脂交换的方法。膜分离方法^[10]具有分离无相态和化学变化、设备体积较小,可连续化操作,易于自动化的优点,但是在膜的应用过程中,存在膜孔易堵塞、膜污染和劣化的缺点,致使膜技术在食品、医药加工、化工等领域不能充分发挥它的优势。反胶团萃取法^[11]分离纯化过程简单、周期短、成本低,但生产过程需要一些表面活性剂和有机溶剂,可能会造成二次污染。膜分离结合树脂交换的方法^[12],可以得到纯度较高的L-瓜氨酸,但是要使用膜设备和树脂分离设备,成本较高,能耗较大。树脂法^[13]具有能耗低、工艺简单、效率高、可再生等优点,但产品纯度还有待提高。本文采用树脂法分离纯化籽瓜中的L-瓜氨酸,通过筛选树脂、考察树脂吸附脱附L-瓜氨酸的性能、柱层析分离条件和脱色精制条件,研究建立一个适合分离纯化籽瓜中L-瓜氨酸的树脂柱层析方法,以提高L-瓜氨酸产品的纯度,为籽瓜生产L-瓜氨酸中试工艺奠定基础。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

紫金红籽瓜 新疆安宁渠新疆农科院实验农场; L-瓜氨酸 北京索莱宝科技有限公司,纯度≥99%; 甲醇、乙腈 霍尼韦尔贸易有限公司,色谱纯;磷酸、盐酸 天津市福晨化学试剂厂,分析纯;乙醇 天津市致远化学试剂有限公司,分析纯;氨水 四川西陇化工有限公司,分析纯;001×7阳离子交换树脂、HZ-801大孔吸附树脂 安徽省蚌埠市辽源新材料有限公司;D001和NKA-II大孔树脂 上海蓝季生物;AB-8大孔吸附树脂 天津市光复精细化工研究所。

Anglient HPLC 1260高效液相色谱仪 配有可变波长紫外检测器、示差折光检测器和EZChrom Elite工作站,美国安捷伦公司;Platisil ODS C₁₈(250 mm×4.6 mm, 5 μm)色谱柱 北京迪马科技有限公司;

UV-2600紫外可见分光光度计 日本岛津;RE100-Pro旋转蒸发仪 美国Scilogex公司;DZG-303A“艾柯”实验室专用超纯水仪 成都唐氏康宁科技发展有限公司;Eppendorf 5810R冷冻型台式大容量高速离心机 德国Eppendorf;IKA® A 11基本型研磨机 广州仪科实验室技术有限公司;pHS-3C型酸度计 上海雷磁仪器厂;THZ-82恒温振荡器 常州国华电器有限公司;LGJ-10冷冻干燥机 北京松源华兴科技发展有限公司;SK7200H型超声波清洗器 上海科导超声仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的处理 籽瓜清洗干净榨汁后,加入一倍体积pH为3的盐酸溶液,超声功率350 W提取30 min,提取两次,12000 r/min离心15 min,合并上清液得L-瓜氨酸提取液。

1.2.2 L-瓜氨酸含量的测定 采用高效液相色谱法^[14]进行测定,并计算L-瓜氨酸的含量。

1.2.3 树脂筛选 阳离子交换树脂预处理:将树脂置于烧杯中,用清水漂洗,直到排水清晰为止。然后将树脂装入柱中,用树脂体积5倍的5%的HCl以1 mL/min的速度流过树脂层(反复冲洗3至5次)。然后再用去离子水自上而下洗涤树脂,直至流出液pH约为4。再用3倍树脂体积4%的NaOH溶液处理,然后水洗至微碱性,再用3倍树脂体积的6% HCl溶液处理,使树脂变为H型,然后水洗至中性,无Cl⁻。^[15]

大孔吸附树脂预处理:按文献[16-17]方法稍作修改,先用水洗去树脂中的破碎树脂和其他杂物,再用100%乙醇浸泡24 h,使之充分溶胀。湿法装柱后,用95%的乙醇以2~4 BV/h的流速通过树脂层,洗至流出液加等量水不变白色浑浊为止,用蒸馏水以同样流速洗尽乙醇。然后用4%盐酸溶液以3~6 BV/h流速通过树脂层,浸泡3 h,用蒸馏水以同样流速洗至中性;再用4%的氢氧化钠溶液以3~6 BV/h的流速通过树脂层,浸泡3 h,用蒸馏水洗至中性,备用。

1.2.4 动态平衡速率实验 取5 g已处理好的树脂于烧杯中,加入100 mL 5.0 g/L的L-瓜氨酸溶液,在磁力搅拌下动态交换,每隔2 min取样,测定上清液中剩余L-瓜氨酸浓度,按式(1)计算三种树脂对L-瓜氨酸的吸附量。

$$\text{吸附量 (mg/g湿树脂)} = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W} \quad \text{式(1)}$$

式中: C₀—吸附前L-瓜氨酸溶液浓度(mg/mL); C_t—吸附后L-瓜氨酸溶液浓度(mg/mL); V—溶液的体积(mL); W—处理好的湿树脂重量(g湿树脂)。

1.2.5 静态吸附与解析实验 在室温条件下,称取10 g已经处理好的各类湿树脂分别置于具塞三角瓶中,加入25倍树脂体积pH为3、5.0 g/L的L-瓜氨酸溶液,恒温振荡5 h,测定溶液中剩余L-瓜氨酸含量,按式(2)计算树脂的静态吸附率。准确称取10 g吸附饱和的树脂置于具塞磨口锥形瓶中,精密加入5倍树脂体积0.5 mol/L氨水,恒温振荡5 h,充分解吸后,取上清液测定L-瓜氨酸含量,按式(3)计算树脂的解析率^[18]。

表1 实验设计

Table 1 The design of experiment

因素	温度(°C)	浓度(g/L)	上柱液pH
实验1	25、30、35、40、45、50	2.0	7
实验2	25	0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0	7
实验3	25	2.0	1、2、3、4、5、6、7

$$\text{静态吸附率}(\%) = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \quad \text{式(2)}$$

$$\text{静态解析率}(\%) = \frac{C_0 - C_1 - C_2}{C_0 - C_1} \times 100 \quad \text{式(3)}$$

式中： C_0 —吸附前L-瓜氨酸溶液浓度(g/L)； C_1 —吸附后溶液中剩余L-瓜氨酸浓度(g/L)； C_2 —解析后溶液中剩余L-瓜氨酸浓度(g/L)。

取100 mL L-瓜氨酸溶液，加入5 g预处理好的湿树脂，考察温度、L-瓜氨酸浓度和上柱液pH对001×7树脂吸附性能的影响，按式(1)计算树脂静态吸附量。实验设计见表1。

1.2.6 吸附穿透曲线 在室温下，将预处理好的10 mL树脂湿法装入内径13 mm、高300 mm的玻璃层析柱进行动态吸附实验，以0.25 mL/min的流速将pH为3、浓度为5.0 g/L的L-瓜氨酸溶液加入层析柱中，以每5 mL为单位收集流出液测定L-瓜氨酸的含量，绘制吸附柱的穿透曲线。

1.2.7 洗脱实验 在室温条件下，取已经吸附平衡的树脂装填于内径10 mm、高300 mm的玻璃层析柱中进行洗脱实验，考察0.25、0.5、1.0 mol/L浓度的氨水洗脱液(流速为0.5 mL/min)和0.25、0.5、1.0 mL/min的洗脱流速(氨水浓度为0.5 mol/L)对L-瓜氨酸洗脱的影响，以每5 mL为单位收集洗脱液，测定洗脱液中L-瓜氨酸的含量，绘制洗脱曲线，确定最佳洗脱条件。

1.2.8 脱色实验 用紫外可见分光光度计对L-瓜氨酸提取液进行190~600 nm波长范围扫描，确定最大吸收波长为290 nm。称取5 g活化好的NKA-II、AB-8、HZ-801三种大孔吸附树脂和活性炭于40 mL L-瓜氨酸的洗脱液中，摇床振荡5 h后测定溶液的吸光度，按照式(4)计算树脂的脱色率。用HPLC测定脱色前和脱色后籽瓜提取液中L-瓜氨酸的含量，按照式(1)计算L-瓜氨酸的吸附量。

$$\text{脱色率}(\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad \text{式(4)}$$

式中： A_0 —原溶液的吸光度； A —脱色后溶液的吸光度。

1.2.9 L-瓜氨酸的结晶过程 将洗脱液在40~50 °C下旋转蒸发，浓缩至粘稠状，在浓缩液中加入无水乙醇使L-瓜氨酸结晶，过滤得粗产品，加少量水溶解再重结晶，过滤50 °C烘干得精制L-瓜氨酸。

1.2.10 L-瓜氨酸纯度检测方法 用1.0%的茚三酮显色法初步定性，按1.2.2用HPLC法进一步鉴定并测定L-瓜氨酸的纯度。

1.3 数据处理

使用Sigma Plot 12.0软件绘图，实验结果用平均值±标准偏差表示。

2 结果与讨论

2.1 离子交换树脂的筛选

2.1.1 动态平衡速率的比较 由图1可见，三种树脂大约在12 min左右即可达到动态交换平衡，其中001×7阳离子交换树脂到达平衡时间相对较快。

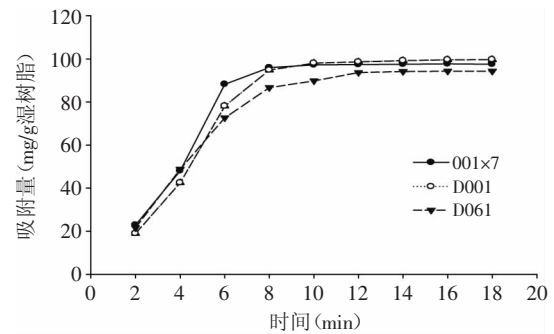


图1 树脂交换L-瓜氨酸动态平衡时间

Fig.1 Dynamic equilibrium time of exchanging L-citrulline by cation resin

2.1.2 静态吸附和脱附性能的比较 树脂分离效果的好坏关键取决于树脂对籽瓜中L-瓜氨酸吸附性能及解吸性能的优劣。由于树脂极性和物理结构的差异，对籽瓜中L-瓜氨酸吸附能力的强弱不同，解吸难易程度也不同。选择001×7、D001和D061三种阳离子交换树脂进行静态吸附与解吸实验，从中筛选出最适合分离籽瓜中L-瓜氨酸的树脂，结果如图2所示。

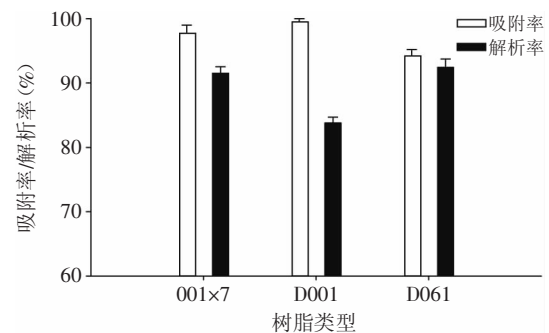


图2 不同阳离子交换树脂性能比较

Fig.2 Comparison of different ion-exchange resin in exchanging L-citrulline

L-瓜氨酸是小分子，能顺利进出离子交换树脂的孔穴，选用的阳离子树脂均能交换L-瓜氨酸。由图2可见，在静态条件下，D001树脂吸附率最高，001×7树脂的吸附率与其接近，但D001树脂解析率比001×7和D061低。此外，001×7树脂价格远低于D001和D061树脂，故本研究选用001×7树脂分离L-瓜氨酸，并进

一步分析研究该树脂的吸附条件。

2.2 001×7树脂分离L-瓜氨酸条件的研究

2.2.1 温度对001×7树脂静态吸附量的影响 从图3可以看出,随着温度升高,静态吸附量增加,这是由于提取液中L-瓜氨酸以阳离子形式被树脂吸附,离子交换吸附是吸热反应,温度的上升利于吸附,实验较适宜温度为40~50℃。在实际生产中,额外加热会增加成本,温度对树脂吸附性能影响不是很大,前一步的超声提取也会提高提取液的温度,故不用额外加热。

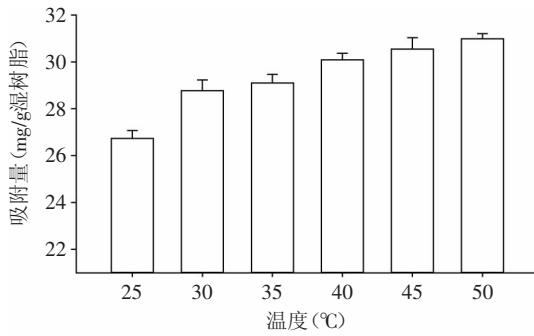


图3 温度对001×7树脂静态吸附量的影响

Fig.3 Effect of temperature on static absorption quantity of 001×7 resin

2.2.2 浓度对001×7型阳离子交换树脂静态吸附量的影响 从图4可以看出,随着L-瓜氨酸浓度的增加,静态吸附量相应增加,符合吸附平衡理论。由于籽瓜中的L-瓜氨酸含量在0.6~2.7 g/L左右,提高浓度则需浓缩,会额外增加能耗,因此,本实验直接用离心后的提取液作为上柱液进行分离实验。

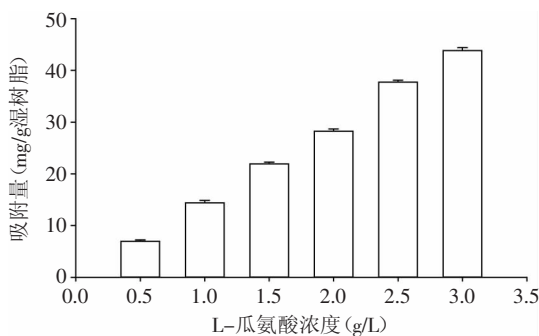


图4 浓度对001×7树脂静态吸附量的影响

Fig.4 Effect of concentration on static absorption quantity of 001×7 resin

2.2.3 柱液的pH对001×7型阳离子交换树脂静态吸附量的影响 由图5可知,pH为2~4时,吸附量较大,此时L-瓜氨酸是以阳离子形式存在,易被吸附。pH为6~7时吸附量较小,此时L-瓜氨酸以兼性离子和阴离子存在,难以交换吸附。pH为1时,虽然L-瓜氨酸以阳离子存在,但溶液中同时存在大量的H⁺,二者会产生竞争吸附,使得L-瓜氨酸吸附量降低^[9]。因此本实验选择3为最佳上柱pH。

2.2.4 001×7型树脂对L-瓜氨酸的吸附穿透曲线 由

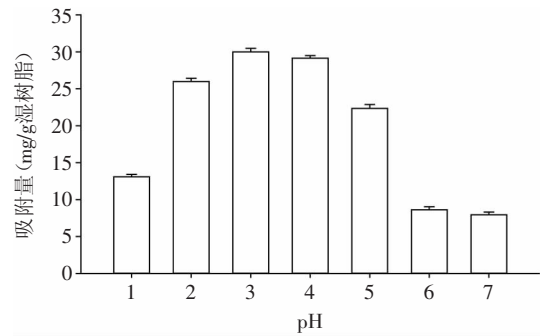


图5 pH对001×7树脂静态吸附量的影响

Fig.5 Effect of pH on static absorption quantity of 001×7 resin

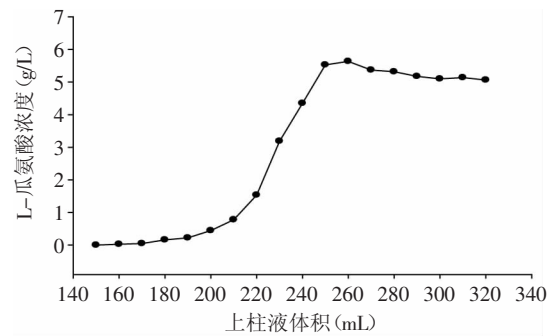


图6 穿透曲线

Fig.6 Breakthrough curve

图6可知,当上柱液体积为200 mL时L-瓜氨酸开始泄露,当上柱液体积为250 mL时达到饱和,吸附量为97.65 mg/g湿树脂。

2.2.5 洗脱液氨水浓度的确定 氨水能够较好的把L-瓜氨酸从树脂上洗脱下来,但是氨水的浓度也会影响洗脱的效果,若氨水浓度过高,从树脂上带下来的杂质就较多,若氨水浓度过低,则收集的洗脱液的体积就较大,收集时间较长。比较三个洗脱液浓度对洗脱效果的影响,结果见图7。

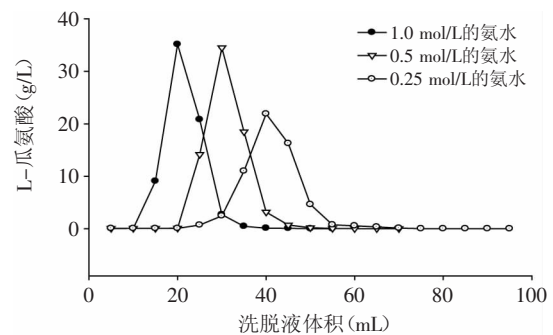


图7 不同浓度氨水洗脱曲线

Fig.7 Elution curve of different ammonia concentration

由图7可以看出,氨水浓度为1.0 mol/L时,用40 mL洗脱液可以完全洗脱,洗脱液中L-瓜氨酸的浓度较高,收集液较少,洗脱时间较短,但由于氨水浓度高,洗脱液中其他杂质也较多。氨水的浓度为0.5 mol/L时,用60 mL洗脱液可以完全洗脱(即6倍树脂体积),洗脱液中L-瓜氨酸出现较集中、浓度较高,洗脱液中杂质较少。考虑到后序分离工艺和成本,选择0.5 mol/L

的氨水作为洗脱液。

2.2.6 流速对001×7树脂脱附L-瓜氨酸的影响 洗脱液的流速影响脱附L-瓜氨酸,流速过快,洗脱性能差,需要更多的洗脱液,还会脱尾造成洗脱不完全;但流速过慢,又会延长生产周期。

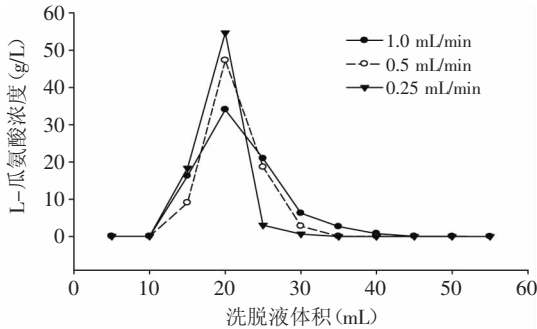


图8 流速对洗脱效果的影响

Fig.8 Effect of different flow rate on elution

从图8中可以看出,随着洗脱流速增加,洗脱得到的峰形变宽,峰值降低。1.0 mL/min的洗脱峰已有拖尾现象,0.25 mL/min洗脱峰较高,峰型较窄,但需要久的时间,因此选择洗脱流速为0.5 mL/min较合适。

2.3 洗脱液的脱色与精制

经阳离子交换树脂分离纯化后得到的洗脱液中,仍然含有一些色素分子,影响结晶后L-瓜氨酸产品的色泽和纯度,因此需要脱色精制。活性炭和大孔吸附树脂吸附色素^[20-21]是常用的方法。大孔吸附树脂按其极性大小和所选用的单体分子结构不同,可分为非极性、中极性和极性三类。本文选择极性树脂NKA-II、弱极性树脂AB-8、非极性树脂HZ-801三类大孔吸附树脂和活性炭,进行静态脱色实验。

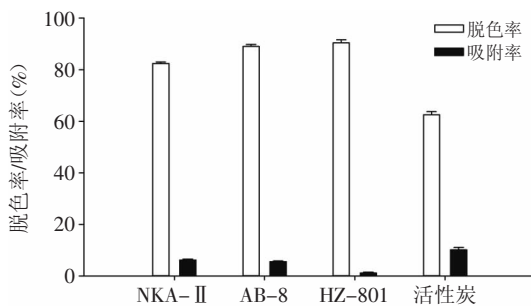


图9 不同脱色介质的脱色效果

Fig.9 Effect of different material on decolourization

由图9可以看出,用HZ-801树脂处理L-瓜氨酸提取液的脱色效果最好,且对L-瓜氨酸的吸附率较小。由于非极性大孔吸附树脂,是通过与小分子内的疏水部分的作用吸附溶液中的有机物,适于极性溶剂中吸附非极性物质^[22]。L-瓜氨酸是极性小分子,而色素则是弱极性脂溶性的分子,所以适合使用非极性大孔吸附树脂脱色。经HZ-801树脂脱色,脱色率达90%以上。将脱色后的洗脱液减压浓缩,加入无水乙醇结晶,得到L-瓜氨酸粗产品,产品纯度约为85.7%,加入几滴稀盐酸溶解,调节pH为6后再加入无水乙醇

重结晶,得到精制L-瓜氨酸,产品纯度可达96.6%。

3 结论

3.1 通过对001×7、D061、D001三种强酸性阳离子交换树脂的动态平衡、静态吸附和脱附实验比较分析可知,001×7型阳离子交换树脂对L-瓜氨酸具有较高的吸附率和洗脱率,能较快的达到吸附平衡,且价格较便宜,综合考虑本文选用该树脂分离籽瓜中的L-瓜氨酸。

3.2 对001×7型阳离子交换树脂吸附分离L-瓜氨酸的工艺进行研究,确定最佳分离条件为上柱温度为40~50℃,上柱液的pH为3,洗脱液选择0.5 mol/L的氨水,洗脱液的用量为6倍树脂体积,洗脱流速为0.5 mL/min。在此条件下,L-瓜氨酸的吸附量较大,洗脱集中,洗脱液用量较少。

3.3 脱色选用非极性大孔吸附树脂HZ-801,脱色效果最好,L-瓜氨酸的损失最少,脱色率达90%以上。将洗脱液浓缩后,经无水乙醇沉淀后得到L-瓜氨酸粗产品,纯度为85.7%,经过重结晶后,产品纯度可达96.6%。

天然产物中提纯出的L-瓜氨酸纯度较好、食用安全性高、无毒副作用,满足人们食用天然物质保健的需要,受到广大消费的青睐。随着生活水平的提高,人们对天然保健品的需求也在增加,天然的L-瓜氨酸将有着巨大的市场需求。本文全面研究的分离纯化籽瓜中的L-瓜氨酸的树脂法,工艺简单,能耗较低,得到了较高纯度的天然L-瓜氨酸产品,该方法适合放大生产,有很好的工业化应用前景。

参考文献

- [1] 武冬梅,李冀新,赵志永,等. 新疆籽瓜主栽品种营养成分分析比较[J]. 食品研究与开发,2010,31(8):177-179.
- [2] 赵多勇,李应彪,翟金兰,等. 籽瓜系列产品的开发现状与存在问题[J]. 北方园艺,2008(4):100-102.
- [3] 新疆统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,2014:356-362.
- [4] 丁威,李爱平,张征林,等. L-瓜氨酸和L-高瓜氨酸的制备[J]. 化工时刊,2006,20(2):16-17.
- [5] 牟映. 瓜氨酸制备方法的研究[D]. 北京:北京化工大学,2004.
- [6] 曹瑜,李加友,焦庆才. 酶法转化制备L-瓜氨酸[J]. 精细化工,2005,22(10):759-761.
- [7] 程志强,刘文革,邓云,等. 西瓜果实中L-瓜氨酸的提取与测定[J]. 果树学报,2010,27(4):650-654.
- [8] 刘文,陈文秋,潘健,等. 天花粉中瓜氨酸与γ-氨基丁酸的含量测定[J]. 中国药业,2012,21(4):26-28.
- [9] 刘娟,路欣欣,孟慧. 瓜氨酸的药理作用及生产方法的研究进展[J]. 药学实践杂志,2011,29(3):173-175.
- [10] 赵力. 一种富含瓜氨酸的西瓜酒及其制备方法与应用:中国,200710121612.6[P]. 2009-3-18.
- [11] 董永胜. 一种分离纯化L-瓜氨酸的方法:中国,201310099775.4[P]. 2013-06-26.
- [12] 苏刘花. 一种从西瓜中提纯瓜氨酸的方法:中国,201010156824.X[P]. 2010-11-10.
- [13] 周小华,李端华,李韶利. HD-8树脂分离天花粉中的L-瓜

(下转第325页)

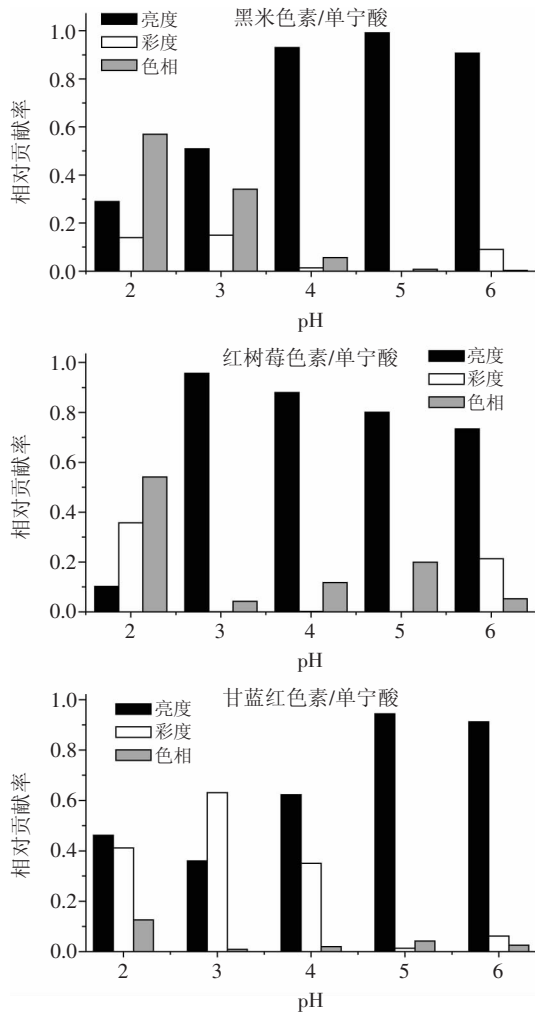


图5 加入单宁酸的黑黑色素、红树莓色素和甘蓝红色素在不同pH下亮度、彩度和色相对总色差的相对贡献率

Fig.5 Relative contribution of lightness, chroma, and hue to the total color difference for each pigment/copigment as a function of the pH value

以及提高其辅色效果提供了理论依据。

参考文献

[1] 钟瑞敏. 花色苷结构与稳定性的关系及其应用研究[J]. 韶
 (上接第308页)
 氨酸[J]. 天然产物研究与开发, 2006, 17(6):784-789.
 [14] 席冬华, 李维霞, 高晶, 等. 液相色谱-质谱法和高效液相
 色谱法定性定量籽瓜中的L-瓜氨酸[J]. 食品科学, 2014, 35
 (24):271-276.
 [15] 何炳林, 黄文强. 离子交换与吸附树脂[M]. 上海: 上海科
 技教育出版社, 1995: 172-174.
 [16] Zhang H C, Liang H, Kuang P Q, et al. Simultaneously
 preparative purification of Huperzine A and Huperzine B from
 by macroporous resin and preparative high performance liquid
 chromatography[J]. Journal of Chromatography B, 2012, 904:65-72.
 [17] 李娜, 鲁晓翔. 大孔吸附树脂分离纯化红花总黄酮的研究
 [J]. 食品工业科技, 2011, 32(4):276-279.
 [18] Li B, Wang C L, Chen X M, et al. Highly specific separation

关学院学报, 2001, 22(12):79-83.
 [2] 李颖畅, 吕春茂, 孟宪军, 等. 辅色剂对蓝莓花色苷的辅色
 作用及其稳定性的影响[J]. 食品工业科技, 2010, 31(9):301-309.
 [3] 赵辰辰, 吕晓玲, 梁宇航, 等. 辅色剂提高红米红色素稳定
 性研究[J]. 中国食品添加剂, 2014(7):116-122.
 [4] 朱洪梅, 韩永斌, 顾振新, 等. 单宁对紫甘薯花色苷的辅色
 作用研究[J]. 南京农业大学学报, 2006, 29(30):98-102.
 [5] 李颖畅, 李冰心, 吕春茂, 等. 酰基化蓝莓花色苷的稳定性
 和对氧自由基清除能力[J]. 食品工业科技, 2012, 33(6):212-214.
 [6] 李颖畅, 齐凤元, 樊严蓝. 莓花色苷的微胶囊化[J]. 食品与
 发酵工业, 2010, 36(6):71-75.
 [7] 王萌, 李小定, 刘硕, 等. 有机酸对紫甘薯花色苷的辅色作
 用[J]. 食品科学, 2014, 35(23):119-124.
 [8] Malaj N, Simone B C D, Quartarolo A D, et al.
 Spectrophotometric study of the copigmentation of malvidin 3-
 O-glucoside with p-coumaric, vanillic and syringic acids [J].
 Food Chemistry, 2013, 141:3614-3620.
 [9] Jimenez-Aguilar D M, Ortega-Regules A E, Lozada-
 Ramirez J D. Color and chemical stability of spray-dried
 Blueberry extract using mesquite gum as wall material[J]. Journal
 of Food Composition and Analysis, 2011, 24:889-894.
 [10] 宋德群, 孟宪军, 王晨阳, 等. 蓝莓花色苷的pH示差法测
 定[J]. 沈阳农业大学学报, 2013, 43(2):231-233.
 [11] Gordillo B, Francisco J, Pulido R. Comprehensive Colorimetric
 Study of Anthocyanic Copigmentation in Model Solutions. Effects
 of pH and Molar Ratio[J]. Journal of Agriculture and Food
 Chemistry, 2012, 60:2896-2905.
 [12] Hou Z H, Qin P Y, Yan Z. Identification of anthocyanins
 isolated from black rice (*Oryza sativa* L.) and their degradation
 kinetics[J]. Food Research International, 2013, 50:691-697.
 [13] 李蕊, 王萍, 王振宇. 野生红树莓花色苷的提取分离和成
 分鉴定[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(10):203-207.
 [14] Jing P, Zhao S J, Ruan S Y. Anthocyanin and glucosinolate
 occurrences in the roots of Chinese red radish (*Raphanus sativus*
 L.), and their stability to heat and pH[J]. Food Chemistry, 2012,
 133:1569-1576.
 [15] Wiczowski W, Szawara-Nowak D, Topolska J. Red cabbage
 anthocyanins: Profile, isolation, identification, and antioxidant
 activity[J]. Food Research International, 2013, 51:303-309.
 for antitumor Spiroreussione A from endophytic fungal
 fermentation broth by one-step macroporous resins AB-8
 treatment[J]. Journal of Chromatography B, 2013, 938:1-7.
 [19] 王中來, 林森炜, 卢燕梅. L-酪氨酸在732阳离子交换树脂上吸
 附平衡与动力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2008, 24(1):55-63.
 [20] 赵丽萍, 江岩. AB-8, NKA两种大孔树脂对药菜槿花青素
 分离纯化的比较[J]. 食品科技, 2013, 38(4):219-223.
 [21] 曹少谦, 潘思轶, 姚晓琳, 等. 柱层析法分离纯化血橙花色
 苷[J]. 中国农业科学, 2009, 42(5):1728-1736.
 [22] Liu Y F, Liu J X, Chen X F, et al. Preparative separation
 and purification of lycopene from tomato skins extracts by
 macroporous adsorption resins[J]. Food Chemistry, 2010, 123
 (4):1027-1034.