

# 马桑叶单宁的纯化及其交联明胶性能

郭林新<sup>1,2</sup>, 强涛涛<sup>3\*</sup>, 王和平<sup>1</sup>, 苏文<sup>2</sup>, 赵繁荣<sup>1</sup>, 张乐<sup>1</sup>

(1. 安康学院 秦巴中药资源开发与利用陕西省高校工程研究中心, 陕西 安康 725000; 2. 陕西理工大学 陕南秦巴山区生物资源综合开发协同创新中心, 陕西 汉中 723001; 3. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 采用大孔吸附树脂对马桑叶单宁粗提物进行了纯化。基于静态和动态吸附解吸实验, 优化了马桑叶单宁粗提物的最佳纯化工艺。将纯化的马桑叶单宁与明胶进行复合交联, 制备了单宁交联明胶膜。通过 FTIR、UV-Vis、电子万能试验机和自由基清除实验, 考察了单宁交联明胶膜的机械性能、透光性能及抗氧化性能。结果表明, 马桑叶单宁纯化的最佳工艺为: 采用动态吸附和解吸工艺, 以大孔吸附树脂 AB-8 为吸附材料、上样溶液质量浓度 2.0 g/L、上样流速 3 BV/h (BV 为柱体积)、上样 pH=5 的马桑叶单宁溶液 4 BV、吸附时间 3 h, 然后, 以 3 BV/h 的流速添加质量分数 60% 的乙醇水溶液 5 BV 进行洗脱, 马桑叶单宁的纯度从粗提物的 27.3% 提高至纯化物的 65.6%。与空白明胶膜相比, 添加明胶质量 2% 的马桑叶单宁纯化物制备的单宁交联明胶膜的断裂伸长率提升了 81.6%, 拉伸强度提升了 94.9%, 其在 250~390 nm 内对紫外光具有较强的吸收 (透过率 < 10%), 透明度值从空白明胶膜的 0.72 提高至 0.98, 其对 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基的清除率从空白明胶膜的 5.4% 提高至 42.3%, 对羟基自由基的清除率从空白明胶膜的 3.3% 提高至 37.6%。

**关键词:** 马桑叶; 单宁; 大孔吸附树脂; 纯化; 明胶膜; 功能材料

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2026) 01-0086-08

## Purification of tannin from *Coriaria nepalensis* leaves and its crosslinked gelatin properties

GUO Linxin<sup>1,2</sup>, QIANG Taotao<sup>3\*</sup>, WANG Heping<sup>1</sup>, SU Wen<sup>2</sup>, ZHAO Fanrong<sup>1</sup>, ZHANG Le<sup>1</sup>

(1. Shaanxi Province Engineering and Technology Research Center for Development & Utilization of Qinba Traditional Chinese Medicine Resources, Ankang University, Ankang 725000, Shaanxi, China; 2. Qinling-Bashan Mountains Bioresources Comprehensive Development Collaborative Innovation Center, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, Shaanxi, China; 3. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

**Abstract:** Crude tannin extract of *Coriaria nepalensis* leaves was purified by microporous adsorption resin, with the purification process optimized via static and dynamic adsorption and desorption experiments, and cross-linked with gelatin to synthesize a tannin-crosslinked gelatin film. The film obtained were characterized and evaluated by FTIR, UV-Vis spectra, electronic universal testing machine and free radical scavenging experiments for analyses on mechanical properties, light transmission properties and antioxidant properties. The results showed that, under the optimum purification process conditions of AB-8 macroporous adsorption resin used as adsorption material, sample solution mass concentration 2.0 g/L, sample flow rate 3 BV/h, tannin solution (pH=5) 4 BV, and adsorption time 3 h (BV is column volume), with 5 BV of mass fraction 60% ethanol solution added at a flow rate of 3 BV/h for elution, the purity of tannin from *Coriaria nepalensis* leaves could be increased from 27.3% of crude extract to 65.6% of purified product. Compared with blank gelatin film, the elongation at break of tannin cross-linked gelatin film

收稿日期: 2024-12-06; 定用日期: 2025-01-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240915

基金项目: 国家级大学生创新训练计划项目 (202411397018); 陕西省教育厅重点科学研究计划协同创新项目 (23JY019); 安康学院高层次人才科研专项项目 (2022AYQDZR12); 陕西省高校第五批“青年杰出人才支持计划”项目; 秦巴中药资源开发与利用陕西高校青年创新团队项目

作者简介: 郭林新 (1990—), 男, 副教授, E-mail: glx@aku.edu.cn. 联系人: 强涛涛 (1980—), 男, 教授, E-mail: qiangtt515@163.com.

prepared by adding purified tannin 2% mass of gelatin was increased by 81.6%, and the tensile strength increased by 94.9%. The tannic cross-linked gelatin film showed strong absorption of ultraviolet light (light transmittance < 10%) in the range of 250~390 nm, with the transparency value increased from 0.72 to 0.98. Compared with the blank gelatin film, the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical scavenging rate of tannin cross-linked gelatin film was increased from 5.4% to 42.3%, and the hydroxyl radical scavenging rate was increased from 3.3% to 37.6%.

**Key words:** *Coriaria nepalensis* leaves; tannin; macroporous adsorption resins; purification; gelatin films; functional materials

单宁是一种天然多酚类物质,也是一种重要的精细化学品,具有较强的反应活性,已被广泛用于食品加工<sup>[1]</sup>、生物医药合成<sup>[2]</sup>、皮革鞣制<sup>[3]</sup>、功能材料<sup>[4]</sup>及污水处理<sup>[5]</sup>等领域。单宁具有多种功能活性,将其添加到材料中可有效改善材料的抗氧化活性<sup>[6]</sup>、抗紫外性能<sup>[7]</sup>等。此外,单宁具备多反应活性,可以和多种材料分子之间产生复合交联作用,能提高交联后的材料机械性能,被广泛用于功能材料开发中<sup>[8-9]</sup>。

马桑 (*Coriaria nepalensis* Wall.) 为马桑科落叶灌木,环境适应性强,枝叶繁茂,在中国西北各省、市广泛分布。研究发现,马桑植株中含有丰富的单宁类成分,是一种有待开发的植物资源。从马桑皮中提取得到的单宁提取物在生皮主鞣<sup>[10]</sup>及结合鞣<sup>[11]</sup>中均表现出显著的鞣制效果。马桑叶中含有大量的水解单宁类成分,采用溶剂提取法已建立马桑叶单宁的最佳提取工艺条件<sup>[12]</sup>。但从植物中提取的粗提物中有效成分的纯度较低,限制了其更广泛的应用。因此,需要对粗提物进行纯化,以提高有效成分的纯度。用于单宁粗提物纯化的方法包括萃取法<sup>[13]</sup>、膜分离法<sup>[14]</sup>、色谱分离法<sup>[15]</sup>、树脂纯化法<sup>[16]</sup>等。其中,树脂纯化法具有选择性好、纯化成本低、效率高、处理量大等优势,在生产中应用广泛。

本文拟以马桑叶为原材料,在优化的工艺条件下制备马桑叶单宁粗提物。采用树脂纯化法,对粗提物进行纯化,建立马桑叶单宁粗提物的最佳纯化工艺条件。进一步以纯化后的马桑叶单宁为交联剂,与明胶材料进行复合交联,制备单宁明胶复合膜材料。考察复合膜材料的机械性能、透光性能及抗氧化性能等,以期为马桑叶单宁的开发与利用提供有益参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

马桑叶于 2023 年 10 月采集于陕西省安康市,在室温下阴干,密封包装并置于 4 °C 冰箱中保存、备用。

无水乙醇、硫酸铵、甘油、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH), 上海泰坦科技股份有限公司; 没

食子酸标准品 (色谱纯)、福林酚、明胶、大孔吸附树脂 AB-8、D101、DM130、HPD100、HPD400、HPD500、S-8 和 X-5, 上海源叶生物科技有限公司; 盐酸、氢氧化钠, 国药集团化学试剂有限公司; 橄榄单宁 (工业级), 广西灵水林化有限公司。以上试剂除特殊说明外,均为分析纯。除特殊说明外,实验用水均为蒸馏水

INVENIO-S 型傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪 (ATR-FTIR), 德国 Bruker 公司; UV-8000 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 上海元析仪器有限公司; TY-8000 型电子万能试验机, 江苏天源试验设备有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 马桑叶单宁粗提物的制备

将干燥后的马桑叶粉碎过 60 目筛,称取马桑叶粉末 500 g,参照前期建立的提取工艺条件<sup>[12]</sup>,以质量分数 21% 的硫酸铵和质量分数 25% 的乙醇建立的双水相体系为提取溶剂,按照液料比 (mL : g, 下同) 为 31 : 1 添加双水相溶剂,在 55 °C 下提取 44 min。提取完成后,过滤除去马桑叶残渣,滤液静置分层后取上清液乙醇相,在 50 °C 下减压浓缩 60 min,回收溶剂,得到马桑叶单宁粗提物。

采用前期建立的可见分光光度法<sup>[17]</sup>,以福林酚试剂为显色剂,没食子酸为标准对照,建立标准液质量浓度 ( $x$ , g/L) - 吸光度 ( $y$ ) 的线性回归方程 ( $y=50.086x+0.0304$ ,  $R^2=0.9992$ ),对单宁含量进行测定。

#### 1.2.2 马桑叶单宁树脂纯化物的制备

##### 1.2.2.1 静态吸附实验

参照文献[18]方法,对市售的大孔吸附树脂进行预处理。称取 5 g 预处理后的大孔吸附树脂至锥形瓶中,加入 50 mL 上样溶液 (由马桑叶单宁粗提物和蒸馏水配成不同质量浓度粗提物溶液),在恒温振荡器中于室温下吸附。吸附完成后,将大孔树脂过滤,测定滤液中的单宁质量浓度,并按照式 (1) 计算大孔树脂对马桑叶单宁的吸附率 (简称大孔树脂吸附率,  $A$ , %)。通过比较不同马桑叶单宁溶液初始质量浓度、吸附时间及溶液 pH 等条件下的吸

附率差异, 建立大孔树脂纯化马桑叶单宁的最佳静态吸附条件。

$$A/\%=(\rho_0-\rho_1)/\rho_0\times 100 \quad (1)$$

式中:  $\rho_0$ 、 $\rho_1$  分别为大孔树脂吸附前、后的单宁质量浓度, g/L。

#### 1.2.2.2 静态解吸实验

称取吸附后的大孔树脂 5 g 于锥形瓶中, 添加不同质量分数 (30%~80%) 的乙醇水溶液 50 mL, 在恒温振荡器中于室温下解吸。解吸完成后, 将大孔树脂过滤, 测定滤液中的单宁质量浓度, 并按照式 (2) 计算大孔树脂解吸率 ( $D$ , %)。比较不同质量分数解吸液对大孔树脂解吸率的影响, 建立大孔树脂纯化马桑叶单宁的最佳静态解吸条件。

$$D/\%=\rho\times V/m\times 100 \quad (2)$$

式中:  $\rho$  为解吸液中的单宁质量浓度, g/L;  $V$  为解吸液的体积, L;  $m$  为大孔树脂的单宁吸附量, g。

#### 1.2.2.3 动态吸附和解吸实验

将大孔吸附树脂 10 g 装入层析柱中, 在静态吸附优化条件下进行上样。测定不同上样流速 (1~6 BV/h) 及上样量 (1~10 BV) 条件下流出液中的单宁质量浓度, 其中, BV 为柱体积, 按式 (1) 计算动态上样中大孔吸附树脂的吸附率, 确定最佳动态上样条件。按照不同的洗脱流速 (1~6 BV/h) 及洗脱剂用量 (1~10 BV) 添加洗脱剂进行洗脱。测定不同洗脱条件下得到解吸液中的单宁质量浓度, 按式 (2) 计算解吸率, 确定最佳动态洗脱条件。收集洗脱液, 在 50 °C 下减压浓缩 30 min 后得到马桑叶单宁树脂纯化物, 按照式 (3) 计算单宁的纯度 ( $P$ , %):

$$P/\% = m_1/m_2 \times 100 \quad (3)$$

式中:  $m_1$  为待测物中单宁的质量, g;  $m_2$  为待测物的总质量, g。

#### 1.2.3 马桑叶单宁交联明胶膜的制备

将 5.0 g 明胶添加到 50 mL 蒸馏水中, 在室温下溶胀 30 min; 随后, 加入 2 mL 增塑剂 (甘油), 升温至 60 °C, 继续搅拌 30 min 至明胶颗粒溶解, 得到明胶溶液; 然后, 向明胶溶液中加入 0.1 g 马桑叶单宁纯化物, 继续搅拌 60 min 后, 得到单宁交联明胶液。采用流延法制膜, 将单宁交联明胶液 10 mL 均匀流延至平板 (10 cm×10 cm) 中, 静置 24 h 后, 将膜揭下, 并在 25 °C 和相对湿度 50% 环境中平衡 48 h, 制得单宁交联明胶膜, 平均厚度为 0.189 mm。

按照单宁交联明胶膜制备的方法和步骤, 制备添加市售橡椀单宁的对照明胶膜 (平均厚度为 0.195 mm) 及不添加单宁的空白明胶膜 (平均厚度为 0.201 mm)。

#### 1.3 表征方法与性能测试

采用 ATR-FTIR 表征纯化前后的马桑叶单宁结

构, 波数范围 4000~500  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次。

单宁交联明胶膜机械性能测定: 采用标准制样模具裁取 25 mm×50 mm 规格的单宁交联明胶膜样品, 以万能电子试验机对明胶膜的机械性能进行测定, 测试夹具距离 30 mm, 拉伸速率 20 mm/min。按照式 (4) 和 (5) 分别计算单宁交联明胶膜的抗拉强度 ( $K$ , MPa) 和断裂伸长率 ( $E$ , %) [19]:

$$K=F/(a\times b) \quad (4)$$

$$E/\% = L_1/L_2 \times 100 \quad (5)$$

式中:  $F$  为膜的最大拉力, N;  $a$  为膜的厚度, mm;  $b$  为膜的宽度, mm;  $L_1$  为膜的拉伸长度, mm;  $L_2$  为膜原长度 mm。

单宁交联明胶膜的透光性能测定: 采用 UV-Vis 对单宁交联明胶膜的透光性能进行测定, 裁取 10 mm×20 mm 的测试膜样品, 贴于石英比色皿的透光面, 以空比色皿作对照背景进行光谱扫描。按照式 (6) 计算膜的透明度 (TD) [20]:

$$\text{TD} = -\lg T_{600}/a \quad (6)$$

式中:  $T_{600}$  为膜在 600 nm 处的透光率, %;  $a$  为膜的厚度, mm。

单宁交联明胶膜的抗氧化性能测定: 取明胶膜样品 0.5 g, 添加二甲基亚砜进行溶解并定容至 50 mL, 配制成质量浓度 10 g/L 的待测液。参照文献[21]方法, 采用羟基自由基清除法和 DPPH 自由基清除法, 测定单宁交联明胶膜的自由基清除率, 表征其抗氧化性能。

#### 1.4 马桑叶单宁纯化工工艺优化

##### 1.4.1 大孔树脂类型的影响

按照 1.2.2 节的吸附和解吸实验, 通过筛选常见用于单宁类成分分离纯化的 AB-8、D101、DM130、HPD100、HPD400、HPD500、S-8 和 X-5 不同极性的大孔吸附树脂, 考察大孔树脂类型对马桑叶单宁的吸附及解吸效果的影响。

##### 1.4.2 马桑叶单宁溶液质量浓度的影响

将马桑叶单宁粗提物用蒸馏水配制成质量浓度 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 g/L 的上样溶液 6 份, 分别取各上样溶液 50 mL, 添加大孔树脂 5.0 g。在室温下振荡吸附 3 h 后, 测定树脂吸附后的单宁溶液质量浓度并计算吸附率, 考察马桑叶单宁溶液质量浓度对大孔树脂吸附率的影响。

##### 1.4.3 吸附时间的影响

称取大孔吸附树脂 5.0 g, 添加质量浓度为 2.0 g/L 的马桑叶单宁溶液 50 mL, 分别在室温下振荡吸附 1、2、3、4、5、6 h 后, 测定吸附后的单宁溶液质量浓度并计算吸附率, 考察吸附时间对大孔树脂吸附率的影响。

#### 1.4.4 马桑叶单宁溶液 pH 的影响

称取大孔树脂 5.0 g 共 6 份, 分别添加由盐酸或氢氧化钠调节的不同 pH (3、4、5、6、7、8) 的质量浓度为 2.0 g/L 的马桑叶单宁溶液 50 mL, 在室温下振荡吸附 3 h, 测定吸附后的单宁溶液质量浓度并计算吸附率, 考察马桑叶单宁溶液 pH 对大孔树脂吸附率的影响。

#### 1.4.5 乙醇质量分数的影响

称取吸附后的大孔树脂 5.0 g 共 6 份, 分别以质量分数 30%、40%、50%、60%、70%、80% 的乙醇水溶液为洗脱剂, 对大孔树脂中吸附的马桑叶单宁进行解吸, 测定解吸液中的单宁质量浓度并计算解吸率, 考察乙醇质量分数对大孔树脂解吸率的影响。

#### 1.4.6 上样流速的影响

将大孔树脂 10.0 g 装入层析柱中, BV 为 15 mL。在柱中上样质量浓度 2.0 g/L、pH=5 的马桑叶单宁溶液 50 mL, 调整上样流速为 1、2、3、4、5、6 BV/h, 测定流出液中的单宁质量浓度并计算吸附率。考察上样流速对大孔树脂吸附率的影响。

#### 1.4.7 上样量的影响

将大孔树脂 10.0 g 装入层析柱中, 以 3 BV/h 的上样流速上样质量浓度 2.0 g/L、pH=5 的马桑叶单宁溶液, 测定流出液中的单宁质量浓度, 考察上样量 (1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 BV) 对流出液中单宁质量浓度的影响。

#### 1.4.8 洗脱流速的影响

将吸附后的大孔树脂 10.0 g 装入层析柱中。用蒸馏水洗至流出液无色后, 添加质量分数 60% 的乙醇水溶液 50 mL, 分别以 1、2、3、4、5、6 BV/h 的流速对大孔树脂中吸附的马桑叶单宁进行解吸, 测定解吸液中的单宁质量浓度并计算解吸率, 考察洗脱流速对大孔树脂解吸率的影响。

#### 1.4.9 洗脱量的影响

将吸附后的大孔树脂 10.0 g 装入层析柱中, 用蒸馏水洗至流出液无色, 以 3 BV/h 的流速添加质量分数 60% 的乙醇水溶液进行解吸, 测定解吸液中的单宁质量浓度并计算解吸率, 考察洗脱量 (1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 BV) 对大孔树脂解吸率的影响。

### 1.5 数据处理

实验结果数据以“平均值 ± 标准差”表示, 讨论时用平均值。图表绘制采用 OriginPro 9.1 软件。数据统计分析采用 SPSS 19.0 软件,  $P < 0.05$  代表数据间差异显著。

## 2 结果与讨论

### 2.1 马桑叶单宁纯化工工艺的优化分析

#### 2.1.1 大孔吸附树脂类型筛选

大孔吸附树脂对物质的吸附及解吸作用强弱受

树脂自身的极性、结构等因素影响<sup>[22]</sup>。表 1 为不同大孔吸附树脂对马桑叶单宁的吸附及解吸效果。

表 1 不同大孔吸附树脂对马桑叶单宁的吸附及解吸作用  
Table 1 Adsorption and desorption effects of macroporous adsorption resin types on tannin of *Coriaria nepalensis* leaves

树脂类型	极性	吸附率/%	解吸率/%
AB-8	弱极性	89.25±0.93 <sup>de</sup>	89.57±0.85 <sup>d</sup>
D101	非极性	90.37±0.85 <sup>e</sup>	86.72±0.81 <sup>c</sup>
DM130	弱极性	85.78±0.72 <sup>c</sup>	85.26±0.76 <sup>c</sup>
HPD100	非极性	89.30±0.87 <sup>de</sup>	82.85±0.67 <sup>b</sup>
HPD400	中极性	87.11±0.82 <sup>cd</sup>	78.36±0.64 <sup>a</sup>
HPD500	极性	81.02±0.69 <sup>a</sup>	88.58±0.75 <sup>d</sup>
S-8	极性	88.31±0.74 <sup>de</sup>	85.27±0.73 <sup>c</sup>
X-5	非极性	83.85±0.71 <sup>b</sup>	90.06±0.89 <sup>d</sup>

注: 数据上标不同字母表示两组数据间存在显著差异 ( $P < 0.05$ )。

从表 1 可以看出, 非极性的 D101、HPD100, 弱极性的 AB-8 及强极性的 S-8 对单宁的吸附作用较强, 吸附率分别达到 90.37%、89.30%、89.25% 和 88.31%。而 X-5、DM130、HPD500 3 种大孔吸附树脂对马桑叶单宁的吸附作用较弱<sup>[23]</sup>。AB-8 对马桑叶单宁的解吸率可达 89.57%; 其余吸附作用较强的 D101、HPD100、S-8 的解吸率分别为 86.72%、82.85% 和 85.27%。综合不同大孔吸附树脂的吸附及解吸作用, 弱极性的 AB-8 更适合马桑叶单宁的分离纯化, 并将其用于后续纯化研究过程。单宁等多酚类物质与 AB-8 多是以非极性吸附作用为主, 非极性或弱极性的大孔吸附树脂表现出更高的选择性, 并在多种酚类物质的纯化中得到验证<sup>[24-25]</sup>。

#### 2.1.2 马桑叶单宁溶液质量浓度的影响

图 1 为马桑叶单宁溶液质量浓度对 AB-8 吸附率的影响。

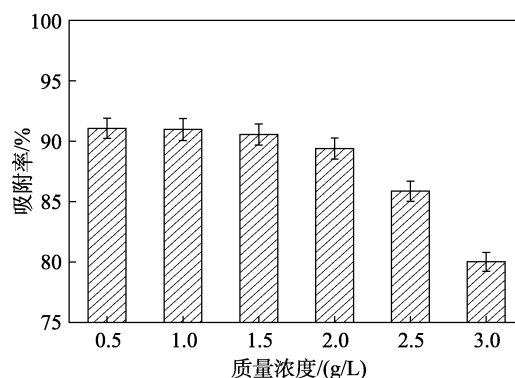


图 1 马桑叶单宁溶液质量浓度对 AB-8 吸附率的影响  
Fig. 1 Effect of mass concentration of tannin from *Copriaria nepalensis* leaves solution on adsorption rate of AB-8

从图 1 可以看出, 随着上样溶液质量浓度的增大, AB-8 吸附率呈先缓慢后加剧下降的趋势, 当上样溶液质量浓度为 2.0 g/L 时, 吸附率为 89.39%。

继续增大上样质量浓度时, 吸附率显著降低, AB-8 的吸附趋于过饱和。为提高 AB-8 的吸附率, 选择上样溶液质量浓度为 2.0 g/L。

### 2.1.3 吸附时间的影响

图 2 为吸附时间对 AB-8 吸附率的影响。

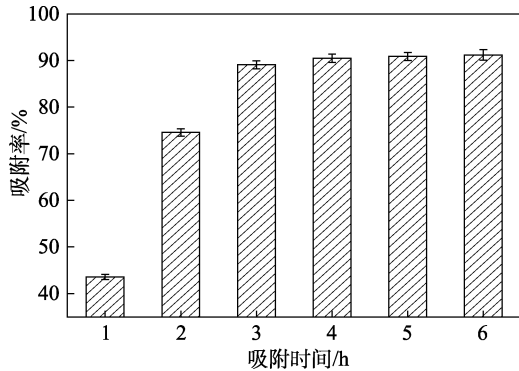


图 2 吸附时间对 AB-8 吸附率的影响

Fig. 2 Effect of adsorption time on adsorption rate of AB-8

从图 2 可以看出, 随着吸附时间的延长, AB-8 吸附率逐渐增大, 在吸附 3 h 时, AB-8 吸附率达到 89.10%。继续延长吸附时间, AB-8 对单宁的吸附趋于平衡。因此, AB-8 对马桑叶单宁的最佳吸附时间为 3 h。

### 2.1.4 马桑叶单宁溶液 pH 的影响

图 3 为马桑叶单宁溶液 pH 对 AB-8 吸附率的影响。

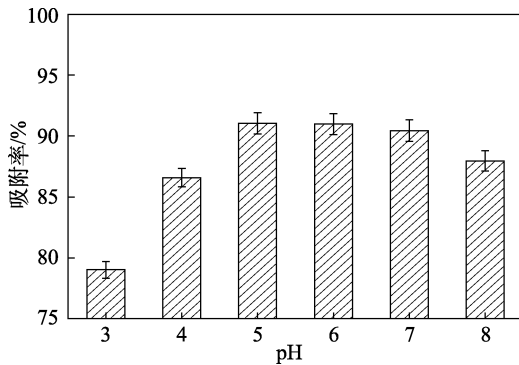


图 3 马桑叶单宁溶液 pH 对 AB-8 吸附率的影响

Fig. 3 Effect of pH of *Coriaria nepalensis* leaves solution on adsorption rate of AB-8

从图 3 可以看出, 上样溶液 pH 对 AB-8 的吸附作用影响显著。随着溶液 pH 的增大, 吸附率出现先增大后减小的趋势。当 pH=5 时, AB-8 的吸附率达到最大 (91.05%)。这是因为, 单宁是一种具有弱酸性的多酚类物质, 在碱性体系中易发生解离形成离子态, 从而不利于 AB-8 与其分子间的非极性吸附。相比而言, 在酸性体系中, 这种解离作用被抑制, 单宁多以分子态存在, 从而利于大孔吸附树脂与单宁分子间的吸附<sup>[26]</sup>。然而, 酸性较强会影响大

孔树脂的吸附选择性。因此, AB-8 对马桑叶单宁溶液吸附的最佳 pH 为 5。

### 2.1.5 乙醇质量分数的影响

图 4 为乙醇质量分数对 AB-8 解吸率的影响。

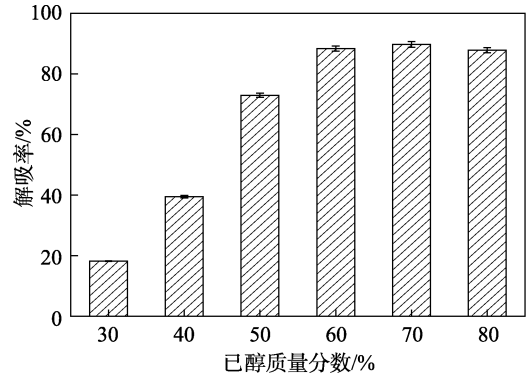


图 4 乙醇质量分数对 AB-8 解吸率的影响

Fig. 4 Effect of ethanol mass fraction on desorption rate of AB-8

从图 4 可以看出, 随着洗脱剂乙醇质量分数的增加, AB-8 解吸率逐渐提高, 当乙醇质量分数为 60% 时, 解吸率为 88.31%。继续增大乙醇质量分数时, 解吸作用不再显著增加。这是因为, 单宁类物质与大孔吸附树脂间的吸附多是以范德华力为主的物理吸附, 乙醇分子会与大孔吸附树脂产生竞争性吸附, 从而实现大孔吸附树脂与被吸附成分的解吸。因此, 在对 AB-8 大孔吸附树脂进行解吸时, 最适的乙醇质量分数为 60%。

### 2.1.6 上样流速的影响

图 5 为上样流速对 AB-8 吸附率的影响。

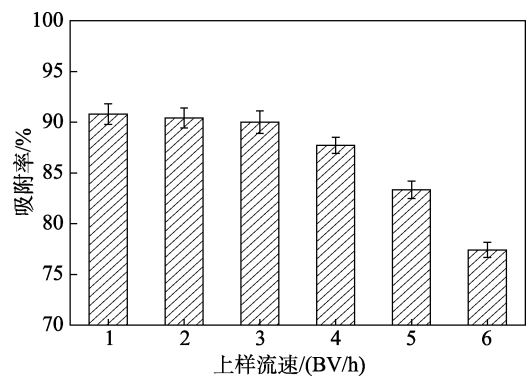


图 5 上样流速对 AB-8 吸附率的影响

Fig. 5 Effect of sample flow rate on adsorption rate of AB-8

从图 5 可以看出, 上样流速 < 3 BV/h 时, AB-8 均能对马桑叶单宁产生较强的吸附, 从而具有较高的吸附率。当上样流速为 3 BV/h 时, 吸附率为 90.01%。随着上样流速的增大, 吸附率逐渐降低。这是因为, 适宜的上样流速将有助于单宁分子与大孔吸附树脂的有效吸附, 当上样流速过高时, 单宁分子与大孔吸附树脂间的吸附不充分, 导致吸附率

下降。因此, 在动态吸附过程中, 最佳的上样流速为 3 BV/h。

### 2.1.7 上样量的影响

图 6 为上样量对流出液中单宁质量浓度的影响。

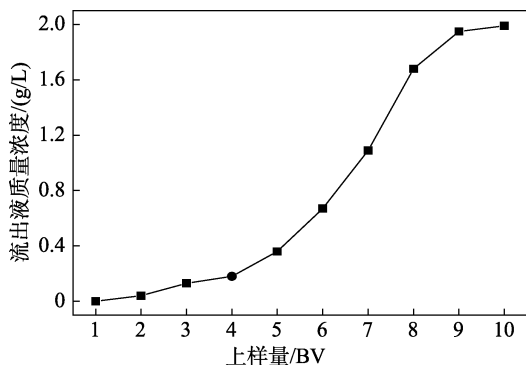


图 6 上样量对流出液中单宁质量浓度的影响

Fig. 6 Effect of sample loading amount on mass concentration of tannin in effluent

从图 6 可以看出, 随着上样量的增大, 流出液中单宁的质量浓度逐渐升高, 当上样体积为 9 BV 时, 流出液中单宁的质量浓度趋近于上样液的质量浓度, 表明 AB-8 对马桑叶单宁的吸附达到饱和。在 AB-8 的上样量考察中, 多以出现泄漏点 (流出液质量浓度为上样液质量浓度的 10% 时的上样量) 为最佳上样量。在 AB-8 对马桑叶单宁的动态上样过程中, 当上样量为 4 BV 时, 流出液中单宁的质量浓度为 0.18 g/L, 随着上样体积到达 5 BV 时, 流出液中单宁的质量浓度为 0.36 g/L。综合考虑 AB-8 的吸附效率, 选择最佳的上样量为 4 BV。

### 2.1.8 洗脱流速的影响

图 7 为洗脱流速对 AB-8 解吸率的影响。

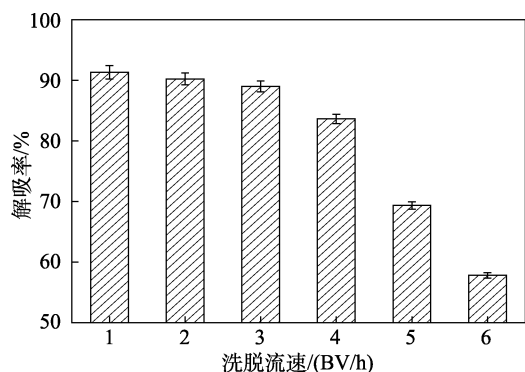


图 7 洗脱流速对 AB-8 解吸率的影响

Fig. 7 Effect of elution flow rate on desorption rate of AB-8

从图 7 可以看出, 随着洗脱流速的增大, 解吸率逐渐降低。这是因为, 洗脱流速过快时, 洗脱剂不能与 AB-8 产生充分的接触, 从而不能有效实现吸附在 AB-8 中单宁成分的解吸; 但洗脱流速过低, 洗脱效率降低。当洗脱流速为 3 BV/h 时, 解吸率达

到 88.97%, 继续增大洗脱流速后, 解吸率显著降低。因此, 在动态解吸过程中, 最佳的洗脱流速为 3 BV/h。

### 2.1.9 洗脱量的影响

图 8 为洗脱量对 AB-8 解吸率的影响。

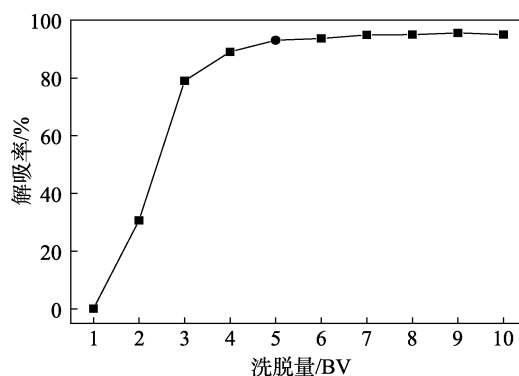


图 8 洗脱量对 AB-8 解吸率的影响

Fig. 8 Effect of elution amount on desorption rate of AB-8

从图 8 可以看出, 随着洗脱剂乙醇水溶液的加入, 吸附在 AB-8 中的马桑叶单宁被逐渐解吸出来, 解吸率随着洗脱量的增加而增大。当洗脱量为 5 BV 时, 解吸率达到 93.06%, 继续提高洗脱量, 解吸率不再显著增加。因此, 洗脱剂的最佳用量为 5 BV。

## 2.2 马桑叶单宁纯化工艺验证

通过静态及动态的吸附与解吸实验, 建立了以 AB-8 纯化马桑叶单宁的最佳纯化工艺条件, 以 3 BV/h 的上样流速、上样溶液质量浓度为 2.0 g/L、pH=5 的马桑叶单宁溶液 4 BV、吸附时间 3 h。吸附完成后, 用蒸馏水冲洗至流出液无色, 随后以 3 BV/h 的流速添加质量分数 60% 的乙醇水溶液, 洗脱量为 5 BV 进行洗脱。收集洗脱液, 浓缩干燥后得到马桑叶单宁纯化物。经测定, AB-8 的吸附率为 85.7%, 解吸率为 93.5%。马桑叶单宁的纯度从粗提物的 27.3% 提高至纯化物的 65.6%。

## 2.3 马桑叶单宁的 FTIR 表征分析

图 9 为纯化前后马桑叶单宁的 FTIR 谱图。

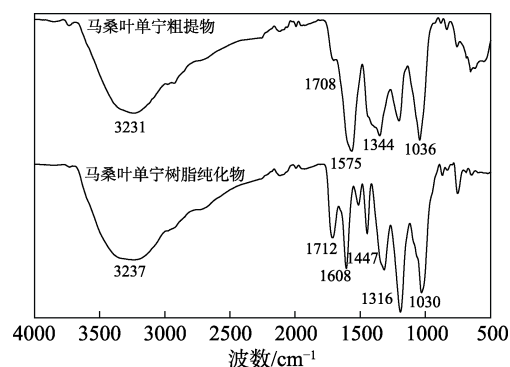


图 9 马桑叶单宁纯化前后的 FTIR 谱图

Fig. 9 FTIR spectra of tannin from *Coriaria nepalensis* leaves before and after purification

从图 9 可以看出,马桑叶单宁粗提物成分复杂,其 FTIR 谱图中,除  $3231\text{ cm}^{-1}$  处出现单宁结构 Ar—OH 伸缩振动峰外,其余特征信号峰多被干扰。马桑叶单宁树脂纯化物特征峰显著, $3237\text{ cm}^{-1}$  处为单宁结构中 Ar—OH 伸缩振动峰; $1712\text{ cm}^{-1}$  处为结构中 C=O 键的伸缩振动峰,从该特征信号峰可进一步鉴定出,马桑叶单宁属于水解类单宁,这与前期的结构鉴定研究报道一致<sup>[12]</sup>;此外, $1608\sim 1447\text{ cm}^{-1}$  处为单宁结构中芳环骨架振动峰; $1316\text{ cm}^{-1}$  处为 Ar—OH 的面内弯曲振动峰; $1030\text{ cm}^{-1}$  处为结构中 C—O—C 键的伸缩振动峰。结果表明,AB-8 将马桑叶单宁粗提物纯化为马桑叶单宁树脂纯化物,效果显著。

#### 2.4 单宁交联明胶膜机械性能分析

图 10 为不同膜的机械性能测试结果。

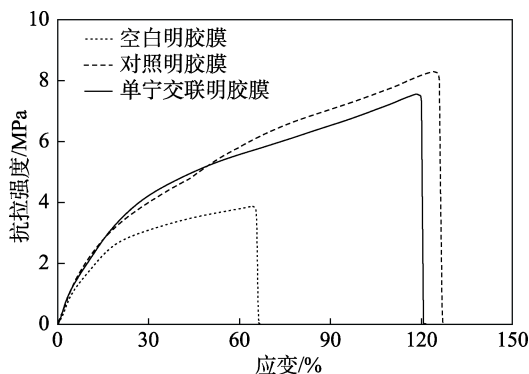


图 10 不同膜的应力-应变曲线

Fig. 10 Stress-strain curves of different films

从图 10 可以看出,空白明胶膜机械性能较差,其断裂伸长率为 66.8%,抗拉伸强度为 3.9 MPa。而单宁交联明胶膜机械性能得到显著提升,断裂伸长率提高至 121.3%,比空白明胶膜提升了 81.6%,与对照明胶膜的断裂伸长率(127.7%)相当。单宁交联明胶膜的抗拉伸强度为 7.6 MPa,较空白明胶膜(3.9 MPa)提升了 94.9%,稍弱于对照明胶膜的抗拉伸强度(8.3 MPa)。这是因为,根据分子间的相互作用力,酚羟基可以和氨基等基团产生氢键作用,马桑叶单宁中存在的大量酚羟基可以与明胶分子中的大量氨基基团产生多点氢键交联,从而可以在复合后显著提高明胶膜材料的机械性能<sup>[27]</sup>。

#### 2.5 单宁交联明胶膜的透光性能分析

明胶是一类由胶原经部分水解后的产物,其结构中含有包括苯丙氨酸、酪氨酸等在内的多种芳香族氨基酸<sup>[28]</sup>。图 11 为不同膜的透光性能测试结果。

从图 11 可以看出,这些芳香氨基酸及部分杂环氨基酸等具有共轭体系,在紫外光区域内均可产生一定的吸收作用,导致空白明胶膜在 250~344 nm 范围内对紫外光具有较强的吸收〔透光率( $T$ )<10%〕。

相比较空白明胶膜,单宁交联明胶膜在 250~390 nm 对紫外光具有较强的吸收( $T$ <10%),且与对照明胶膜在 250~400 nm 的紫外吸收( $T$ <10%)相当。这是因为,马桑叶单宁中含有多个芳环结构,因此,在将其添加到明胶膜中,可在一定程度上增强单宁交联复合膜的紫外吸收效果。经测定,空白明胶膜的透明度值为 0.72,单宁交联明胶膜的透明度值为 0.98,对照明胶膜的透明度值为 1.37。透明度值越高表明材料的透明度越低<sup>[20]</sup>,相比于空白明胶膜,单宁交联明胶膜的透明度降低,但较对照明胶膜的透明度增强。这是因为,马桑叶单宁树脂纯化物为棕色,添加到明胶膜材料中会加深其颜色,降低膜的透明度,而市售椴木单宁对膜材料的透光性能产生更大影响。

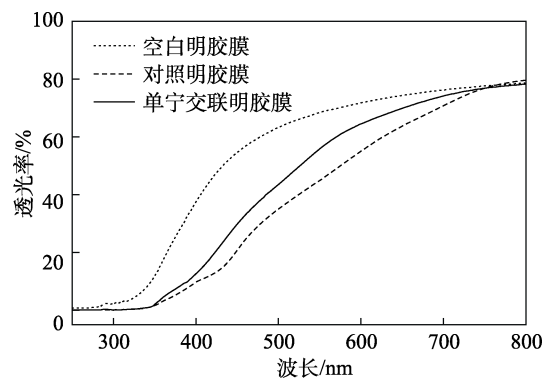


图 11 不同膜的透光率

Fig. 11 Light transmittance of different films

#### 2.6 单宁交联明胶膜的抗氧化性能分析

图 12 为不同膜对 DPPH 自由基和羟基自由基的清除能力测试结果。

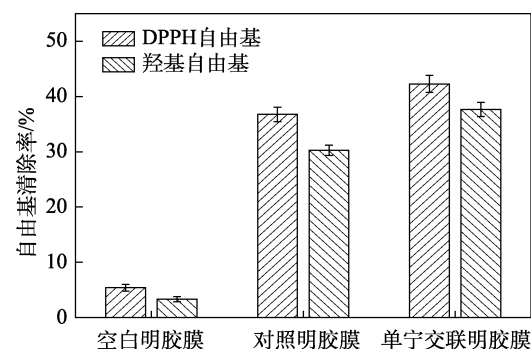


图 12 不同膜对 DPPH 自由基和羟基自由基的清除能力

Fig. 12 Free radical scavenging activity of different films

从图 12 可以看出,空白明胶膜的抗氧化活性较差,明胶结构中部分具有抗氧化活性氨基酸使空白明胶膜只能产生较弱的自由基清除作用,其对 DPPH 自由基的清除率为 5.4%,对羟基自由基的清除率为 3.3%;单宁交联明胶膜和对照明胶膜的抗氧化活性显著增强,对 DPPH 自由基的清除率分别为

42.3%和 36.8%, 对羟基自由基的清除率为 37.6%和 30.3%。这是因为, 马桑叶单宁的结构中存在大量酚羟基, 酚类化合物多具有较强的自由基清除作用, 其添加后可使复合膜具有显著的抗氧化活性<sup>[29]</sup>。

### 3 结论

以马桑叶为原材料制备了马桑叶单宁粗提物, 然后采用树脂纯化法对粗提物进行纯化, 再以纯化后的马桑叶单宁为交联剂, 与明胶进行复合交联, 制备单宁明胶复合膜。

(1) 马桑叶单宁树脂纯化物制备的最佳工艺为: 采用动态吸附和解吸工艺, 以大孔吸附树脂 AB-8 为吸附材料、上样溶液质量浓度 2.0 g/L、上样流速 3 BV/h、上样 pH=5 的马桑叶单宁溶液 4 BV、吸附时间 3 h, 然后以 3 BV/h 的流速添加质量分数 60% 的乙醇水溶液 5 BV 进行洗脱, 将马桑叶单宁的纯度从 27.3%提高至 65.6%。

(2) 相比于空白明胶膜, 单宁明胶复合膜的机械性能显著提高, 断裂伸长率提升了 81.6%, 抗拉伸强度提升了 94.9%。

(3) 相比于空白明胶膜, 单宁明胶复合膜的紫外吸收作用增强, 对 250~390 nm 紫外光具有较强的吸收 ( $T < 10\%$ ), 透明度值从 0.72 提高至 0.98。

(4) 相比于空白明胶膜, 单宁明胶复合膜对 DPPH 自由基和羟基自由基具有显著的清除作用, 对 DPPH 自由基的清除率从 5.4%提高至 42.3%, 对羟基自由基的清除率从 3.3%提高至 37.6%。

本文建立了马桑叶单宁的纯化工艺方法, 并探究了其交联明胶膜材料的性能, 可以为马桑叶单宁的开发与利用提供参考。

### 参考文献:

- VERA M, MELLA C, GARCÍA Y, *et al.* Recent advances in tannin-containing food biopackaging[J]. Trends in Food Science & Technology, 2023, 133: 28-36.
- LI D W, DONG X Y, LIU X, *et al.* Cellulose nanofibers embedded chitosan/tannin hydrogel with high antibacterial activity and hemostatic ability for drug-resistant bacterial infected wound healing[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 329: 121687.
- HASSAN M M, HARRIS J, BUSFIELD J J C, *et al.* A review of the green chemistry approaches to leather tanning in imparting sustainable leather manufacturing[J]. Green Chemistry, 2023, 25(19): 7441-7469.
- ZHANG H T, WANG H X, DAI H J, *et al.* Regulating emulsion properties through tannin acid-mediated gelatin/cellulose nanocrystal complexes: From low-oil emulsion to high internal phase emulsion gel for 3D printing[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 159: 110647.
- KIM J, LEE K, YAVUZ C T, *et al.* Sunlight-boosted recovery of precious metal ions from E-waste using tannin-grafted mesoporous silica[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 487: 150529.
- XU X, DENG S D, ESSAWY H, *et al.* Chitosan-casein blended with condensed tannin and carnauba wax for the fabrication of antibacterial and antioxidant food packing films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 277: 133784.
- MARTINA F, KSENIYA P, MICAELA D E, *et al.* Fully biobased polyhydroxyalkanoate/tannin films as multifunctional materials for smart food packaging applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(23): 28594-28605.
- GUO L X (郭林新), QIANG T T (强涛涛), MA Y M (马养民), *et al.* Preparation and tanning properties of acylated tannin[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(12): 2546-2551, 2557.
- FAN S Q (范圣茜), LUO W (骆微), ZHOU J F (周建飞), *et al.* Hydrothermal synthesis of nano-TiO<sub>2</sub> using tannins as templates and its adsorption performance for uranium[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(8): 1650-1659.
- GUO L X, QIANG T T, MA Y M, *et al.* Optimisation of tannin extraction from *Coriaria nepalensis* bark as a renewable resource for use in tanning[J]. Industrial Crops & Products, 2020, 149: 112360.
- GUO L X (郭林新), QIANG T T (强涛涛), MA Y M (马养民), *et al.* Tanning performance and mechanism of *Coriaria nepalensis* bark vegetable tanning agent combined with aluminum salt[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(9): 1896-1903.
- GUO L X, QIANG T T, YANG Y R, *et al.* Extraction and structural characterization of hydrolyzable tannins from *Coriaria nepalensis* leaves[J]. Industrial Crops & Products, 2024, 215: 118646.
- JIANG S Q (蒋斯麟), HU Y F (胡玉峰), CHENG Y Q (程永强), *et al.* Extraction of bicyclic S/N-compounds from FCC diesel with ionic liquid: Experimental and molecular insight[J]. CIESC Journal (化工学报), 2024, 75(10): 3651-3659.
- JULIAN H, KHOIRUDDIN K, SUTRISNA P D, *et al.* Latest development in low-pressure osmotic-based membrane separation for liquid food concentration: A review[J]. Current Opinion in Food Science, 2022, 48: 100947.
- LI W W (李文蔚), ZHU Z Y (朱子煜), HAOTIAN R L (浩天瑞霖), *et al.* Application of new separation and purification technology in natural products[J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2024, 36(5): 667-678.
- CAO Y N (曹亚楠), LIU C J (刘常金), HAN S M (韩世明), *et al.* Effect of gardenia yellow pigment enrichment and purification on its inhibition of LDL oxidation modification[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(4): 741-751.
- GUO L X, QIANG T T, MA Y M, *et al.* Purification and characterization of hydrolysable tannins extracted from *Coriaria nepalensis* bark using macroporous resin and their application in gallic acid production[J]. Industrial Crops & Products, 2021, 162: 113302.
- ZHENG B S (郑必胜), WEI R J (魏瑞敬), GUO C W (郭朝万), *et al.* Purification of kapok flavonoids by macroporous resin and its anti-acne efficacy[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition) (华南理工大学学报: 自然科学版), 2022, 50(4): 119-128.
- GUO J (郭婕), FU J H (付佳慧), LIU A R (刘爱荣), *et al.* Film preparation and performance of sodium alginate-chitosan-sodium bicarbonate membrane[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报), 2024, 18(7): 2010-2018.
- LIN J J (林俊杰), ZHOU G H (周光宏), HE J (何俊), *et al.* Effect of amino acids on structure and properties of gelatin films[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences (核农学报), 2019, 33(11): 2221-2228.
- LYU J L (吕俊丽), HOU L L (侯丽丽), YANG H P (杨昊鹏), *et al.* Effects of germination on bioaccessibility of polyphenols and antioxidant activities of naked oats[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology (中国食品学报), 2024, 24(6): 33-43.
- YANG M H (杨敏慧), ZHANG X (张璇), ZHOU D Y (周天宇), *et al.* Quality improvement of soybean whey by macroporous resin adsorption[J]. Food Science (食品科学), 2024, 45(20): 100-106.
- YANG M (杨敏), ZHANG T X (张天锡), SHI L (史磊), *et al.* Review on factors influencing separation and purification of Chinese material medica components by macroporous adsorption resin[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs (中草药), 2020, 51(15): 4050-4058.