

大孔树脂吸附分离红花红色素的研究

姚秀玲, 吕晓玲, 周岩, 张津凤
(天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

摘要: 采用大孔吸附树脂对红花红色素进行精制,并对大孔吸附树脂进行了优选;研究了不同条件下 X-5 树脂对红花红色素的吸附和解吸性能. 结果表明:X-5 树脂对红花红色素具有良好的吸附和解吸性能,其吸附效果在室温、pH 7.0~9.0 的条件下较好;采用 pH 7.0~9.0、60% 乙醇溶液进行洗脱,解吸效果较好.

关键词: 红色素; 大孔吸附树脂; 精制

中图分类号: TS202.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2009)03-0039-04

Study on the Adsorbing and Refining Carthamin from Safflower with Macroporous Resins

YAO Xiu-ling, LÜ Xiao-ling, ZHOU Yan, ZHANG Jin-feng

(College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The carthamin was refined from safflower with macroporous adsorption resins and the best macroporous adsorption resins were selected. The performances of X-5 resin in adsorption and desorption for carthamin from safflower were investigated under different conditions. The results show that X-5 resin has good characteristics in adsorption and desorption, with a better adsorption at room temperature and pH 7-9, and with a better desorption when it was eluted by 60% ethanol at pH 7-9.

Keywords: red pigment; macroporous adsorption resin; refine

红花为菊科草本植物,主产于河南、新疆、四川、云南等地^[1],红花花冠中的色素主要是红色素和黄色素两种,其中红色素在干花中的含量约为 0.1%~0.2%. 红色素经处理后,可制成色泽从玫瑰红到樱桃红的成品. 红花红色素主要用于口红、胭脂等高级化妆品及高级蛋糕的配色,其调色的产品在市场上深受消费者欢迎^[2-4].

红花富含黄色素和红色素、黄酮类化合物、酚酸、脂肪酸、挥发油、多炔及其他成分,因此红色素的粗提液中含有大量杂质,这些杂质的存在极大地影响了色素的品质和稳定性,所以需对粗提液进行精制^[5-7]. 目前,天然色素主要采用大孔吸附树脂进行精制. 本文选用 X-5 树脂对红花红色素的粗提液进行精制,研究影响吸附和解吸效果的因素,优化精制工艺.

1 材料与方法

1.1 材料

X-5、D101、D3520 树脂(南开大学化工厂), YWDO9A、YWDBC、YWDO1G 树脂(沧州远威化工有限公司),草红花、乙醇、乙酸、碳酸钾等.

UV-2102C 紫外分光光度计、TDL-40B 型离心机、酸度计、摇床等.

1.2 吸附树脂的预处理

吸附树脂在使用前需根据使用要求进行预处理,以去除树脂中所含的低聚物、有机物及有害离子. 在预处理时,将吸附树脂在乙醇溶液中浸泡 24 h,然后用乙醇淋洗至流出液不浑浊时为止,再用水反复洗涤

至无明显乙醇气味;将树脂在 2 BV 的 5% HCl 溶液中浸泡 3 h,用去离子水清洗至 pH 为中性,再用 2 BV 的 2% NaOH 溶液浸泡 3 h,然后用去离子水清洗至 pH 为中性.

1.3 色素提取与纯化工艺流程

红花 → 酸性水洗 → 碱性浸提 → 树脂吸附 → 解吸 → 红花红色素.

1.4 大孔吸附树脂的筛选

称取经预处理的 6 种湿树脂各 2.000 g,置于具塞三角瓶中,分别加入 50 mL 相同浓度的色素液,室温振荡 3 h,取上清液,测定其吸光度,计算静态吸附率.用 60 mL、60%乙醇溶液对吸附树脂进行解吸,恒温振荡 2 h,取上清液,测定其吸光度,计算静态解吸率.通过比较 6 种树脂的静态吸附率和解吸率,选择合适的树脂类型.

吸附树脂的静态吸附率和解吸率按下式计算:

$$\text{吸附率} = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100\%$$

$$\text{解吸率} = \frac{A_3 V_2}{(A_1 - A_2) V_1} \times 100\%$$

式中: A_1 为树脂吸附前色素液的吸光度; A_2 为树脂吸附后色素液的吸光度; A_3 为树脂解吸液的吸光度; V_1 为色素液的体积; V_2 为树脂解吸液的体积.

1.5 X-5 树脂的静态吸附与解吸

1.5.1 静态吸附

(1) pH 对 X-5 树脂静态吸附性能的影响

准确称取 1.000 g 的活化湿树脂 11 份,置于具塞三角瓶中,分别加入不同 pH 的色素溶液 20 mL,在室温下振荡 3 h,静置取上清液,在 520 nm 处测定吸光度.通过比较各吸光度及吸附率的大小,确定最佳吸附 pH.

(2) 温度对 X-5 树脂静态吸附性能的影响

准确称取 1.000 g 的活化湿树脂 4 份,置于具塞三角瓶中,分别加入相同浓度的色素溶液 20 mL,在 25 °C、35 °C、45 °C、55 °C 下恒温振荡一定时间,测定上清液的吸光度,确定最佳吸附温度.

(3) 色素液浓度对树脂吸附性能的影响

准确称取 1.000 g 的活化湿树脂 8 份,置于具塞三角瓶中,分别加入不同浓度的红花红色素提取液 20 mL,在室温下振荡 3 h,测定上清液的吸光度,计算吸附率.

1.5.2 静态解吸

(1) 最佳解吸液含量的选择

准确称取 1.000 g 吸附饱和树脂 11 份,置于具塞

三角瓶中,分别加入不同浓度的乙醇溶液各 30 mL,恒温振荡,解吸至上清液吸光度基本不变,记录终点时上清液的吸光度,确定最佳解吸液浓度.

(2) 最佳解吸液 pH 的选择

准确称取 1.000 g 吸附饱和树脂 8 份,置于具塞三角瓶中,分别加入不同 pH 的 60%乙醇溶液各 30 mL,恒温振荡,解吸至上清液吸光度基本不变,记录终点时上清液的吸光度,确定最佳解吸液的 pH.

2 结果与分析

2.1 不同树脂对红花红色素的静态吸附与解吸性能

大孔吸附树脂的吸附和解吸性能对色素的精制效果具有重要影响,表 1 为大孔吸附树脂的静态吸附与解吸性能.由表 1 可知,在 6 种吸附树脂中,X-5、D101、YWDO9A 吸附树脂对红花红色素的吸附率较高;而 X-5、D101、YWDBC、YWDO1G 树脂的解吸率较高.综合树脂对红花红色素的吸附和解吸性能,选择 X-5 作为吸附树脂,研究其对红花红色素的吸附和解吸性能的影响.

表 1 大孔吸附树脂的静态吸附与解吸性能

Tab.1 Static adsorptions and the desorptions of resins

树脂型号	吸附率/%	解吸率/%
X-5	85.92	87.26
D101	83.93	88.12
D3520	72.15	85.84
YWDO9A	81.62	82.33
YWDBC	76.97	88.36
YWDO1G	75.82	88.66

2.2 X-5 树脂对红花红色素的吸附性能

2.2.1 色素液 pH 对 X-5 树脂吸附性能的影响

采用 X-5 树脂对色素液进行吸附时,色素液的 pH 对树脂吸附性能的影响如图 1 所示.

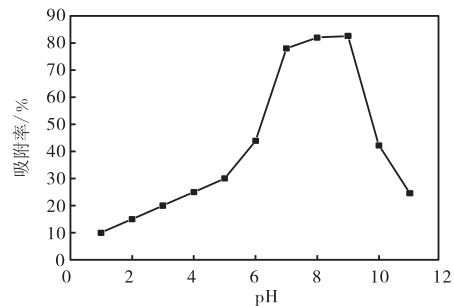


图 1 pH 对 X-5 树脂吸附性能的影响

Fig.1 Effects of pH on the adsorption of X-5 resin

由图 1 可见,当色素液的 pH 低于 5.0 时,树脂的吸附性能较差.当色素液的 pH 大于 5.0 时,随色素

液 pH 的提高,树脂的吸附率迅速增加;而当色素液的 pH 大于 9.0 时,随色素液 pH 的提高,树脂的吸附率明显降低. 显然,在色素液的 pH 为 7.0~9.0 时, X-5 树脂对色素的吸附能力最强.

2.2.2 吸附温度对 X-5 树脂静态吸附性能的影响

红花红色素对温度比较敏感,长时间加热会使其部分降解、退色,因此色素液的吸附温度不宜过高^[4]. 图 2 为吸附温度对 X-5 树脂静态吸附效果的影响.

由图 2 可见,在实验温度条件下,随吸附温度的提高, X-5 树脂的吸附率增加. 在温度较低条件下,树脂的吸附率较小,但随吸附时间的延长,树脂仍能达到较好的吸附效果. 此外,随吸附时间的延长,吸附温度对树脂吸附率的影响减小,在吸附时间达到 60 min 时,吸附率基本相同. 为减小温度对色素的影响和降低加工成本,宜选择室温进行吸附.

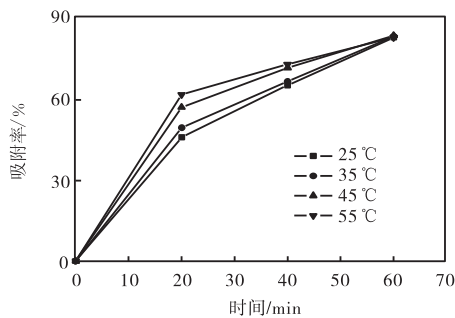


图 2 温度对 X-5 树脂静态吸附性能的影响

Fig.2 Effects of temperature on the static adsorption of X-5 resin

2.2.3 色素液浓度对树脂吸附性能的影响

色素溶液的浓度是影响树脂吸附性能的重要因素之一. 一般来说,色素液的浓度增加,树脂的吸附速度加快,使用周期短,再生次数增加;而色素液的浓度过低,树脂的工作效率降低. 表 2 为色素液浓度对树脂吸附率的影响.

表 2 色素液浓度对树脂吸附率的影响

Tab.2 Effects of pigment concentrations on the adsorption ratio of resin

序号	A_1	A_2	吸附率/%
1	0.231	0.034	85.28
2	0.326	0.049	84.96
3	0.535	0.082	84.67
4	0.695	0.107	84.60
5	0.853	0.132	84.52
6	1.111	0.172	84.51
7	1.366	0.212	84.48
8	1.509	0.269	82.17
9	1.809	0.609	66.33

注: A_1 吸附前吸光度; A_2 吸附后吸光度.

从表 2 可知,在实验规定的树脂质量与色素液体积比的条件下,随色素溶液初始吸光度的提高,吸附后色素液中残留的色素增加. 当色素溶液的吸光度在 0.5~1.5 时,树脂的吸附率较高. 若溶液的吸光度超过 1.5 时,树脂的吸附率降低,吸附后的色素液中残留的色素较多,需增加吸附树脂的用量.

2.3 影响 X-5 树脂解吸性能的因素

2.3.1 洗脱液含量的影响

洗脱液的浓度对吸附树脂的解吸效果具有重要影响,图 3 为乙醇含量对 X-5 树脂洗脱效果的影响. 由图 3 可见,当乙醇洗脱液体积分数在 10%~60% 时,随乙醇含量的增加,洗脱的效果提高;当乙醇的体积分数在 60% 时,解吸效果最好;当乙醇的体积分数超过 70% 以后,随乙醇含量的增加,洗脱的效果有所降低.

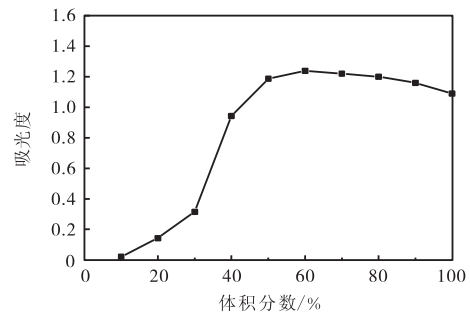


图 3 乙醇含量对洗脱效果的影响

Fig.3 Effects of ethanol content on the desorption

2.3.2 洗脱液 pH 的影响

洗脱液的 pH 是影响树脂解吸性能的主要因素之一. 图 4 为乙醇溶液 pH 对 X-5 树脂静态解吸性能的影响. 由图 4 可见,在乙醇洗脱液 pH 低于 6.0 时,随乙醇溶液 pH 的增加,解吸效果提高;在乙醇溶液 pH 高于 9.0 后,随乙醇溶液 pH 的增加,解吸效果明显降低. 当乙醇溶液 pH 在 7.0~9.0 时, X-5 树脂的解吸效果最好. 解吸液经浓缩干燥色价可达到 100 (1%, 520 nm) 以上.

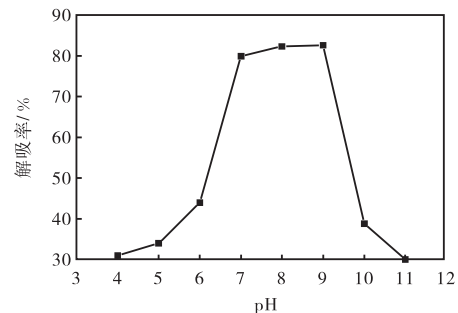


图 4 pH 对 X-5 树脂解吸性能的影响

Fig.4 Effects of pH on the desorption of X-5 resin

3 结 论

(1)通过对 6 种树脂进行筛选,发现 X-5 树脂对红花红色素的吸附和解吸效果最好。

(2)X-5 树脂对红花红色素的吸附在室温、pH 7.0~9.0 的条件下效果较好;其解吸采用 60%乙醇溶液,pH 为 7.0~9.0 的条件下洗脱效果较好,可得到较高色价的色素。

参考文献:

[1] 吴德意. 红花红色素的提取工艺及产品质量控制[J]. 化工进展,2003,(11)1:26-28.

[2] 卿德刚,倪慧,冯玉霞,等. 红花红色素的提取及其性质研究[J]. 现代中药研究与实践,2007,21(5):53-54.
 [3] 傅建祥,张锐,候美娟. 食用天然红花红、黄色素的研制[J]. 甘肃科学学报,1999(4):20-21.
 [4] 赵钢,王安虎. 红花的资源及药用价值[J]. 中国野生植物资源,2004,23(3):24-25.
 [5] 王若菁,杨滨. 红花的化学成分及质量标准研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志,2007,13(5):65-69.
 [6] 高卫华,李文君. 草红花中红色素的提取和应用[J]. 内蒙古草原,1998(4):50-51.
 [7] 刘红,钱宗耀,李炳奇,等. 红花红色素的超声提取研究[J]. 现代食品科技,2007,23(7):32-33.

(上接第 12 页)

2.4 5 L 发酵罐发酵过程曲线

在摇瓶基础上进行了 5 L 发酵罐的放大实验,并对发酵过程中的菌体核酸量、pH、残糖量和普鲁兰酶活力进行测定,结果如图 2 所示。5 L 发酵罐发酵过程曲线与摇瓶发酵曲线基本一致,由于发酵罐可以直接控制溶氧等参数,菌体比在摇瓶中提前进入稳定期。发酵 55 h,普鲁兰酶活力最高可达到 54.64 U/mL。

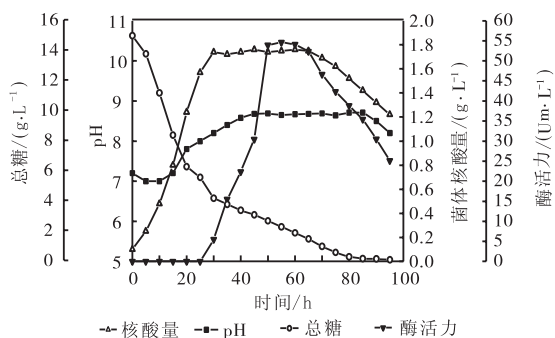


图 2 5 L 发酵罐发酵过程曲线

Fig.2 Time courses of fermentation process in 5 L fermentor

3 结 语

对产气杆菌产普鲁兰酶的发酵培养基进行优化后,确定了该菌株的最适发酵培养基配方为(g/L): 玉米淀粉 15,豆饼粉 10,CH₃COONH₄ 8,K₂HPO₄·3H₂O 0.5,MgSO₄·7H₂O 0.5,KCl 0.5,FeSO₄·7H₂O 0.05. 在摇瓶和 5 L 发酵罐水平研究了其菌体生长曲线和产酶曲线,该菌在对数期末开始产酶,5 L 发酵罐

条件下发酵 55 h,酶活力可达到 54.64 U/mL。

参考文献:

[1] 夏子芳,王正祥. *Thermotoga maritima* 普鲁兰酶的基因克隆与酶学性质研究[J]. 食品与发酵工业,2007,33(4):19-22.
 [2] 周念波,孙杰,王晶,等. 普鲁兰酶在食品工业中的应用[J]. 食品工程,2008(2):18-20.
 [3] 肖敏,赵祥颖,刘复今. K₁₂₃ 菌株普鲁兰酶的合成及其酶性质的研究[J]. 山东大学学报,1998,33(1):87-94.
 [4] 金翀,顾国贤,陆健. 培养基及培养条件对普鲁兰酶的影响[J]. 无锡轻工大学学报,1999,18(2):33-38.
 [5] 唐宝英,朱晓慧,刘佳. 耐酸耐热普鲁兰酶菌株的筛选及发酵条件的研究[J]. 微生物学通报,2001,28(1):39-43.
 [6] Madi E,Antranikian K,Ohmiya K,et al. Thermostable amylolytic enzymes from a new *Clostridium isohte*[J]. Applied and Enviromental Microbiology,1987,53(7):1661-1667.
 [7] 苑琳,戚薇,路福平,等. 嗜碱性芽孢杆菌产高碱性蛋白酶发酵培养基及发酵条件的研究[J]. 食品与发酵工业,1999,30(6):32-35.
 [8] 蔡定域. 酿酒工业分析手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998:293.
 [9] 郝晓敏,王遂,崔凌飞. α-淀粉酶水解玉米淀粉的研究[J]. 食品科学,2006,27(2):141-143.