

# 天然紫胶色素的特性及提取技术研究进展\*

刘跃明<sup>1,2</sup>, 卢贵忠<sup>3</sup>

( 1. 深圳职业技术学院, 广东 深圳 518055; 2. 昆明理工大学, 云南 昆明 650224;  
3. 云南农业大学工程技术学院, 云南 昆明 650201 )

**摘要:** 介绍了天然可食紫胶色素的组成、特性及提取技术等方面的研究进展情况。

**关键词:** 紫胶色素; 特性; 提取

**中图分类号:** TS 264.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-390X(2005)01-0120-04

## The Review of the Lac Dye' Characteristics and Extracted Technology

LIU Yue-ming<sup>1,2</sup>, LU Gui-zhong<sup>3</sup>

( 1. Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China;  
2. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China;  
3. College of Engineering Technology, Yunnan Agriculture University, Kunming 650201, China )

**Abstract:** This review introduced researching progresses of Lac Dye's composition, characteristic and extracted technology.

**Key words:** Lac dye; characteristics; extracted technology

紫胶色素是一种动物提供的天然树脂中的提取物。人们对紫胶色素的利用早于对树脂物质的利用,紫胶色素传统上用于食品、医药、化妆品、印染和纺织等行业,其颜色本身为红色或桃红色,但通过媒染可获得其它色调<sup>[1]</sup>。近年来,随着医学毒理学和生物学实验工作的发展,人们认识到人工合成食用色素有的对人体有一定的毒性,有的还有致癌作用,因此,天然色素又重新得到普遍重视和应用,日本等国家也大量用紫胶色素染制食品。紫胶色素是作为紫胶综合利用的产品之一,其附加值高于片胶,各国在生产紫胶片胶的同时,都加大对紫胶色素提取的研究和开发,其应用前景十分广阔<sup>[2]</sup>。据报道,我国目前紫胶色素为 20 t<sup>[3]</sup>,有着较大的开发利用空间。

### 1 紫胶色素特性

#### 1.1 紫胶色素的主要成分<sup>[1]</sup>

紫胶色素是紫胶虫的新陈代谢产物。紫胶中含有两类色素,一类是紫胶红色素(或称紫胶色酸),在原胶中约占 1.5% ~ 3%,主要存在于紫胶虫体内。一般认为,紫胶红色素在紫胶中可能以溶解于水的钠盐或钾盐存在,因此在紫胶加工过程中,几乎完全被水洗出;另一种是不溶于水的紫胶黄色素(或称红紫胶素),含量较少,约 0.1%,在紫胶加工过程中,由于它不溶于水,并和树脂同溶于乙醇的溶剂中,这就是紫胶树脂产品呈现黄色、橙色或棕色的原因。

##### 1.1.1 紫胶红色素

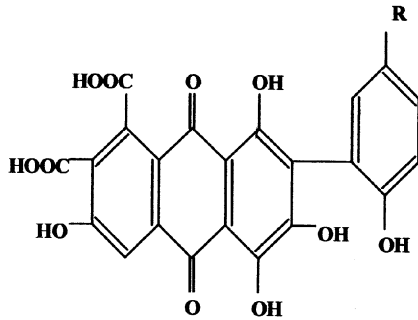
###### 1.1.1.1 紫胶红色素的组成<sup>[4]</sup>

收稿日期: 2004-10-28

\* 基金项目: 云南省自然科学基金资助项目(2002C0016M)

作者简介: 刘跃明(1958-),男,云南景东人,副教授,硕士,主要从事测试技术的教学和科研工作。

紫胶红色素是水萃取物中最主要的物质,当水洗原胶时,几乎完全可以被洗出。这种红色染料呈酸性,是一种蒽醌衍生物,由 A, B, C, D, E 5 种紫胶色酸组分混合组成。其结构为:



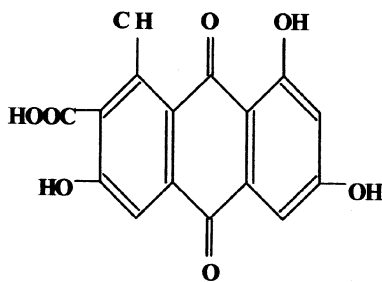
紫胶色酸 A:  $R = -CH_2CH_2NHCOCH_3$

紫胶色酸 B:  $R = -CH_2CH_2OH$

紫胶色酸 C:  $R = -CH_2CHNH_2COOH$

紫胶色酸 E:  $R = -CH_2CH_2NH_2$

紫胶色酸 D:



#### 1.1.1.2 紫胶红色素的理化性质<sup>[1,4]</sup>

(1) 溶解性:微溶于水,易溶于甲酸、乙醇、戊醇、丙酮、醋酸,不溶于醚、三氯甲烷、苯。

(2) 耐热性:耐热稳定,180℃开始分解。

(3) 色调变化:有 pH 色调变化。pH 小于 4.5 为橙黄色;pH 4.5~5.5 为橙红色;pH 大于 5.5 为紫红色;pH 大于 12 放置则褪色。

(4) 化学反应:与蛋白质和铁离子反应后变成紫蓝色。容易与碱金属之外的金属离子生成有色沉淀。

(5) 假比重:红色素(粉状)假比重 0.54 g/cm<sup>3</sup>。

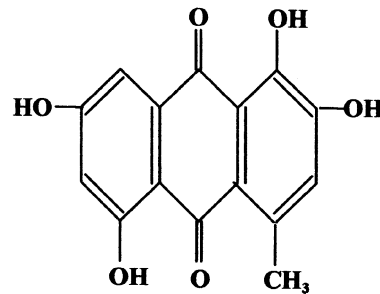
(6) 比热:红色素(粉状)比热 0.5389 cal/g。

#### 1.1.2 紫胶黄色素

##### 1.1.2.1 紫胶黄色素的组成<sup>[1,2]</sup>

紫胶黄色素不溶于水,而溶于乙醇等所有紫胶溶剂中,是成品片胶颜色的主要来源。最先发现的一种叫红紫胶素,其结构式为:

近来研究证明,紫胶黄色素并不是单一组分,其中还伴随有异红紫胶素和脱氧紫胶素,甚至认为紫胶黄色素至少有 5 个主要成分,3 个少量成分,共计 8 个组分组成。



##### 1.1.2.2 紫胶黄色素的理化性质<sup>[1,4]</sup>

紫胶黄色素为黄色针状晶体,不溶于水,溶于冷乙醇、乙醚、苯、甲苯、氯仿和醋酸中呈红色,溶于碱中呈明显紫色。它在含碱的水溶液中,可为次氯酸盐漂白或用活性炭脱色,这一特性已成为目前国内生产漂白胶和脱色片胶的基础。

#### 1.2 紫胶色素的质量标准及其使用范围

##### 1.2.1 质量标准<sup>[5]</sup>

紫胶色素的国家标准经几次修订,目前执行的 GB4571-1996,其指标规定如表 1。

表 1 质量标准(GB4571-1996)规定

Tab. 1 Quality standard rule		指标
项 目		
吸光度( $E_{0.01\%}$ 溶液 490mm)	$\geq$	0.65
干燥失重 <sub>0.5 cm 比色皿</sub>		10
灼烧残渣, % $\leq$		0.8
pH 值		3.0~4.0
铅(Pb), mg/kg $\leq$		5
砷(As), mg/kg $\leq$		2
重金属(以 Pb 计), mg/kg $\leq$		30

##### 1.2.2 紫胶色素的使用范围<sup>[6]</sup>

紫胶色素作为天然食用色素,有着广泛的应用范围。

(1) 我国《食品添加剂使用卫生标准》(GB2760-1996)规定:可在果蔬汁饮料类、碳酸饮料、配制酒、糖果、果酱、调味酱中使用,最大使用量为 0.5 g/kg。

(2) 日本规定:用于果汁、糖酱、乳酸饮料、番

茄制品、果酱、冷饮、胶姆糖、糖果、火腿、香肠、鱼糕、烘烤食品,使用量为 0.05% ~ 0.2%。

## 2 紫胶色素的提取技术

### 2.1 直接从原胶的水萃取物中提取

如用软水或蒸馏水萃取磨碎了的原胶,用氯化钙溶液处理水的萃取物,色素物质作为钙盐而沉淀。为了防止蛋白质或其它物质沉淀的干扰,避免用过量的氯化钙。过滤钙盐,反复地用水洗涤,直至洗净为止。然后用大约 5 倍的数量 3 N 盐酸处理,调 pH 至 0.5 ~ 1.0,静置,色素即以红色的针形结晶析出。这些结晶通过过滤、少量水的洗涤和在 50 °C 的温度下干燥而制取。

工艺流程如下:

原胶→粉碎→水洗→洗色水→(加盐酸)酸化→过滤→(加 CaCl<sub>2</sub>)沉降→离心脱水→(加盐酸)酸化→过滤→静置结晶→过滤→干燥磨细→紫胶红色素

### 2.2 用溶剂溶解紫胶树脂,再分离色素

主要的方法有乙醇或甲醇萃取原胶、无机酸处理色素饼;用乙醇或丙酮溶解原胶树脂、用醋酸酸化原胶的水萃取物和从原胶的水萃取物中沉淀出蛋白质和其它凝结物质等方法。如日本公开特许报道了一种优质紫胶色酸的制造方法:用 10 倍 30 °C 以下的甲醇浸泡紫梗原料一夜。经过甲醇萃取的紫梗在 60 °C 以下干燥。在得到的紫梗中,加入 50 倍 30 °C 以下的软水进行萃取。萃取液进行减压浓缩和干燥,得到为紫梗原料 10% ~ 12% 的粗制紫胶色酸。粉碎紫胶色酸粗制品,加入 60 °C 以下的 80% ~ 85% 浓度酒精,搅拌一小时后趁热过滤。重复操作直到将一部分滤液投入水中不产生混浊为止。用热软水萃取经乙醇洗涤过的紫胶色酸。向萃取液中滴盐酸,使 pH 值下降到 2 后自然冷却,静置则生成深红色沉淀,过滤、干燥此沉淀,得优质紫胶色酸制品<sup>[7]</sup>。

### 2.3 从紫胶的碱溶液中提取

在这个领域中,KAMATH 等人以粒度 30 目的粒胶,用 5 倍其重量的 0.053% 的碳酸钠溶液萃取 2 h,经离心后沉淀过滤,再进行第 2 次萃取。合并 2 次萃取液,调节 pH 至 8,在搅拌下加入 20% 的 CaCl<sub>2</sub> 溶液,然后补加 0.17% 的苯酚(对萃取物重)放置过夜,过滤沉淀出的钙盐用水洗涤,得率为粒胶重量的 1.5%,此后用 3 N 的盐酸处理钙盐,通入

蒸汽,使体积增加 1.5 倍,静置 7 d,红色针状结晶析出,在 50 °C 以下洗涤、干燥、得率为钙盐的 60%<sup>[8]</sup>。

中国林科院林化所王定选发明的紫胶色素提取的方法为:取颗粒原胶,加入 0.053% 的苏打液,搅拌 4 h,放出色浆。用蚁酸或醋酸酸化色浆,这时树脂物质和其他杂质沉淀下来,过滤,再加入其体积 3% ~ 5% 的盐酸。这时一部分色素连同一些有机物质结块下沉,20 ~ 30 min 后倒出清液并抽滤块状物,置清液于结晶器中,3 d 后色素已大部分结晶,将结晶色素和首先分离的块状物分别溶于 4 倍重量的 85% 的甲酸中,1 d 后抽滤,按顺序用甲酸、冰醋酸和乙醚洗涤。先在室温,然后在 50 ~ 70 °C 干燥,产品为朱红或深红色菱面体<sup>[9]</sup>。

### 2.4 从虫尸或灰渣中提取色素

紫胶色素主要存在于紫胶虫的尸体中,当原胶破碎筛分时,虫尸的绝大部分分布为 1 ~ 4 mm 的颗粒,可采用风选的方法进行分离。其提取方法为:原胶破碎后,分离出虫尸或灰渣,加入适量水弄湿后,捣烂,以 4 ~ 5 倍水逆流萃取 4 ~ 5 次。收集萃取液,加入氢氧化钠 0.02%,搅拌均匀,加入 20% 的 CaCl<sub>2</sub> 溶液,然后在强烈搅拌下加入盐酸,慢慢地将 pH 下降到 2.1 左右,蛋白质等杂质带一部分色素析出,相当一部分色素留在溶液中,强烈搅拌 20 min,使杂质中的色素尽可能地溶解,静置 3 ~ 4 min,澄清后过滤。在滤液中加入盐酸至不再有色素析出,过滤悬浮液,静置 1、2 d 后母液变清,色素结晶于缸底。抽出母液,用蒸馏水洗 3 次,过滤,在 60 °C 温度下烘干,磨碎过筛<sup>[10]</sup>。

### 2.5 离子交换树脂回收紫胶色素

近几十年来离子交换技术得到迅速的发展,离子交换树脂的品种大大增加,利用离子交换树脂的独特选择性可以达到浓缩、分离、提纯、净化、催化等目的,在食品工业、色素精制方面也有成功的应用<sup>[11]</sup>。在紫胶色素提取领域,BHIDE 等人用水萃取库斯米紫胶,接着使萃取物通过阳离子交换树脂回收紫胶色素<sup>[8]</sup>。

### 2.6 渗析法回收紫胶

日本专利报道用渗析法从紫胶的碱性溶液中分离出色素。用 15 份原胶,1 份碳酸钠和 84 份水加热到 80 °C,过滤,滤液装入赛璐玢袋并浸入水浴,换水直到水萃取物无色。浓缩水溶液,回收的紫胶色素得率为 80%<sup>[8]</sup>。

2.7 膜分离技术提取精制紫胶色素

膜分离是一项新兴的高效分离技术,是以高分子分离膜为代表的一种新型的流体分离单元操作技术。由于膜分离系统具有许多其它分离方法所没有的优点,如:浓缩时不需相变,而且不需蒸发器或冷冻设备,所以投资成本低,因此节约了能源和经费;分离过程中不受热,容易保持分离物的某些功效和风味;膜分离是以组件的形式构成的,简化了流程和操作,可分离简单离子、低分子、高分子和固体颗粒<sup>[12]</sup>,因此膜分离范围相当广。

在云南省自然科学基金的资助下,进行了用膜分离提取精制紫胶色素的研究工作,该提取精制紫胶色素的工艺、经济和环境效益水平处于国内领先。该工艺极大地简化了紫胶色素提取的流程和操作,可大大降低紫胶色素的生产成本,减少了化学物品对色素品质的破坏,改善了色素性能,提高了色素的纯度,进一步扩大了紫胶色素的使用范围,为我国紫胶资源的高水平、高质量的综合开发利用提供了一条高新技术的新途径。

3 结语

由于受技术发展的限制,紫胶色素的提取长期以来一直使用化学方法进行提取,这种方法提取工艺复杂,最终产品中还含有一定量的化学残留物,作为食用色素其中的化学残留物会对人体产生一定程度的影响。

近年来,随着科学技术的发展,利用无污染、无残毒的高新技术提取紫胶色素,已经成为紫胶色素提取加工的必由之路,这些技术的应用,将更好地

保持紫胶色素的品质和风味,减少环境污染状况,使天然紫胶色素更好地为人类服务。

无污染提取加工紫胶色素的方法,目前在我国尚处于研究阶段,我们对此进行了卓有成效的尝试,取得了较好的效果。

[参 考 文 献]

- [1] 南京林产工业学院主编. 天然树脂生产工艺学[M]. 北京:中国林业出版社,1983.
- [2] 曾宪扬. 紫胶红色素在食品工业中的初步应用[J]. 林化科技,1978,(5-6):118-119.
- [3] 阎炳宗. 我国天然色素的现状与发展方针[J]. 精细与专用化学品,1999,(9):8-9.
- [4] 南京林产工业学院主编. 林产化学工业手册(下册)[M]. 北京:中国林业出版社,1981.
- [5] 中华人民共和国国家标准.(GB4571-1996)食品添加剂紫胶色素[S]. 北京:国家技术监督局发布. 1996.
- [6] 中国食品添加剂生产应用工业协会编著. 食品添加剂手册[M]. 北京:中国轻工业出版社. 1999.
- [7] 熊学礼译. 优质紫胶色酸的制造方法[J]. 林化科技通讯,1982,(4):127-128.
- [8] A K MUKHERJEE. 紫胶色素的提取[J]. 林化科技通讯,1986,(5-6):35-36.
- [9] 王定选. 虫胶红色素提取精制实验初报[J]. 林化科技参考资料,1964,(3):91-92.
- [10] 中国农林科学院林化所紫胶组,提取紫胶色素的简易方法[J]. 林化科技,1976,(10):85-87.
- [11] 刘咏秋. 食用天然色素的精制简介[J]. 食品与发酵工业,1989,(1):92-93.
- [12] 王学松. 膜分离技术及其应用[M]. 北京:科学出版社,1994.



(上接第113页)

[参 考 文 献]

- [1] 卢文喜,齐颖. 西部土地盐碱及其治理对策邹议[A]. 贾广和. 吉林西部治碱工程大思路[C]. 长春:吉林人民出版社,2003.
- [2] 李博. 中国北方草地退化及其防治对策[J]. 中国农业科学,1997,30(6):1-9.
- [3] 李恩泽,石玉山. 论吉林西部发展生态环保型经济的必要性[J]. 中国农业资源与区划,2002,23(2):33-36.
- [4] 姜化录,李权,王晶. 吉林省西部草原资源的开发与利用[J]. 资源开发与市场, 2003,19(2):96-118.
- [5] 崔海山,张柏,刘湘南. 松原市沙区土地利用变化及其对土地沙化的影响研究[J]. 水土保持学报, 2002, 16(4):66-69.
- [6] 王德利. 吉林西部草原牧草资源的生物多样性研究[J]. 东北师范大学学报(自然科学版),1996,(3):103-107.
- [7] LARS J, MUNKHOLM. Non-inversion tillage effects on soil mechanical properties of a humid sandy loam[J]. Soil and Tillage Research,2001,62:1-14.
- [8] D C MCCALL, G J BISHOP-HURLEY. A pasture growth model for use in a whole-farm dairy production model[J]. Agricultural system,2003,76:1 183-1 205.