

菊芋菊糖活性炭脱色的工艺条件

高健^{1,2}, 李沛³, 邵荣², 徐虹¹

(1. 南京工业大学制药与生命科学学院, 江苏 南京 210009; 2. 盐城工学院化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224003;
3. 南京大学生命科学学院, 江苏 南京 210093)

摘要: 对菊芋菊糖提取液活性炭脱色工艺条件进行了研究, 比较了几种不同厂家生产的不同规格的活性炭对菊芋菊糖提取液的脱色效果. 结果表明, 仅粉末状活性炭 TS4 具有脱色作用, 且脱色效果显著. 通过单因素实验和正交实验确定的菊芋菊糖提取液活性炭 TS4 脱色的最佳工艺条件为活性炭用量 5 g/L, 脱色温度 80 °C, pH 值 6.0, 时间 30 min. 在此条件下, 脱色率达 82.6%, 菊糖回收率可达 93.4%.

关键词: 菊芋; 菊糖; 活性炭; 脱色

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2009)01-0143-05

1 前言

菊芋是一种多年生草本植物, 俗称洋姜、鬼子姜, 属菊科(Compositac), 向日葵属植物, 学名 *Helianthus tuberosus* L. 除生态适应性广等优点外, 自然界中已知含菊糖(又称菊粉, 系多聚果糖)的 36000 种植物中以菊芋和菊苣块茎的菊糖含量最高, 可占湿重的 15%~20%、干重的 80%左右. 菊芋菊糖是一种生物多糖, 由果糖分子通过 $\beta(1\rightarrow2)$ 键连接, 聚合程度一般为 2~60, 平均为 10, 其终端为葡萄糖单位^[1].

菊糖及低聚果糖具有双歧因子增强功效, 且可预防、治疗糖尿病. 国外已有生产含菊糖及低聚果糖的食品, 我国菊糖及低聚果糖的开发相对较晚^[2,3]. 在提取和纯化菊芋菊糖的过程中, 提取液较粘稠, 颜色加深, 难以脱色, 影响了提取的菊糖品质, 也不利于菊糖的检测及应用. 有效脱除菊芋菊糖中的色素物质是提取与纯化工艺中的关键环节. 目前, 菊芋菊糖脱色主要采用双氧水氧化法和离子树脂交换法. 其中, 双氧水氧化法是利用 H_2O_2 的氧化作用使色素脱色, 缺陷是不能最终去除色素物质, 且易造成多糖降解^[4]. 离子树脂交换法是利用树脂对带有电荷的色素分子进行选择吸附而实现脱色, 最大缺陷是对色素中呈中性和带相反电荷的分子无脱色效果^[4-6].

活性炭具有比表面积大、吸附容量大、易再生、来源丰富且价格低廉等优点^[7], 因其优良的物理、化学稳定性和吸附特性, 在工业生产中成为最常用的脱色剂^[8], 但至今未见在菊芋菊糖生产中应用的报道. 本工作针对现行菊糖脱色工艺存在的缺陷, 采用活性炭吸附法对菊糖提取液的脱色工艺进行了研究, 以期探索一种有工业

应用价值的脱色工艺条件.

2 实验

2.1 材料、试剂与仪器

菊芋产自盐城市大丰沿海滩涂, 3,5-二硝基水杨酸(上海润捷化学试剂有限公司)、熟石灰(天津市博迪化工有限公司)、蒽酮(国药集团化学试剂有限公司)、酒石酸钾钠(宜兴市第二化学试剂厂)均为分析纯试剂. 活性炭 TS1, TS2, TS3, TS4 分别购自上海申翔化学试剂有限公司、天津市红岩化学试剂有限公司、天津市科密欧化学试剂有限公司和福建宁德市鑫森化工有限公司, 使用前均在 105 °C 烘干.

WF-J7202B 可见分光光度计(上海尤尼科有限公司), 5804R 高速冷冻离心机(德国 Eppendorf 公司), 752N 紫外-可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), SHA-BA 数显水浴恒温振荡器(南京新校园生物技术研究所), JJ-2 组织捣碎机(江苏亿通电子有限公司), 其余均为实验室常规仪器.

2.2 菊芋菊糖提取液的制备

参考文献[9]的方法, 将新鲜菊芋用水洗净, 对半切开, 在沸水浴中煮 5 min, 使多酚氧化酶失活; 然后从沸水浴中取出, 切成细丝, 在电热恒温鼓风干燥箱中于 80 °C 干燥 7 h, 部分干丝用捣碎机捣碎, 过 40 目(380 μ m) 筛得到粗菊粉, 备用. 分别称取 30 g 粗菊芋粉置于 2 个 1000 mL 的圆底烧瓶中, 各加入 450 mL 蒸馏水, 于 70 °C 浸提 90 min, 将浸提液倒入 1000 mL 烧杯中冷却, 在搅拌下向其中缓慢加入适量石灰乳至 pH 11, 此时浸提液颜色为赤豆红色. 静置片刻后, 于 80 °C 水浴中保温 1 h,

溶液颜色变为浅灰色. 抽滤除去不溶物, 滤液为浅赤豆红色, 用磷酸调节滤液 pH 至 8.0, 在 8000 r/min 下进一步离心分离 10 min, 收集离心液, 采用 Sevag 法脱除菊芋菊糖提取液中的蛋白质, 具体操作如下: 向离心液中加入 Sevag 试剂(氯仿:正丁醇=5:1, ϕ)^[10], 调节离心液:Sevag 试剂为 5:1(ϕ), 混匀, 用摇床剧烈振摇 20 min 后再倒入分液漏斗中, 静置分层. 溶液分为 3 层, 上层为浸提液层, 中间层为变性蛋白质层, 下层为 Sevag 试剂层. 收集上层溶液, 离心分离出少量变性蛋白质, 按上述步骤重复操作 5 次, 使提取液中的蛋白质脱除完全.

2.3 提取液活性炭脱色

2.3.1 菊芋菊糖提取液最大吸收波长的确定

对菊芋菊糖提取液进行可见光谱全波长扫描, 确定菊芋菊糖提取液的最大吸收波长, 作为提取液中色素的最佳吸收波长.

2.3.2 不同形状活性炭对菊芋菊糖提取液的脱色效果

从市场上购买不同厂家生产的不同形状的活性炭, 进行菊芋菊糖提取液脱色效果比较, 以确定最佳活性炭.

2.3.3 菊芋菊糖提取液活性炭脱色单因素实验

菊糖浸提液颜色较深, 呈赤豆红色, 透光率较低. 为获取理想的脱色效果, 选取活性炭用量、脱色温度、脱色 pH 值、脱色时间 4 个因素进行单因素实验.

2.3.4 菊芋菊糖提取液活性炭脱色正交实验

根据单因素实验结果, 选择四因素三水平, 按 $L_9(4^3)$ 进行正交实验, 见表 1, 以确定最佳的菊芋菊糖提取液脱色工艺条件.

表 1 脱色正交实验因素与水平
Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments

Level	Activated carbon, A (g/L)	Temperature, B (°C)	pH, C	Time, D (min)
1	4	70	6	20
2	5	80	7	30
3	6	90	8	40

2.4 分析测定方法

2.4.1 菊糖含量的测定

依据蒽酮-硫酸法^[11], 以葡萄糖为标准物绘制工作曲线, 测定菊芋菊糖提取液中总糖的含量.

依据 DNS 法^[12], 以葡萄糖为标准物绘制工作曲线, 按照下述步骤测定菊芋菊糖提取液中还原糖: 用移液管移取 5 mL 菊芋提取液, 用蒸馏水定容至 50 mL, 混匀, 移取 1 mL 于干燥试管中, 加入 1 mL DNS 试剂, 以含 1 mL DNS 试剂的水为参比, 混匀后同时放入沸水浴中, 加热 5 min, 冰浴中迅速冷却并定容至 10 mL, 溶液颜色由棕红色变为橙黄色. 用分光光度计测定 540 nm 波长下的吸光度值.

$$\text{菊糖含量}(\%) = \text{总糖含量}(\%) - \text{还原糖含量}(\%).$$

2.4.2 菊芋菊糖提取液脱色率的测定

色素含量未知时, 可用色素的某些特性如透光率来衡量有色物质的含量, 溶液的透光率与其中色素的浓度成反比关系: $T=K/c$ (T 为透光率, c 为色素浓度)^[13]. 分别取脱色前后的菊芋菊糖提取液, 以蒸馏水为参比, 用分光光度计在最大吸收波长处测定其吸光度值.

$$\text{脱色率} \quad q_m(\%) = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%,$$

式中, A_0, A 分别为脱色前后样液的吸光度值.

3 结果与分析

3.1 菊芋菊糖提取液最大吸收波长的确定

菊芋菊糖提取液呈赤豆红色, 在分光光度计上对菊芋菊糖提取液进行全扫描, 在 620 nm 处有最大吸收. 根据菊芋菊糖提取液在活性炭脱色前后在 620 nm 处的吸光度变化来判断脱色效果.

3.2 最适厂家、最适形状活性炭的确定

实验中发现不同厂家生产的不同形状的活性炭对菊芋菊糖提取液脱色效果差异很大, 分别选择不同厂家生产的不同形状活性炭 TS1(大颗粒)、TS2(长条大颗粒、粉末)、TS3(小颗粒)、TS4(粉末)等进行了比较分析, 结果见表 2.

表 2 不同厂家生产的不同形状活性炭对菊芋菊糖提取液的脱色效果

Table 2 Decolorization of inulin extract by activated carbon samples with different sizes from different manufacturers

Activated carbon	TS1	TS2		TS3	TS4
		1	2		
Size	Big particles	Big particles, strips	Powder	Small particles	Powder
Dosage (%)	3	3	3	3	3
Time (min)	30	30	30	30	30
Temperature (°C)	80	80	80	80	80
Solution color	Terra-cotta, hardly changed	Unchanged	Hardly changed	Unchanged	Light yellow

由表 2 可知, 在活性炭用量、脱色时间及温度等条件相同时, 大颗粒活性炭 TS1 和粉末状活性炭 TS2 的脱色效果不明显, 处理后的提取液几乎仍呈赤豆红色; 而长条状大颗粒活性炭 TS2 和小颗粒活性炭 TS3 也

几乎无任何脱色效果; 但粉末状活性炭 TS4 的脱色效果十分显著, 经处理后溶液清澈透明, 呈微淡黄色. 由此可知, 粉末状活性炭 TS4 对菊芋菊糖提取液的脱色效果最好, 因此, 后续实验均选用粉末状活性炭 TS4.

3.3 活性炭用量对脱色效果的影响

分别量取 4 份各 25 mL 菊芋菊糖提取液于 50 mL 烧杯中, 按质量浓度 3, 4, 5, 6 g/L 分别加入粉末状活性炭 TS4, 置于 80℃ 水浴恒温振荡器中振荡 30 min, 冷却至室温后, 以 10000 r/min 转速离心 10 min, 用 2 层慢性定量滤纸抽滤, 除去离心液中残留的活性炭粉末, 再于 620 nm 波长下测定离心液的透光率, 结果见图 1. 当活性炭 TS4 的质量浓度从 3 g/L 增加至 5 g/L 时, 菊芋菊糖提取液的颜色逐渐变浅. 图 1 结果表明, 随着活性炭 TS4 浓度的逐渐增大, 溶液的透光率逐渐升高, 表明脱色效果越来越好. 当活性炭浓度超过 5 g/L, 透光率不再发生变化. 所以, 实验选择 5 g/L 浓度作为活性炭的最佳脱色浓度, 该用量远低于工业应用中活性炭用量不超过 30 g/L 的要求.

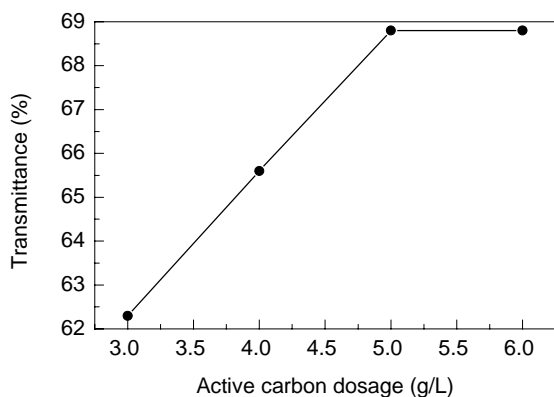


图 1 活性炭用量对菊芋菊糖提取液脱色效果的影响
Fig.1 Effect of activated carbon dosage on decolorization of inulin extract

3.4 温度对脱色效果的影响

取 4 份各 25 mL 菊芋菊糖提取液, 加入 5 g/L 活性炭 TS4, 分别于不同温度水浴恒温振荡器中振荡 30 min, 冷却, 离心, 抽滤, 于 620 nm 波长下测定溶液的透光率, 结果如图 2 所示. 表明温度对活性炭 TS4 脱色效果

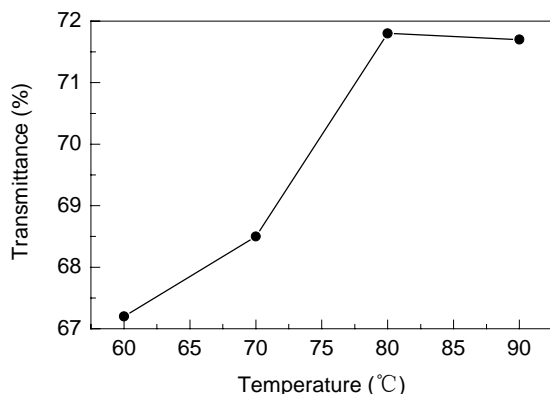


图 2 温度对活性炭脱色效果的影响
Fig.2 Effect of temperature on decolorization

的影响并不显著, 温度升至 80℃ 后, 溶液的透光率几乎不再变化. 由于温度对菊芋菊糖提取液中糖成分有影响, 所以选择 80℃ 为最佳脱色温度.

3.5 pH 值对脱色效果的影响

量取 5 份各 25 mL 菊芋菊糖提取液于 50 mL 烧杯中, 调节溶液 pH 值, 加入 5 g/L 活性炭 TS4, 于 80℃ 水浴恒温振荡器中振荡 30 min, 冷却, 离心, 抽滤, 于 620 nm 波长下测定溶液的透光率, 结果见图 3. 提取液的初始 pH 值为 8.0 对活性炭 TS4 脱除菊芋菊糖提取液中色素的效果影响显著. 当 pH>7 时, 脱色后的溶液透光率迅速降低, 说明在碱性条件下活性炭 TS4 的脱色效果不好. 当 pH 接近 7 时, 溶液的透光率升高. pH 为 6 时, 脱色处理后的溶液透光率达 73.6%. 继续降低 pH 值, 溶液的透光率稍有升高, 但变化并不显著. 考虑到在较低 pH 值条件下菊糖的性质、结构等可能会发生变化, 实验中选择活性炭脱色的 pH 值为 6.0 较适宜.

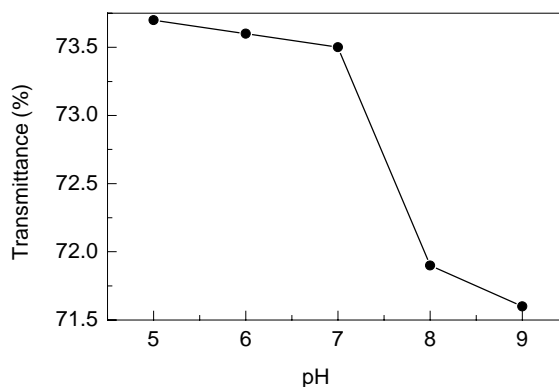


图 3 pH 值对活性炭脱色效果的影响
Fig.3 Effect of pH on decolorization

3.6 脱色时间对脱色效果的影响

量取 4 份各 25 mL 菊芋菊糖提取液于 50 mL 烧杯中, 调节溶液 pH 值至 6.0, 加入 5 g/L 活性炭 TS4, 于

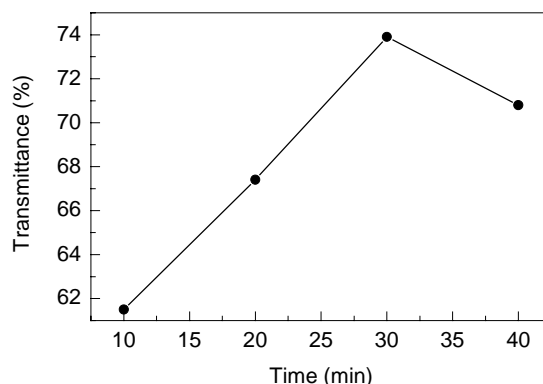


图 4 脱色时间对活性炭脱色效果的影响
Fig.4 Effect of time on decolorization

80 °C 水浴恒温振荡器中分别振荡不同时间, 冷却、离心、抽滤, 于 620 nm 波长下测定溶液的透光率, 结果见图 4. 由图可知, 脱色时间对脱色效果有明显影响, 随脱色时间增加, 溶液透光率逐渐增大, 脱色 30 min 的菊芋菊糖提取液透光率最高, 脱色 40 min 的溶液透光率反而下降, 可能是脱色时间过长导致部分菊糖发生了氧

化, 溶液颜色加深, 所以实验选择最佳脱色时间为 30 min.

3.7 最佳脱色工艺条件的确定

在上述单因素实验的基础上, 采用正交实验确定菊芋菊糖提取液活性炭 TS4 脱色的最佳工艺条件, 实验结果及极差分析处理结果见表 3.

表 3 活性炭脱色正交实验设计及结果
Table 3 Analysis of orthogonal experimental results

Number	Factor				Result		
	A	B	C	D	Decolorization rate (%)	Content of inulin (%)	T_1
1	1	1	1	1	67.27	82.14	149.41
2	1	2	2	2	73.76	79.85	153.61
3	1	3	3	3	69.23	73.37	142.60
4	2	1	2	3	82.41	72.33	154.74
5	2	2	3	1	76.88	76.12	153.00
6	2	3	1	2	80.06	84.19	164.25
7	3	1	3	2	78.57	75.45	154.02
8	3	2	1	3	79.25	77.31	156.56
9	3	3	2	1	71.82	80.67	152.49
k_1	445.62	458.17	470.22	454.90			
k_2	471.99	463.17	460.84	471.88			1380.68
k_3	463.07	459.34	449.62	453.90			
R	26.37	5.00	20.60	17.98			
The best level	A ₂	B ₂	C ₁	D ₂			
Sequence of factor	A>C>D>B						

表 4 方差分析

Table 4 Variance analysis of extraction rate of flavones

Source of variance	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F
A	119.9384	2	59.9692	26.3034 ¹⁾
C	70.9148	2	35.4574	15.5522
D	68.0668	2	34.0334	14.9276
B	4.5598	2	2.2799	

Note: 1) $P < 0.05$.

方差分析结果见表 4. 影响活性炭 TS4 对菊芋菊糖提取液脱色的因素次序为 A>C>D>B, 即活性炭用量对脱色效果影响最大, 其次是溶液 pH 值, 脱色温度对脱色效果影响最小. 单因素实验和正交实验表明菊芋菊糖活性炭脱色最佳工艺条件为 A₂B₂C₁D₂.

3.8 机理分析

活性炭是一种多孔非极性物理吸附剂^[14,15], 其吸附能力除与比表面积和孔径分布相关外, 还与其表面结构即表面官能团或微晶晶格缺陷相关, 但目前这方面的研究尚未取得突破性进展^[16-19]. 用不同原料在同一生产工艺下生产的活性炭, 其表面结构可能不同, 而用同一原料在不同工艺下生产的活性炭, 其比表面积和孔径分布也可能不同, 即使同一原料在同一工艺下生产的活性炭, 其粒径不同, 比表面积和孔径分布也不相同. 实验中所用的 TS1, TS2 和 TS3 均是以果壳为原料、采用高温水蒸汽活化工艺生产的活性炭, 而 TS4 是以木屑、木炭或其他木质材料为原料、采用 KOH 化学活化工艺制得的活性炭, 比表面积高, 微孔分布集中^[20]. 实验结果表明, 用果壳等原料在物理活化工艺下生产的活性炭,

无论颗粒大小, 对菊芋菊糖提取液中的色素脱除效果均很差, 而用木材等木质材料以 KOH 化学法生产的粉状活性炭 TS4 对该提取液的色素脱除效果最好, 说明活性炭 TS4 对该提取液中色素的吸附能力最强.

4 结论

菊芋菊糖提取液的脱色纯化是制备菊糖的关键步骤. 通过对 4 种活性炭脱色效果的对比, 表明活性炭 TS4 对菊芋菊糖提取液的脱色效果最好. 单因素实验和正交实验结果表明, 活性炭 TS4 的最佳脱色条件为: 活性炭用量 5 g/L, 脱色温度 80 °C, pH 值 6.0, 脱色时间 30 min. 在该条件下, 菊芋菊糖提取液的脱色率高达 82.6%, 菊糖回收率可达 93.4%. 上述 4 因素对脱色效果的影响程度为活性炭用量>脱色时间>pH 值>脱色温度. 此工艺过程简单, 成本低, 产品收率高, 已在实际生产中应用.

参考文献:

- [1] Vandamme E I, Morgan M A, Rodriguez J, et al. Microbial Inulinase: Fermentation Process, Properties, and Applications [J]. Appl. Microbiol., 1983, 29: 139-175.
- [2] 饶志娟, 郑建仙, 贾呈祥. 功能性食品基料——菊粉的研究进展 [J].

- 中国甜菜糖业, 2002, 36(4): 26–30.
- [3] 屠用利. 菊糖的功能与应用 [J]. 食品工业, 1997, 21(4): 45–46.
- [4] 尚红梅, 呼天明, 张存莉, 等. 大孔树脂用于菊苣菊粉的脱色研究 [J]. 西北植物学报, 2006, 26(9): 1996–1920.
- [5] 王启为, 胡奇林, 季陵. 离子交换法脱除菊芋提取液中的色素 [J]. 宁夏工程技术, 2003, 2(1): 45–47.
- [6] 鲁海波. 菊芋的贮藏与果聚糖提取研究 [J]. 食品与机械, 2005, 21(2): 34–37.
- [7] 王凤松, 王家荣, 李军, 等. 丙烯腈和丙烯酸甲酯在活性炭上的吸附平衡 [J]. 化学反应工程与工艺, 2004, 20(4): 367–371.
- [8] David J S, Fred J E, Debra E P, et al. Improved Methods for Decolorizing Corn Zein [J]. *Industrial Crops and Products*, 2003, 18: 55–65.
- [9] 胡娟, 金征宇, 王静. 菊芋菊糖的提取与纯化 [J]. 食品科技, 2007, 46(4): 62–65.
- [10] 吴立军. 天然药物化学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2006. 102.
- [11] 王秀奇. 基础生物化学实验, 第 2 版 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1999. 103–105.
- [12] 蔡武城, 袁后积. 生物物质常用化学分析法 [M]. 北京: 北京科技出版社, 1982. 8–9.
- [13] 曾祥燕, 周彦斌, 徐正康. 不同种类活性炭对淀粉糖浆脱色性能的研究 [J]. 现代食品科技, 2007, 23(4): 47–49.
- [14] 赵丽媛, 吕剑明, 李庆利, 等. 活性炭制备及应用研究进展 [J]. 科学技术与工程, 2008, 8(11): 2914–2919.
- [15] 易四勇, 王先友, 李娜, 等. 活性炭活化处理技术的研究进展 [J]. 材料导报, 2008, 22(3): 72–75.
- [16] Garcia A B, Amelia M A. Modification of the Surface Properties of an Activated Carbon by Oxygen Plasma Treatment [J]. *Fuel*, 1998, 6: 613–624.
- [17] Jacques L. The Chemistry of Carbon Surfaces [J]. *Fuel*, 1998, 6: 543–547.
- [18] Figueiredo J L, Pereira M F. Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons [J]. *Carbons*, 1999, 37: 1379–1389.
- [19] Menendez J A, Menendez E M. Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons by Means of Microwave-induced Treatments [J]. *Carbon*, 1999, 37: 1115–1121.
- [20] 王秀芳, 张会平, 肖新颜, 等. 高比表面积活性炭研制进展 [J]. 功能材料, 2005, 36(7): 975–980.

Decolorization of Inulin from *Jerusalem artichoke* Tubers with Activated Carbon

GAO Jian^{1,2}, LI Pei³, SHAO Rong², XU Hong¹

(1. School of Life and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009, China;

2. School of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng, Jiangsu 224003, China;

3. College of Life Science, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China)

Abstract: In order to explore the decolorization technology of inulin from *Jerusalem artichoke* tubers, the effects of active carbon at several sizes from different manufacturers on decolorization of the inulin were investigated. The results showed that activated carbon TS4 was the best adsorbent for adsorbing the dye in the inulin extract. The optimum decolorization conditions were determined through single factor and orthogonal experiments as follows: activated carbon dosage 5 g/L, decolorization temperature 80°C, pH value 5.0 and decolorization time 30 min. Under these conditions, the decolorization rate and recovery rate of inulin reached 82.6% and 93.4%, respectively.

Key words: *Jerusalem artichoke*; inulin; activated carbon; decolorization