

紫胶色酸酯的制备工艺优化

刘兰香, 普真琪, 郑 华, 徐 涓, 李 坤, 张 弘*

(中国林业科学研究院资源昆虫研究所, 国家林业局特色森林资源工程技术研究中心, 云南 昆明 650224)

摘 要: 对紫胶色酸分子中的羧基先进行甲酯化, 然后再用醋酸酐进行乙酰化, 最后制备得到了紫胶色酸酯。通过单因素及正交试验确定了紫胶色酸酯的制备工艺条件为: 紫胶色酸1.0 g、对甲苯磺酸用量为紫胶色酸质量的5.0%、甲酯化时间36 h、醋酸酐用量1.0 mL、三乙胺用量2.5 mL。在此条件紫胶色酸的酯化率为81.3%, 标准偏差为0.67%。通过傅里叶变换红外光谱、紫外-可见吸收光谱表征表明紫胶色酸酯中酯基及烷基的吸收峰变强; 通过差示扫描量热仪及热重分析测定, 表明紫胶色酸酯的熔融温度为68 ℃, 温度高于198 ℃时出现热分解。紫胶色酸酯的色价为121, 可溶于大多数有机溶剂, 脂溶性增强, 其在1 L菜籽油可溶解0.340 g, 保存28 d后, 油样呈红色, 且澄清无沉淀, 保存率达96.2%, 说明其稳定性良好, 对油脂类物质染色效果好, 具有潜在的应用价值和前景。

关键词: 紫胶色酸; 紫胶色酸酯; 正交试验; 脂溶性

Optimized Preparation of Laccaic Acid Ester Using Orthogonal Array Design

LIU Lanxiang, PU Zhenqi, ZHENG Hua, XU Juan, LI Kun, ZHANG Hong*

(Research Center of Engineering and Technology on Forest Resources with Characteristics, State Forestry Administration, Research Institute of Resources Insects, Chinese Academy of Forestry, Kunming 650224, China)

Abstract: Laccaic acid is one of the most valuable shellac products and improvement of its solubility is a strong impetus for its development and utilization. In this study, laccaic acid ester was prepared from laccaic acid by two sequential reactions, namely esterification with methanol and acylation with acetic anhydride. The reaction conditions were optimized using one-factor-at-a-time method and orthogonal array design as follows: 36 h esterification of 1.0 g of laccaic acid in the presence of 5.0% (relative to laccaic acid) *p*-toluenesulfonic acid, and acylation with 1.0 mL of acetic anhydride in the presence of 2.5 mL of triethylamine. Under these conditions, the esterification rate reached 81.3% with standard deviation (SD) of 0.67%. The presence of ester and alkyl groups in the obtained product was confirmed by FTIR and UV-Vis spectroscopic analyses. The melting temperature of the laccaic acid ester was 68 ℃ as demonstrated by DSC analysis, and temperature higher than 198 ℃ caused its decomposition. The color value of the laccaic acid ester was 121. It could be dissolved in most organic solvents, especially oils. Its solubility in rapeseed oil reached 0.340 g/L, and the oil sample was red in color and remained clear without precipitation after 28 d of storage, with a retention rate of 96.2%. The laccaic acid ester was proven to have good stability and solubility indicating its promising application potential.

Key words: laccaic acid; laccaic acid ester; orthogonal array design; liposolubility

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201622005

中图分类号: TS202.3; TQ617.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 22-0028-06

引文格式:

刘兰香, 普真琪, 郑华, 等. 紫胶色酸酯的制备工艺优化[J]. 食品科学, 2016, 37(22): 28-33. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201622005. <http://www.spkx.net.cn>

LIU Lanxiang, PU Zhenqi, ZHENG Hua, et al. Optimized preparation of laccaic acid ester using orthogonal array design[J]. Food Science, 2016, 37(22): 28-33. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201622005. <http://www.spkx.net.cn>

紫胶色酸又称虫胶红、紫胶色素等^[1-3], 来源于紫胶虫的新陈代谢产物, 作为紫胶综合利用的产品之一, 其

附加值高于片胶, 是用于食品、化妆品、医药及纺织品的天然色素^[4-6]。然而, 紫胶色酸产量低, 且其在95%乙

收稿日期: 2016-04-29

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2014AA021801)

作者简介: 刘兰香(1986—), 女, 助理研究员, 硕士, 研究方向为天然产物资源化学。E-mail: lanxiangliu@outlook.com

*通信作者: 张弘(1963—), 男, 研究员, 博士, 研究方向为生物质化学与利用。E-mail: kmzhong@163.com

醇中溶解度(20℃)只有0.916%,更不溶于棉籽油等油脂类物质^[7-8]。由于紫胶色酸有限的溶解度及其特殊的化学性质,使得其对染色的物体具有选择性,例如紫胶色酸不适用于含有蛋白质、淀粉的物质着色,具有一定的局限性。目前,有关紫胶色酸的报道主要集中于提取、精制、结构分析、运用等方面^[1-11],鲜少有关改善紫胶色酸脂溶性的报道。通过化学方法对紫胶色酸分子进行酯化、醚化等结构修饰,可改变分子的极性从而增强紫胶色酸的脂溶性^[6,12-13],使得其可用于油脂类物质的染色,拓展其应用领域。因此,增强紫胶色酸的脂溶性,是实现紫胶色酸高效利用的途径之一,可预期紫胶色酸更加广泛的应用特性和市场前景。紫胶色酸主要由5种蒽醌类化合物组成,其中紫胶色酸A(结构如图1所示)占85%左右,且每个分子中至少含有2个羧基、5个羟基^[1,7,9]。本实验首先对紫胶色酸分子中的羧基进行甲酯化,然后再以醋酸酐为酰化剂,对分子中的羟基进行反应(乙酰化),最后制备得到紫胶色酸酯。同时由于紫胶色酸原料为混合物,使得各因素对酯化率的影响较大,且各因素还存在相互作用,因此本实验通过单因素试验及正交试验优化进一步研究了紫胶色酸酯的制备工艺,期望得到酯化率高且脂溶性增强的紫胶色酸酯,为紫胶色酸的综合开发利用提供一种高效、清洁、环保的技术。

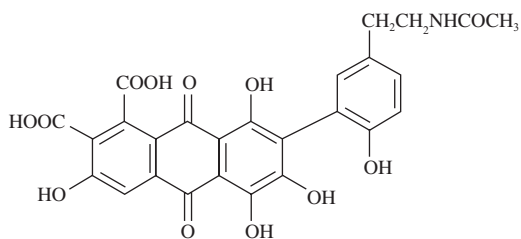


图1 紫胶色酸A的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of laccaic acid A

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

猪油 市售;菜籽油 益海嘉里有限公司。

紫胶色酸(分析纯) 国家林业局特色森林资源工程技术研究中心;醋酸酐、醋酸、乙酸乙酯、碳酸氢钠、丙酮、乙醇、甲醇、乙醚(均为分析纯) 广东光华科技股份有限公司;对甲苯磺酸、三乙胺 上海将来实业股份有限公司。

1.2 仪器与设备

AB204-型精密型电子天平 瑞士Mettler Toledo公司;C-MAGHS-7型磁力搅拌器 德国IKA公司;TY742X2A型纯水机 美国Barnstead公司;N1000

Rotavapor R11型旋转蒸发仪、VOS-450VD型真空干燥箱 日本东京理化器械株式会社;TENSON27型傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)仪 德国布鲁克光谱仪器有限公司;DU800型紫外-可见分光光度计 美国贝克曼库尔特有限公司;2500 Regulus同步热分析仪、200F3差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC) 德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 方法

1.3.1 紫胶色酸酯衍生物制备的方法

称取1.0 g紫胶色酸加入圆底烧瓶,然后加入20.0 mL甲醇,反应体系置于冰浴中搅拌10 min,待混合液降温至0℃,分批加入一定量的对甲苯磺酸;加完30 min后撤去冰浴,混合液于65℃条件下加热回流反应一段时间。反应结束后,加入与对甲苯磺酸等量的碳酸氢钠(NaHCO₃)固体搅拌10 min,然后过滤除去无机盐类,有机相滤液经减压蒸馏即可得到甲酯化产物。

将得到的色酸甲酯化产物加入至装有20.0 mL二氯甲烷的圆底烧瓶中,然后加入一定量的三乙胺,冰浴条件下搅拌10 min,然后再缓慢滴加一定量的醋酸酐进入反应体系。在0℃条件下,保持反应体系30 min,然后在35℃条件下加热回流反应8 h,反应完成后,加入15.0 mL水洗涤,分液后得到有机相,经减压蒸馏即得到红色的固体即为目标产物紫胶色酸酯。

利用GB 5530—2005《动植物油脂:酸值和酸度测定》中的电位滴定法测定紫胶色酸及紫胶色酸酯的酸值,按照公式(1)计算酯化率^[14]:

$$\text{酯化率}/\% = \frac{S_2 - S_1}{S_1} \times 100 \quad (1)$$

式中: S_1 为紫胶色酸的酸值; S_2 为紫胶色酸酯的酸值。

1.3.2 单因素试验

对紫胶色酸分子进行甲酯化时,控制反应的紫胶色酸质量为1.0 g,甲醇用量为20.0 mL,对甲苯磺酸用量为紫胶色酸质量的3%;用醋酸酐对色酸甲酯化产物进行酯化时,醋酸酐与三乙胺的用量分别为0.6、1.0 mL。考察甲酯化时间12、24、36、48、60 h对酯化率的影响;其他条件不变,控制甲酯化时间为36 h,考察对甲苯磺酸用量为紫胶色酸质量的0、2.5%、5%、7.5%、10%对酯化率的影响;其他条件不变,采用以上选出来的结果,考察醋酸酐用量0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 mL对酯化率的影响;其他条件不变,采用以上选出来的结果,考察三乙胺用量1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mL对酯化率的影响。

1.3.3 正交试验设计

在单因素试验结果的基础上,以酯化率为评价指标,采用四因素三水平 $L_9(3^4)$ 进行正交试验优化^[14-16]。

1.3.4 工艺验证

按照以上正交试验所得的最佳工艺参数来制备紫胶色酸酯,并对最佳条件下制得的紫胶色酸酯进行表征及性质测定。

1.3.5 产物表征与鉴定

采用KBr压片法扫描FTIR,对制备得到的紫胶色酸酯的结构进行初步表征。

准确称取等质量的紫胶色酸及紫胶色酸酯,溶解于100.0 mL 95%乙醇溶液中,进行全波长扫描并测定它们在可见光区最大吸收波长处的吸光度。参照GB 1886.17—2015《食品添加剂紫胶红(又名虫胶红)》方法测定样品的色价。

1.3.6 DSC测定

准确称取待测样品于DSC专用铝制坩埚内,按照仪器实验要求进行操作并对测量软件进行程序设定,设定吹扫气流量20 mL/min;样品放入DSC仪器中在氮气氛围下从0℃以10℃/min的升温速率升温至180℃^[17-19]。

1.3.7 热重测定

准确称取待测样品于氧化铝陶瓷坩埚内;设置氮气吹扫气和保护气的速率分别为50、20 mL/min;然后以20℃/min的速率从25℃加热至800℃。

1.3.8 溶解性鉴定

室温条件下,将紫胶色酸及紫胶色酸酯分批定量溶解于不同的溶剂及油脂样中(10.0 mL),评价样品的溶解性并计算溶解度。

1.3.9 稳定性评价

将20.0 mg紫胶色酸酯溶解于100.0 mL菜籽油中,置于室内自然光下,定期测定其在最大吸收波长处的吸光度,运用公式(2)计算紫胶色酸酯的保存率,从而评价产物的稳定性^[12]。

$$\text{保存率}/\% = \frac{A_n}{A_1} \times 100 \quad (2)$$

式中: A_1 为初加入紫胶色酸酯的吸光度; A_n 为加入紫胶色酸酯一段时间后的吸光度。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果

单因素试验中对紫胶色酸分子进行甲酯化时,控制反应的紫胶色酸质量1.0 g、甲醇用量20.0 mL,分别考察甲酯化时间、对甲苯磺酸用量、醋酸酐用量、三乙胺用量对产物酯化率的影响。

2.1.1 甲酯化时间对产物酯化率的影响

由图2可知,随着甲酯化时间的延长,酯化率在一段时间内呈升高趋势,当时间为36 h时,酯化率达到39.7%;当酯化时间继续延长,酯化率几乎不变。这是因

为此甲酯化反应条件温和,反应速率慢,反应需要一定的时间;当反应物最大程度转化为生成物后,延长反应时间,并不能提高反应物的转化率。因此,甲酯化时间最佳选取为36 h,选择24~48 h为优化区间。

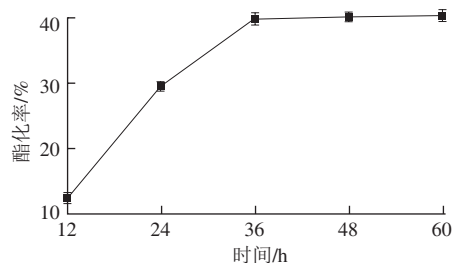


图2 甲酯化时间对酯化率的影响

Fig. 2 Effect of esterification time on the esterification rate

2.1.2 对甲苯磺酸用量对酯化率的影响

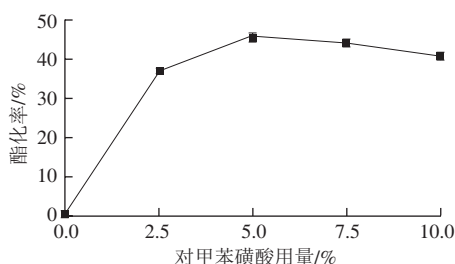


图3 对甲苯磺酸用量对酯化率的影响

Fig. 3 Effect of *p*-toluene sulfonic acid dosage on the esterification rate

由图3可知,随着对甲苯磺酸用量的增加,酯化率呈先升高后降低的趋势;而且没有加入对甲苯磺酸用量时,酯化率为0,说明对甲苯磺酸是紫胶色酸甲酯化的必要催化剂,因为对甲苯磺酸在酯化过程中的作用是提供 H^+ ,使其与羧基上的一OH结合形成 H_2O^+ 离去,从而有利于羟基进攻,经过取代过程完成酯化反应。当对甲苯磺酸用量为紫胶色酸质量的5.0%时,酯化率最大为45.6%;继续增大对甲苯磺酸用量,由于其酸性极强,反应体系酸度超过反应阈值,副产物增多,酯化率降低^[20-21]。因此,选择对甲苯磺酸的用量2.5%~7.5%为优化区间。

2.1.3 醋酸酐用量对酯化率的影响

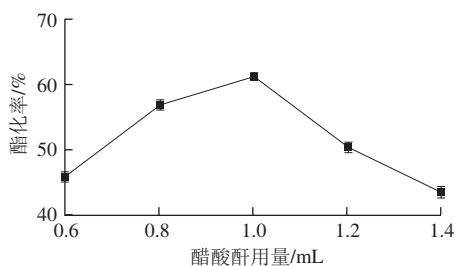


图4 醋酸酐用量对酯化率的影响

Fig. 4 Effect of acetic anhydride dosage on the esterification rate

由图4可知,随着醋酸酐用量的增加,酯化率也呈先升高后降低的趋势。这是由于醋酸酐是反应的酯化剂,其用量增大,酯化程度越大,酯化率越高;但是酯化反应是个动态平衡过程,当酯化反应进行到最大程度,继续增加醋酸酐用量,剩余的醋酸酐会增加反应体系的酸性,抑制酯化反应,造成酯化率降低^[22-23]。因此,醋酸酐用量为1.0 mL为最佳,此时酯化率为61.2%,选择0.8~1.2 mL为优化区间。

2.1.4 三乙胺用量对酯化率的影响

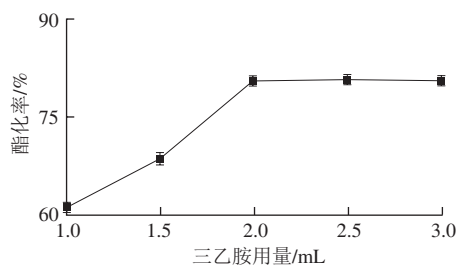


图5 三乙胺用量对酯化率的影响

Fig. 5 Effect of triethylamine dosage on the esterification rate

由图5可知,酯化率随三乙胺的用量呈先增后不变的趋势,当三乙胺用量为2.0 mL时酯化率最高为80.6%。因为醋酸酐与羟基发生乙酰化反应生成酯的同时生成与酸酐等量的醋酸,抑制酯化反应的进行;而反应体系中加入的三乙胺可与醋酸反应生成盐,并且调节反应环境为碱性,从而促进反应向生成酯的方向进行,使酯化率增加^[22-23]。因此,选择三乙胺用量2.0 mL为中心点,1.5~2.5 mL为优化区间。

2.2 正交试验结果

根据单因素试验结果,确定影响酯化率的4个因素(A甲酯化时间、B对甲苯磺酸用量、C醋酸酐用量、D三乙胺用量)的主要水平。通过L₉(3⁴)正交试验确定制备紫胶色酸酯的最佳工艺。

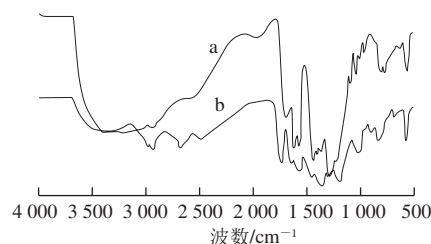
表1 正交试验设计及结果

Table 1 Orthogonal array design with experimental results

试验号	A甲酯化时间/h	B对甲苯磺酸用量/%	C醋酸酐用量/mL	D三乙胺用量/mL	酯化率/%
1	1 (24)	1 (2.5)	1 (0.8)	1 (1.5)	34.8
2	1	2 (5.0)	2 (1.0)	2 (2.0)	53.9
3	1	3 (7.5)	3 (1.2)	3 (2.5)	42.7
4	2 (36)	1	2	3	71.1
5	2	2	3	1	53.8
6	2	3	1	2	60.1
7	3 (48)	1	3	2	50.6
8	3	2	1	3	53.9
9	3	3	2	1	54.2
k ₁	43.8	52.1	49.6	47.6	
k ₂	61.6	53.9	59.7	54.9	
k ₃	52.9	52.3	49.0	55.8	
R	17.8	1.8	10.6	8.2	

由表1极差R值可知^[14],影响紫胶色酸酯化率的四因素顺序分别为A(甲酯化时间)>C(醋酸酐用量)>D(三乙胺用量)>B(对甲苯磺酸用量)。同时,根据k值可以得出根据酯化率为指标的最优组合为A₂B₂C₂D₃,该组合并未在表1中出现;而表1的正交试验中酯化率最高的组合为A₂B₁C₂D₃,故将两组合分别进行验证实验,由实验结果可知,A₂B₂C₂D₃(酯化率为81.3%)优于A₂B₁C₂D₃(酯化率为71.1%)。因此,制备紫胶色酸酯的最佳工艺组合为A₂B₂C₂D₃,即紫胶色酸1.0 g、对甲苯磺酸用量为紫胶色酸质量的5.0%、甲酯化时间36 h、醋酸酐用量1.0 mL,三乙胺用量为2.5 mL,此条件下经两步反应后酯化率为81.3%,标准偏差为0.67%。

2.3 FTIR表征



a.紫胶色酸; b.紫胶色酸酯。图7、8、9同。

图6 紫胶色酸及紫胶色酸酯的FTIR光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of laccaic acid and laccaic acid ester

如图6所示,制备得到的紫胶色酸酯与紫胶色酸相比,紫胶色酸酯在波数为3 000~3 500 cm⁻¹区间内羟基的吸收峰较窄;2 850~2 960 cm⁻¹的亚甲基、甲基吸收峰强度明显增加;1 735 cm⁻¹处有较强的酯基(碳氧双键)的伸缩振动吸收,以上FTIR数据表明紫胶色酸酯的有效成分与紫胶色酸有明显差异。

2.4 紫外-可见光谱图

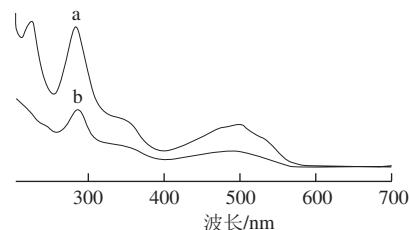


图7 紫胶色酸及紫胶色酸酯的紫外-可见光谱图

Fig. 7 UV-Vis spectra of laccaic acid and laccaic acid ester

如图7所示,在乙醇溶液中,紫胶色酸在228 nm波长处有明显的吸收峰,而紫胶色酸酯没有吸收,表明紫胶色酸酯中没有羧基;二者在可见光区的最大吸收波长分别为490 nm和493 nm,说明制备得到的紫胶色酸酯与原料的发色团一致,都是蒽醌类化合物^[24-25]。

2.5 热性质分析

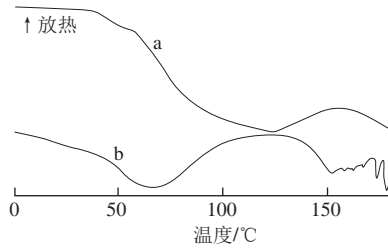


图8 紫胶色酸及紫胶色酸酯的DSC图

Fig. 8 DSC of laccic acid and laccic acid ester

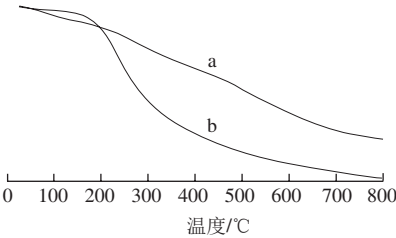


图9 紫胶色酸及紫胶色酸酯的热重图

Fig. 9 TG of laccic acid and laccic acid ester

如图8所示,紫胶色酸原料的吸热峰峰值出现在123℃左右,而紫胶色酸酯的吸热峰峰值在68℃左右,表明其吸热熔融的温度低。在热重图9中显示紫胶色酸于95℃开始质量损失,直至温度800℃区间内一直呈递减趋势;而紫胶色酸酯于198℃才开始明显质量损失,在整个升温过程,185~400℃区间内快速质量损失约57.5%,而此温度区间内紫胶色酸的质量损失率为21.5%,明显少于紫胶色酸酯,表明紫胶色酸酯的热性质较紫胶色酸发生了较大改变^[17-19]。

2.6 产物的脂溶性鉴定

表2 样品的溶解度 (25℃)
Table 2 Solubility of laccic acid and laccic acid ester (25℃)

组别	水	乙醇	甲醇	二氯甲烷	丙酮	乙酸乙酯	猪油	菜籽油
紫胶色酸	0.048	0.916	0.041	0	0	0	0	0
紫胶色酸酯	0	>10	>10	>10	>10	>10	0.120	0.340

如表2所示,经溶解性实验测定,制备得到的紫胶色酸产物易溶于乙醇、丙酮、乙酸乙酯等有机溶剂,脂溶性明显增强,说明紫胶色酸中增加的酯基和烷基使得有效染色成分分子极性减小,有助于增强它的脂溶性。而且紫胶色酸原料不溶于菜籽油和猪油,而紫胶色酸酯在1 L菜籽油和猪油中的溶解度分别为0.340 g和0.120 g,添加紫胶色酸酯的菜籽油颜色呈红色,且澄清无沉淀。

经测定,紫胶色酸的色价为134,而紫胶色酸酯的色价为121,二者相比,紫胶色酸酯的色价仅降低了13,

说明紫胶色酸酯基本保持了紫胶色酸原有的优良染色能力。以上的实验结果表明紫胶色酸酯不仅脂溶性较好,且染色能力较好。

2.7 稳定性评价

表3 紫胶色酸酯的保存率

时间/d	0	7	14	21	28
吸光度	0.917 8	0.891 2	0.885 7	0.883 8	0.882 9
保存率/%	100	97.1	96.5	96.3	96.2

如表3所示,将紫胶色酸酯溶解于菜籽油中保存28 d,其保存率为96.2%,说明其稳定性良好,对油脂类物质染色效果好。

3 结 论

紫胶色酸原料经甲酯化、醋酸酐乙酰化制备得到了紫胶色酸酯,通过FTIR、紫外-可见光谱表征,表明紫胶色酸酯分子中有酯基及烷基;通过DSC及热重测定,表明紫胶色酸酯在温度为68℃时开始熔融,温度高于198℃时出现热分解。

制备紫胶色酸酯的最佳工艺为紫胶色酸1.0 g、对甲苯磺酸用量为紫胶色酸质量的5.0%、甲酯化时间36 h、醋酸酐用量1.0 mL、三乙胺用量2.5 mL,此条件酯化率为81.3%,标准偏差为0.67%。

紫胶色酸酯的色价为121,可溶于大多数的有机溶剂,脂溶性较紫胶色酸明显增强;且其在1 L菜籽油可溶解度0.340 g,保存28 d后,油样呈红色,且澄清无沉淀,保存率达96.2%,说明其稳定性良好,对油脂类物质染色效果好。

参考文献:

[1] PAISAN K, AROONSIRI S, NONTALEE C. Thermodynamics of adsorption of laccic acid on silk[J]. Dyes and Pigments, 2002, 53(2): 179-185. DOI:10.1016/S0143-7208(02)00014-1.

[2] FUMIYO S, NORIKO K, HIROYUKI W, et al. Induction of β -glutamyl transpeptidase and glutathione S-transferase in cultured fetal rat hepatocytes by laccic acid and monascus pigments[J]. Chemico-Biological Interactions, 1983, 44(1/2): 17-26. DOI:10.1016/0009-2797(83)90126-6.

[3] JANHOM S, WATANESK R, WATANESK S, et al. Comparative study of lac dye adsorption on cotton fibre surface modified by synthetic and natural polymers[J]. Dyes and Pigments, 2006, 71(3): 188-193. DOI:10.1016/j.dyepig.2005.06.018.

[4] CHEN K, LEONA M, VO-DINH T, et al. Surface-enhanced raman scattering for identification of organic pigments and dyes in works of art and cultural heritage material[J]. Sensor Review, 2007, 27(2): 109-120. DOI:10.1108/02602280710731678.

[5] MONTRA C, SAOWANEE R, JOHN B B, et al. An adsorption and kinetic study of lac dyeing on silk[J]. Dyes and Pigments, 2005, 64(5): 231-241. DOI:10.1016/j.dyepig.2004.06.009.

- [6] KAMEL M M, REDA M E, YUSSEF B M, et al. Ultrasonic assisted dyeing: III. dyeing of wool with lac as a natural dye[J]. Dyes and Pigments, 2005, 65(2): 103-110. DOI:10.1016/j.dyepig.2004.06.003.
- [7] BURWOOD R, READ G, SCHOFIELD K, et al. The pigments of stick lac. Part II. The structure of laccaic acid A[J]. Journal of the Chemical Society C: Organic, 1967: 842-851. DOI:10.1039/J39670000842.
- [8] TOSHIRO W, SHIGERU T. Analysis of natural food pigments by capillary electrophoresis[J]. Journal of Chromatography, 2000, 880(1/2): 311-322. DOI:10.1016/S0021-9673(00)00209-0.
- [9] HU D Y, HASEGAWA A, NAKATSUKA S I. Isolation and structure determination of laccaic acid from lac-dye produced from Thai sticklac[J]. Heterocyclic Communications, 1997, 3(4): 327-330. DOI:10.1515/HC.1997.3.4.327.
- [10] 郑华, 张弘, 张忠和. 天然动植物色素的特性及其提取技术概况[J]. 林业科学研究, 2003, 16(5): 628-635. DOI:10.3321/j.issn:1001-1498.2003.05.017.
- [11] 陈智勇. S-8大孔吸附树脂富集紫胶色酸[J]. 食品科学, 2014, 35(22): 17-21. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201422004.
- [12] 刘兰香, 郑华, 张雯雯, 等. DDSA酯化法制备油溶性胭脂虫红色素[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(4): 117-124. DOI:10.3969/j.issn.0253-2417.2015.04.019.
- [13] HILDER R, KIESER M. Pigment modification improving handling characteristics: 6451102 B1[P/OL]. [2016-04-20]. http://xueshu.baidu.com/s?wd=paperuri%3A%28f9a63a57e946da5dc256ac210229a3f9%29&filter=sc_long_sign&tn=SE_xueshusource_2kduw22v&sc_vurl=http%3A%2F%2Fwww.freepatentsonline.com%2F6451102.html&ie=utf-8&sc_us=7876262223783513410.
- [14] 赵汝琪, 林进. 对甲苯磺酸催化合成丁酸丁酯的研究[J]. 化学研究与应用, 2000, 12(1): 65-66. DOI:10.3969/j.issn.1004-1656.2000.01.016.
- [15] 董红敏, 李素清, 牛小勇, 等. 正交实验优化川明参多糖超声提取工艺[J]. 食品工业科技, 2014, 35(8): 306-322. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2014.08.061.
- [16] 张雯雯, 郑华, 冯颖, 等. 正交试验优化余甘子果汁微胶囊化工艺[J]. 食品科学, 2015, 36(2): 25-29. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201502005.
- [17] MONTRA C, UDOMSAK D, SANAE R. Thermodynamics of adsorption of laccaic acid onto chitosan and associated dye toxicity studies[J]. Fibers and Polymers, 2010, 11(2): 205-212. DOI:10.1007/s12221-010-0205-7.
- [18] SIRIPORN R, SOOTTAWAT B, WONNOP V, et al. Acid-induced gelation of natural actomyosin atlantic cod (*Gadus morhua*) and burbot (*Lota lota*)[J]. Food Hydrocolloids, 2007, 23(1): 26-39. DOI:10.1016/j.foodhyd.2007.11.010.
- [19] 彭云云, 武书彬. TG-FTIR联用研究半纤维素的热裂解特性[J]. 化工进展, 2009, 28(8): 1478-1484. DOI:10.3321/j.issn:1000-6613.2009.08.037.
- [20] ROOMANAA A, ABDUL R M, SUBHASH B. Kinetics of esterification of palmitic acid with isopropanol using *p*-toluene sulfonic acid and zinc ethanoate supported over silica gel as catalysts[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, 79(10): 1127-1134. DOI:10.1002/jctb.1102.
- [21] JIA C S, ZHANG Z, TU S J, et al. Rapid and efficient synthesis of poly-substituted quinolines assisted by *p*-toluene sulfonic acid under solvent-free conditions: comparative study of microwave Irradiation versus conventional heating[J]. Organic and Biomolecular Chemistry, 2006, 4(1): 104-110. DOI:10.1002/chin.200622149.
- [22] BROWN H C, MARINO G, STOCK L M. The relative rate and isomer distribution in the acetylation of benzene and toluene in ethylene dichloride under the influence of aluminum chloride1,2[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 81(13): 3310-3314. DOI:10.1021/ja01522a040.
- [23] 黄丹菲, 聂少平, 江乐明, 等. 乙酰化大粒车前子多糖的制备及其活性研究[J]. 食品科学, 2013, 34(22): 1-4. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201322001.
- [24] 伍晓春. 虎杖中主要蒽醌类的提取、分离、修饰、改造及其生物活性的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2005: 23-41.
- [25] KAN J G, SHI Y J. Spectrophotometric determination of 1,4-dihydroxyanthraquinone[J]. Analyst, 1995, 120(2): 573-575. DOI:10.1039/AN9952000573.