

超临界 CO₂ 流体技术精制栀子黄色素的研究

张德权 吕飞杰 台建祥 付勤

(中国农业科学院)

摘要: 以市售栀子黄色素为原料, 比较系统地探讨了超临界状态下萃取压力、温度、时间、CO₂ 流量、夹带剂对栀子黄色素 OD 值比率的影响。结果表明: 高温、高压、添加夹带剂的条件下有利于降低栀子黄色素的 OD 值比率, 达到精制的目的。

关键词: 超临界 CO₂; 栀子黄色素; 精制; OD 值比率

栀子黄色素 (Gardenia Yellow Pigment) 是从茜草科栀子 (*Gardenia jasminoides* Ellis) 的果实中提取的一类天然黄色素, 其主体成分为自然界中唯一存在的水溶性类胡萝卜素——藏花素 (Crocin) 和藏花酸 (Croctin), 常因含有大量的栀子甙而易引起绿变^[1]。研究表明: 栀子黄色素的 OD 值比率 (即 238 nm 处栀子甙的最大吸光度与 440 nm 处藏花素和藏花酸的最大吸光度的比值) 小于 0.14 时即可有效地避免绿变的发生^[1]。日本在此方面做过许多工作, 并对栀子黄色素中栀子甙的含量有严格的要求, 而我国却要求甚少, 因此严重地限制了该色素的出口创汇。目前, 精制栀子黄色素的方法主要有: 柱层析、反向膜渗透、酸碱沉淀、溶剂回流等^[2], 但用于生产均存在费用高、有有机溶剂残留、环境污染等缺点, 限制了其广泛的应用。超临界 CO₂ 流体技术具有工艺简单、操作方便、无有机溶剂残留、操作条件温和等优点而倍受食品工业的青睐。本文采用了超临界 CO₂ 流体技术对栀子黄色素的精制进行了探讨, 以期萃取出栀子黄色素中的栀子甙而不影响藏花素和藏花酸, 降低 OD 值比率, 为栀子黄色素的精制提供新的思路 and 参考。

1 材料与方 法

1.1 试验材料与仪器

1.1.1 试验材料

栀子黄色素: 鹰潭市贵溪华康天然色素厂生产, 色价为 10, 经测定 OD 值比率为 2.131。

CO₂ 气体: 北京市惠普分析气体工业有限公司提供, 纯度 99.99%。

1.1.2 试验仪器及设备

超临界 CO₂ 萃取仪: ISCO 公司 (美), 包括 100D 注射泵 (ISCO)、SFXTM 2210 萃取器 (IS2 CO)。

紫外分光光度计: Shimadzu (UV 2240 型, 日本)。

1.2 试验内容及方法

1.2.1 试验内容

收稿日期: 1999.06.207 修订日期: 1999.21.205

张德权, 博士生, 北京市白石桥路 30 号 中国农业科学院作物所农产品加工中心, 100081

© 1995-2005 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

实验设置萃取压力 (MPa): 15、25、35、45、55; 萃取温度 (°C): 30、40、50、60、70、80; 萃取时间 (h): 0.15、1.10、1.15、2.10、2.15、3.10; CO₂ 流量 (mL/min): 0.15、1.10、1.15、2.10; 夹带剂乙醇浓度 (%): 100、90、80、70、60、50、40、30、20、10、0; 夹带剂用量 (%): 0、1、2、3、4、5、10。

试验均在单因子的条件下进行, 即在研究某一种因子对栀子黄色素 OD 值比率的影响时, 其它的因子均保持在同一水平。

1.1.2.12 试验方法

精确称取 31000 g 栀子黄色素于设置的萃取条件下进行动态萃取, 用约 3~5 mL 的乙醇-水(1:1)收集萃取物质, 待萃取结束后, 用乙醇-水(1:1)将萃取物稀释至 100 倍, 将萃取后的栀子黄色素稀释至 1000 倍, 在紫外分光光度计下扫描, 记录 238 nm 和 440 nm 处的吸光度, 计算 OD 值比率。

2 结果与分析

2.1.1 萃取压力对栀子黄色素 OD 值比率的影响

温度和压力超过一定值后, CO₂ 就变成了一种介于气液之间的超临界流体, 它兼有近气体的粘度、扩散系数和液体的密度, 因此具有很好的传质特性和溶解特性, 而压力和温度正是影响这一特性的重要参数, 所以通过控制压力和温度就可以有效地对物质进行萃取和分离^[3]。试验发现(表 1):

随着萃取压力的升高, 栀子甙在 CO₂ 中的溶解度逐步增加, 栀子黄色素的 OD 值比率逐渐降低, 但当压力大于 45 MPa 以后, OD 值比率降低缓慢, 而增加压力势必会增加设备投资和操作的费用, 因此, 从生产的角度考虑, 应选择适合的低压进行萃取。

2.1.2 萃取温度对栀子黄色素 OD 值比率的影响

萃取温度是影响超临界 CO₂ 密度的一个重要参数。升温一方面增加了物质的扩散系数而利于萃取, 另一方面却因降低了 CO₂ 的密度, 使物质的溶解度降低而不利于萃取, 因此, 萃取温度对栀子黄色素 OD 值比率的影响比较复杂, 它决定于升温是对 CO₂ 溶解度的影响起主导作用还是对扩散系数的影响起主导作用。由图 1 可知, 当萃取压力大于 25 MPa 以后, 随着萃取温度的升高 OD 值比率逐渐降低; 而且, 当温度大于 60 °C 以后, OD 值比率降低缓慢。然而, 在萃取压力小于 25 MPa 的低压下, 随着萃取温度的升高, OD 值比率反而有升高的趋势, 原因在于温度对 CO₂ 溶解特性和传质特性的影响受压力的协同作用, 高压下超临界 CO₂ 密度大, 可压缩性小, 升温对 CO₂ 的密度降低较

表 1 萃取压力对 OD 值比率的影响

萃取压力/MPa	OD 值比率	OD 值比率降低百分率/%
15	2128	1130
25	2121	4133
35	2104	11169
45	1187	19105
55	1185	19191

注: 萃取条件为: 60 min、2 h, 无夹带剂

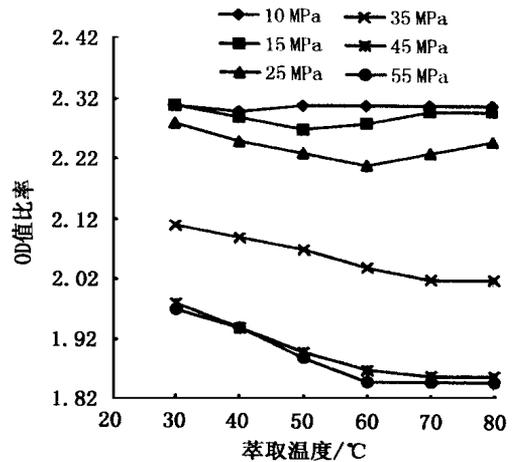


图 1 萃取温度对 OD 值比率的影响

Fig.11 Influence of extracting temperature on OD ratio

少,然而却因大大增加了物质的扩散系数而使溶解度增加;相反,低压下超临界 CO_2 密度小,可压缩性大,升温造成的 CO_2 密度下降远远大于扩散系数的增加^[3],因此,高压下升温 OD 值比率下降,低压下升温 OD 值比率升高。

213 萃取时间对栀子黄色素 OD 值比率的影响

超临界 CO_2 萃取的过程可分为三个阶段^[4]: 萃取初始阶段、转换阶段和萃取最后阶段。萃取的初始阶段物质与 CO_2 接触的时间少,单位时间内萃取的物质较少,而随着萃取时间的延长,进入转换阶段,萃取量逐渐增加,直到萃取的最后阶段,因萃取物含量降低而使单位时间内的萃取量减少。由表 2 可知: 栀子黄色素的 OD 值比率随萃取时间的延长而逐渐降低,当萃取时间大于 2 h 后,OD 值比率降低缓慢,OD 值比率降低百分率保持在 19% 左右。

214 CO_2 流量对栀子黄色素 OD 值比率的影响

流体流量对超临界流体的萃取能力具有双重作用。流体流量的增加一方面因减少了超临界流体在物料中的传质接触时间而降低物质的萃取率,另一方面却因增加了传质速率和浓度差而利于物质的萃取。由表 3 可知: 随着 CO_2 流量的增加,栀子黄色素 OD 值比率逐渐降低,当 CO_2 流量大于 115 mL $\dot{\text{m}}\text{in}^{-1}$ 时,OD 值比率降低缓慢,单位体积 CO_2 降低的 OD 值比率逐渐减少。当流量为 210 mL $\dot{\text{m}}\text{in}^{-1}$ 时,单位体积 CO_2 对 OD 值比率降低的百分率仅为 0108%,是流量为 015 mL $\dot{\text{m}}\text{in}^{-1}$ 时的 2816%。原因在于,随着 CO_2 流量的增加,栀子甙在栀子黄色素与 CO_2 之间的浓度差逐渐逼近最大浓度差, CO_2 对栀子甙的萃取率不再随流量的增加而明显变化^[5]。因此,大流量 CO_2 缩短的萃取时间是以消耗大量的 CO_2 为代价的,生产中应全衡二者的关系。

215 夹带剂对栀子黄色素 OD 值比率的影响

21511 不同浓度的乙醇对栀子黄色素 OD 值比率的影响

研究表明,水有利于栀子甙的提取,而醇则有利于藏花素的提取,本试验兼顾了水与醇的共同作用,选择了不同浓度的乙醇作为夹带剂进行了研究,结果见表 4。

表 4 表明: 栀子黄色素的 OD 值比率随乙醇浓度的增加变化比较复杂,当乙醇浓度小于 60% 时,OD 值比率随乙醇浓度的增加而降低,而当乙醇浓度大于 60% 时却随乙醇浓度的增加而升高。试验同时发现,当乙醇浓度大于 60% 时,萃取物质为黄色,经紫外检测表明,萃取物中栀子甙含量虽有所增加,但亦萃出了部分藏花素和藏花酸,因此,用高浓度的乙醇作夹带剂精制栀子黄色素,OD 值比率反而升高。

表 2 萃取时间对栀子黄色素 OD 值比率的影响

Tab12 Influence of extracting time on OD ratio

萃取时间 $\dot{\text{a}}\text{h}$	OD 值比率	OD 值比率降低百分率 $\delta\%$
015	2108	9196
110	1194	16102
115	1191	17132
210	1187	19105
215	1187	19105
310	1186	19150

注: 萃取条件为: 45 MPa, 60 °C、无夹带剂

表 3 CO_2 流量对 OD 值比率的影响

Tab13 Influence of CO_2 flow on OD ratio

CO_2 流量 $\dot{\text{a}}\text{mL} \cdot \text{m}^{-1}$	OD 值比率	单位体积 CO_2 对 OD 值比率 降低的百分率 $\delta\%$
015	1192	0128
110	1190	0115
115	1186	0111
210	1185	0108

注: 萃取条件为: 45 MPa, 60 °C、2 h、无夹带剂

21512 夹带剂用量对栀子黄色素 OD 值比率的影响

夹带剂的用量对栀子黄色素 OD 值比率的影响亦比较复杂(见表 5), 当 60% 乙醇添加量小于 3% 时, 随添加量的增加 OD 值比率逐渐降低, 而用量大于 3% 时 OD 值比率反而上升, 原因在于大用量的 60% 乙醇利于栀子甙萃出的同时, 亦促进了藏花素的萃出, 从而升高了 OD 值比率。由表 5 亦可发现, 与不添加夹带剂相比, 添加了夹带剂后的 OD 值比率降低幅度很大, OD 值比率降低百分率是未加夹带剂的 2 倍左右。

3 结 论

栀子甙和藏花素均易溶于水, 极性较大, 根据相似相容原理, 它们在非极性的 CO₂ 中溶解度很小, 因此, 相对温和的超临界 CO₂ 萃取条件不利于它们的萃取。以上研究表明: 在高温、高压及加夹带剂的情况下, 可使栀子甙的萃取率成倍地增加, 大幅度降低 OD 值比率, 即选取 45 MPa 的萃取压力、60 的萃取温度、2h 的萃取时间、115 mL/min 的 CO₂ 流量、添加 3% 的 60% 乙醇的萃取条件, 可使栀子黄色素的 OD 值比率由 2131 降至 1132, 降低百分率为 42186%, 但与生产要求的 OD 值比率小于 014 差距还较大, 有待于深入地研究加以改进。

表 4 不同浓度的乙醇对 OD 值比率的影响

Tab14 Influence of different concentration of ethanol on OD ratio

不同浓度的乙醇%	OD 值比率	OD 值比率降低百分率%
100	1143	38110
90	1143	38110
80	1142	38153
70	1141	38196
60	1139	39183
50	1147	36136
40	1150	35106
30	1150	35106
20	1151	34163
10	1152	34120
0	1154	33133

注: 萃取条件为: 45 MPa, 60、2 h, 夹带剂用量 1%

表 5 60% 乙醇的用量对 OD 值比率的影响

Tab15 Influence of quantity of 60% ethanol on OD ratio

60% 乙醇的用量%	OD 值比率	OD 值比率降低百分率%
0	1186	19150
1	1139	39183
2	1136	41112
3	1132	42186
4	1134	41199
5	1139	39183
10	1143	38110

注: 萃取条件为: 45 MPa, 60、2 h, 夹带剂为 60% 乙醇

[参 考 文 献]

[1] 叶杭菊 栀子黄色素的绿变原因及防止法 食品科学, 1988, 47: 16~ 19
 [2] 刘成伦, 徐龙君, 谢上芬 栀子色素研究的进展 天然产物研究与开发, 1996, 8(2): 69~ 72
 [3] George A S, Hao C, Steven J S Supercritical CO₂ extraction of β -carotene from sweet potatoes J Food Sci, 1993, 58(4): 817~ 820
 [4] 马海乐, 陈 钧, 吴守一. 超临界 CO₂ 萃取小麦胚芽油的试验研究 农业工程学报, 1996, 12(1): 182 ~ 186
 [5] 张德权, 陈锦屏 线性优化在山萸肉复合晶配料优选中的应用研究 农业工程学报, 1999, 15(1): 227 ~ 231

Preliminary Study on Supercritical CO₂ Fluid Technology Refining Gardenia Yellow Pigment

Zhang Dequan NüFeijie TaiJianxing FuQing

(Institute of crop breeding and cultivation, CAA S, Beijing 100081)

Abstract: Gardenia yellow pigment that was bought from the market was taken as experimental material in the paper. The influence of extracting pressure, temperature, time, CO₂ flow, modifier on the OD ratio of the gardenia yellow pigment was first studied systematically under supercritical condition. The results showed that the condition of high pressure, high temperature and adding modifier is suitable to decrease OD ratio and achieve the goal of purifying gardenia yellow pigment.

Key words: supercritical CO₂; gardenia yellow pigment; refinement; OD ratio