

葡萄籽原花青素提取动力学研究

赵平, 宋学娟, 张月萍, 张志军

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要: 通过分析葡萄籽原花青素提取过程的传质机理, 确定以溶质浓度的宏观变化描述微观过程。在质量守恒原理的基础上建立动力学方程, 并通过实验对方程进行检验。运用 Arrhenius 方程求出提取过程中重要的动力学参数, 其表观活化能为 $2.08 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。结果表明: 所建立的方程能够较好的描述葡萄籽原花青素的提取过程, 原花青素提取符合扩散传质的动力学规律。

关键词: 葡萄籽; 原花青素; 提取; 动力学

Extraction Kinetics of Grape Seed Procyanidins

ZHAO Ping, SONG Xue-juan, ZHANG Yue-ping, ZHANG Zhi-jun

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: According to the mass transfer mechanism, the extraction process of grape seed procyanidins could be described with the concentration of procyanidins. In the present study, a kinetic equation was established on the basis of mass equilibrium. In order to evaluate the equation, experiments for extracting procyanidins from grape seed with ethanol under different temperatures were carried out. The relationship between balance concentration of procyanidins and extraction temperature was obtained by fitting experimental data. Additionally, the important kinetic parameters were calculated using Arrhenius equation and the apparent activation energy for extraction process was calculated to be $2.08 \times 10^4 \text{ J/mol}$. The results of verification experiment showed that the presented kinetic equation could describe the extraction process of grape seed procyanidins and the extraction process accorded with diffusion theories. This kinetic equation can provide a good theoretical base for further study on extraction of grape seed procyanidins.

Key words: grape seed; procyanidins; extraction; kinetics

中图分类号: Q946.836

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)01-0110-03

原花青素是植物中广泛存在的一大类多酚化合物的总称, 由不同数量的儿茶素或表儿茶素单体结合而成, 这类物质在酸性条件下加热可生成红色的花青素(cyanidins), 因而被命名为原花青素^[1-2]。原花青素具有极强的抗氧化、清除自由基能力, 其抗氧化效果是VE的50倍, VC的20倍^[3-4], 在医药、保健品、食品及化妆品等领域的应用前景极为广阔。原花青素存在于葡萄等70多种植物中^[5], 不少学者曾对葡萄籽原花青素的提取工艺进行过探索^[6-8], 但提取过程的动力学研究很不充分, 亦未见到具体的方程。鉴于提取的复杂性, 以原花青素总量的宏观变化来描述微观过程。本实验根据质量守恒的原理建立动力学模型, 运用 Arrhenius 方程确定活化能、指前因子等参数。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

葡萄籽, 赤霞珠干红发酵, 产地张家口。

香草醛 天津光复精细化工研究所; 乙醇 天津市博迪化工有限公司; 甲醇 天津市永大化学试剂开发中心; 硫酸 天津市标准科技有限公司; 以上试剂均为分析纯; 去离子水。

1.2 仪器与设备

FA2004 型电子天平 上海精密科学仪器有限公司; DZKW-C 型仪表恒温不锈钢水浴锅 龙口市电炉制造厂; JJ-1 型定时电动搅拌器 江苏金坛市大中仪器厂; UV-2501PC 型紫外-可见分光光度计 日本岛津公司。

1.3 方法^[9]

在不同温度(293、298、303、308、313、318K)下提取原花青素, 按液固比 $6 \mu\text{L(V/m)}$ 加入适量 40%(V/V)的

收稿日期: 2009-01-12

作者简介: 赵平(1965—), 男, 教授, 博士, 主要从事工业废弃物资源化处理研究。E-mail: zhaopinghebei@163.com

乙醇, 保持 120r/min 恒速搅拌, 每隔 30min 取样测定提取液中原花青素的浓度, 直至连续 3 次测定的浓度值不再增加为止。每个温度下平行实验 3 次, 取 3 次实验结果最高值的平均值作为原花青素的平衡浓度。

2 结果与分析

2.1 原花青素提取过程分析

葡萄籽原花青素的提取过程是原花青素(溶质)从葡萄籽内部(固相)向溶液(液相)进行扩散的两相间传质过程。可看作由溶剂向葡萄籽内部渗透和扩散、原花青素在渗入葡萄籽内部的溶剂中溶解、溶解的原花青素向葡萄籽表面及主体溶液扩散等 4 个同时发生的过程组成。溶剂渗透及原花青素的扩散为扩散过程, 原花青素的溶解是溶质的溶剂化过程。实验以乙醇-水体系做溶剂, 对细胞组织的穿透能力强, 同时对原花青素的溶解度较大, 有利于溶剂渗透及溶质溶解。提取过程保持恒速搅拌, 当搅拌速率足够大时, 扩散边界层可无限小, 原花青素到达葡萄籽表面便迅速进入溶液主体中。葡萄籽采取整籽浸提的方式处理, 细胞保持完整结构, 原花青素通过细胞膜的质量传递主要受扩散作用支配, 质量传递阻力相对较大。综上所述, 操作条件与葡萄籽本身的性质对提取均有较大影响, 实际过程比较复杂, 难以具体描述。从宏观上讲, 提取过程是原花青素由物料内部向主体溶液转移的过程。根据质量守恒的原理, 从葡萄籽中溶出的原花青素等于主体溶液中增加的部分, 溶液中原花青素浓度的变化可看作是各微观变化的综合反映。故可通过溶液中原花青素浓度的变化来描述复杂的提取过程。

2.2 提取过程的动力学模型

溶质在固液两相之间的浓度差是提取过程中扩散传质的推动力。主体溶液中原花青素浓度的变化与平衡浓度和溶液浓度之差符合动力学方程^[10-11]:

$$V \frac{dC}{dt} = kS(C_{\infty} - C) \quad (1)$$

式中: V 为溶液体积(mL); C 为溶液中原花青素浓度(mg/mL); t 为提取时间(min); k 为总传质系数(mL/m²·min); S 为总传质面积(m²); C_{∞} 为溶液中原花青素平衡浓度(mg/mL)。令 $\frac{kS}{V} = k_{obs}$, 可得:

$$\frac{dC}{dt} = k_{obs}(C_{\infty} - C) \quad (2)$$

k_{obs} 称为提取过程的表现速率常数, 与物料结构、溶质的性质及操作条件有关。原花青素提取时, 物料未经过预浸泡, 则初始条件为 $t=0$ 时, $C=0$ 。对式(2)进行积分并整理, 可得:

$$C = C_{\infty}[1 - \exp(-k_{obs}t)] \quad (3)$$

式(3)即为描述溶液中原花青素浓度随时间变化的方程。

2.3 原花青素平衡浓度的确定

随提取时间的延长, 原花青素在固液两相之间的质量传递达到动态平衡。此后溶液中原花青素的浓度不再随时间增加而改变, 该浓度即为平衡浓度。平衡浓度与溶剂组成、液固比及提取温度等因素有关。研究表明, 葡萄籽原花青素提取过程中, 温度对平衡浓度的影响最大。当提取条件确定后, 原花青素的平衡浓度是一个常数。

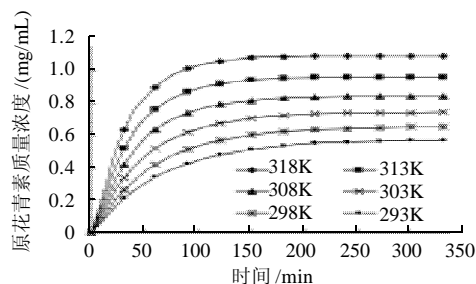


图1 不同温度下葡萄籽原花青素浓度与时间的关系

Fig.1 Relationship between concentration of procyanidins in liquid phase and extraction time under different temperatures

图1中原花青素平衡浓度随温度升高而增大, 且温度越高, 达到提取平衡所需的时间越短。在葡萄籽内部, 原花青素在溶剂中的溶解度随温度升高而增大, 溶出量增多, 提取平衡向右移动, 表现为平衡浓度增大。温度升高, 分子运动加快, 溶剂对细胞组织的渗透作用增强, 扩散及溶质溶解的速度也随之增加。高温使质量传递过程加快, 原花青素在葡萄籽表面的脱附作用增强, 达到平衡的时间缩短。

对不同温度下的平衡浓度数据进行整理, 得实验条件下平衡浓度随温度的变化规律为:

$$C_{\infty} = 0.0003 \exp(0.02587T) \quad (4)$$

2.4 模型验证

将式(3)变形

$$C = C_{\infty}[1 - \exp(-k_{obs}t)] \rightarrow \ln\left(\frac{C_{\infty}}{C_{\infty} - C}\right) = k_{obs}t$$

根据不同温度下浓度随时间变化的关系数据, 以 $\ln\left(\frac{C_{\infty}}{C_{\infty} - C}\right)$ 对 t 作图(图2), 并进行线性回归分析, 直线的斜率即为 k_{obs} 。

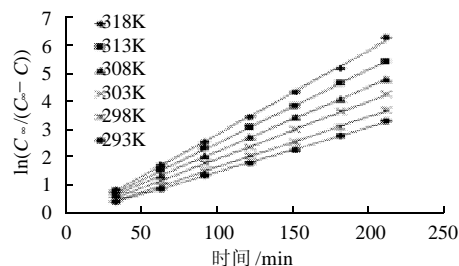


图2 $\ln\left(\frac{C_{\infty}}{C_{\infty} - C}\right)$ - t 关系曲线

Fig.2 Relationship between $\ln\left(\frac{C_{\infty}}{C_{\infty} - C}\right)$ and time

数据拟合结果有较好的线性关系,且随温度升高,表观速率常数增大。表明温度越高,提取进程越快,该结论与实验结果相符。说明式(3)能够较准确的描述葡萄籽原花青素的提取过程。

2.5 动力学方程常数确定

通常情况下,速率常数与温度的关系符合 Arrhenius 方程^[12-13],即

$$k_{\text{obs}} = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

式中: k_0 为指前因子(min^{-1}); E_a 为表观活化能(J/mol); R 为气体常数($8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$); T 为绝对温度(K)。将式(5)两边取自然对数并整理得:

$$\ln k_{\text{obs}} = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

以 $\ln k_{\text{obs}}$ 对 $1/T$ 作图,得一直线,斜率为 $-(E_a/R)$,截距为 $\ln k_0$,由此可计算出 k_0 和 E_a 。

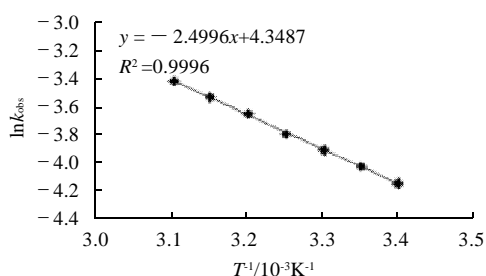


图3 $\ln k_{\text{obs}}$ 与 $1/T$ 的关系

Fig.3 Relationship between $\ln k_{\text{obs}}$ and $1/T$

由图3可知, $E_a/R=2499.6$, $\ln k_0=4.3478$, 则 $E_a=2.08 \times 10^4 \text{ J/mol}$, $k_0=77 \text{ min}^{-1}$ 。代入(5)式,得

$$k_{\text{obs}} = 77 \exp\left(-\frac{2.08 \times 10^4}{RT}\right) \quad (7)$$

将(4)和(7)代入(3)得

$$C = 0.0003 \exp(0.0258T) \left\{ 1 - \exp\left[-77 \exp\left(-\frac{2.08 \times 10^4}{RT}\right)t\right] \right\} \quad (8)$$

式(8)即为实验条件下葡萄籽原花青素提取的动力学方程。

3 结论

通过传质机理分析,葡萄籽原花青素提取是一个非常复杂的过程,提取条件和物料本身的性质都对其有较大影响。根据质量守恒原理,提取过程中原花青素在固液两相间转移的部分质量不变,以溶液中原花青素浓度的变化描述复杂的提取过程,并在此基础上建立了动力学模型。经数据拟合,所建模型能够较准确的描述提取过程。运用 Arrhenius 方程,进一步求得活化能及指前因子等动力学参数,最终确定了能够较好描述提取过程的动力学方程。

参考文献:

- [1] 万本屹,李宏,董海洲.葡萄籽原花青素提取及其应用研究进展[J].粮食与油脂,2002(2): 42-44.
- [2] SANTOS-BUELGA C, SCALBERT A. Review: proanthocyanidins and tannin-like compounds -nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2000, 80(7): 1094-1117.
- [3] DICARLO G, MASCOLO N, IZZO A A, et al. Flavonoids: old and new aspects of a class of natural therapeutic drugs[J]. Life Sciences, 1999, 65 (4): 337-353.
- [4] 吕丽爽,曹栋.葡萄籽中低聚原花青素的抗氧化性的研究[J].食品科技,2000(4): 41-42.
- [5] 王忠合,朱俊晨,陈惠音.葡萄籽原花青素提取物的保健功能与应用[J].食品科技,2006(4): 135-139.
- [6] 吕丽爽,曹栋.葡萄籽中低聚原花青素的研制[J].中国油脂,2002, 26(1): 38-39.
- [7] 万本屹,李宏,董海洲.葡萄籽原花青素提取及其应用研究进展[J].粮食与油脂,2002(2): 43-45.
- [8] 赵文军,吴雪萍,王旭.葡萄籽低聚原花青素提取及性质分析[J].精细化工,2004, 21(8): 591-593.
- [9] 宋学娟.葡萄籽功能成分提取研究[D].石家庄:河北科技大学,2007.
- [10] CUSSLER E L. 扩散:流体系统中的传质[M]. 2版.王宇新,姜忠义,译.北京:化学工业出版社,2002: 2-4.
- [11] SPIRO M, SELWOOD R M. The kinetics and mechanism of caffeine infusion from coffee: the effect of particle size[J]. Sci Food Agric, 1984, 35: 915-924.
- [12] KAJIHARA M. Relationship between temperature dependence of interdiffusion and kinetics of reactive diffusion in a hypothetical binary system[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 403: 234-240.
- [13] KHAWAM A, FLANAGAN D R. Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics II. nonisothermal kinetics studies[J]. Thermochimica Acta, 2005, 436: 101-112.