

超临界CO₂萃取玉米黄色素的研究

李 晶

(吉林工程技术师范学院生物与食品工程系, 吉林 长春 130052)

摘 要: 玉米蛋白粉是玉米淀粉工厂的一种副产品。本文系统研究了超临界流体技术(SFE)从玉米蛋白粉中提取玉米黄色素的温度、压力、时间、夹带剂等工艺条件; 该提取法比常规的化学溶剂提取法的得率高2.2倍。同时还探讨了玉米黄色素的稳定性, 结果表明它需要低温、避光保存。

关键词: 超临界流体萃取; 玉米蛋白粉; 玉米黄色素

Study on Technology of Supercritical CO₂ Extraction of Corn-yellow Pigment

LI Jing

(College of Biology and Food Engineering, Jilin Normal Institute of Engineering and Technology,
Changchun 130052, China)

Abstract: Corn gluten meal (CGM) was a by-product in a corn starch plant. Corn-yellow pigment could be extracted from CGM by the supercritical fluid extraction (SFE). The paper systematically studied the influence of temperature, pressure, time, cosolvent solution on the extraction. Compared to the traditional solvent extraction a higher efficiency was obtained in the SFE. The yield of Corn-yellow pigment by SFE was 2.2 times as much as the yield by solvent extraction. The stability of Corn-yellow pigment was also studied, it was sensitive to sunlight and should be preserved in dark at low temperature.

Key words: supercritical fluid extraction (SFE); corn gluten meal (CGM); corn -yellow pigment

中图分类号 TS213.4

文献标识码 A

文章编号 1002-6630-(2004)09-0125-04

玉米黄色素是一种营养价值较高的天然食用色素, 属异戊二烯类色素, 主要含玉米黄素(3,3'-二羟基- β -玉米黄色素), 隐黄素(3-羟基- β -玉米黄色素)及叶黄素(3,3'-二羟基- α -玉米黄色素)等^[1], 玉米黄色素被食用后在人体内可转化成为维生素A, 具有保护视力、促进人体生长发育和提高抗病能力之作用。据报道称 β -玉米黄色素能够预防癌症^[2]。玉米黄色素类产品集营养强化, 提高机体免疫机能, 食用色素几种功能为一身。目前天然色素的提取大都采用化学溶剂萃取法, 但溶剂残留毒性影响了天然色素的应用^[3]。

玉米蛋白粉(Corn Glutin Meal, 简称CGM)是生产玉米淀粉的下脚料, 除含有蛋白和碳水化合物外, 还含有玉米黄色素, 呈鲜艳的黄色。我国的CGM除了一部分作为饲料廉价出售以外, 其余大部分作为废水处理或自然排放, 不仅浪费资源, 而且造成环境污染。我们利用超临界流体萃取技术, 研究了从玉米蛋白粉中提取玉米黄色素的参数, 对夹带剂、压力、温度、用气比等参数进行了优化, 并与溶剂提取法进行了比较,

同时考察了产品的稳定性, 为玉米黄色素的“绿色”生产提供了科学依据。

1 材料与方法

1.1 试剂及设备

玉米蛋白粉 食品级(平均40目), 吉林公主岭; CO₂ 纯度99.9%以上, 长春市氧气厂; α -玉米黄色素标准品 东北农业大学 玉米黄色素标准品 纯度 \geq 95%, 美国Sigma公司; 所有试剂均为AR级。

分析型超临界流体提取仪 江苏南通华安超临界萃取有限公司; HPI050型高效液相色谱仪和HP3396A型积分仪 美国惠普公司。

1.2 SFE实验流程图 见图1。

1.3 色谱条件^[4]

1.3.1 β -胡萝卜素的HPLC色谱条件

Kromasil C₁₈柱(5 μ m, 200 \times 4.6mm); 流动相: 甲醇/异丙醇=65/35(V/V); 1.0ml/min, 25 $^{\circ}$ C; UV450nm。

收稿日期: 2003-12-30

基金项目: 吉林省教育厅资助项目(吉教合字2002第0271号)

作者简介: 李晶(1966-), 女, 副教授, 研究方向为保健食品开发。

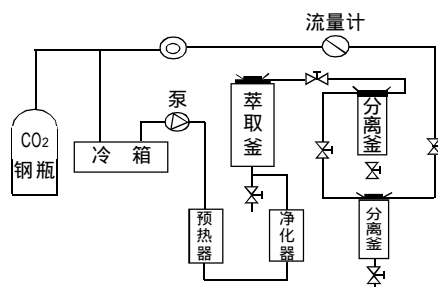


图1 实验型超临界流体萃取流程图

1.3.2 叶黄质的HPLC 色谱条件

Kromasil C₁₈ 柱(5 μ m, 250 \times 4.6mm); 流动相: 乙腈/甲醇=90/10(V/V); 1ml/min, 25 $^{\circ}$ C。

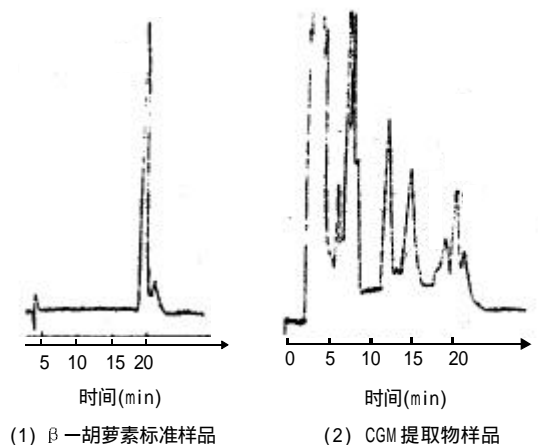
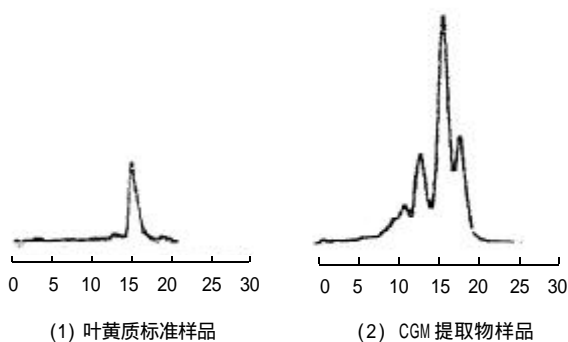
图2 β -胡萝卜素样品的HPLC谱图

图3 叶黄质样品的HPLC谱图

1.4 SFE 的条件优化试验

超临界CO₂萃取试验中萃取的温度、压力、时间、夹带剂、是影响萃取效果的主要因素。由于CO₂的临界温度T_c=31.1 $^{\circ}$ C、临界压力P_c=7.38MPa, 本试验选取萃取温度范围为35~45 $^{\circ}$ C, 压力范围为17~23MPa, 萃取时间范围为120~180min。以玉米黄色素提取率和纯度为指标, 在单因素试验的基础上, 以萃取温度、萃

取压力、萃取时间、夹带剂四个因素为变量, 进行四因素三水平的正交试验L₉(3⁴), 从而确定超临界CO₂萃取玉米黄色素较佳组合。

1.5 与溶剂法比较研究

溶剂提取法是用化学溶剂在索氏提取器内60 $^{\circ}$ C下连续提取24h, 超临界CO₂是连续提取3h。比较其纯度和提取率。

1.6 产品的稳定性研究

测定玉米黄色素含量在不同温度条件下随时间变化的损失百分率。

2 结果与讨论

2.1 SFE 的条件优化

2.1.1 夹带剂的影响

在温度、压力不变条件下, 考察了相同用量的甲醇、无水乙醇、丙酮和正己烷四种不同夹带剂对提取的影响。结果表明, 甲醇效果最佳, 无水乙醇次之, 丙酮、正己烷较差。考虑到色素的可食性, 我们选择无水乙醇作夹带剂。实验表明, 当不加夹带剂时, 几乎得不到玉米黄色素, 随着无水乙醇的量加大, 玉米黄色素的得率升高, 无水乙醇的含量为20%时, 它的得率最高, 继续加大无水乙醇的量, 由于杂质的提取量增大, 玉米黄色素得率有所下降。

2.1.2 压力的影响

随压力的升高, 玉米黄色素得率增大, 这是因为随着压力升高, 流体的密度增大, 其对玉米黄色素的溶解力也增大。压力的最佳值为20MPa。

2.1.3 温度的影响

当增加温度时, 一方面流体的传质速率增加, 降低了溶质内聚能有利于待萃取物从基质上脱附, 但是温度的升高流体的密度会相应下降, 导致溶解力下降。实验表明最佳的提取温度是40 $^{\circ}$ C。

2.1.4 萃取方式和萃取时间的影响^[5,6]

SFE 萃取可以有静态、动态和静态动态结合三种方式, 实验表明单独静态1h的提取率只有静态20min和动态30min相结合提取率的37%; 而相同条件下, 单独动态1h的提取率是动态45min与静态15min相结合提取率的73%, 而动态的提取率在2h就基本达到平衡了, 因此采用静态提取20min, 再动态提取2h为佳。

2.1.5 CO₂ 用量的影响

单位质量原料究竟需要多少体积的流体(即用气比), 使得即能保证萃取效果, 又不浪费CO₂, 这在生产中是一个重要的参数。我们在压力为20MPa, 温度为40 $^{\circ}$ C, 无水乙醇含量为20%的固定条件下, 试验了一系列用气比的影响, 实验表明最佳用气比为40:1。

表1 萃取温度、压力、时间、夹带剂对玉米黄色素提取率的影响结果

因素 实验号	A 温度(℃)	B 压力(MPa)	C 时间(min)	D 夹带剂(%)	指标 提取率(%)
1	35	17	120	10	6.8
2	35	20	150	20	7.8
3	35	23	180	30	7.8
4	40	17	180	30	6.8
5	40	20	120	20	9.8
6	40	23	150	20	9.6
7	45	17	150	30	6.9
8	45	20	180	10	6.9
9	45	23	120	10	9.5
K ₁	22.4	20.5	23.3	26.1	T=71.9
K ₂	26.2	24.5	24.1	24.3	\bar{y} =7.99
K ₃	23.3	26.9	24.5	21.5	
k ₁	7.47	6.83	7.77	8.7	
k ₂	8.73	8.17	8.03	8.1	
k ₃	7.77	8.97	8.17	7.17	
R	1.27	2.13	0.13	0.93	

表2 正交试验设计结果分析

方差来源	平方和 Q	自由度 f	均方和 V	Fe 值	显著性	贡献率 G (%)
A	2.63	2	1.31	26.29	*	19
B	6.97	2	3.48	69.69	*	51
C	0.25	2	0.12	2.49		1
D	3.58	2	1.79	35.82	*	26
误差	0.1	2				3
总和	13.53	10				
临界值	F _{0.05} (2,2)=19.00		F _{0.01} (2,2)=99.00			

2.1.6 利用 L₉(3⁴) 确定超临界 CO₂ 萃取玉米黄色素较佳组合

在单因素试验的基础上, 采用四因素三水平的正交设计方案, 在 9 种不同的工艺条件下提取玉米黄色素, 分别测定其提取率。结果见表 1, 对试验数据的分析结果见表 2。

试验采用直观分析法, 对各因素的 K、k 及 R (极差) 值的大小进行有关的分析。根据正交试验结果分析, 可以得到如下结果:

极差 R 由大到小的顺序是 B>A>D >C, 极差值越大, 反映该因素对指标值的影响越大, 说明在萃取过程中影响玉米黄色素萃取的主要因素是萃取压力, 其次是萃取温度、夹带剂, 最后为萃取时间。

从方差分析结果看出, 萃取压力、萃取温度、夹带剂对玉米黄色素提取率影响显著, 萃取时间对玉米黄色素提取率影响不显著。选择 A₂B₂C₁D₂ 为最佳方案。即用超临界 CO₂ 萃取玉米黄色素的最优萃取条件是: 萃取

温度 40℃、萃取压力 20MPa、萃取时间 120min、夹带剂为无水乙醇用量 20%。

从结果可以看出, 萃取压力对萃取效果的影响最大, 玉米黄色素的提取率随压力的增加而增大。当温度一定时, 随着压力的增大, 超临界 CO₂ 的密度增大, 从而使其溶解度增大, 玉米黄色素的提取率增大。影响玉米黄色素萃取结果的第二个因素是萃取温度, 在较低压力条件下, 温度升高, 会使 CO₂ 的密度下降, 其溶解能力也相应下降, 玉米黄色素在 CO₂ 中的萃取率下降。选择无水乙醇作夹带剂, 随着无水乙醇的量加大, 玉米黄色素的得率升高, 无水乙醇的含量为 20% 时, 它的得率最高, 继续加大无水乙醇的量, 由于杂质的提取量增大, 玉米黄色素得率有所下降。萃取时间对萃取结果的影响较小, 随着萃取时间的增加, 玉米黄色素与萃取溶剂的接触面积增大, 传质达到良好状态, 从而使玉米黄色素的提取率增大。

2.2 与溶剂法比较

油菜花粉多糖提取工艺条件研究

杨晓萍¹, 罗祖友², 吴谋成²

(1. 华中农业大学园艺林学学院, 湖北 武汉 430070 2. 华中农业大学食品科技学院, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 对油菜花粉多糖的提取工艺进行研究。探讨浸提次数、时间、料液比和温度对多糖得率的影响, 在单因素试验的基础上, 通过正交试验确定最佳提取工艺条件。结果表明: 温度对多糖得率的影响最大, 其次为提取时间、次数, 料液比的影响最小。油菜花粉多糖提取的最优条件为 1:4 的料液比, 90℃水浴条件下, 浸提 4 次, 每次浸提 4h, 其水溶性多糖提取率达 1.450%。

关键词: 油菜花粉; 多糖; 提取

Polysaccharide Extraction Study on Rape Pollen

YANG Xiao-ping¹, LUO Zu-you², WU Mou-cheng²

(1. College of Horticulture and Forestry, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China
2. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: The extraction of polysaccharides from rape pollen was studied. The effects of four factors such as times of extraction,

收稿日期: 2003-09-29

基金项目: 湖北省十五重点科技攻关计划(2001AA204A03)

作者简介: 杨晓萍(1971-), 女, 讲师, 在读博士, 研究方向为天然产物化学。

溶剂提取法是用化学溶剂在索氏提取器内 60℃下连续提取 24h, 而超临界 CO₂ 是连续提取 3h。结果表明: 超临界 CO₂ 萃取物无溶剂残留色泽好, 其提取时间只是溶剂法的 1/8, 其提取物得率 9.8%, 比溶剂提取法的得率 7.6% 还高 2.2%。

2.3 产品的稳定性

玉米黄色素在常温并有自然光照射下(但无阳光直射)的室内放置 1 个月, 测定玉米黄色素的含量发现其损失约一半, 放置 2 个月几乎就全部分解了。如在避光条件下: 在常温(约 20~26℃)下保存 5 个月就全部损失掉, 在 0℃下保存 6 个月仅损失近 60%; 在 -15℃保存 6 个多月, 则损失仅 30%; 由此可见, 产品需要低温避光保存。

3 结 论

3.1 研究了超临界 CO₂ 从玉米蛋白粉中提取含玉米黄色素的天然色素工艺条件: 即 25MPa, 45℃, 20% 无水乙醇作夹带剂, 萃取时间 2h。

3.2 超临界 CO₂ 提取物得率比溶剂提取法高 2.2%。

3.3 考察了产品的稳定性, 建议产品低温避光保存。

参考文献:

- [1] 伍立居. 从玉米皮及豆皮中制取使用纤维的研究[J]. 食品与饲料工业, 1996, (11): 44-48.
- [2] 周立国. 食用天然色素及其提取应用[M]. 山东: 山东科学技术出版社, 1991. 205-206.
- [3] 曹文军, 张泽庭, 朱美文. 用超临界 CO₂ 流体萃取蛋黄粉中卵磷脂的研究[J]. 北京林业大学学报, 1998, 20(5): 1-5.
- [4] 葛发欢, 李菁, 王海波, 等. 超临界 CO₂ 流体萃取技术在天然产物提取及药物分析中的最新研究进展和前景[J]. 中药材, 1995, 18(6): 316-319.
- [5] 胡卫军, 胡绍海. 超临界 CO₂ 萃取去除蛋黄粉中胆固醇和甘油三酯的研究[J]. 生命科学研究, 2001, 5(2): 186-188.
- [6] 汪言满, 陈达美, 黎碧娜. 超临界 CO₂ 流体萃取技术在食品工业中的新应用[J]. 广州化工, 2000, 28(4): 44-45.
- [7] Guo Tang Liu, kunio Nagahama. Solubility and RESS experiments of solid solution in supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1997, 30(2): 293-301.
- [8] Tepper Gary, Natalia levit. Polymer deposition from supercritical solution for sensing applications[J]. Ind Eng CHEM Res, 2000, 39(12): 4445-4449.