

超临界二氧化碳萃取技术提取胡椒风味成分的研究

张国宏 刘丽新 沈锋
北京市食品研究所 100005

摘 要 本文研究了利用超临界二氧化碳提取黑胡椒风味成分的工艺条件,结果表明,在该条件下利用二氧化碳作为萃取溶剂所得的胡椒风味成分提取物其提取率及品质均优于传统的提取方法。

关键词 超临界 二氧化碳 黑胡椒 油树脂 精油 胡椒碱

Abstract The technology of extracting and separating the flavor and aroma constitutes from black pepper with supercritical CO₂ were studied. The experimental results showed that the SC-CO₂ extracts had a high yield and better quality compared with traditional extracting methods.

Key words Supercritical CO₂ Black pepper Oleoresin Essential oil Piperine

超临界流体萃取技术(Supercritical Fluid Extraction 简称 SFE)是以超临界状态下的流体作为溶剂,利用其具有的高渗透能力和高溶解能力来萃取分离混合物的过程。作为萃取剂的超临界流体可根据不同提取对象而选取不同的气体,在食品、医药等工业中最常用的萃取剂是二氧化碳。

胡椒是当今世界消耗最多、最为人们喜爱的一种香辛调味料,胡椒的风味成分主要有香气成分——精油及辛辣成分——植物碱(主要有胡椒碱、胡椒脂碱),它具有特异的香气和强烈的辛辣味。本文研究超临界二氧化碳萃取技术提取胡椒风味成分的工艺条件,并对比了与传统提取方法之间的不同。

1 材料与方法

1.1 试验材料、试验设备

黑胡椒:海南产,购于北京市调味品厂。

二氧化碳:纯度 99.9%,购于北京市化工试验厂。

超临界二氧化碳萃取装置:物料篮容积 1.0L,北京市食品研究所与厂家合作研制。该装置主要由二氧化碳循环萃取系统、夹带剂系统、水循环系统和冷却剂循环系统组成。

1.2 理化分析方法

胡椒精油:ISO 3061—1979(E)

胡椒碱:ISO 5564:1982(E)

油树脂:

$$\text{油树脂(g/100g)} = \frac{\text{装料重量} - \text{残料重量}}{\text{装料重量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

超临界流体萃取从原理上看其物质传递仍是如蒸馏、浸提、萃取一样是利用相平衡来确定分离的极限。因此,当达到相平衡时,各相的逸度相等,对气(G)—固(S)两相平衡,有:

$$f^g = f^s$$

Prausnitz 提出^[2],固体 S 在气体 G 中的溶解度可用下式推算: 的逸度系数。

$$y_2 = \frac{p_2^0}{p\phi_2} \exp\left[\frac{V_2^s(P - P_2^0)}{RT}\right]$$

式中: P_2^0 ——固体 S 的饱和气压;

V_2^s ——固体的摩尔体积;

ϕ_2 ——T、P 下的逸度系数。

由上式中看出,物质在超临界流体中的溶解度 y_2 主要取决于萃取物的物性(P_2^0)、气相逸度系数(ϕ)以及操作条件(T、P)的值,因此对于

已确定提取物性的情况下,操作条件 P、T 的选择是非常重要的。

2.1 超临界流体萃取工艺中萃取条件的研究

2.2.1 胡椒原料粒度对提取率的影响

图 1 是粒度对油树脂提取率的影响。结果表明,尽管 SC—CO₂ 的扩散速度比一般液体快得多,但它也与一般溶剂萃取有相同的特性,原料粒度对萃取过程有着较大的影响。在胡椒颗粒未被粉碎时,油树脂的提取率极低,这是由于胡椒表层有一层硬壳,而胡椒碱、胡椒精油等成分存在于胡椒细胞之中,在胡椒细胞未破裂前,细胞壁的阻力会使萃取速度变慢,因而萃取量减少。

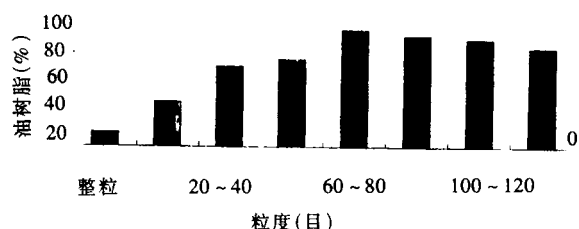


图1 胡椒粒度对油树脂相对提取率的影响

胡椒颗粒粉碎后,油树脂的提取率增加,粗粉碎时,油树脂提取率几乎与粉碎粒度成直线增加。但当粉碎粒度超过 60~80 目范围后,油树脂提取率不再显著变化,这时再提高粉碎程度作用已不大了。

2.1.2 萃取温度对提取率的影响

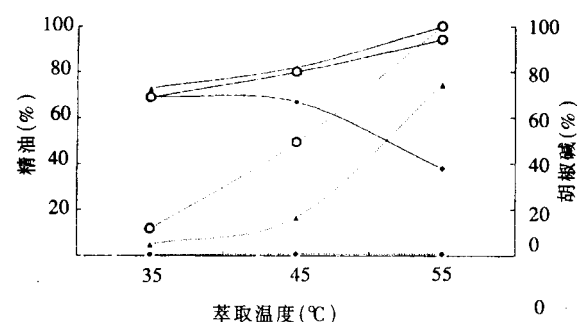


图2 萃取温度与胡椒风味成分相对提取率的关系

我们研究了胡椒精油和胡椒碱的提取率

随萃取温度的变化情况,结果表明(图 2),在低压区,升高温度尽管引起胡椒风味成分挥发能力的提高,但不足以抵偿温度升高对 SC—CO₂ 溶解能力下降的影响,导致胡椒风味成分提取率减少,图中的等压线是随温度增大而呈现下降趋势;在高压区,SC—CO₂ 的密度大,压缩性小,温度升高引起的 SC—CO₂ 的密度降低得不多,而被萃取物的挥发性却显著增加,结果使得胡椒风味成分提取率升高,等压线呈现上升趋势。

对比 SC—CO₂ 对胡椒精油和胡椒碱的提取选择性的影响,可发现在萃取温度较低时,SC—CO₂ 对胡椒精油的提取率大大高于对胡椒碱的提取率,即 SC—CO₂ 对胡椒精油的选择性要好于胡椒碱,此时得到的产品精油含量高而胡椒碱含量低;随着萃取温度和萃取压力的提高,SC—CO₂ 对精油和胡椒碱的选择性差异逐步减小,当萃取条件达到 30MPa、55℃ 时,二氧化碳对两者的提取率已几乎相等。

胡椒精油中有许多热敏性物质,当外界温度过高或长时间处于高温环境时,热敏性物质会受到破坏,从而影响香气品质。综上试验,从保护热敏性成分考虑,我们认为为了获得高品位的胡椒香气成分,应首先选择接近于临界温度的萃取条件,以萃取胡椒中的精油,然后再升高温度来提取胡椒碱。

2.1.3 萃取压力对提取率的影响

萃取压力是超临界流体萃取工艺中的又一重要参数,它能显著改变超临界流体溶解物质的能力。从图 3 和图 4 中可以看到胡椒碱及精油在 SC—CO₂ 中的溶解度受到体系压力的影响。在一定温度下,当压力升高时,SC—CO₂ 的密度增大,使其溶解胡椒碱和精油的能力提高,萃取量大。

对比两图可发现,在相同温度下,萃取压力对胡椒碱和精油提取率的影响有较大不同。对于胡椒碱来讲,在试验范围内,其提取率基本上随着萃取压力的升高而增加,而对于胡椒精油来讲,SC—CO₂ 对其溶解能力与压力并非成线

性关系,在低压区,溶解能力随压力升高而增加很快,曲线较陡,而达到一定值后,曲线便趋于平缓,SC—CO₂ 的溶解能力随萃取压力的变化就很小了。结果说明,在萃取胡椒碱时,需采用较高的压力,而萃取胡椒精油时,则可采用低压。

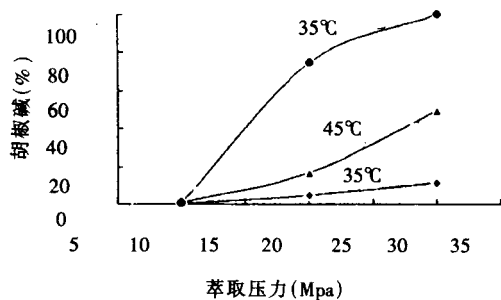


图3 萃取压力与胡椒碱相对提取率的关系

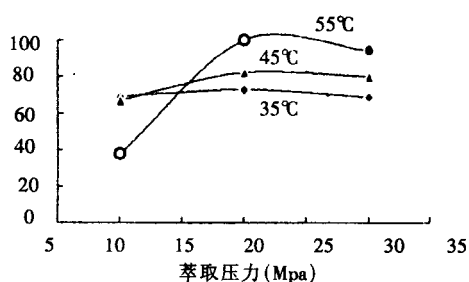


图4 萃取压力与精油相对提取率的关系

2.2 超临界流体萃取工艺中分离条件的研究

超临界流体基本上是由萃取阶段和分离阶段所组成,从热力学和动力学角度考虑,可将超临界分离过程分为变压法、变温法、吸附法以及超临界精馏法。在本试验中,我们以胡椒碱为指标,选取变压法研究分离压力和分离温度对分离效果的影响。

2.2.1 分离压力对分离效果的影响

图5表明随着分离压力的降低,二氧化碳的密度发生改变,从而使得已溶解在其中的萃取物在进入分离釜后会因压力的降低而达到分离,分离压力的降低有利于提高胡椒碱得率。但胡椒碱得率与分离压力之间并不成线性关系,在压力从7.0MPa到5.4MPa及从8.0MPa到7.0MPa两段范围之间,前者胡椒碱

得率的增加梯度要远远小于后者,随着分离压力的降低,胡椒碱得率有趋向于平衡之势。

2.2.2 分离温度对分离效果的影响

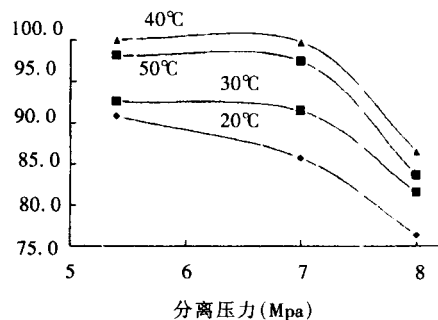


图5 分离压力对胡椒碱得率的影响

分离温度对胡椒碱得率的影响体现在两个方面,一方面,在压力不变的条件下,温度的降低导致二氧化碳密度有所增加,这不利于提高分离效果;但在另一方面,温度的降低会降低萃取物的挥发性,有利于萃取物的析出。从图6可以看出,分离温度过低或过高均不利于胡椒碱的分离在35~40℃时,效果较好。

2.3 超临界二氧化碳提取法与传统提取法的对比

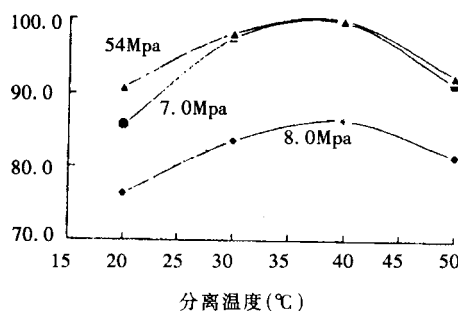


图6 分离温度对胡椒碱得率的影响

我们对比 SC—CO₂ 和乙醇的提取效率,发现 SC—CO₂ 提取时,油树脂、胡椒碱及胡椒精油的提取率均高于乙醇。从感官上讲,水蒸气蒸馏得到的胡椒精油香气较淡,采用乙醇提取具有残留溶剂气味,而二氧化碳提取物的香气浓郁,具有胡椒特有香气,其香气品质优于有机溶剂提取法和水蒸气蒸馏法。

表 1 超临界提取法与乙醇提取法对胡椒风味成分提取效率的对比

	油树脂(g/100g)	胡椒碱(%)	精油(%)
乙醇提取	8.9	81.2	33.9
CO ₂ 提取	14.50	90.8	82.2

2.4 超临界二氧化碳提取胡椒风味成分理化分析

不同工艺条件下的胡椒二氧化碳提取物的理化指标分析检测结果见表 1~3。我国目前尚无胡椒精油和胡椒油树脂的质量标准。根据国际标准化组织(ISO)和美国精油协会(E. O. A.)及美国食品化学药典(FCC)对水蒸汽蒸馏的胡椒精油和有机提取法得到的胡椒油

表 2 各种提取方法所得胡椒提取物对比

项目指标	外观	色泽	香气
水蒸气	澄清液体	淡黄绿色	芬芳温和、胡椒特征
蒸馏		至蓝绿色	香气较淡
二氧化碳	澄清液	棕黄色	香气浓郁,胡椒特征
油	下部有结晶		香气明显
乙醇提取	半流动	深棕色	有明显残留溶剂味
油	态,粘稠		
树脂	SC—CO ₂	黄色	香气浓,有胡椒特征香气
脂	粘稠		

树脂的质量标准,本项目提取胡椒所得产品的各项理化指标均达到了 ISO 3061—1979、EOA NO. 102、EOA NO. 204 及 FCC(1987, 10)的质量要求。

3 结论

表 3 胡椒二氧化碳提取物理化指标分析表

项目	油树脂	精油产品	胡椒碱产品
外观	粘稠固态,放置后会导致粗粒状沉淀和清晰的油层	流动性液体	固态
色泽	黄色	棕黄色	黄色
香气	有胡椒的特征香气	有胡椒的特征香气,香气浓郁	有胡椒的特征香气
香味	有强烈的胡椒辛辣味	略有胡椒辛辣味	有强烈的胡椒辛辣味
胡椒碱含量	43.7% (kg/kg)	11.82% (kg/kg)	52.31% (kg/kg)
精油含量	20.75% (ml/ml)	79.98% (ml/ml)	4.75% (ml/ml)
相对密度 (20℃/20℃ 对水)		0.8782	
折光指数(20℃)	1.4800	1.4800	
旋光度(20℃)	-4°	-4°	
在 95% (v/v) 乙醇 中溶解度(20℃)		1 份精油 与 3 份 95 % (V/V) 溶解呈澄清	
酯值		8	
砷(以 As 计)	0.18mg/kg	0.08mg/kg	0.13mg/kg
铅	0.131mg/kg	0.097mg/kg	0.150mg/kg
残料溶剂	未检出	未检出	未检出

3.1 胡椒原料在超临界二氧化碳提取前必须粉碎,以提高提取率。

3.2 温度和压力是超临界二氧化碳提取胡椒风味成分的重要参数,对胡椒精油可用在低温

低压萃取,而胡椒碱则需在高温高压萃取。

3.3 本试验条件下得到的胡椒风味提取物的品质和提取率优于传统的提取方法,产品理化指标达到国外标准的要求。

参考文献

- 1 《中国香料植物栽培与加工》编写组编著. 中国香料植物栽培与加工. 中国轻工业出版社, 1985.

- 2 Prausnitz, J. M. Molecular Thermodynamic of Fluid Phase Equilibria. Prentice-Hall Englewood-Cliffs N - J, 1969.

酒花中 α -酸的氢化方法的初步研究

罗介仁 陆 豫 吴 芬 中德联合研究院 南昌 220047
鲍永和 李燕萍 张凌怡 新疆大学 830000

摘 要 应用正交试验, 对影响 α 酸氢化的诸因素中的 7 因素 2 水平进行了对比研究。结果表明, 各试验间四氢异 α 酸的含量差异明显, 分析了造成差异的原因, 从而找到了 α 酸氢化的较优条件。

关键词 α 酸 氢化 正交试验

Abstract Orthogonal contrast about 7 factors 2 levels of all the factors which have influence on the hydrogenation of α -acids were studied. The results showed that the contents of tetrahydroiso α -acids are very different from each other, so that better conditions of hydrogenation can be obtained.

Key Words α -acids Hydrogenation Perpendicular contrast experiments

近年来在啤酒工业中通过异构化生产添加剂和减少啤酒浸提物用量得到广泛的认同。现在国外使用最为普及的添加剂就是四氢异 α 酸。它是由 α 酸经过异构化、氢化得到的^[1], 也可以经过一步法得到^[2]。该物质比未经改造的浸提物对啤酒特有苦味和泡沫持久性更具有显著的作用。同时它还具有杀菌抗菌功能, 从而延长了啤酒的储存期。另外, 由于其侧链饱和而能增加啤酒的光化学和热稳定性, 防止产生“日光臭”效应, 保证了啤酒的风味不变。我国在这方面的研究报道近乎空白。为此, 我们开展了系列试验, 并将结果报导于后。

1 试验材料

- 1.1 α 酸: 从 CO_2 酒花浸膏中分离得到
1.2 药品, 仪器: NaOH (A. R), 10% Pd/C 自制^[3], 高压反应釜, 高效液相色谱仪 (Waters 公司)

2 试验方法

2.1 试验设计

选用 $\text{L}_8(2^7)$ 正交表^[4], 对氢化反应的 7 个重要因素进行了 8 个正交对比试验, 各因素的水平设置见表 1, $\text{L}_8(2^7)$ 正交表表头设计见表 2。

表 1 试验因素及其水平

水平	A	B	C	D	E	F	G
	氢气压 (MPa)	pH 值	催化 剂量 (m/m)	溶剂乙 醇: 水 (V/V)	反应 时间 (h)	原料 浓度 (m/V)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
1	1.0	12	10%	0.5:1	6	1%	90
2	0.5	10	15%	0:1	10	2%	80

2.2 试验条件及步骤

按正交试验的设计要求, 往高压反应釜中加入 α 酸的溶液, 用 25% NaOH 溶液调 pH 至各个相应值, 加入氢气进行反应。反应停止后, 滤出催化剂, 洗涤, 对滤液进行 HPLC 检测。

3 试验结果及分析