

超临界萃取番茄红素影响因素的研究*

张 劲¹ 李振山¹ 黄 文¹ 刘 葳¹ 张 娜²

1(北京大学环境工程系,水沙科学教育部重点实验室,北京,100871)

2(河南省淮阳县环保局,淮阳,466700)

摘 要 研究了各种工艺参数对超临界萃取番茄红素的影响并获得了最佳工艺条件。发现萃取压力、温度、时间和夹带剂是主要影响因素外,预处理也是影响提取率和纯度的关键步骤。采用皂化和乙醇对番茄皮进行预处理,再用超临界 CO₂ 作为流体,体积分数 90% 的乙醇作为夹带剂,在萃取压力 35 MPa,萃取温度为 60℃,解析温度为 45℃,动萃取 1.5~2 h,番茄红素提取率可达到 93.81%。

关键词 皂化,乙醇处理,番茄红素,超临界 CO₂ 流体萃取

番茄红素(Lycopene)是类胡萝卜素的一种,由于其优越的抗氧化和有效抑制癌细胞繁殖的性能,最近几年成为国际上功能性食品和抗癌研究中的热点。

传统上,番茄红素主要是采用溶剂浸提法从番茄中分离提取。该方法工艺简单,应用较广,但由于得到的产品质量较差、纯度低、有异味和溶剂残留等缺陷,制约了其进一步推广^[1]。因此,近年来也有探讨采用超临界技术提取番茄红素的研究报道^[2~5],但在已有的报道中主要探讨了萃取压力、萃取温度、萃取时间和 CO₂ 流量对番茄红素提取率的影响,对夹带剂浓度和解析温度的影响探讨少见讨论。另外,对超临界萃取原料的前处理这一影响提取效率的重要因素也未进行深入研究。

本实验使用番茄酱厂产生的下脚料番茄皮籽作为提取原料,应用皂化和乙醇脱水法对番茄皮籽进行预处理,并结合超临界流体萃取,探索了番茄皮籽中番茄红素提取的最优条件,尤其是对通常所忽视的夹带剂浓度和解析温度的影响进行了探讨。旨在为超临界技术在番茄红素的工业化应用提供数据支持。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

番茄皮籽,由新疆番茄酱厂提供。除去杂质,粉碎成干粉备用。

1.2 试验仪器及药品

HA221-50-07 型超临界流体萃取仪(江苏省南通华安仪器厂);紫外-可见分光光度计 SPE CORD200

(analytikjena); 高效液相色谱仪(Agilent HPLC1100),色谱柱 Bonchrom C₁₈, 4.6mmid × 150mm, 5μm, 检测器 UV-VIS; 旋转蒸发仪(无锡市星海生化设备厂)。

番茄红素标准品(美国 Sigma 试剂公司),纯度 90% 以上,CO₂ 纯度 99.9%, 高效液相检测试剂为色谱纯,其余试剂均为分析纯。

1.3 试验内容及方法

1.3.1 工艺流程

番茄皮籽→粉碎→皂化→乙醇脱水→超临界萃取→提纯→冷冻包装

1.3.2 试验方法

1.3.2.1 皂 化

称量一定的番茄皮籽干粉,加 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液,在 40℃ 条件下避光搅拌皂化 45min 后,加入 1 mol/L H₂SO₄ 中和,调节 pH 值为 7^[6]。在 3 000 r/min 条件下离心 15 min,去除上清液后备用。

1.3.2.2 乙醇脱水

等体积的无水乙醇加入番茄皂化物,快速搅拌 30 s,避光浸泡 25 min 后离心脱去乙醇溶液,重复 3 次,集合上清液。脱水后的皂化物加入适量丙酮进行研磨,以达到对番茄细胞的粉碎作用^[6]。

1.3.2.3 超临界 CO₂ 萃取

取一定量经过皂化和乙醇脱水后的番茄皮籽原料,投入萃取釜中,密封后开启装置。从钢瓶出来的 CO₂ 由高压泵送入萃取釜,当萃取釜压力和温度、分离釜压力和温度达到设定值时,静态萃取 1 h,然后保持压力和温度进行动态萃取。含有番茄红素的超临界 CO₂ 溶液降压后进入分离缸,在分离釜中番茄红素滞留,分离得到的 CO₂ 继续进入管路循环。夹带

第一作者:硕士研究生(李振山为通讯联系人)。

* 国家自然科学基金项目(40371011)资助

收稿日期:2006-03-22,改回日期:2006-04-03

剂选用乙醇。动态萃取条件(萃取温度、解析温度、夹带剂浓度、萃取压力和动萃取时间)和夹带剂浓度对萃取效果的影响分别进行了单因素实验,选取最佳萃取条件。

1.3.2.4 番茄红素的提纯

萃取得到的含有番茄红素的乙醇溶液经旋转蒸发,回收乙醇后得到番茄红素膏体,用二氯甲烷溶解进行分液萃取,去除上层脂类后再次旋转蒸发即得到番茄红素产品。

1.4 番茄红素的测定

1.4.1 工作曲线的建立

称取 1.03 mg 番茄红素标准品用二氯甲烷溶解,并定容到 10 mL 容量瓶。分别配制浓度梯度为 4.12、5.24、12.36、16.48 和 20.6 $\mu\text{g/mL}$ 的标准品溶液,进行高效液相检测。流动相设为 $V(\text{甲醇}):V(\text{乙腈}):V(\text{二氯甲烷}) = 80:10:10$, 流量为 1 mL/min, 波长 472 nm, 进样量 10 μL 。以相对峰面积为横坐标,以浓度梯度为纵坐标,绘制标准工作曲线。番茄红素的浓度($\mu\text{g/mL}$)方程如下:

$$y = 0.0089x - 0.0808, R^2 = 0.9998$$

x , 相对峰面积; y , 番茄红素浓度($\mu\text{g/mL}$)。

1.4.2 高效液相检测

将萃取得到的番茄红素用二氯甲烷溶解,配制成检测范围内的浓度,移取等量的样品,注入反相高效液相色谱仪。对照峰面积计算番茄红素含量。

2 结果和讨论

2.1 预处理对番茄红素提取率的影响

番茄中含有的脂肪酸甘油酯及各种游离脂肪酸等非水溶性组分会影响产品纯度。文中采取了皂化和乙醇处理法对番茄皮籽进行了预处理。有文献表明,皂化法提取番茄红素可明显提高番茄红素的结晶性和纯度^[7]。乙醇处理能使番茄酱从粘稠的糊状变成疏松的纤维质粉状物料,大大增加物料与溶剂的接触面积,乙醇又能溶解番茄浆中果肉的细胞壁和细胞膜上的醇溶性物质,增加了细胞壁和细胞膜的通透性,有利于溶剂的渗透^[8]。乙醇价格低廉,安全无毒,同时也是一种很好的脱水处理剂。Inakuma 等人(1998)利用多种手段对原料进行处理,发现乙醇脱水的番茄皮中番茄红素得率最高^[9]。

实验对比了皂化和乙醇处理后的番茄红素提取率以及直接用超临界 CO_2 流体萃取在相同条件下得到的番茄红素提取率。

表 1 预处理对番茄红素提取的影响

	提取率/%	纯度/%
未经预处理	65.30	43.27
经预处理	85.50	59.31

由表 1 可以看出,经皂化和乙醇处理后的番茄皮籽中番茄红素的提取率是没有经过预处理的提取率的 1.31 倍,而纯度也有很大提高。

2.2 夹带剂浓度对萃取效果的影响

原料中的番茄红素与其他脂类及蛋白等形成紧密的化学复合体,超临界 CO_2 不能完全破碎这些复合体^[10],因此,夹带剂的添加十分必要。夹带剂可大大增加被分离组分在流体相中的溶解度和选择性,增加溶质溶解度对温度、压力的敏感程度^[11]。本实验从产品安全和实用性方面考虑,选用低价无毒的乙醇做夹带剂,在萃取压力 25 MPa,萃取温度 45 $^{\circ}\text{C}$,解析温度 45 $^{\circ}\text{C}$,动萃取时间 1.5 h 的条件下,乙醇体积分数对番茄红素提取率的影响如图 1 所示。

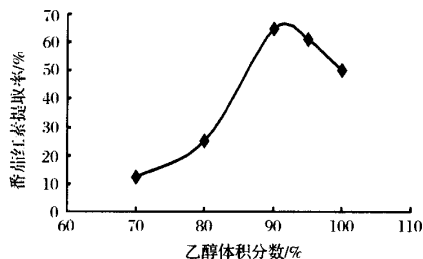


图 1 夹带剂(乙醇)体积分数对番茄红素提取率的影响

由图 1 可以看出,乙醇体积分数升高,番茄红素的提取率也随之升高,当乙醇体积分数达到 90% 时,番茄红素的提取率达到峰值,继续提高乙醇体积分数,番茄红素的提取率又有所降低。这是由于,一方面乙醇的添加增大了萃取流体的极性,使流体对番茄红素的溶解度得到很大的提高。而当乙醇体积分数较低时,所含水分会使原料结块,从而影响通透性,使萃取罐内部的萃取过程难以进行。体积分数升高,乙醇对番茄红素的溶解大于水带出杂质的干扰,得率升高。当乙醇体积分数 > 90%,因其极性过强而影响了番茄红素的提取。

2.3 萃取温度对萃取效果的影响

在萃取压力 25 MPa,解析温度 45 $^{\circ}\text{C}$,动萃取时间 1.5 h,乙醇体积分数 90% 的条件下,考察萃取温度对番茄红素提取率的影响。由图 2 可以看出,萃取温度升高,番茄红素提取率也随之呈现“S”型升高,在萃取温度 55 $^{\circ}\text{C}$ 时提取率达到最高值,之后又呈现

下降趋势。这是由于萃取温度对萃取效果具有双重影响。一方面,温度升高有利于溶质挥发性的增加和提高物料的扩散系数,有利于番茄红素的萃取,但另一方面又降低了 CO_2 及夹带剂的浓度, CO_2 密度的降低导致其溶解能力的降低,对萃取不利。但温度过高会破坏番茄红素的生理活性。由图 2 可以看出,萃取温度选择在 55°C 为宜。

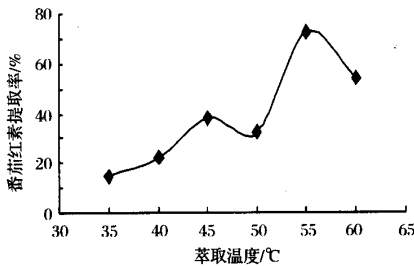


图 2 萃取温度对萃取效果的影响

2.4 解析温度对萃取效果的影响

在萃取压力 25 MPa, 萃取温度 55°C , 动萃取时间 1.5 h, 夹带机体积分数 90% 的条件下, 考察解析温度对番茄红素提取率的影响。由图 3 可以看出, 改变解析温度, 番茄红素的提取率先升高后降低, 在 45°C 达到最佳值。这是由于解析温度低时, 解析后的 CO_2 中仍然溶有大量有机物, 不利于下一步的萃取。而解析温度过高, 番茄红素又有部分降解。

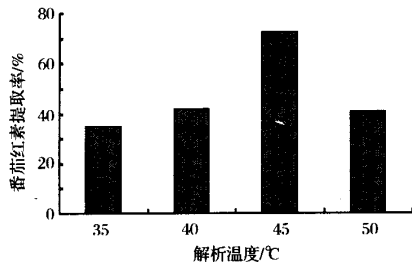


图 3 解析温度对萃取效果的影响

2.5 萃取压力对萃取效果的影响

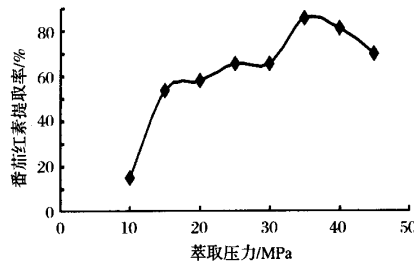


图 4 萃取压力对萃取效果的影响

在萃取温度 55°C , 解析温度 45°C , 动萃取时间 1.5 h, 夹带机体积分数 90% 的条件下, 考察萃取压力对番茄红素提取率的影响。从图 4 可以看出, 在 10 ~ 35 MPa 时提取率随压力的升高而增大; 当萃取压力为 35 MPa 时, 番茄红素的提取率达到最高; 当压力 > 35 MPa 以后, 提取率开始降低。这是由于压力提高可以增大 CO_2 的浓度, 使其对溶质的溶解能力增强, 有利于萃取。但萃取压力的过高, 会导致 CO_2 分子、乙醇分子、水分子之间发生了复杂的作用, 使加入的夹带剂部分凝聚而导致溶解性能降低, 从而改变了番茄红素提取率。

2.6 动萃取时间对萃取效果的影响

在以上获得的最优条件, 萃取压力 35 MPa, 萃取温度 55°C , 解析温度 45°C , 夹带机体积分数 90% 的条件下, 考察动萃取时间对番茄红素提取率的影响。由表 2 可知, 动萃取时间为 2 d 后, 萃取率变化不大, 考虑动萃取时间与生产周期的关系, 可选择 2 h 作为最佳动萃取时间。

表 2 动萃取时间对萃取效果的影响

动萃取时间/h	0.5	1	1.5	2	2.5	3
提取率/%	56.64	68.31	85.50	91.57	93.49	93.81

3 结 论

(1) 皂化可以有效去除番茄皮籽中的大量脂肪酸甘油酯及各种游离脂肪酸等非水溶性组分, 乙醇处理可增加细胞的通透性, 经过预处理后的番茄红素提取率是未经预处理的番茄红素提取率的 1.31 倍, 并且番茄红素的纯度也有很大提高。

(2) 超临界萃取的最佳工艺参数为: 萃取压力 35 MPa, 萃取温度 55°C , 解析温度 45°C , 动萃取时间 1.5 ~ 2 h, 夹带剂体积分数 90%。在最优条件下得到的番茄红素提取率可达到 93.18%。

致谢: 感谢李振山副教授和黄文老师的指导, 感谢北京大学环境工程系天然产物组成员的大力协助, 感谢北京大学化学学院刘虎威教授的支持。

参 考 文 献

- 李 琳, 吴永娟, 曾凡坤. 番茄红素的研究进展[J]. 食品科学, 2000, 21(5): 8~11
- 孙庆杰, 丁霄霖. 超临界 CO_2 萃取番茄红素的初步研究[J]. 食品与发酵工业, 1998, 24(1): 3~6
- Enzo Cadoni M. Rita De Giorgi, Elena Medda. Supercritical CO_2 extraction of lycopene and b-carotene from ripe tomatoes

- [J]. Dyes and Pigments, 2000, 44: 27~32
- 4 Giuseppe Vasapollo, Luigia Longoa, Leonardo Rescio, et al. Innovative supercritical CO₂ extraction of lycopene from tomato in the presence of vegetable oil as co-solvent[J]. J of Supercritical Fluids, 2004, 29: 87~96
 - 5 Miguel F, Martin A, Gamseb T, et al. Supercritical anti solvent precipitation of lycopene Effect of the operating parameters[J]. J of Supercritical Fluids, 2006, 36: 225~235
 - 6 姜雨, 赵广华, 胡小松, 等. 乙醇处理对番茄红素提取的影响[J]. 食品科技, 2004(8): 48~50
 - 7 王燕燕, 邸进申, 郑宇. 皂化对番茄红素提取的影响研究[J]. 食品与发酵工业, 29(3): 71~74
 - 8 陈伟, 丁霄霖. 乙醇处理法提取番茄酱中番茄红素的研究[J]. 食品工业科技, 2004, 24(4): 65~67
 - 9 Inakuma T. Effect of drying methods on extraction of lycopene in tomato skin with supercritical carbon dioxide[J]. J of the Japanese Society for Fd Sci and Tech, 1998, 45(12): 740~743
 - 10 惠伯棣, 姜雨. 番茄果皮中番茄红素的超临界二氧化碳流体萃取[J]. 中国食品添加剂, 2003(2): 96~104, 111
 - 11 Goldman S, Gray C G, Tomberli W. Predicting solubilities in supercritical fluid[J]. J Phys Chem, 1996, 100(17): 7 246~7 249

Optimizing Extraction of Lycopene from Tomato Skin

Zhang Jin¹ Li Zhenshan¹ Huang Wen¹ Liu Wei¹ Zhang Na²

1(Department of Environmental Engineering, Peking University, The key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Beijing 100871, China)

2(Environmental Protection Agency of Huaiyang, Huaiyang 466700, China)

ABSTRACT The extraction of lycopene from tomato skin was investigated by pre-treatment and supercritical CO₂ fluid extraction. The optimized conditions were established as follows: extraction pressure 35MPa, extraction temperature 55℃, resolution temperature 45℃, extraction time 1.5~2 h, concentration of entrainer 90%, the extraction rate was up to 93.81%.

Key words supercritical CO₂ fluid extraction, lycopene, pre-treatment

市场动态

热电 2006 第一季度业绩喜人, 中国市场功不可没

热电公司 2006 年第一季度的收益迅猛增长部分受益于其分析仪器产品在工业市场的应用。基于全球工业市场尤其是大的制药和生化企业对分析仪器产品的需求增长, 华尔街有投资人士对热电的未来股票走势做出了更高的估计。UBS 投资报告预计工业市场对分析仪器的需求在 2006 年和 2007 年还将继续增长, 热电公司已被列为生命科学领域仪器门类企业的投资首选。本季度报告显示热电 25% 的收入是源于过去两年发布的新技术产品。热电针对环保新法规 RoHS 和 WEEE 的全线分析和检测设备早已得到了市场的认可, 并随着新法规的实施获得了热卖, 成为国内外大型电子电气厂商进行内部品质管理的首选设备。热电以其独有“产品活力指数”成功推出新产品及应用, 2005 年新产品 LTQ Orbitrap 组合式质谱仪在 2006 PITTCON 展会中获得“编辑推荐金奖”。

热电公司对中国市场的开发也成为其强劲发展势头的驱动因素之一, 中国是其在北美地区以外最大市场之一, 也是增长最快的市场。与 2004 年相比, 热电公司中国地区 2005 年度营业额增长了 9 倍, 公司两大主营业务生命科学和实验设备仪器的销售增长远远高于这一数字。2006 年第一季度, 该迅猛发展势头仍然延续。近年来印有“Thermo”品牌的分析仪器产品迅速出现在生命科学、新药开发、临床医学、环境和工业实验室等众多科学领域, 成为中国最大的分析仪器产品和服务供应商。

会讯

第三届罐头加工与包装技术、设备、产品展示会即将举办

由中国罐头工业协会主办的第三届罐头加工与包装技术、设备、产品展示会将于 2006 年 9 月 24~26 日在无锡山明水秀大饭店二层 500m² 大厅(无锡市滨湖区蠡溪路 999 号)举行。展示会的主要参展对象为: 罐头机械、原料前处理设备、空罐、易开盖、旋开盖、玻璃瓶、密封胶、涂料、罐机模具、仪表机具以及食品辅料添加剂等。展会采用 2m×2m 展示型展位, 全面介绍产品、展示企业形象、搭建交流平台。按照惯例, “第三届罐头加工与包装技术、设备、产品展示会”与 2006 年协会年会同时举行, 届时来自全国的罐头加工、贸易和配套企业汇聚在一起, 共同交流、共叙友情、共谋发展。

联系方式, 地址: 北京阜外大街乙 22 号 中国罐头工业协会; 邮编: 100833; 电话: 010-68396624 68396582; 传真: 010-68396661; 联系人: 李乃照; 网址: www.topcanchina.org; E-mail: lnx@topcanchina.org。