

超临界二氧化碳萃取红辣椒的夹带剂筛选*

臧志清 周端美 林述英

(福州大学)

摘要 研究了夹带剂:水、乙醇和丙酮对超临界二氧化碳萃取及分离红辣椒中辣素和红色素的影响。提出了定量评价夹带剂效应的两个参数:增大系数和选择性。研究表明,三种夹带剂对辣素和红色素都有不同程度的夹带增大效应。水为夹带剂能提高辣素的选择性,有利于分离;而乙醇和丙酮的添加,不利于分离。以水为夹带剂,采用一级萃取二级分离流程。在 19~20 MPa 的压力下萃取,把辣素和红色素一起萃取出来;然后减压到中间压力,实施第一级分离,色素单独沉淀析出,获得纯净红色素产品;最后把流体降到低压,第二级分离,使溶解的辣素沉淀,第二级分离的萃取物中,以辣素为主而带有少量红色素。

关键词 辣椒 超临界二氧化碳萃取 夹带剂

红辣椒是我国主要的农副产品,也是出口外销的大宗产品。红辣椒深受重视的主要原因是含有油溶性红色素和白色结晶的辣素。前者色彩鲜艳热稳定性强,是一种天然食品色素。后者具有独特的灼热辣味,是食品的基本风味,且还具有药用价值。这两种产品的国际市场需求量大。近年来,国内对从红辣椒中提取和分离辣椒素、辣椒红色素的生产 and 工艺研究相当重视^[1,2]。

从红辣椒中提取和分离辣素与红色素,可采用常规法或超临界二氧化碳萃取法。常规法是采用液体溶剂(乙醇、丙酮等)提取和热碱水溶液分离的两步法工艺^[2,4]。此法工艺复杂,辣素回收率低;产品残留溶剂,品质低。

辣素和红色素利用超临界二氧化碳萃取法可实现萃取和分离,但这两种物质溶解性质接近,在超临界二氧化碳萃取法中分离,需较高的压力且分离不彻底。陈洁等^[5]研究指出用纯 CO₂ 萃取,压力在 30 MPa 以上,通过多级分离可获得较高得率、较纯的红色素和辣素。辣椒辣素的辣味强度大,红色素中存在微量辣素就有辣味,产品纯度要求高。李兆龙^[6]介绍要获取无辣味的辣椒色素压力需达 45 MPa。

红辣椒的超临界二氧化碳萃取,可以采用夹带剂技术来提高萃取的选择性以利于分离。筛选的夹带剂应该能提高选择性和溶解度,还应该廉价、安全、符合食品卫生,能满足生产“绿色食品”添加剂的要求。一般具有极性的夹带剂在选择性上较非极性的强。本文选用水、乙醇、丙酮为夹带剂以提高选择性为目的,进行筛选实验。

1 实验方法和材料

1) 原料 钢瓶装食用液态二氧化碳,福建建阳产红辣椒,干燥碾成粉末,由丙酮萃取法制

收稿日期:1998-05-28 1999-03-12 修订

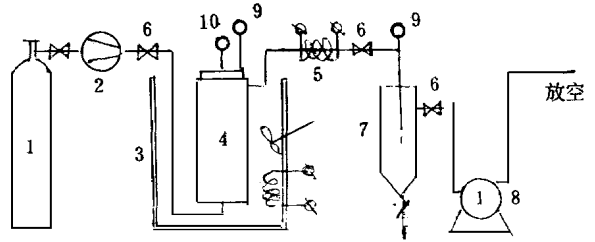
* 福建省自然科学基金资助项目

臧志清,副教授,福州市工业路 523 号 福州大学化学工程系,350002

得辣椒油树脂萃取率 12.7%, 辣素/红色素的重量比为 3.95, 一次蒸馏水, 乙醇和丙酮分析纯。紫外光谱分析仪: 型号 UV/VIS/IR Spectrophotometer。

2) 方法 采用一次加料, 一级萃取, 一级减压分离; 超临界流体二氧化碳连续流动, 湿式流量计计量的流程。实验流程简图如图 1 所示。

每次实验把 100 g 干红辣椒粉末与 0.56 mol 夹带剂一次性加入萃取釜(0.5 L)。二氧化碳来自钢瓶, 经高压计量泵送至萃取釜。出萃取釜的萃取物经预膨胀器、节流阀被减压后, 在分离釜(0.2 L)里析出, 与二氧化碳分离。分离后的二氧化碳再由节流阀减压, 经湿式流量计计量, 然后放空。整套实验, 萃取釜温度恒定 45℃。分离釜压力恒定 8 MPa。每个实验点运行 1 h, 总气量控制恒定 30 L。一种夹带剂为一组实验, 每组实验测定 4 个萃取压力点的数据, 压力范围 10~20 MPa。分离釜里析出的萃取物, 配制成丙酮溶液, 测定辣素和红色素的含量。



1 CO₂钢瓶 2 微型高压计量泵 3 水浴恒温槽
4 萃取釜 5 预膨胀器 6 节流阀 7 分离釜
8 湿式流量计 9 0.4 级标准压力计 10 精密水银温度计

图 1 萃取实验流程简图

Fig. 1 Flow chart of the test

辣素的分析参考文献[7], 红色素的分析参考文献[8], 使用紫外光谱分析仪测定。

2 结果和分析

实验测定了水、乙醇、丙酮三组夹带剂在上述限定条件下, 分离釜内萃取物的辣素和红色素含量。同时进行一组纯 CO₂ (无夹带剂) 的萃取实验, 实验结果列于表 1。对于纯 CO₂ 的萃取实验, 显示了超临界流体 CO₂ 对辣素和红色素的溶解能力随压力增大而增大, 压力对红色素的影响更大。在 10 MPa 下萃取物中辣素含量比红色素高出 2 个数量级, 而 18 MPa 下辣素的含量反而比红色素低 1 倍。实验表明, 低压下较先萃取出辣素, 红色素的萃取需较高的压力, 与文献[5]相符。

表 1 分离釜内萃取物的辣素和红色素含量

Tab. 1 Contents of capsaicin and capsanthin of the extracts in the separator

夹带剂	纯 CO ₂				水				乙醇				丙酮			
压力/MPa	9.8	13.8	16.6	18.1	10.0	13.4	16.5	18.9	10.3	13.6	16.5	18.1	10.2	13.9	17.2	20.0
辣素 $m_1/10^{-3} \text{ g}$	1.14	4.58	19.1	33.6	9.95	40.6	65.4	47.2	10.25	24.8	41.7	41.7	15.3	21.4	33.2	25.6
红色素 $m_2/10^{-4} \text{ g}$	0.391	2.83	32.4	63.3	0.835	18.5	79.9	108	3.06	28.1	134	164	9.33	70.4	296	229

2.1 夹带剂的夹带效应

对于使用夹带剂的萃取操作, 评价夹带剂的效应是对组分的夹带增大效应和对组分萃取选择性的夹带效应。

2.1.1 夹带剂的夹带增大效应

夹带剂的夹带增大效应是对纯 CO₂ 萃取而言的, 以纯 CO₂ 萃取物为对照。各夹带剂的萃取物中辣素含量 m_1 或红色素含量 m_2 , 在同一操作条件下, 与纯 CO₂ 萃取的比较, 其比值定义为组

分增大系数 λ_i 。即

$$\lambda_i = m_{i, \text{夹}} / m_{i, \text{纯}} (i = 1, 2) \quad (1)$$

辣素 $i = 1$; 红色素 $i = 2$ 。 λ 值直观地显示了夹带增大效应。为了便于比较, 对表 1 的数据采用曲线内插法, 获得 4 个压力水平 (11.0, 13.0, 15.0, 18.0 MPa) 下, 各夹带剂的萃取物中辣素含量 m_1 和红色素含量 m_2 ; 按式 (1) 分别计算 4 个压力水平下的增大系数 λ_1 、 λ_2 。计算结果列列表 2。

表 2 夹带剂夹带组分增大系数值

Tab. 2 The increasing values of the coefficients of the entrainer composition

夹带剂	水				乙醇				丙酮				
	压力/MPa	11.0	13.0	15.0	18.0	11.0	13.0	15.0	18.0	11.0	13.0	15.0	18.0
辣素增大系数 λ_1	8.74	9.51	4.94	1.63	6.13	5.69	3.05	1.28	7.65	4.93	2.34	0.95	
红色素增大系数 λ_2	5.46	7.24	3.24	1.59	7.46	10.1	5.11	2.65	19.9	23.8	9.39	4.52	

可见所选用的三种夹带剂对红辣椒中两种有效物质均有夹带增大效应 (除丙酮, 18 MPa 的 λ_1 外)。对辣素, 同一操作压力下, 水的夹带增大效应最大, 丙酮最次。对红色素则反之, 水的夹带增大效应最次, 丙酮最大。

2.1.2 夹带剂的夹带选择性

萃取物中辣素与红色素的质量比 X , 为

$$X = m_1 / m_2 \quad (2)$$

原料的辣素与红色素的质量比 $X_0 = 3.95$ 。萃取物 X 与 X_0 的比值, 度量了萃取操作中, 对辣素萃取的选择性, 定义为

$$S = X / X_0 \quad (3)$$

对上述 4 个压力水平, 按式 (2) 计算了各夹带剂的萃取物的两素的质量比 X 和对辣素萃取的选择性 S 。结果列于表 3。

表 3 4 组压力下萃取物中两素质量比 X 和对辣素萃取的选择性 S

Tab. 3 Mass ratio of capsaicin to capsanthin and selectivity of capsanthin in the extraction at four different pressure levels

夹带剂	纯 CO ₂				水				乙醇				丙酮				
	压力/MPa	11.0	13.0	15.0	18.0	11.0	13.0	15.0	18.0	11.0	13.0	15.0	18.0	11.0	13.0	15.0	18.0
X	19.4	16.6	7.0	5.3	30.9	21.8	10.6	5.5	15.6	9.7	4.2	2.6	7.4	3.6	1.7	1.1	
S	4.91	4.20	1.77	1.34	7.86	5.52	2.68	1.39	3.95	2.38	1.06	0.66	1.87	0.91	0.43	0.29	

注: 油脂中辣素与红色素的质量比 $X_0 = 3.95$

表 3 的数据明确显示, 各压力水平下, $S_{\text{水}} > S_{\text{纯CO}_2} > S_{\text{醇}} > S_{\text{酮}}$ 。故与纯 CO₂ 超临界萃取比较, 以水为夹带剂提高了对辣素萃取的选择性; 而乙醇或丙酮为夹带剂反而降低萃取辣素的选择性。

参照辣素的选择性定义, 对红色素萃取的选择性是: $(m_2 / m_1)_{\text{夹}} / (m_2 / m_1)_{\text{纯}} = 1/S$, 即表 3 中 S 值的倒数。各压力水平下, 以丙酮为夹带剂对提高红色素萃取选择性最显著。丙酮为夹带剂可使 (与纯 CO₂ 比) 超临界 CO₂ 萃取红色素的选择性提高 4.7 倍。而水为夹带剂反而降低萃取红色素的选择性。

2.2 压力对夹带效应的影响

压力对夹带剂的夹带效应有显著的影响, 含夹带剂萃取对辣素的溶解能力, 在 16 MPa 附近有极大(见表 1)。对于夹带增大效应, 多数在 13 MPa 附近有极大(见表 2), 但总的趋势是随压力增高而下降。较低压力(11 MPa)时夹带剂的增大效应显著, 较高压力(18 MPa)时夹带剂增大效应不显著。纯 CO₂ 或含夹带剂的萃取, 对辣素的选择性随压力升高而降低(见表 3)。实验表明, 夹带剂的使用, 使压力对选择性的影响更显著, 低压更利于辣素萃取, 升高压力有利于色素萃取。各夹带剂在 11.0 MPa 下的 S 值与 18.0 MPa 下的 S 值之差, 反映了压力对辣素萃取选择性的影响, 结果为水(6.5)、纯 CO₂(3.6)、乙醇(3.3)、丙酮(1.6)。可见以水为夹带剂萃取辣素的选择性, 使压力的影响最显著。

2.3 夹带剂的筛选

从夹带的增大效应考虑: 以水为夹带剂, 对辣素萃取的夹带效应显著; 以丙酮为夹带剂, 对红色素萃取的夹带效应显著, 有利于色素的萃取。表 1 显示各实验点的萃取物中均含有辣素和红色素两组分。但红辣椒中辣素的含量约是红色素的 4 倍(实验 $X_0 = 3.95$), 应该考虑辣素的抽提, 必须确保获取 $X > X_0$ 高辣素含量的萃取物, 同时, 夹带剂还须满足廉价、安全、符合医药食品卫生等要求。我们认为选择水为夹带剂为宜。以水为夹带剂, 提高了对辣素萃取的选择性, 可获得高浓度的辣素萃取物, 红色素的损失可减小。同时增强了压力对辣素萃取的影响, 尤其增强了辣素溶解能力与压力呈极大的关系, 这个特征有利于辣素与红色素分离。

3 结 论

干红辣椒中辣素与红色素的萃取和分离, 以水为夹带剂, 可采用二级萃取流程, 或采用一级萃取二级分离流程。

1) 二级萃取流程是: 利用辣素萃取压力较低和易萃取的特点。第一级在低压下萃取, 把辣素从原料中先分离出; 第二级升高压力萃取, 可获得无辣味的红色素。

2) 一级萃取二级分离的流程: 利用了辣素溶解度与压力呈现极显著的特性。在高压下进行一次萃取, 把辣素和红色素一起萃取出来; 中间压力下的第一级分离, 单独把红色素沉淀析出; 最后把流体降至低压, 第二级分离, 使溶解的辣素沉淀。第二级分离的萃取物中以辣素为主而带有少量红色素。两流程都可获得纯净红色素, 而辣素萃取物中带有一定量的红色素, 使红色素有所损失。

实验表明, 两种流程的高压可在 19~20 MPa 操作, 比纯 CO₂ 流体萃取所需压力低^[5]。两流程的中间压力, 可选 13~14 MPa。用表 1 的实验数据, 通过物料计算, 两流程的红色素得率大致相同, 约 80%~83%; 但二级萃取流程所需溶剂 CO₂ 用量是一级萃取流程的 1.7 倍。显然, 后者流程比前者经济, 操作也方便。

参 考 文 献

- 1 乔世伟 辣椒红色素提取工艺研究 山西食品工业, 1998(1): 20~21
- 2 张宗恩, 黄丽贞 食用天然色素红辣椒提取工艺研究 上海水产大学学报, 1997, 18(1): 61~64
- 3 潘日鸿 高压流体萃取分离红辣椒辣味及色素 食品工业(台湾), 1997, 6(2): 102~106
- 4 王 杰, 伍 明, 任仲皎等 5 吨/年辣椒红色素工程的可行性研究报告 精细化工, 1995, 12(3): 52~56
- 5 陈 洁, 陈庶来, 陆道礼等 超临界 CO₂ 萃取辣椒红色素的研究初探 农业工程学报, 1993, 9(2): 89~94

- 6 李兆龙 辣椒红色素的提取方法 食品工业, 1991(1): 33~ 37
- 7 凌关庭等编 食品添加剂手册(下册). 北京: 化学工业出版社, 1989. 311
- 8 蔺定远编 食用色素的识别与应用 北京: 中国食品出版社, 1987. 32

Selection of Entrainers in Extraction of Paprika With Supercritical Carbon Dioxide

Zang Zhiqing Zhou Duamei Lin Shuying

(Fuzhou University, Fuzhou, 350002)

Abstract The effects of water, ethanol or acetone as entrainers in the extraction of capsaicin and capsanthin from paprika by supercritical carbon dioxide were studied. Increasing coefficient and selectivity, the two parameters were suggested to evaluate the effects of entrainers. The results showed that the three entrainers had different increase effects on the capsaicin and capsanthin. Water being entered could improve the selectivity and be favorable to the separation, but ethanol or acetone being added was unfavorable to separation. It was proposed that the process was one-extraction and two-stage separation with water as entrainer. The extraction was operated at pressure 19~ 20 MPa. The pure capsanthin was obtained in the first stage separator, the capsaicin with a small amount of capsanthin was extracted in the second separator.

Key words paprika, supercritical carbon dioxide extraction, entrainer