

研究简报 ·

超临界 CO₂ 萃取毛竹叶中的叶绿素

吴浩¹ 金君素¹ 张泽廷¹ 王戈² 陆方² 李雪¹

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 国际竹藤网络中心, 北京 100102)

摘要: 以毛竹叶为原料, 利用超临界 CO₂ 萃取技术从毛竹叶中萃取叶绿素。主要考察了萃取压力、萃取温度、萃取时间、CO₂ 流量、夹带剂(无水乙醇)用量、原料粉碎度对叶绿素收率的影响, 得到本研究范围内最优实验条件: 萃取温度 323 K、萃取压力 27 MPa、夹带剂(无水乙醇)体积分数 10%、CO₂ 流速为 60 g/h、原料粉碎粒度为 60 目、萃取时间 80 min, 在此条件下, 叶绿素收率为 3.53%, 且重复性较好。

关键词: 超临界 CO₂ 萃取; 毛竹叶; 叶绿素

中图分类号: TQ914.1

超临界 CO₂ 萃取技术是新型的绿色分离技术, 在传统的分离方法中, 溶剂萃取是利用溶剂和各溶质间的溶解度的差异实现分离, 蒸馏则是利用溶液中各组分的蒸气压的不同实现分离, 而超临界萃取是通过调节温度和压力来改变溶解度和蒸气压来进行分离, 故超临界萃取集合了溶剂萃取和蒸馏两种分离方法的功能, 具有传统分离方法所不具有的优势。它因具有操作温度低、扩散系数大、提取速度快、绿色无溶剂残留等特点越来越被人们重视, 特别是在食品、医药、香料、石油化工和环保等领域^[1-5]。

我国是世界上竹类资源最为丰富的国家, 各类竹种总计约有 300 亿株之多, 其中毛竹占总面积 70%, 是我国竹类植物中面积最大、分布最广的竹种^[6]。毛竹叶中含有的丰富叶绿素, 叶绿素以其色调柔和、安全性高的特质, 在食品、化妆品、医药等工业中的应用越来越广泛, 也引起了国内外研究人员越来越多的关注, 但是在毛竹的实际应用中, 毛竹叶往往以剩余的形式被遗弃, 造成了极大的资源浪费。因此, 从毛竹叶中提取叶绿素具有广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 原料、试剂与实验仪器

毛竹叶, 采于浙江杭州, 经自然风干、粉碎后使用, 原料含水量小于 5%。

CO₂, 纯度 99.9%, 北京普莱克斯实用气体有限

公司; 无水乙醇, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司。

SFX220 超临界萃取系统, 美国 Isco 公司; 3300PRO 紫外可见分光光度计, 美国 Biosciences 公司; PE100 高速万能粉碎机, 天津泰斯特仪器有限公司; MP3002 电子天平, 上海恒平仪器有限公司。

1.2 产品分析及计算

取 0.5 g 毛竹叶原料加入 SFX220 超临界萃取系统中, 设定好萃取压力、萃取温度等实验条件, 实验结束后取出产品进行分析检测。采用分光光度法测定产品叶绿素含量, 将产品溶于乙醇, 分别在 664 nm 和 645 nm 测定吸光度, 并根据 Arnon^[7] 公式计算叶绿素浓度:

叶绿素 a 浓度 $a = 12.7A_{664} - 2.69A_{645}$; 叶绿素 b 浓度 $b = 22.9A_{645} - 4.68A_{664}$; 总浓度 $a + b$ = $a + b$; 收率 = $m_{\text{叶绿素}} / m_{\text{原料}}$

2 结果与讨论

2.1 萃取温度的影响

在 18、24、27 MPa 三个压力下考察了叶绿素收率随萃取温度的变化趋势, 实验结果如图 1 所示, 从图中可以看出温度对叶绿素收率影响较大, 在 308 ~ 333 K 之间, 随着温度的升高叶绿素的收率呈上升趋势, 当萃取温度达到 323 K 时, 叶绿素收率达到最大, 当温度再升高时, 叶绿素收率变化不明显。其原因是因为温度对溶质超临界 CO₂ 中的溶解度具有两方面的影响, 一是温度升高, 分子活性增强, 相互碰撞几率增加, 增加了溶质在超临界 CO₂ 中的溶解度; 另外超临界 CO₂ 的溶解能力与其密度有直接关系, 温度降低, 密度增加溶解能力加强; 反之, 温度升

收稿日期: 2006-07-18

基金项目: 国际竹藤网络中心青年科技发展基金
(ICBR2004 Y1012)

第一作者: 男, 1980 年生, 硕士生

E-mail: 2004000069@grad.buct.edu.cn

高,超临界 CO₂ 密度降低,溶质在超临界 CO₂ 溶解度也就随之降低。在本实验研究范围内,前者对溶质溶解度的影响要大于后者,所以随温度升高,叶绿素收率呈上升趋势。根据实验结果,同时考虑到温度过高对产品造成破坏,因此选择 323 K 作为最佳萃取温度。

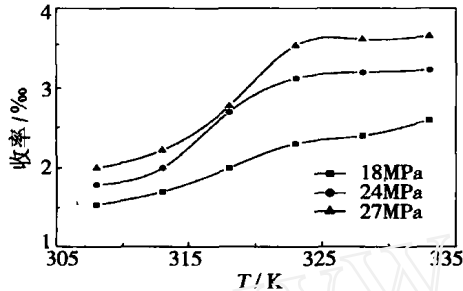


图 1 叶绿素收率温度变化趋势

Fig. 1 Variation in yield of chlorophyll with temperature

2.2 萃取压力的影响

在 313、318、323 K 三个温度下考察了叶绿素收率随萃取压力的变化趋势。结果如图 2 所示,在 9~33 MPa 之间,随压力的增大叶绿素收率也随之升高,这是因为超临界 CO₂ 的溶解能力与其密度有关,当压力增大时,超临界 CO₂ 密度增加,溶解能力也就随之增加。从图中可以看到,当压力达到 27 MPa 以上时,叶绿素收率变化已不明显,同时考虑到高压系统对设备要求较高,因此选取 27 MPa 作为最佳萃取压力。

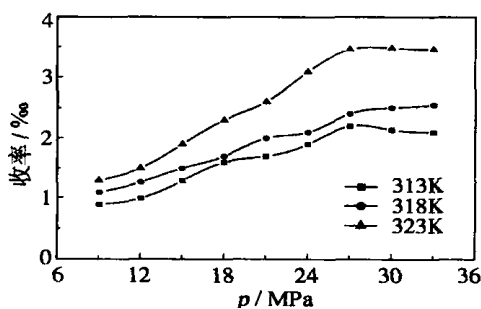


图 2 叶绿素收率随压力变化趋势

Fig. 2 Variation in yield of chlorophyll with pressure

2.3 夹带剂用量的影响

选用无水乙醇作为夹带剂,在实验过程中将无水乙醇与超临界 CO₂ 按一定比例混合作为溶剂加入萃取器,对夹带剂的用量与叶绿素收率的关系进行了研究,在原料 0.5 g、压力 27 MPa、温度 323 K、原料粒度 60 目、萃取时间 80 min、CO₂ 流速 60 g/h 条件下,改变夹带剂在溶剂中的体积分数以得到不同实验结果。实验结果如图 3 所示。从图中可以看

出,在 4%~12% 范围内,随着夹带剂体积分数的增加,叶绿素收率也随之增加,当达到 10% 时,叶绿素收率较高,因此选取 10% 作为最佳夹带剂体积分数。

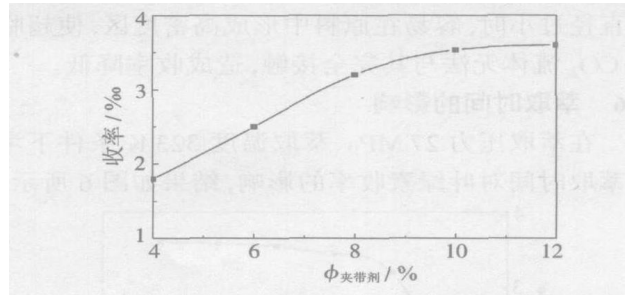


图 3 叶绿素收率随夹带剂变量变化趋势

Fig. 3 Variation in yield of chlorophyll with amount of entrainer

2.4 CO₂ 流速的影响

CO₂ 流速对叶绿素收率也有着较大的影响,如图 4 所示,随着 CO₂ 流速升高,叶绿素收率明显增加,当流速达到 60 g/h 以上时,叶绿素收率增加幅度较小,同时 CO₂ 流速过大容易造成浪费,产品成本升高,因此选择 60 g/h 作为实验最佳 CO₂ 流速。

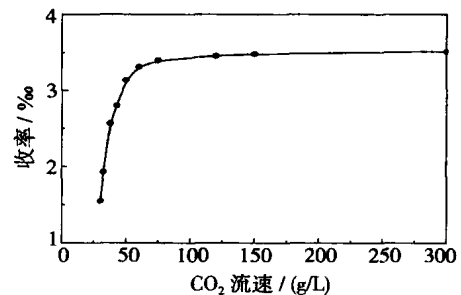


图 4 叶绿素收率随 CO₂ 流速变化趋势

Fig. 4 Variation in yield of chlorophyll with CO₂ flow rate

2.5 原料粒度的影响

原料粒度对叶绿素收率如图 5 所示,在其他工艺条件相同的情况下,随着粒度的减小,叶绿素收率明显增加,当原料粒度达到 60 目时,收率最高,达到

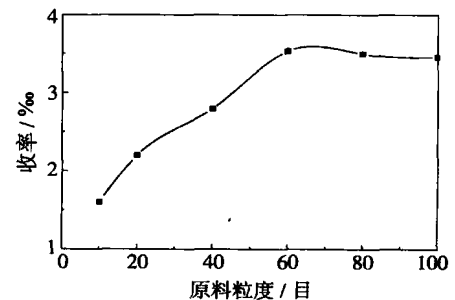


图 5 叶绿素收率随原料粒度变化趋势

Fig. 5 Variation in yield of chlorophyll with particle size of raw material

80~100 目时,收率反而减小。其原因是减小原料颗粒直径可以增大原料与超临界 CO₂ 流体的接触面积,从而有利于传质,叶绿素收率增加;当原料颗粒直径过小时,容易在原料中形成高密度区,使超临界 CO₂ 流体无法与其完全接触,造成收率降低。

2.6 萃取时间的影响

在萃取压力 27 MPa、萃取温度 323 K 条件下考察萃取时间对叶绿素收率的影响,结果如图 6 所示。

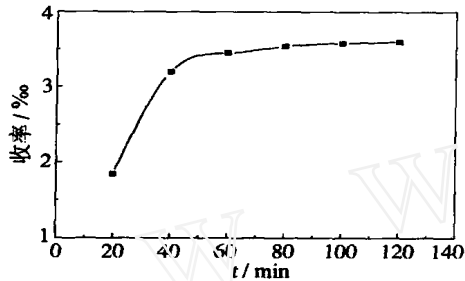


图 6 叶绿素收率随萃取时间变化趋势

Fig. 6 Variation in yield of chlorophyll with extraction time

从图中可以看出,随着时间的增加,叶绿素收率逐渐上升,其中大部分叶绿素均是在前 60 min 内萃出,当实验进行到 80 min 以后,萃取出的叶绿素量已相当小,因此选取萃取 80 min 为最佳萃取时间。

3 结论

利用超临界 CO₂ 萃取技术从毛竹叶中萃取叶

绿素的最佳工艺条件为:萃取温度 323 K、萃取压力 27 MPa,夹带剂(无水乙醇)体积分数 10%、CO₂ 流速为 60 g/h、原料粉碎粒度为 60 目、萃取时间 80 min,此条件下,叶绿素收率为 3.53%,进行 3 次重复实验,得到叶绿素收率分别为 3.50%、3.53%、3.53%,重复性较好。

参考文献:

- [1] 朱美文,于恩平,方之蓉. 超临界 CO₂ 萃取天然物质的探索[J]. 化工进展,1987,6(1):27-31.
- [2] DUARTE C, MOLDA O-MARTINS M, GOUVEIA A F, et al. Supercritical fluids extraction of red pepper[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2004,30(2):155-161.
- [3] 李雪,金君素,张泽廷,等. 用连续逆流式超临界双塔浓缩和精制维生素 K₁[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2005,32(6):9-11.
- [4] 廖传华. 超临界 CO₂ 萃取技术的应用[J]. 过滤与分离,2003,13(2):7-9.
- [5] HE Chunlian, LI Gucai. Supercritical fluid extraction-high performance liquid chromatography determination of colchicine in lily[J]. Natural Product Research and Development,2003,15(1):5-8.
- [6] 杨国恩,吴志平,李坤平,等. 竹叶叶绿素的提取及其性质的稳定性[J]. 中南林学院学报,2005,25(3):106-110.
- [7] 杨振德. 分光光度法测定叶绿素含量的探讨[J]. 广西农业大学学报,1996,15(2):145-150.

Extraction of chlorophyll from phyllostachys pubescens foliage with supercritical carbon dioxide

WU Hao¹ JIN JunSu¹ ZHANG Ze Ting¹ WANG Ge² LU Fang² LI Xue¹

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. International Centre for Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China)

Abstract: The extraction of chlorophyll from phyllostachys pubescens foliage has been studied using supercritical CO₂ extraction technology. The influence of extraction pressure, temperature, time, flow rate of CO₂, amount of entrainer (anhydrous ethanol), and particle size on the yield of chlorophyll were investigated. The results showed that the optimum conditions were a particle size of 60 mesh, temperature 323 K, pressure of 27 MPa, CO₂ flow rate of 60 g/h, time of 80 min, with 10% entrainer. The yield of chlorophyll under these conditions was 3.535%, and the method was highly reproducible.

Key words: supercritical CO₂ extraction; phyllostachys pubescens foliage; chlorophyll