

工厂废渣分离 β - 胡萝卜素

纪平雄 黄自然

(华南农业大学蚕桑系, 广州, 510642)

摘要 β - 胡萝卜素是一种天然黄色素, 具有重要的生理活性和功能, 作为食品添加剂兼有强化营养作用。本研究利用工厂生产叶绿素铜钠盐产生的废渣, 分离得到的 β - 胡萝卜素, 在紫外/可见光区的吸收峰形状、波长和吸光比, 以及结晶形状均与文献相符, 红外光谱也证明是高纯度的。建立了一条适于工业应用的工艺途径。

关键词 β - 胡萝卜素; 分离; 废物利用

中图分类号 S881.2

β - 胡萝卜素是一种天然黄色素, 也是人类由饮食中摄取维生素 A 的重要来源, 未被转化的部分则在血液中循环, 并主要贮存在脂肪组织中。业已证明, β - 胡萝卜素具有提高人体免疫力、延缓衰老、增强体质的作用, 其抗氧化、防治心血管病和癌症的功能已为国际所公认。因此, 在当今回归大自然的潮流中, β - 胡萝卜素是越来越多的功能性食品的理想添加剂。

家蚕摄食桑叶后的排泄物蚕沙, 含有丰富的叶绿素和 β - 胡萝卜素。工厂以蚕沙为原料生产叶绿素铜钠盐所产生的废渣多废弃, 其中仍富含 β - 胡萝卜素。本研究通过一系列适于工业上应用的分离步骤, 从工厂废渣中获得高纯度 β - 胡萝卜素结晶, 这对于废物利用、增加产出效益和保护环境有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料

工厂废渣和糊状叶绿素由浙江海宁东升叶绿素厂提供。蚕沙由华南农业大学蚕桑系五龄春蚕排泄, 日晒 2 d, 备用。

1.2 方法

1.2.1 薄层层析试验 称取风干蚕沙 10.0 g, 用 90% 乙醇 40 mL 于 45 °C 浸提 2 h 后过滤, 连续 3 次, 合并滤液, 于 60 °C /1.3 kPa 减压蒸干, 再用石油醚 (bp60 ~ 90 °C) 溶解定容至 10 mL, 得供试样 S_4 。另称取 β - 胡萝卜素 10 mg、工厂废渣 0.80 g、糊状叶绿素 1.00 g, 分别用石油醚溶解并定容至 10 mL, 得供试样 S_1 、 S_2 和 S_3 。

在 120 mm × 200 mm 洁净玻璃板, 用调成糊状的硅胶 G 均匀涂布, 自然晾干后, 放入 110 °C 烘箱活化 2 h, 得到厚度约 0.5 mm 的硅胶薄层板。在距薄层板一端 15 mm 处, 间距 20 mm 平行点样 S_1 20 μ L, S_2 150 μ L, S_3 100 μ L, S_4 100 μ L, 以层析溶剂正己烷 - 丙酮 (7:3) 上行展开 15 cm, 取出测量溶剂前沿和 β - 胡萝卜素斑点距离, 计算 Rf 值 (《有机化学实验技术》编写

1995-02-23 收稿

组编,1978)。

1.2.2 β-胡萝卜素分离 称取工厂废渣,加入其体积 2.5 倍量 95% 乙醇,50 ℃ 加热溶解,按废渣:30%NaOH10:4(W/V) 加入碱液,继续搅拌 1 h,冷至室温后加入 5 倍体积己烷,振摇,加入 1 倍体积水,静置 30 min。取己烷层用 10%NaCl 洗涤,减压回收己烷。残留物加热乙醇溶解,冷却后滤取沉淀物,再加丙酮溶解,静置后滤除不溶物,回收丙酮,得到的油状物加入异丙醇洗至析出结晶,用己烷-乙醇混合溶剂重结晶,离心收集结晶,60 ℃ 真空干燥,得纯 β-胡萝卜素晶体,充氮密封,避光保存。

1.2.3 检测 试验 结晶试验:取样品 2 mg 置于培养皿中,加环己烷-乙醇液 2 mg,摇匀,盖上盖玻片,避光静置 4 h。

薄层层析结果测定:把薄层板上 β-胡萝卜素的斑点刮出,滴加少量水使硅胶 G 失活,再加环己烷搅拌,过滤,补充溶剂至 5 mL,供分光光度法扫描测定用(陈耀祖,1983)。

特征吸收波长、吸光比(A_{362 nm}/A_{340 nm},A_{455 nm}/A_{340 nm},A_{455 nm}/A_{434 nm},A_{455 nm}/A_{483 nm}) 和结晶纯度测定参照《日本食品卫生法规》规定方法(中国商品检验局等编,1978),仪器均用美国 Beckman DU-7 紫外/可见分光光度计,红外光谱测定采用美国 Nicolet DX 红外光谱仪。

表 1 不同试验样品的薄层层析结果

试验样品	β-胡萝卜素(S ₁)	工厂废渣(S ₂)	糊状叶绿素(S ₃)	蚕沙(S ₄)
β-胡萝卜素 Rf 值	0.95	0.95	0.96	0.96
含量 /%		0.50	0.0023	0.018
保留量 /%		27.8	85.7	

2 结果与讨论

2.1 薄层层析结果分析

工厂提供的数据表明,每生产 1 t 糊状叶绿素,耗蚕沙 15 t,1 t 蚕沙生产叶绿素铜钠盐产生 20 kg 废渣。从图 1 和表 1 的薄层层析结果可知,不同试样中都含有 β-胡萝卜素。按工厂提供的数据换算,糊状叶绿素和废渣中的 β-胡萝卜素与理论含量相差较大,这是由于 β-胡萝卜素对热不稳定,生产中使用不同沸点溶剂,尽管抽提效率相同,但回收温度不同,高温导致 β-胡萝卜素部分受氧化破坏。保留量反映了蚕沙中 β-胡萝卜素被提取的量,以及受氧化损失后实际存留的量。

2.2 紫外/可见光谱和红外光谱分析

2.2.1 紫外/可见光谱 不同的试样薄层层析分离出的 β-胡萝卜素和工厂废渣分离得到的晶体,在环己烷中的扫描光谱是相同的(图 2),只是浓度不同而吸光值不

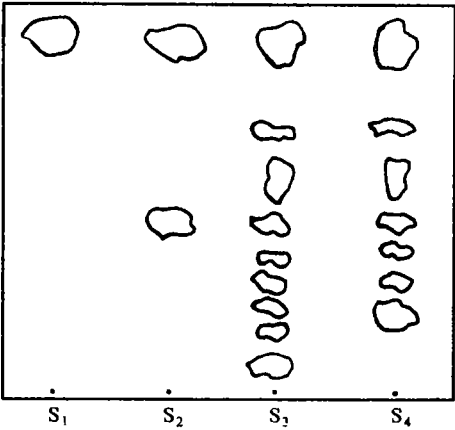


图 1 薄层层析图谱



表 2 β -胡萝卜素吸光比测定

项 目	β -胡萝卜素吸光比			
	$A_{462\text{ nm}}/A_{340\text{ nm}}$	$A_{455\text{ nm}}/A_{340\text{ nm}}$	$A_{455\text{ nm}}/A_{434\text{ nm}}$	$A_{455\text{ nm}}/A_{483\text{ nm}}$
规 定 值	> 1	> 1.45	1.45 ± 0.15	1.15 ± 0.10
测 定 值	1.09	1.65	1.40	1.15

2.3 适于工业应用的工艺途径

根据以上的分离和分析试验,工厂从生产叶绿素铜钠盐产生的废渣中提取 β -胡萝卜素,可采用下列工艺途径。

废渣 $\xrightarrow{\text{乙醇溶解}}$ $\xrightarrow{30\% \text{NaOH}}$ 皂化 $\xrightarrow{\text{己烷}}$ 提取 $\xrightarrow{10\% \text{NaCl}}$ 净化 $\longrightarrow$ 溶剂回收 $\xrightarrow{\text{乙醇}}$ 沉淀 $\xrightarrow{\text{丙酮}}$ 脱脂 $\xrightarrow{\text{异丙醇洗涤}}$ $\xrightarrow{\text{己烷-乙醇}}$ 结晶。

β -胡萝卜素分离过程的关键是避免高温、光照和强酸环境,以确保不发生氧化反应。目前,工厂生产叶绿素铜钠盐过程使用的 120# 溶剂汽油回收温度达 150℃,使 β -胡萝卜素 70% 受破坏,如果改用低沸点溶剂或真空回收溶剂,就可减少损失,若再考虑乙醇沉淀和丙酮脱脂步骤产生的植物醇和 β -谷甾醇的利用,更可降低成本消耗。

3 结论

本研究直接采用工厂废渣作为材料,使研究和应用的距离缩短。得到的 β -胡萝卜素的紫外/可见光特征吸收波长和峰形状、吸光比及结晶形状与资料记载一致,红外光谱测定也证明 β -胡萝卜素是高纯度的,符合食品添加剂标准。探讨出的分离条件和方法,为生产提供了依据,对工业实际应用有指导作用。

参 考 文 献

日本厚生省环境卫生局食品化学课编. 1982. 食品中添加剂的分析方法. 马家骧等译. 北京: 中国标准出版社, 504~512

中国商品检验局, 中国科学技术情报研究所编. 1978. 日本食品卫生法规. 北京: 科学技术文献出版社, 204~205

《有机化学实验技术》编写组编. 1978. 有机化学实验技术. 北京: 科学出版社, 138~145

纪平雄, 黄自然. 1994. 结晶法分离蚕沙 β -胡萝卜素. 广东蚕业, 28(2): 38~42

陈耀祖. 1983. 有机分析. 北京: 高等教育出版社, 574~578

洪山海. 1981. 光谱解析法在有机化学中的应用. 北京: 科学技术出版社, 1~19

凌光庭, 王亦芸, 唐述潮. 1993. 食品添加剂手册: 下册. 北京: 化学工业出版社, 5~6

John M. 1979. Principles of food chemistry. Connecticut: AVI publishing company, INC; 210~218

ISOLATION OF THE β -CAROTENE FROM THE WASTE RESIDUE OF THE FACTORY

Ji Pingxiong Huang Ziran

(Dept. of Sericulture, South China Agr. Univ. ,Guangzhou, 510642)

Abstract

β -carotene is a natural yellow pigment, it possessing important physiological effects in animals and humans. As a food additive, β -carotene exhibits nutritional and health protective functions as well. In this study, waste residue from a factory generated in the process of sodium copper chlorophyllin production was used as experimental material. The Vis/UV and IR spectra of isolated β -carotene were measured with spectrometers, and the resulting Vis/UV spectrogram, wavelengths, absorbance value ratios and crystal shape agreed with the reports in the literature. The IR spectrogram proved also that the purity of the β -carotene was high. Based on the work, a technology suitable for industrial process was established.

Key words β -carotene; isolation; utilization of waste material

简讯

1995年全国高等农业院校和全国高等学校学报评比结果揭晓

本刊双获优秀学报二等奖

1995年7月农业部教育司、全国高等农业院校学报研究会联合举办的全国高等农业院校学报“三优”评比中, 本刊获优秀学报二等奖。

11月又在参加国家教委科技司举办的“全国高等学校自然科学学报系统优秀学报评比”中荣获A类二等奖。这次评比共248家院校参加, 分A, B, C, D四类进行, A类为全国重点院校。

(学报编辑部)