

西番莲籽油的超临界 CO₂萃取及其特性分析



LIU Shu-cheng

刘书成¹, 章超桦^{1*}, 邓楚津¹, 杨 锋², 孙 毅¹, 吉宏武¹, 洪鹏志¹

(1. 广东海洋大学食品科技学院, 广东 湛江 524025;

2. 广西工学院生物与化学工程系, 广西 柳州 545006)

摘 要: 采用超临界 CO₂ 萃取(SCDE)技术从西番莲籽中提取油脂,探讨了萃取工艺条件对油脂提取率的影响,并对西番莲籽油的理化性质和脂肪酸组成进行了分析。研究表明,SCDE 西番莲籽油的最佳工艺条件为:原料粒径 270 μm,萃取压力 20 MPa,萃取温度 50 ℃,分离釜 I 温度 40 ℃、压力 8 MPa,分离釜 II 温度 40 ℃,压力与 CO₂ 钢瓶的压力一致,萃取时间 3 h,在此条件下油脂得率达到了 25% 以上。SCDE 的西番莲籽油色泽明亮,澄清透明,其理化性质明显优于溶剂法提取的油脂,不饱和脂肪酸质量分数高达 89.43%,其中亚油酸质量分数 72.69%。

关键词: 西番莲籽;超临界 CO₂ 萃取;籽油;脂肪酸

中图分类号:TQ351.0

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2008)06-0070-05

Extraction of Passiflora Seed Oil by Supercritical Carbon Dioxide and Analysis of Its Properties

LIU Shu-cheng¹, ZHANG Chao-hua¹, DENG Chu-jin¹, YANG Feng²,
SUN Yi¹, JI Hong-wu¹, HONG Peng-zhi¹

(1. College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524025, China;

2. Department of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Technology, Liuzhou 545006, China)

Abstract: Passiflora seed oil was extracted by supercritical carbon dioxide, the effect of process parameters on extraction rate of oil was studied, physical and chemical properties and fatty acid composition of passiflora seed oil were analyzed. The optimal process parameters of supercritical carbon dioxide extraction (SCDE) were as follows: particle size of material 270 μm, extraction pressure 20 MPa, extraction temperature 50 ℃, the first separation at temperature 40 ℃, pressure 8 MPa, the second separation at temperature 40 ℃, and extraction time 3 h. Under these conditions, extraction rate was over 25%. The color of passiflora seed oil SCDE was light-colored and transparent. Physical and chemical properties of passiflora seed oil were superior to those by solvent extraction. Passiflora seed oil was rich in unsaturated fatty acid, the content of which was up to 89.43%, and content of linoleic acid was 72.69%.

Key words: passiflora seed; supercritical CO₂ extraction; seed oil; fatty acid

西番莲是西番莲科西番莲属的多年生常绿藤本植物,其果为典型的热带、亚热带浆果^[1]。西番莲果营养丰富,含有大量维生素和矿物质,还含有糖类和 17 种氨基酸。果肉可生吃,有生津止渴、提神健脑、帮助消化等功效。西番莲果汁香味独特,味道鲜美,富含各种营养成分,是理想的高级饮料;果皮除可加工成蜜饯、果酱外,还是提取果胶和加工饲料的好原料;西番莲种籽占西番莲果实质量的 11% 左右,种籽含油 21%~25%,是一种可与红花油相媲美的优质食用油。西番莲籽油中亚油酸高达 70% 以上,无论是食用价值还是药用价值都比较高。如果能将西番莲籽中的油脂提取出来,这将不仅使资源得到充分利用,而且可以为企业创造更多的经济效益。提取西番莲籽油的常用方法有:有机溶剂提取

收稿日期:2008-02-28

基金项目:广东海洋大学自然科学基金(0812093)

作者简介:刘书成(1977-),男,河南邓州人,副教授,博士,从事海洋油脂的高值化利用研究;E-mail:Lsc771017@163.com

* 通讯作者:章超桦(1956-),男,教授,博士生导师,从事海洋生物资源综合利用的研究;E-mail:zhangch@gdou.edu.cn。

法^[2]和微波提取法^[3-4]等。有机溶剂提取法不但提取流程长、能耗高、收率低、严重污染环境;而且提取的产品质量较差、纯度低、有异味和溶剂残留。虽然微波提取法可以提高油脂的质量,溶剂使用量少,但是油脂中依然有溶剂残留,这都严重影响了西番莲籽油的推广和应用。超临界 CO₂ 萃取(SCDE)技术是近30年发展起来的一种新型提取技术,它具有提取温度低,且系统密闭,提取和分离同时进行,无溶剂残留等优点,目前已广泛用于植物油脂的提取^[5-9]。本研究将利用 SCDE 技术从“台农1号”西番莲籽中提取油脂,研究 SCDE 的提取条件和分离条件对提取率的影响,分析西番莲籽油的理化性质和脂肪酸组成,为西番莲的综合加工利用提供技术支持。

1 实验部分

1.1 材料

“台农1号”(紫果西番莲和黄果西番莲的杂交种)西番莲(*Passiflora edulis* f. *flavicarpa* Deg.)籽,广西柳州西番莲果汁加工厂提供,西番莲经机械榨汁后,从果渣中分选获得西番莲籽,经水洗后自然风干备用。

HR2839 型搅拌机,飞利浦;HA221-50-06 型超临界萃取装置,江苏南通华安超临界萃取有限公司;GC-14B 气相色谱仪,日本岛津;202-3 型电热恒温干燥箱,上海浦东某丰科学仪器有限公司。CO₂ 为食品级(纯度 99.99%);脂肪酸甲酯标准品,购自 Sigma 公司;其它化学试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 超临界 CO₂ 萃取(SCDE)西番莲籽油 称取 100 g 西番莲籽(m_0),粉碎至一定粒度,装入超临界 CO₂ 萃取釜(1 L)中密封,设定萃取釜的温度,分离釜 I 和分离釜 II 的温度;开启 CO₂ 和高压泵,调整萃取釜的压力,分离釜 I 和分离釜 II 的压力;萃取过程中,油脂从分离釜 I 和分离釜 II 得以分离;萃取一定时间后,从分离釜 I 和分离釜 II 底部放出油脂,称取油脂的质量(m)。油脂得率 = $m/m_0 \times 100\%$ 。

1.2.2 油脂理化性质分析 密度:密度计法;折光度:折光仪法;酸值:GB/T 5530-2005;过氧化值:GB/T 5538-2005;碘值:GB/T 5532-1995;皂化值:GB/T 5534-1995;不皂化值:GB/T 5535.2-1998;水分及挥发物:GB/T 5528-1995;不溶性杂质:GB/T 15688-1995。

1.2.3 脂肪酸组成分析 样品的甲酯化:氢氧化钾甲醇法;气相色谱分析条件:FFAP 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),检测器 FID 温度 250 °C;进样口温度 250 °C,色谱柱升温程序:190 °C 保留 15 min,以 5 °C/min 升至 230 °C,直到分析完成;载气为氮气,压力为 500 kPa,空气压力为 50 kPa,氢气压力为 50 kPa,尾气气压力为 200 kPa,分流进样,分流比为 40:1,进样量为 1 μL。脂肪酸定性,与标准品对照;脂肪酸定量,采用面积归一法。

2 结果与分析

2.1 萃取工艺条件对油脂得率的影响

2.1.1 原料粒径的影响 设定萃取温度 45 °C,萃取压力 20 MPa,分离釜 I 温度 40 °C,压力 10 MPa,分离釜 II 温度 55 °C,压力与 CO₂ 钢瓶的压力一致,萃取时间 3 h,研究原料粒径对油脂得率的影响,结果见图 1(a)。从理论上讲,原料粒径越小,萃取速度越快。因为粒径越小,超临界 CO₂ 流体与物料接触的表面积越大,原料细胞破壁的几率越高,溶质越容易溶出并传递到溶剂中;但粒径过小会使原料的堆积密度增大,传质扩散系数减小,而且在破碎过程中油料也有所损失,反而会使萃取量减少^[10]。因此物料粒径对得率有很大的影响,粒径过大或过小都会影响传质效果。从图中可以看出,物料粒径为 270 μm 时的油脂得率明显高于粒径为 550 和 1700 μm 的,当粒径小于 270 μm 后,对得率的影响不大。因此本试验选择物料粒径为 270 μm。

2.1.2 萃取温度的影响 设定物料粒径为 270 μm,萃取压力 20 MPa,分离釜 I 温度 40 °C,压力 10 MPa,分离釜 II 温度 55 °C,压力与 CO₂ 钢瓶的压力一致,萃取时间 3 h,研究萃取温度对油脂得率的影响,结果见图 1(b)。萃取温度对溶质萃取率的影响有两方面:一方面由于温度的升高导致溶质热运动

加快,蒸汽压上升,由于 SCDE 和其他萃取过程一样也是一个传质过程,故溶质蒸汽压的升高必然会导致得率的提高;另一方面,温度的升高,引起溶剂 CO_2 的密度变小,而密度的大小决定其对溶质的溶解能力,故温度的升高同时又使溶解能力下降^[10]。因此,升温有可能造成萃取物得率增加、不变或降低,它决定于升温所降低的 CO_2 密度与增加的扩散系数两种竞争效应相持的结果。从图中可以看出,在开始时随着温度的升高,油脂得率是增加的,当温度达 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,油脂得率的变化趋缓,因此本试验选择萃取温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.1.3 萃取压力的影响 设定物料粒径为 $270\text{ }\mu\text{m}$,萃取温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$,分离釜 I 温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$,压力 10 MPa ,分离釜 II 温度 $55\text{ }^\circ\text{C}$,压力与 CO_2 钢瓶的压力一致,萃取时间 3 h ,研究萃取压力对油脂得率的影响,结果见图 1(c)。压力是超临界萃取中的一个重要参数,增加压力不但会增加 CO_2 的密度,还会减少传质距离,增加溶剂和溶质间的传质效率,有利于西番莲籽油的萃取^[10]。从图中可以看出,随着萃取压力的增加,西番莲籽油的得率逐渐增加,但当压力大于 20 MPa 后,得率增加缓慢,这可能是高压下 CO_2 的密度较大,可压缩性小,增加压力很难大幅度提高溶解度,而且萃取压力增加,设备投资、动力消耗和操作费用将会大幅度增加,而且高压设备的安全隐患也会进一步增大,因此选择合适的萃取压力,既可保证较高的得率,又可降低生产成本。因此萃取压力宜选择 20 MPa 。

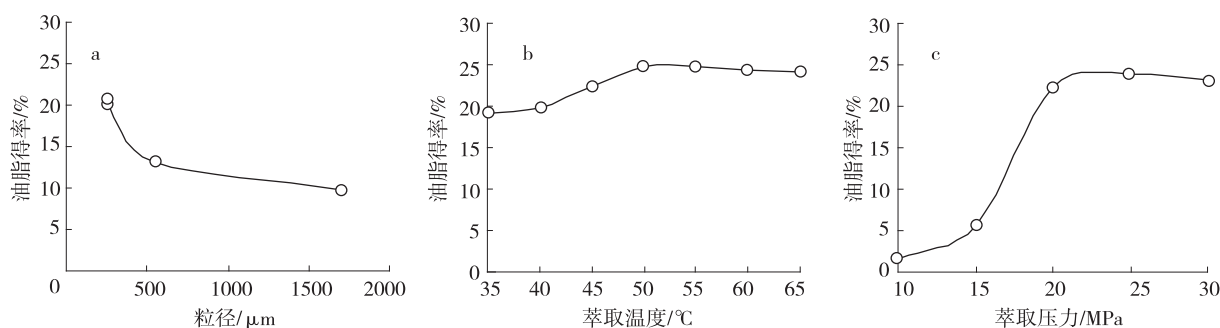


图1 原料粒度(a)、萃取温度(b)和萃取压力(c)对油脂得率的影响

Fig. 1 Effects of material size(a), temp. (b) and pressure(c) on extraction rate of oil

2.1.4 萃取时间的影响 设定物料粒径为 $270\text{ }\mu\text{m}$,萃取温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$,萃取压力 25 MPa ,分离釜 I 温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$,压力 10 MPa ,分离釜 II 温度 $55\text{ }^\circ\text{C}$,压力与 CO_2 钢瓶的压力一致,研究萃取时间对油脂得率的影响,结果见图 2(a)。从图中可以看出,西番莲籽油的得率随萃取时间的延长而增加,但当萃取时间超过 3 h 后,得率增加幅度逐渐变缓,因此再继续延长萃取时间来获取更高得率意义不大,在萃取过程中可采取增加萃取强度,缩短萃取时间的方法来提高萃取效率。本试验较理想的萃取时间为 3 h 。

2.1.5 分离釜 I 的温度的影响 设定物料粒径为 $270\text{ }\mu\text{m}$,萃取温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$,萃取压力 20 MPa ,分离釜 I 压力 10 MPa ,分离釜 II 温度 $55\text{ }^\circ\text{C}$,压力与 CO_2 钢瓶的压力一致,萃取时间 3 h ,研究分离釜 I 的温度对油脂得率的影响,结果见图 2(b)。从图中可以看出,在分离釜 I 的温度在 $40\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 之间时,油脂的得率较高,而且在此范围的变化不大。因此分离釜 I 温度选择 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 较为合适。

2.1.6 分离釜 I 压力的影响 设定物料粒径为 $270\text{ }\mu\text{m}$,萃取温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$,萃取压力 25 MPa ,分离釜 I 温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$,分离釜 II 温度 $55\text{ }^\circ\text{C}$,压力与 CO_2 钢瓶的压力一致,萃取时间 3 h ,研究分离釜 I 的压力对油脂得率的影响,结果见图 2(c)。从图中可以看出,分离釜 I 的压力在试验范围内对油脂得率的影响不大,压力增加反而会增加油脂在超临界 CO_2 中的溶解度,因此分离釜 I 压力选择 8 MPa 较为合适。

2.1.7 分离釜 II 温度的影响 设定物料粒径为 $270\text{ }\mu\text{m}$,萃取温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$,萃取压力 25 MPa ,分离釜 I 温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$,压力 8 MPa ,分离釜 II 压力与 CO_2 钢瓶的压力一致,萃取时间 3 h ,研究分离釜 II 的温度对油脂得率的影响,结果见图 2。从图中可以看出,分离釜 II 的温度在试验范围内,随着温度的升高,油脂得率稍有下降,但是对其影响不大,因此分离釜 II 温度选择为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 较为合适。

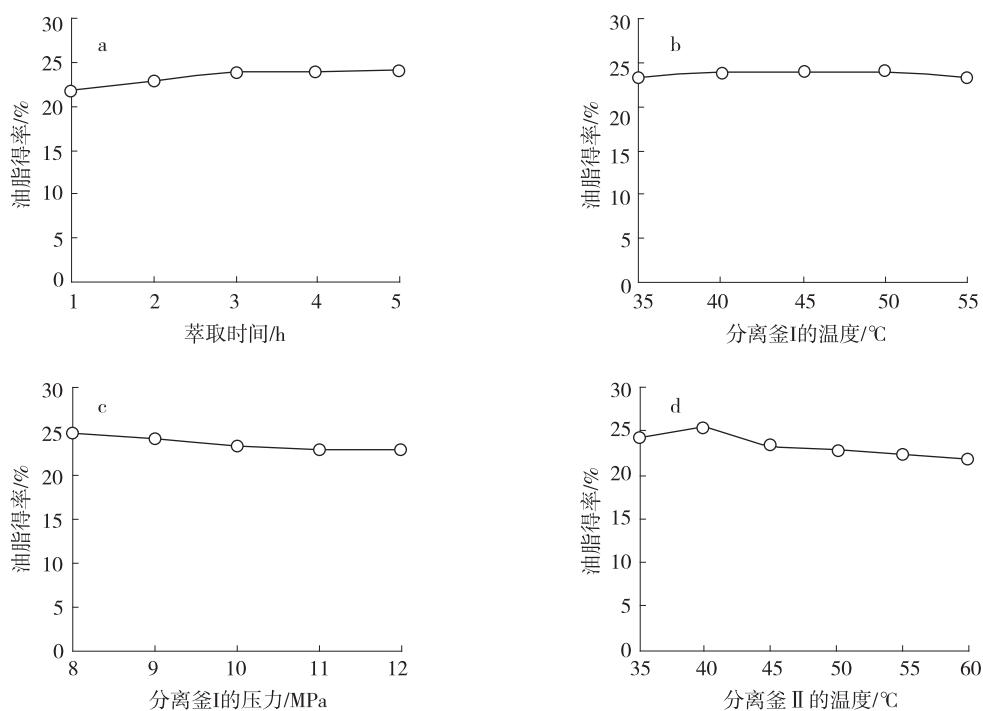


图2 萃取时间(a)、分离釜I的温度(b)和压力(c)及分离釜II的温度(d)对油脂得率的影响

Fig. 2 Effects of time(a), temp. of separator I(b), pressure of separator I(c) and temp. of separator II(d) on extraction rate of oil

2.2 西番莲籽油的理化性质

在最佳的萃取和分离工艺条件下,利用 SCDE 西番莲籽油,并用石油醚冷浸法提取西番莲籽油,然后对两种提取方法获得的西番莲籽油的理化性质进行分析比较,结果见表1。

表1 西番莲籽油的理化性质¹⁾

Table 1 Physical and chemical properties of passiflora seed oil

理化性质 physical and chemical properties	溶剂提取法 solvent extraction	超临界 CO ₂ 提取法 SCDE
得率 yield/%	18.9	25.3
颜色 color	金黄色 golden-orange	金黄色 golden-orange
密度 density (d_4^{20})	0.9173 ± 0.0102	0.9171 ± 0.0098
折光指数 refractive index (n_D^{20})	1.4731	1.4680
酸值 acid value/(mg·g ⁻¹)	2.11 ± 0.15	2.36 ± 0.12
过氧化值 peroxide value/(mmol·kg ⁻¹)	2.23 ± 0.12	1.37 ± 0.09
皂化值 saponification value/(mg·g ⁻¹)	176.00 ± 2.14	187.40 ± 2.32
不皂化物 non-saponification matter/%	0.90 ± 0.13	2.86 ± 0.17
水分及挥发物 moisture and volatiles/%	6.76 ± 0.45	0.30 ± 0.11
不溶性杂质 insoluble impurities/%	2.46 ± 0.12	1.50 ± 0.22
碘值 iodine value/(g·100 g ⁻¹)	119.90 ± 1.23	129.29 ± 1.25

1)表中值为三次测定结果的平均值 ± 标准差 The value is the mean ± standard deviation of triplicate determinations.

从表1可以看出,SCDE 油脂的得率明显高于溶剂法;两种提取方法制备的油脂的折光指数和相对密度基本一致;两种方法制备的油脂的酸值比较接近,酸值主要来源于西番莲籽中的游离脂肪酸,因此酸值的高低与其提取方法的关系不大;溶剂提取法获得西番莲籽油过氧化值高于 SCDE 法,这主要是溶剂提取法容易接触空气,使多不饱和脂肪酸发生氧化生成过氧化物,而 SCDE 法是在惰性气体的保护下进行萃取,萃取温度也比较低,可以有效避免多不饱和脂肪酸的氧化;SCDE 法获得的西番莲籽油中水分及挥发物的含量远低于溶剂提取法,这主要是溶剂法萃取获得的油脂中有石油醚溶剂残留,而 SCDE

法获得产品不存在任何溶剂残留;溶剂法制备的油脂中不溶性杂质的含量也高于 SCDE 法,这主要是与其溶剂的性能有关;SCDE 法制备的西番莲籽油,皂化值高于溶剂法制备的油脂,这主要是溶剂法提取的油脂杂质含量较高;SCDE 制备的西番莲籽油,不皂化物含量也高于溶剂法提取的油脂,主要是 SCDE 法可能将西番莲籽中的一些其它脂溶性物质(如维生素 E 和甾醇等)也提取出来了,从而增加了不皂化物的含量;两种提取方法制备的西番莲籽油的碘值都达到了 120 g/100 g 左右或以上,这说明西番莲籽油的不饱和程度较高,因此,在保藏时尽可能采用填充惰性气体或添加一定量的抗氧化剂在低温下贮藏,以避免多不饱和脂肪酸的氧化酸败。

从上述两种方法制备的西番莲籽油的理化性质分析比较可知,溶剂浸提法存在耗时长、出油率低、油脂中杂质含量高,有溶剂残留等缺点,要使其达到食用的要求,还需要经过精炼(脱胶、脱酸、脱色和脱臭等工序)处理;而 SCDE 法不仅油脂提取率高,提取油脂的理化性质还均可达到食用标准,而且不需要经过精炼加工。SCDE 是一种环境友好的现代新技术,因此 SCDE 植物油脂比溶剂法有着明显的优势,这也是油脂行业未来的发展方向。

2.3 西番莲籽油的脂肪酸组成

采用气相色谱法对制备的西番莲籽油的脂肪酸组成及含量进行分析,结果表明西番莲籽油中的饱和脂肪酸有肉豆蔻酸 0.03 % ($C_{14}:0$)、棕榈酸 8.57 % ($C_{16}:0$)和硬脂酸 1.66 % ($C_{18}:0$),单不饱和脂肪酸有棕榈油酸 0.23 % ($C_{16}:1$)和油酸 16.25 % ($C_{18}:1$),多不饱和脂肪酸有亚油酸 72.69 % ($C_{18}:2$)和亚麻酸 0.26 % ($C_{18}:3$);西番莲籽油不饱和程度非常高,不饱和脂肪酸质量分数高达 89.43 %,因此西番莲籽油在保藏过程中一定要避免与空气接触,防止其发生氧化变质。根据现代营养学观点,亚油酸是人体不能自身合成,只能从食物中摄取的一种必需脂肪酸,它具有软化血管、降低血清胆固醇、预防和治疗心血管疾病的独特功效。因此西番莲籽油不仅是优质食用油,更是对中老年人和心血管病患者具有特殊功能的保健食用油。

3 结论

超临界 CO_2 萃取(SCDE)西番莲籽油的最佳的工艺条件为:物料粒径为 270 μm ,萃取温度 50 $^{\circ}C$,萃取压力 25 MPa,分离釜 I 温度 40 $^{\circ}C$,压力 8 MPa,分离釜 II 温度 40 $^{\circ}C$,压力与 CO_2 钢瓶的压力一致,萃取时间 3 h,在此条件下西番莲籽油的得率达到了 25 % 以上。SCDE 的西番莲籽油,理化性质达到了食用油脂的标准。西番莲籽油是一种以不饱和脂肪酸为主的油脂,其中含亚油酸高达 72.69 %,因此西番莲籽油在加工、储存和运输等过程中,应添加一定量的抗氧化剂,以避免因发生氧化酸败而造成营养物质损失,失去其保健功效,而且还应尽量避免高温处理。

参考文献:

- [1] 赵苹,焦懿,赵虹. 西番莲的研究现状及在中国的利用前景[J]. 资源科学,1999,21(3):77-80.
- [2] 张静波,詹琳,何英. 西番莲籽油成分的测定及其开发利用[J]. 中国油脂,2000,25(6):116-118.
- [3] 郝金玉,黄若华,邓修. 微波萃取西番莲籽的研究[J]. 华东理工大学学报,2001,27(2):117-120.
- [4] 王平艳,黄若华,郝金玉. 微波诱导萃取西番莲籽油[J]. 云南化工,1999(4):19-21.
- [5] 赵谋明,刘晓丽,罗维,等. 超临界 CO_2 萃取余甘子籽油及其成分研究[J]. 林产化学与工业,2007,27(5):110-115.
- [6] 杨继红,李元瑞,刘拉平. 苹果籽油的超临界萃取试验研究[J]. 粮油加工与食品机械,2006(7):17-19.
- [7] 马文平,白卫东,王晓静,等. 超临界 CO_2 流体萃取技术提取沙蒿籽油的研究[J]. 中国油脂,2006,31(2):60-62.
- [8] 龚金炎,潘惠慧,傅杰杰,等. 超临界 CO_2 萃取苹果籽油的工艺研究[J]. 中国粮油学报,2008,23(2):174-177.
- [9] 刘涛,熊伟. 野生核桃油的超临界萃取及其脂肪酸成分分析[J]. 林业科技开发,2008,22(1):96-98.
- [10] 彭英利,马承恩. 超临界流体技术应用手册[M]. 北京:化学工业出版社,2005:145.