

油脂加工

# 白木香种子油超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺 条件研究及其理化指标分析

段明慧<sup>1</sup>,潘江波<sup>2</sup>,周翱翱<sup>3</sup>,詹华书<sup>2</sup>,葛发欢<sup>1</sup>(1. 中山大学药学院,广州 510006; 2. 贵州航天乌江机电设备有限责任公司,贵州 遵义 563003;  
3. 中药提取分离过程现代化国家工程研究中心,广州 510970)

**摘要:**研究了白木香种子油超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺条件,并对所得种子油进行了脂肪酸组成和理化指标分析。得到的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取最佳工艺条件为:物料粒度 20~30 目,萃取压力 30 MPa,萃取温度 45℃,萃取时间 80 min,分离釜 I 压力 11 MPa,分离釜 I 温度 50℃。在最佳工艺条件下,白木香种子油平均收率为 41.2%,与传统石油醚回流提取收率(平均收率 41.9%)相近。白木香种子油脂肪酸种类较为丰富,主要组成为油酸、棕榈酸、亚油酸和硬脂酸,其中不饱和脂肪酸含量高于 80%。

**关键词:**白木香种子;白木香种子油;超临界 CO<sub>2</sub> 萃取;理化指标

中图分类号:TS224.4;TQ646 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)08-0007-05

## Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg seed oil and its physicochemical indexes analysis

DUAN Minghui<sup>1</sup>, PAN Jiangbo<sup>2</sup>, ZHOU Aoao<sup>3</sup>, ZHAN Huashu<sup>2</sup>, GE Fahuan<sup>1</sup>(1. School of Pharmaceutical Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China;  
2. Guizhou Aerospace Wujiang Electro-mechanical and Equipment Co., Ltd., Zunyi 563003,  
Guizhou, China; 3. National Engineering Research Center for Modernization of Extraction and  
Separation Process of TCM, Guangzhou 510970, China)

**Abstract:** The supercritical CO<sub>2</sub> extraction process of *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg seed oil was studied and the fatty acid composition and physicochemical indexes of the seed oil were also analyzed. The results showed that the optimal extraction conditions were obtained as follows: particle size 20~30 meshes, extraction pressure 30 MPa, extraction temperature 45℃, extraction time 80 min, separation kettle I pressure 11 MPa and separation kettle I temperature 50℃. The average yield of *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg seed oil was 41.2% under these conditions, which was similar to 41.9% of the yield by petroleum ether extraction. The *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg seed oil was abundant in fatty acids, in which the content of unsaturated fatty acid was higher than 80%, and the main components were oleic acid, palmitic acid, linoleic acid and stearic acid.

**Key words:** *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg seed; *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg seed oil; supercritical CO<sub>2</sub> extraction; physicochemical index

---

收稿日期:2018-03-07;修回日期:2018-05-28

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFC1703102)

作者简介:段明慧(1989),女,助理研究员,硕士,主要从事天然药物活性成分及质量标准的研究(E-mail) duanminghui-1000@163.com。

通信作者:葛发欢,教授(E-mail) gefahuan@mail.sysu.edu.cn。

白木香(*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg),又称土沉香、国产沉香、莞香或女儿香,为瑞香科沉香属常绿乔木<sup>[1]</sup>,广泛分布于我国广西、广东、海南、云南等省份。白木香为我国特有的珍贵药用植物,是我国生产中药沉香的唯一植物资源<sup>[2]</sup>,因自然繁殖率低及人为破坏等原因,目前已被列为二级濒危保护植物。白木香具有较高的药用价值,市场需求量

大,为保护野生资源,多个地区已开始大规模种植栽培白木香,种植面积呈逐年递增趋势<sup>[3-4]</sup>,其副产物白木香种子每年可利用量达100万t以上<sup>[5]</sup>。白木香种子含油量较高,但因对其研究较少,利用率低等原因,白木香种子一直未被较好地利用,造成了极大的资源浪费。白木香种子油有显著的药理活性,将其开发成药用或特种功能性食用油具有重要的意义。

近年来,超临界CO<sub>2</sub>萃取技术被广泛用于特种油料作物油脂的提取<sup>[6]</sup>。与传统油脂提取工艺相比,超临界CO<sub>2</sub>萃取技术具有萃取时间短、温度低、提取率高、活性成分破坏小、安全环保等优点<sup>[7-8]</sup>。本研究利用超临界CO<sub>2</sub>萃取技术对白木香种子油进行提取,并对其脂肪酸组成及理化指标进行分析,以期为白木香种子油制备特种食用油的深度开发利用提供理论支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

白木香种子,采自茂名沉香种植基地,经鉴定为瑞香科植物白木香(*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg)的干燥种子,粉碎成一定粒度备用;CO<sub>2</sub>,纯度为99.9%,购自广州气体厂;石油醚、95%乙醇、乙醚、氢氧化钠等,均为分析纯,购于天津大茂化学试剂厂。

1 L超临界萃取装置,自行设计,由南通华安超临界萃取有限公司加工生产;HP6890气相色谱仪;HP-FFAP石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 mm);5973质谱仪;250 mL索氏提取器,天津北辰光明玻璃仪器厂;旋转蒸发仪,日本东京理化;BS200s-WEI电子天平,德国Artemus。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 超临界CO<sub>2</sub>萃取白木香种子油

将不同粒度的白木香种子粉投入超临界萃取釜中,设置不同萃取条件(萃取压力、萃取温度、萃取时间、分离压力、分离温度等),打开阀门开始循环萃取,萃取完成后回收萃取物,并称重,按下式计算白木香种子油收率。

$$\text{收率} = \frac{\text{白木香种子油质量}}{\text{白木香种子粉质量}} \times 100\%$$

因超临界CO<sub>2</sub>萃取多采用二级分离,且油脂类成分多从一级分离釜分离得出,为保证超临界CO<sub>2</sub>循环使用且设备正常运行,二级分离压力多设置与回路压力相同,温度多设置为萃取温度相近温度,本实验中固定二级分离压力6 MPa,二级分离温度40℃。

#### 1.2.2 传统溶剂提取白木香种子油

将粉碎成20~40目的白木香种子粉用石油醚(60~90℃)回流提取6 h,回收溶剂得油状液体即为白木香种子油。

#### 1.2.3 白木香种子油脂肪酸组成分析

称取约0.1 g油于10 mL容量瓶中,加2 mL 4%甲醇钠溶液摇匀,在60℃水浴中皂化20 min。取出冷却,加入2 mL正己烷、1 mL饱和氯化钠溶液振荡1 min,2 000 r/min离心1 min,取上清液进行GC-MS分析。

GC-MS分析条件:HP-FFAP石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 mm);进样口温度250℃;柱前压80 kPa;离子源温度230℃;连接线温度280℃;柱温升温程序为初温100℃,保温10 min,以10℃/min速率升至220℃,保温18 min;分流比为50:1;进样量1 μL。

#### 1.2.4 白木香种子油理化指标测定

水分及挥发物含量:GB/T 5528—1995;透明度、色泽的测定:GB/T 5525—2008(罗维朋比色槽25.4 mm);相对密度:GB/T 5526—1985;折射率:GB/T 5527—2010;酸值:GB/T 5530—2005;碘值:GB/T 5532—2008;皂化值:GB/T 5534—2008;过氧化值:GB/T 5538—2005。

## 2 结果与分析

### 2.1 超临界CO<sub>2</sub>萃取白木香种子油工艺条件优化

#### 2.1.1 物料粒度对白木香种子油收率的影响

在萃取压力30 MPa、萃取温度45℃、萃取时间120 min、分离釜I温度50℃、分离釜I压力11 MPa条件下,考察物料粒度对超临界CO<sub>2</sub>萃取白木香种子油收率的影响,结果见图1。

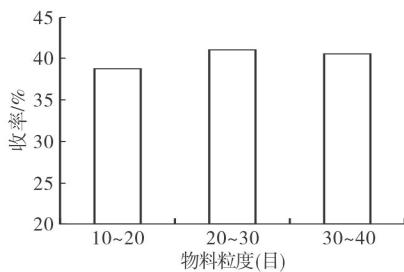


图1 物料粒度对白木香种子油收率的影响

从图1可以看出,在所研究的物料粒度范围内,物料粒度的大小对萃取收率的影响不明显,物料粒度在20~30目时收率最高。通常物料粒度越小,溶质从原料向超临界流体传输的路径越短,与超临界流体的接触面积越大,萃取越快越完全。但粒度过小,物料容易结块,造成设备堵塞,不利于萃取<sup>[9-10]</sup>。因

而,最佳物料粒度为20~30目。

### 2.1.2 萃取压力对白木香种子油收率的影响

在物料粒度20~30目、萃取温度45℃、萃取时间120min、分离釜I温度50℃、分离釜I压力11MPa条件下,考察萃取压力对超临界CO<sub>2</sub>萃取白木香种子油收率的影响,结果见图2。

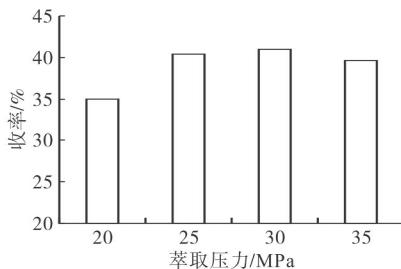


图2 萃取压力对白木香种子油收率的影响

从图2可以看出,随着萃取压力的增加,白木香种子油的收率呈现先增加后降低的趋势,当萃取压力超过25 MPa后收率增加趋于平缓,当萃取压力超过30 MPa后,收率有略微降低。其原因可能为:随着萃取压力的增加,超临界CO<sub>2</sub>流体的密度随之增加,对白木香种子油的溶解性能增加,提高了收率,但当萃取压力增加到一定程度时,超临界CO<sub>2</sub>流体在白木香种子中的渗透能力下降<sup>[11~12]</sup>,导致收率降低。综合考虑,选取萃取压力为30 MPa。

### 2.1.3 萃取温度对白木香种子油收率的影响

在物料粒度20~30目、萃取压力30 MPa、萃取时间120 min、分离釜I温度50℃、分离釜I压力11 MPa条件下,考察萃取温度对超临界CO<sub>2</sub>萃取白木香种子油收率的影响,结果见图3。

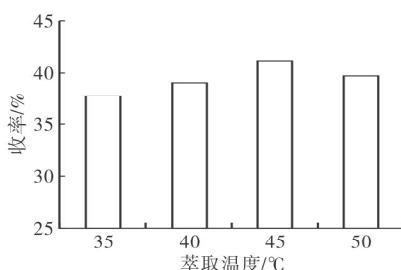


图3 萃取温度对白木香种子油收率的影响

萃取温度对白木香种子油收率的影响主要体现在两个方面:一方面,随着萃取温度升高,超临界CO<sub>2</sub>流体分子间运动加快,其扩散系数增加,渗透性增强,可将内部油脂萃取出来。另一方面,萃取温度的增加会降低超临界CO<sub>2</sub>流体密度,导致其对油脂溶解能力降低<sup>[13]</sup>。从图3可以看出,当萃取温度为45℃时,白木香种子油收率最高,因而最佳萃取温度为45℃。

### 2.1.4 萃取时间对白木香种子油收率的影响

在物料粒度20~30目、萃取压力30 MPa、萃取温度45℃、分离釜I温度50℃、分离釜I压力11 MPa条件下,考察萃取时间对超临界CO<sub>2</sub>萃取白木香种子油收率的影响,结果见图4。

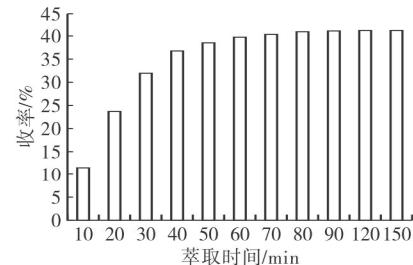


图4 萃取时间对白木香种子油收率的影响

超临界CO<sub>2</sub>萃取过程分可为两个阶段:第一阶段为外扩散阶段,快速溶解和提取大部分油脂的过程,在该阶段,物料颗粒或细胞表面的油脂被超临界CO<sub>2</sub>流体溶解,且传质过程无阻力,可短时间内被萃取出来;第二阶段为内扩散阶段,油脂缓慢溶出过程,在该阶段,超临界CO<sub>2</sub>流体需渗入物料颗粒内部或细胞内,将油脂溶解并提取出来,该过程传质阻力较大,所需时间相对较长<sup>[14~15]</sup>。从图4可以看出,在萃取前40 min白木香种子油收率迅速增加,即为萃取的第一阶段。当萃取时间超过40 min后白木香种子油收率缓慢增加,即为萃取第二阶段。当萃取时间超过80 min后,白木香种子油收率趋于平衡。综合考虑,选取80 min为最佳萃取时间。

### 2.1.5 分离釜I压力对白木香种子油收率的影响

在物料粒度20~30目、萃取压力30 MPa、萃取温度45℃、萃取时间120 min、分离釜I温度50℃条件下,考察分离釜I压力对超临界CO<sub>2</sub>萃取白木香种子油收率和酸值的影响,结果见图5。

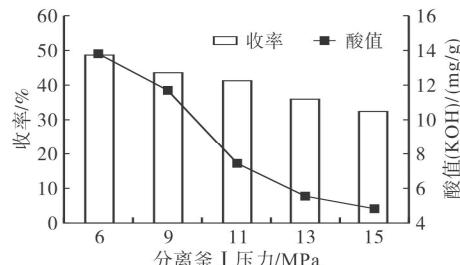


图5 分离釜I压力对白木香种子油收率及酸值的影响

从图5可以看出,随着分离釜I压力的增加,白木香种子油收率逐渐降低。在超临界CO<sub>2</sub>萃取过程中发现,通过调节不同的分离釜I压力,可以改变白木香种子油的品质。一般情况下,分离釜I的压力越低,收率越高。但同时更多的游离脂肪酸被收

集,导致酸值较高,从而影响油的品质。当分离釜 I 压力为 9 MPa 时,分离釜 I 中所得油较为混浊,且酸值过高,油品质较差。当分离釜 I 压力为 11 MPa 时,油澄清透明,酸值相对较低,油品质相对较好。当分离釜 I 压力为 13 MPa 时,虽然酸值仍有降低,但所得油收率亦降低。综合考虑,最佳分离釜 I 压力为 11 MPa。

#### 2.1.6 分离釜 I 温度对白木香种子油收率的影响

在物料粒度 20~30 目、萃取压力 30 MPa、萃取温度 45 °C、萃取时间 120 min、分离釜 I 压力 11 MPa 条件下,考察分离釜 I 温度对超临界 CO<sub>2</sub> 萃取白木香种子油收率的影响,结果见图 6。

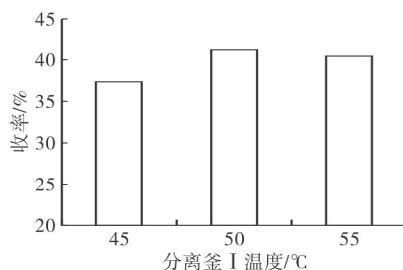


图 6 分离釜 I 温度对白木香种子油收率的影响

从图 6 可以看出,当分离釜 I 温度低时,白木香种子油收率低,且所得油外观品质较差。当分离釜 I 温度为 50 °C 时,所得油收率较高,且品质较好。综合考虑,选取分离釜 I 温度为 50 °C。

#### 2.1.7 工艺验证

通过对超临界 CO<sub>2</sub> 萃取白木香种子油工艺条件的优化,得出最佳萃取工艺条件为物料粒度 20~30 目、萃取压力 30 MPa、萃取温度 45 °C、萃取时间 80 min、分离釜 I 压力 11 MPa、分离釜 I 温度 50 °C。在最佳工艺条件下进行 3 批验证实验,所得白木香种子油收率分别为 40.9%、41.6% 及 41.1%,平均收率为 41.2%。与传统石油醚回流提取工艺所得白木香种子油收率(平均收率 41.9%)相近。但超临界 CO<sub>2</sub> 萃取白木香种子油工艺具有萃取时间短、安全环保、操作工艺简单等优点,更适用于对特种油料资源的油脂萃取。

#### 2.2 白木香种子油脂肪酸组成分析

对超临界 CO<sub>2</sub> 萃取最佳工艺条件下获得的白木香种子油,与传统石油醚回流提取法获得的白木香种子油进行脂肪酸组成分析,GC-MS 总离子流图分别见图 7、图 8。

经标准谱库检索结合标准品比对确认白木香种子油脂肪酸组成,并以峰面积归一化法计算各组分相对含量,结果见表 1。

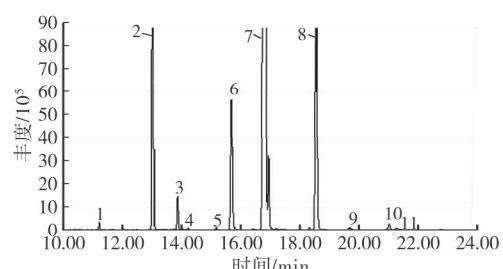


图 7 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取的白木香种子油 GC-MS 分析总离子流图

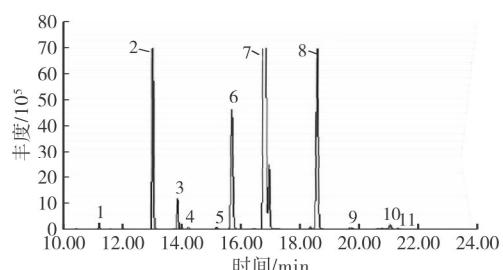


图 8 石油醚回流提取的白木香种子油 GC-MS 分析总离子流图

表 1 白木香种子油的脂肪酸组成及相对含量

峰号	脂肪酸	分子式	相对分子质量	相对含量/%	
				超临界 CO <sub>2</sub> 萃取	石油醚提取
1	十四烷酸	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	0.19	0.20
2	棕榈酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	12.34	12.41
3	十六碳一烯酸	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	254	1.20	1.18
4	十七烷酸	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	0.11	0.06
5	十七碳一烯酸	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	268	0.11	0.09
6	硬脂酸	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	6.30	6.20
7	油酸	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	69.92	69.99
8	亚油酸	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	9.23	9.30
9	二十烷酸	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	0.18	0.15
10	亚麻酸	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	278	0.33	0.30
11	二十碳一烯酸	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310	0.09	0.10

从表 1 可以看出,超临界 CO<sub>2</sub> 萃取的白木香种子油主要脂肪酸为油酸、棕榈酸、亚油酸和硬脂酸,不饱和脂肪酸含量高于 80%,其中油酸含量最高,为 69.92%,亚油酸含量次之,为 9.23%。超临界 CO<sub>2</sub> 萃取和石油醚回流提取所得的白木香种子油脂肪酸组成和相对含量基本相同。白木香种子油不饱和脂肪酸含量与油茶籽油相近,高于菜籽油、花生油及葵花籽油<sup>[16]</sup>。

#### 2.3 白木香种子油理化指标分析

对超临界 CO<sub>2</sub> 最佳工艺条件下萃取的白木香种子油以及传统石油醚回流提取法提取的白木香种子油的理化指标进行分析,结果见表 2。

表2 白木香种子油理化指标分析结果

项目	超临界CO <sub>2</sub> 萃取	石油醚提取
性状	黄色的澄清液体	暗黄色油状液体,混浊,不透明
相对密度( $d_{20}^{20}$ )	0.914 6	0.915 3
折光指数( $n^{20}$ )	1.469 2	1.469 8
碘值(I)/(g/100 g)	81.9	80.9
酸值(KOH)/(mg/g)	7.3	7.9
皂化值(KOH)/(mg/g)	184.3	188.2
过氧化值/(mmol/kg)	0.077 0	0.079 9
水分与挥发物/%	0.26	0.45

从表2可以看出,超临界CO<sub>2</sub>萃取的白木香种子油理化性质与石油醚回流提取法相近,但超临界CO<sub>2</sub>萃取所得油在酸值、含水量、外观上均较好,杂质少,产品品质好,而且萃取效率高;不使用有机溶剂,无污染,没有易燃易爆等安全问题。

### 3 结 论

(1) 实验确定了超临界CO<sub>2</sub>萃取白木香种子油的最佳萃取工艺条件为:物料粒度20~30目,萃取压力30 MPa,萃取温度45℃,萃取时间80 min,分离釜I压力11 MPa,分离釜I温度50℃。在最佳工艺条件下,白木香种子油平均收率为41.2%。

(2) 超临界CO<sub>2</sub>萃取和石油醚回流提取的白木香种子油在脂肪酸组成上基本相同。白木香种子油主要脂肪酸组成为油酸、棕榈酸、亚油酸和硬脂酸等。

### 参考文献:

- [1] 李勇,蒋海强,巩丽丽.沉香种子超临界CO<sub>2</sub>萃取物的气相色谱-质谱联用分析[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(16):142~144.
- [2] 丽艳,罗丽萍,杨柏云,等.白木香种子油脂肪酸组分分析[J].安徽农业科学,2008,36(6):2207~2208.
- [3] 邬璟,钱大玮,段金蕨,等.白木香种子营养成分的分析与评价[J].热带作物学报,2012,33(1):11~14.
- [4] 弓宝,陈德力,赵祥升,等.沉香种子中脂肪油成分的分析与鉴定[J].中国中医药科技,2017,24(1):51~52.
- [5] 吴红,肖志红,易志彪,等.广东沉香籽油理化性质与脂肪酸组分分析[J].湖南林业科技,2014,41(4):48~51.
- [6] 夏菁,施蕊,张静美,等.薏苡仁油的超临界CO<sub>2</sub>萃取工艺及其脂肪酸组成分析[J].中国油脂,2017,42(6):9~11.
- [7] 王文成,饶建平,张远志,等.超临界CO<sub>2</sub>萃取罗汉果渣油工艺研究及其油脂成分分析[J].中国油脂,2017,42(1):125~129.
- [8] 李林开.超临界CO<sub>2</sub>萃取云南松松子油提取工艺研究[J].粮油加工(电子版),2014(4):40~43.
- [9] 易军鹏,朱文学,马海乐,等.牡丹籽油超临界二氧化碳萃取工艺[J].农业机械学报,2009,40(12):144~150.
- [10] 张学彬,陈孟涛,杨宇奇,等.均匀设计法优化超临界CO<sub>2</sub>萃取丁香精油工艺研究[J].食品研究与开发,2017,38(17):50~54.
- [11] 高宇杰,赵立艳,安辛欣,等.超临界CO<sub>2</sub>萃取灵芝孢子油及其挥发性成分分析[J].食品科学,2014,35(2):41~46.
- [12] 王丰俊,王建中,王宪昌,等.超临界CO<sub>2</sub>流体萃取核桃油工艺条件的研究[J].北京林业大学学报,2004,26(3):67~70.
- [13] 李宝昌,孙丽雪,李俊,等.超临界CO<sub>2</sub>体系氢化大豆浓缩磷脂的技术研究[J].中国油脂,2016,41(1):37~41.
- [14] 吴明一,赵金华,梁慧,等.中药材挥发油提取过程的传质动力学模型[J].化工学报,2008,59(12):2990~2995.
- [15] 郭宏垚,李冬,雷雄,等.花椒多酚提取工艺响应面优化及动力学分析[J].食品科学,2018(2):247~253.
- [16] 王瑞,刘海学,马俪珍,等.几种食用油中脂肪酸含量的测定与分析[J].食品研究与开发,2011,32(7):106~109.
- [17] Food Chem,2006,99: 260~266.
- [18] 李瑞,夏秋瑜,陈华,等.国外原生态椰子油的加工方法及功能性质[J].食品工业科技,2007,28(11):237~239.
- [19] 黄龙芳.热带食用作物加工[M].北京:中国农业出版社,1997.
- [20] 夏秋瑜,李瑞,陈卫军,等.纤维素酶水解制备天然椰子油的研究[J].中国油脂,2008,33(12):16~19.
- [21] 李光辉,FEIJIANA T,陈佳子,等.原生态椰子油不同提取方法下理化特性比较研究[J].中国油脂,2017,42(8):1~5.
- [22] UQUICHE E, JERÉZ M, ORTÍZ J. Effect of pretreatment with microwaves on mechanical extraction yield and quality of vegetable oil from Chilean hazelnuts (*Cevuina avellana* Mol)[J]. Innov Food Sci Emerg Technol, 2008, 9(4): 495~500.

(上接第6页)

- [9] DONG X Y, LI P P, WEI F, et al. The impact of processing on the profile of volatile compounds in sesame oil[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2012, 114(3):277~286.
- [10] 洪振童,陈洁,范璐,等.HS-SPME-GC-MS分析冷榨和热榨葵花籽油的挥发性物质[J].中国油脂,2015,40(2):90~94.
- [11] 姜月霞,李永纲,杨巡天,等.亚临界萃取原生态椰子油的工艺研究[J].海南医学院学报,2012,18(9):1200~1202,1205.
- [12] NEVIN K G, RAJAMOHAN T. Beneficial effects of virgin coconut oil on lipid parameters and in vitro LDL oxidation [J]. Clin Biochem, 2004, 37(9):830~835.
- [13] NEVIN K G, RAJAMOHAN T. Virgin coconut oil supplemented diet increases the antioxidant status in rats [J].