

油脂制备

西兰花籽油超临界 CO₂ 萃取工艺及脂肪酸组成分析黄忆真¹, 李杰², 谈满良², 栾连军¹

(1. 浙江大学药学院, 杭州 310058; 2. 浙江大学苏州工业技术研究院, 江苏苏州 215163)

摘要:以西兰花籽为原料,采用超临界 CO₂ 萃取西兰花籽油。通过单因素实验考察了萃取压力、萃取温度、CO₂ 流量、萃取时间和粉碎粒度对西兰花籽油出油率的影响。在单因素实验的基础上,采用正交实验优化并确定了超临界 CO₂ 萃取西兰花籽油的最佳工艺,并采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术分析西兰花籽油的脂肪酸组成。结果表明:超临界 CO₂ 萃取西兰花籽油的最佳工艺条件为粉碎粒度 40 目、萃取压力 30 MPa、萃取温度 50 °C、萃取时间 4 h、CO₂ 流量 7 BV/h。在最佳工艺条件下,西兰花籽出油率为 24.03%。西兰花籽油脂肪酸组成主要为芥酸(58.26%)、油酸(23.76%)、亚油酸(8.99%)、棕榈酸(3.56%),其中不饱和脂肪酸含量为 92.36%。

关键词:西兰花籽油;超临界 CO₂ 萃取;GC-MS;脂肪酸组成

中图分类号:TS225.1;TQ646.4 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)12-0001-05

Supercritical CO₂ extraction of broccoli seed oil and its fatty acid compositionHUANG Yizhen¹, LI Jie², TAN Manliang², LUAN Lianjun¹

(1. College of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

2. Suzhou Industrial Technology Research Institute, Zhejiang University, Suzhou 215163, Jiangsu, China)

Abstract: Using broccoli seed as raw material, supercritical CO₂ was used to extract broccoli seed oil. The effects of extraction pressure, extraction temperature, CO₂ flow rate, extraction time and grinding particle size on the yield of broccoli seed oil were investigated by single factor experiment. Based on this, the supercritical CO₂ extraction conditions of broccoli seed oil were optimized and determined by orthogonal experiment. The fatty acid composition of broccoli seed oil was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that the optimal extraction conditions of broccoli seed oil were obtained as follows: grinding particle size 40 meshes, extraction pressure 30 MPa, extraction temperature 50 °C, extraction time 4 h and CO₂ flow rate 7 BV/h. Under these conditions, the yield of broccoli seed oil was 24.03%. The main fatty acids of broccoli seed oil were erucic acid (58.26%), oleic acid (23.76%), linoleic acid (8.99%) and palmitic acid (3.56%), in which the content of unsaturated fatty acids reached 92.36%.

Key words: broccoli seed oil; supercritical CO₂ extraction; GC-MS; fatty acid composition

西兰花(*Brassica oleracea* L. var. *italica* Planch.)为十字花科芸薹属甘蓝种中以绿色花球为产品的一个变种,一年生或二年生宿根草本植物^[1]。研究表明,西兰花不仅含维生素、矿物质等丰富的营养物

质,还具有抗癌保健的功效。这是由于西兰花含有的硫代葡萄糖苷在降解的过程中生成的异硫氰酸酯类化合物具有很强的抗癌活性,其中最具有代表性的为萝卜硫素^[2]。随着进一步的研究,研究者发现萝卜硫素不仅可以抑制并杀死癌细胞,还具有抗氧化、免疫调节、抗炎、预防心血管疾病等作用^[3-5]。这使得西兰花成为国际上备受关注的绿色蔬菜。

西兰花籽为西兰花的成熟干燥种子,是硫代葡萄糖苷含量最高的部位^[6],国内外多以西兰花籽为原料提取其活性成分。由于西兰花籽中含有丰富的

收稿日期:2018-03-27

作者简介:黄忆真(1993),女,在读硕士,研究方向为中药生产工艺(E-mail)284693404@qq.com。

通信作者:栾连军,副教授,硕士生导师(E-mail)lljun@zju.edu.cn。

油脂成分,会对后期活性成分的提取分离造成很大的困难,因此要先对西兰花籽进行脱脂处理^[7]。但是目前对于西兰花籽的脱脂工艺研究较少,大多数研究者采用溶剂浸提法,该方法所用的非极性有机溶剂具有易挥发、易爆、易出现溶剂残留等缺点。

超临界 CO₂ 萃取技术相比于传统方法具有操作方便、工艺简单、无溶剂残留等优点,被广泛应用于油脂的提取过程中^[8]。但关于超临界 CO₂ 萃取西兰花籽油的研究未见报道。本实验利用超临界 CO₂ 萃取技术萃取西兰花籽油,在单因素实验的基础上进行正交实验优化,得到最佳萃取工艺参数;用气相色谱-质谱(GC-MS)联用法分析西兰花籽油中的脂肪酸组成及含量,为西兰花籽的进一步开发和利用提供科学资料。

1 材料与方法

1.1 实验材料

西兰花籽,购于横县龙红金种子有限公司;二氧化碳(纯度大于 99.9%);石油醚(60~90℃)、氢氧化钠、甲醇、正己烷等,均为分析纯。

HL-3×20 L/40MPa-IIA 型超临界 CO₂ 萃取装置(杭州华黎泵业有限公司);METTLER TOLEDO ME204E 电子分析天平(梅特勒-托利多有限公司);DF-20 台式连续投料粉碎机;XMTD-8222 精密鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 西兰花籽的含油量测定^[9]

采用索氏提取法。将西兰花籽在 100℃ 烘箱中烘烤 2 h,粉碎机粉碎至 40 目后,准确称取 20 g,加入 12 倍体积的石油醚,索氏提取 16 h,然后将提取液旋转蒸发挥发去石油醚,所得油状物精密称重并低温保存。重复提取 3 次,计算含油量。

1.2.2 西兰花籽油的超临界 CO₂ 萃取

将西兰花籽在 100℃ 烘箱中烘烤 2 h,粉碎机粉碎后,准确称取 2.0 kg,根据预实验,选择萃取压力、萃取温度、CO₂ 流量、萃取时间、粉碎粒度这 5 个因素进行超临界 CO₂ 萃取单因素实验,并在单因素实验的基础上,采用 L₉(3⁴) 正交实验,以西兰花籽出油率为指标,确定最佳工艺条件。超临界 CO₂ 萃取分离过程中,选取分离釜压力为 7 MPa,分离温度为 40℃。

出油率 = 西兰花籽油质量/西兰花籽质量 × 100%

1.2.3 GC-MS 分析西兰花籽油的脂肪酸组成

1.2.3.1 西兰花籽油的甲酯化^[10]

取西兰花籽油 0.1 g,置于 50 mL 锥形瓶中,加入 2 mL 0.5 mol/L NaOH-CH₃OH 溶液,摇匀,放入 60℃ 水浴中回流 30 min,取出放冷,加入 2 mL 正己烷,摇匀,静置分层后取出上层清液,待 GC-MS 分析。

1.2.3.2 GC-MS 条件

采用 GC-MS 对西兰花籽油的脂肪酸进行分析,采用面积归一化法处理数据,并通过检索 Wiley 数据库和人工解谱的方法,分析图谱中的主要成分。

分析条件:毛细管色谱柱为安捷伦 HP-5MS 柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度 280℃;载气为 He,柱流量 1.5 mL/min;进样量 1 μL;分流比 20:1;程序升温,80℃ 以 5℃/min 升温至 300℃,保持 15 min;电离方式为电子轰击离子源(EI);离子源温度 230℃;电离能量 70 eV;传输线温度 250℃;四极杆温度 150℃;电子倍增器(EM)电压 1 812 V;隔垫吹扫流量 3 mL/min;溶剂延迟 10 min。

2 结果与讨论

2.1 西兰花籽的含油量

索氏提取法测得西兰花籽平均含油量为 24.10%。

2.2 超临界 CO₂ 萃取单因素实验

2.2.1 萃取压力对出油率的影响

在粉碎粒度为 40 目、萃取温度为 45℃、CO₂ 流量为 7 BV/h、萃取时间为 4 h 的条件下,考察萃取压力对西兰花籽出油率的影响,结果见图 1。

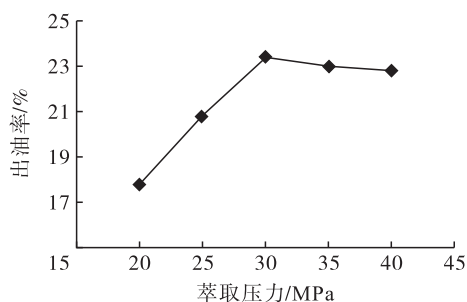


图 1 萃取压力对西兰花籽出油率的影响

由图 1 可知,当萃取压力为 30 MPa 时,出油率最高。萃取压力从 20 MPa 增加到 30 MPa 时,萃取压力对西兰花籽的出油率影响很大,增幅达到了 31.40%。原因在于萃取压力增加时,CO₂ 流体密度增加,溶解能力加强,有利于脂肪酸等成分的萃取。当萃取压力大于 30 MPa 时,萃取压力对西兰花籽的出油率影响不明显,出现略微的下降。原因在于 CO₂ 流体的可压缩性减小,萃取压力对 CO₂ 流体溶

解性的增加有限;另一方面,萃取压力增大的同时也会使西兰花籽粉末的堆密度增加,降低其扩散能力,从而使出油率降低;同时,萃取压力过高会影响设备的使用寿命^[11]。综上所述,本实验选择最佳萃取压力为30 MPa。

2.2.2 萃取温度对出油率的影响

在粉碎粒度为40目、萃取压力为30 MPa、CO₂流量为7 BV/h、萃取时间为4 h的条件下,考察萃取温度对西兰花籽出油率的影响,结果见图2。

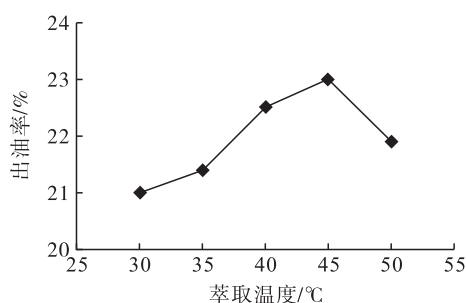


图2 萃取温度对西兰花籽出油率的影响

温度对CO₂流体的溶解性具有双重作用:一方面,温度升高,CO₂流体的分子热运动加快,扩散速度和挥发性增加,其溶解性增加;另一方面,温度升高,CO₂流体的密度降低,其溶解性降低。由图2可知,萃取温度由30℃上升到45℃时,出油率逐渐增加。原因在于此时CO₂流体密度降低不明显,分子的热运动占主导因素;当萃取温度高于45℃时,CO₂流体的密度降低为主导因素,西兰花籽出油率降低^[12]。萃取温度为45℃时,西兰花籽出油率最高。因此,实验选择最佳萃取温度为45℃。

2.2.3 CO₂流量对出油率的影响

在粉碎粒度为40目、萃取压力为30 MPa、萃取温度为45℃、萃取时间为4 h的条件下,考察CO₂流量对西兰花籽出油率的影响,结果见图3。

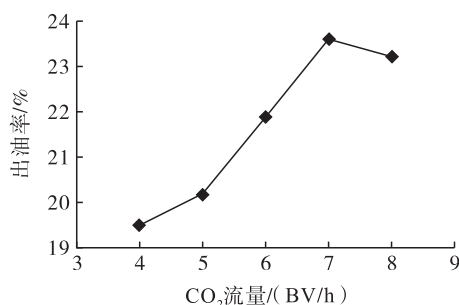


图3 CO₂流量对西兰花籽出油率的影响

由图3可知,CO₂流量为7 BV/h时,西兰花籽出油率最高。CO₂流量的增加对出油率的影响显著,尤其是从5 BV/h到7 BV/h。原因在于流量过低时,CO₂溶解性有限,提高溶剂倍量有利于萃取,

出油率迅速增加。当CO₂流量大于7 BV/h时,流量过大,与物料接触时间变短,物料内部容易出现短路,导致萃取不完全,出油率降低。因此,本实验选择最佳CO₂流量为7 BV/h。

2.2.4 萃取时间对出油率的影响

在粉碎粒度为40目、萃取压力为30 MPa、萃取温度为45℃、CO₂流量为7 BV/h的条件下,考察萃取时间对西兰花籽出油率的影响,结果见图4。

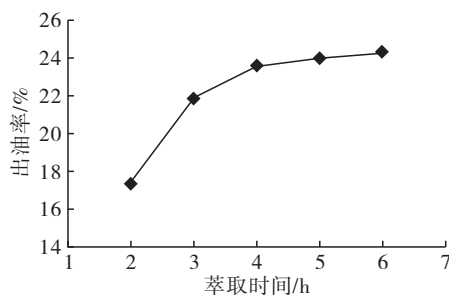


图4 萃取时间对西兰花籽出油率的影响

由图4可知,萃取时间越长,出油率越大,但随着萃取时间的延长,出油率增加的幅度逐渐减缓。原因在于萃取时间延长,萃取过程更充分,但随着萃取时间的延长,传质达到了顶点,效率开始降低,单位时间内的出油率降低^[13]。考虑到工艺成本、效益等因素,选择萃取时间为4 h。

2.2.5 粉碎粒度对出油率的影响

在萃取压力为30 MPa、萃取温度为45℃、CO₂流量为7 BV/h、萃取时间为4 h的条件下,考察粉碎粒度对西兰花籽出油率的影响,结果见图5。

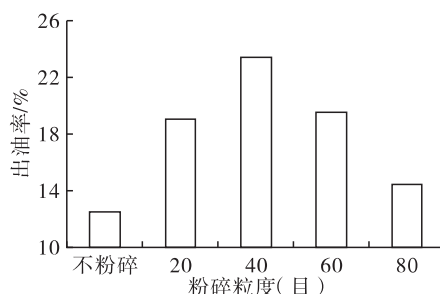


图5 粉碎粒度对西兰花籽出油率的影响

由图5可知,当粉碎粒度为40目时,出油率最佳。当物料粉碎粒度不足或不粉碎时,存在完整的西兰花籽,未破损的西兰花籽种皮导致溶剂渗透效果变差,CO₂流体与物料接触面积不足,出油率降低;当粉碎粒度过大时,物料过细,西兰花籽粉末堆密度增大,在较高的气压下,粉末易结块,从而阻塞气路,萃取不完全,出油率降低^[14]。因此,本实验选择将西兰花籽粉碎成40目。

2.3 超临界 CO₂ 萃取正交实验

在单因素实验的基础上,固定西兰花籽的粉碎粒度为 40 目,选择 CO₂ 流量(A)、萃取温度(B)、萃取压力(C)及萃取时间(D)这 4 个因素,设计 L₉(3⁴) 正交表进行四因素三水平的实验。正交实验因素水平见表 1,正交实验结果与分析见表 2。

表 1 正交实验因素水平

水平	A/(BV/h)	B/℃	C/MPa	D/h
1	6	40	25	3
2	7	45	30	4
3	8	50	35	5

表 2 正交实验结果与分析

实验号	A	B	C	D	出油率%
1	1	1	1	1	15.29
2	1	2	2	2	23.69
3	1	3	3	3	23.85
4	2	1	2	3	21.69
5	2	2	3	1	22.75
6	2	3	1	2	20.41
7	3	1	3	2	21.45
8	3	2	1	3	20.31
9	3	3	2	1	22.76
k ₁	20.94	19.48	18.67	20.27	
k ₂	21.62	22.25	22.71	21.85	
k ₃	21.51	22.34	22.68	21.95	
R	0.68	2.85	4.04	1.68	

由表 2 可知,各因素对萃取效果影响的大小顺序为 C(萃取压力) > B(萃取温度) > D(萃取时间) > A(CO₂ 流量),其中萃取压力和萃取温度对出油率影响较大,实验过程中需要控制好这两个关键因素。正交结果显示最优组合为 A₂B₃C₂D₃,即 CO₂ 流量 7 BV/h、萃取温度 50℃、萃取压力 30 MPa、萃取时间 5 h。根据单因素实验,西兰花籽的出油率随萃取时间的延长而增加。但较长的萃取时间会增加生产成本和降低生产效率,因此选取萃取时间为 4 h 较为合适。由此得出西兰花籽油超临界 CO₂ 萃取的最佳工艺参数为:粉碎粒度 40 目,萃取压力 30 MPa,萃取温度 50℃,萃取时间 4 h,CO₂ 流量 7 BV/h。在最佳工艺条件下,西兰花籽的出油率为 24.03%。

2.4 西兰花籽油脂脂肪酸组成分析

将超临界 CO₂ 萃取所得西兰花籽油甲酯化后,进行 GC-MS 分析。西兰花籽油主要脂肪酸组成及相对含量见表 3。

表 3 西兰花籽油中主要脂肪酸组成及相对含量 %

脂肪酸	相对含量	脂肪酸	相对含量
棕榈酸	3.56	花生酸	0.55
亚油酸	8.99	芥酸	58.26
油酸	23.76	神经酸	1.35
硬脂酸	0.87		

由表 3 可知,超临界 CO₂ 萃取的西兰花籽油主要含有 7 种脂肪酸成分,其中饱和脂肪酸主要为棕榈酸(3.56%);不饱和脂肪酸主要为芥酸(58.26%)、油酸(23.76%)和亚油酸(8.99%)。芥酸是一种重要的工业原料,用途广泛、附加值高、市场需求量大、发展前景广阔^[15]。西兰花籽油中的芥酸含量高,可进一步开发利用。

3 结论

超临界 CO₂ 萃取西兰花籽油的最佳工艺条件为:粉碎粒度 40 目,萃取压力 30 MPa,萃取温度 50℃,萃取时间 4 h,CO₂ 流量 7 BV/h。在最佳工艺条件下,西兰花籽出油率为 24.03%。采用超临界 CO₂ 萃取西兰花籽油,所得油品为黄色、清澈、无溶剂残留、味道纯正。

西兰花籽油中不饱和脂肪酸的含量为 92.36%,主要为芥酸和油酸,其中芥酸的含量高达 58.26%。因此,可以进一步研究西兰花籽油在工业方面的应用。

参考文献:

- [1] 杨连君. 西兰花小档案[J]. 饮食科学,2003(10):26.
- [2] ALBENA T, DINKOVA K, RUMEN V, et al. Glucosinolates and isothiocyanates in health and disease[J]. Trends Mol Med,2012,18(6):337-347.
- [3] 李小冬,郭贝贝,杨英士,等. 萝卜硫素抗癌机制研究进展[J]. 中药材,2015,38(8):1768-1772.
- [4] HEISS E, HERHAUS C, KLIMO K, et al. Nuclear factor κB is a molecular target for sulforaphane-mediated anti-inflammatory mechanisms[J]. J Biol Chem,2001,276(34):32008-32015.
- [5] 洪姣,王佳蕊,黄春琦,等. 西兰花预防和治疗肿瘤研究的新进展[J]. 肿瘤药学,2014,4(6):405-409.
- [6] DAXENBICHLER M E, SPENCER G F, CARLSON D G, et al. Glucosinolate composition of seeds from 297 species of wild plants [J]. Phytochemistry, 1991, 30(8):2623-2638.
- [7] 林毅,张金娟,李晓露,等. 西兰花种子中萝卜硫素的提取工艺研究[J]. 化学与生物工程,2014,31(12):48-50.
- [8] 郑芸岭. 超临界流体萃取及其在油脂工业中的应用[J]. 粮食与油脂,1995(1):37-44.

(下转第 17 页)

表5 三叶木通籽油主要质量指标

项目	微波辅助超临界 CO ₂ 萃取的三叶木通籽油	未经微波预处理的超临界 CO ₂ 萃取的三叶木通籽油
气味、滋味	具有三叶木通籽油固有的香味和滋味、无异味	具有三叶木通籽油固有的香味和滋味、无异味
透明度	澄清、透明	澄清、透明
色泽(25.4 mm 槽)	黄 25 红 0.5	黄 25 红 0.6
水分及挥发物/%	0.16	0.19
过氧化值/(mmol/kg)	2.2	1.4
酸值(KOH)/(mg/g)	0.6	0.9
总黄酮含量/(mg/kg)	137.3	87.5

(2)微波辅助超临界 CO₂ 萃取和未经微波处理直接超临界 CO₂ 萃取的三叶木通籽油相比,除了过氧化值,水分、酸值等均具有优势,且能够很好地保留三叶木通籽油中的总黄酮。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志:第 29 卷[M]. 北京:科学出版社, 2001:9.
- [2] 张燕君,党海山,杨路路,等. 药用植物三叶木通野生资源的地理分布与调查[J]. 中国野生植物资源,2013,32(3):58-62.
- [3] 罗赛男,卜范文,程小梅,等. 浅谈三叶木通在湖南地区开发的市场前景[J]. 特种经济动植物,2017(5):44-45.
- [4] 郑庆安,杨崇仁. 木通科植物的化学分类[J]. 植物学通报,2001,18(3):332-339.
- [5] 马传国,董学工,程亚芳. 三叶木通籽成分及三叶木通籽油的理化指标分析[J]. 中国油脂,2009,34(9):77-79.
- [6] 白成科. 猫儿屎和三叶木通种子油中脂肪酸成分的 GC-MS 分析[J]. 西北植物学报,2007,27(5):1035-1038.
- [7] 谢小霞,葛发欢. 超临界 CO₂ 萃取三叶木通种子油的研究[J]. 中草药,2007,30(3):345-349.
- [8] 郑子新,张荣欣. 构成脂肪的脂肪酸和必需脂肪酸:营养与健康卷[M]. 成都:四川人民出版社,1999:50-51.
- [9] 周娜娜. 三叶木通籽油提取及生物活性研究[D]. 长沙:中南林业科技大学,2018.
- [10] 周瑜,梁良,石向群,等. 不同种源预知子籽的油脂含量及其油脂脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂,2018,43(3):83-89.
- [11] 刘灿,江慎华,徐玲玲,等. 氢化裂解三叶木通油制备生物柴油的研究[J]. 中国粮油学报,2015,30(1):76-80.
- [12] 吴雪辉,陈北光,黄永芳,等. 超临界 CO₂ 萃取茶油的工艺条件研究[J]. 食品科技,2007(2):139-141.
- [13] 陆少兰,谭传波,郝泽金,等. 微波预处理-超临界 CO₂ 萃取牡丹籽油的工艺研究[J]. 中国油脂,2015,40(5):9-13.
- [14] 黄闪闪,吴苏喜,谭传波. 微波预处理-超临界 CO₂ 萃取高品质茶籽油的工艺研究[J]. 食品工业科技,2014,35(24):253-263.
- [15] 姚菲,吴苏喜. 微波处理对油茶籽提油速率和油脂品质的影响[J]. 食品工业,2012,33(5):66-68.
- [16] 性质研究[D]. 南京:南京农业大学,2007.
- [17] 沈晓京,赖炳森,陈镇童,等. 超临界萃取时间对植物药油脂产率及脂肪酸质量的影响[J]. 中国医药工业杂志,2002,33(11):533-535.
- [18] 谭韩英,陈振林,杨军君,等. 超临界 CO₂ 萃取红瓜子仁油工艺及其脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂,2017,42(11):24-27.
- [19] 江勇,王兴国,孙冀平. 芥酸及其衍生物制取[J]. 粮食与油脂,2002(3):30-32.

(上接第4页)

- [9] 贺绍琴,张君萍,阿布力米提·伊力,等. 莴苣籽油的超临界 CO₂ 萃取工艺及其脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂,2015,40(1):1-5.
- [10] 原姣姣,王成章,陈虹霞. 不同品种油茶籽的含油率和脂肪酸组成分析研究[J]. 中国油脂,2012,37(1):75-78.
- [11] 周晶,冯淑华. 中药提取分离新技术[M]. 北京:科学出版社,2010:153-158.
- [12] 周家乐. 超临界二氧化碳萃取葱子油成分分析及理化