

油脂制备

微波辅助超临界 CO₂ 萃取三叶木通籽油的工艺研究李杏元¹, 张旺喜²

(1. 黄冈职业技术学院 生物与制药工程学院, 湖北 黄冈 438002; 2. 湖北工业大学, 武汉 430068)

摘要: 为保证超临界 CO₂ 萃取三叶木通籽油的品质, 运用微波技术对原料进行预处理。采用单因素实验和正交实验对微波预处理工艺条件及超临界 CO₂ 萃取工艺条件进行优化。结果表明: 微波预处理最佳工艺条件为微波处理时间 90 s、原料粉碎粒度 80 目、原料水分含量 7.0%, 超临界 CO₂ 萃取最佳工艺条件为萃取温度 45℃、萃取压力 30 MPa、萃取时间 2.5 h, 在此条件下三叶木通籽油提取率高达 95.3%。该工艺条件下所得三叶木通籽油品质较高, 总黄酮含量高达 137.3 mg/kg。

关键词: 三叶木通籽油; 微波辅助; 超临界 CO₂ 萃取

中图分类号: TS225.1; TS224 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)12-0013-05

Microwave – assisted supercritical CO₂ extraction of *Akebia trifoliata* seed oil

LI Xingyuan¹, ZHANG Wangxi²

(1. College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Huanggang Polytechnic College, Huanggang 438002, Hubei, China; 2. Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: In order to ensure the quality of *Akebia trifoliata* seed oil extracted by supercritical CO₂, microwave technology was used to assist the pretreatment of raw materials. The conditions of microwave pretreatment and supercritical CO₂ extraction were optimized by single factor experiment and orthogonal experiment. The results showed that the optimal microwave pretreatment conditions were obtained as follows: microwave pretreatment time 90 s, *Akebia trifoliata* seed granularity 80 meshes and *Akebia trifoliata* seed moisture content 7.0%. The optimal supercritical CO₂ extraction conditions were obtained as follows: extraction pressure 30 MPa, extraction temperature 45℃ and extraction time 2.5 h. Under the optimal conditions, the oil extraction rate was 95.3%, and the quality of *Akebia trifoliata* seed oil was higher, and total flavonoids content was up to 137.3 mg/kg.

Key words: *Akebia trifoliata* seed oil; microwave assist; supercritical CO₂ extraction

三叶木通为木通科木通属落叶木质藤本植物, 其果实俗名八月炸、八月瓜、野香蕉等, 其成熟的种子叫预知子。三叶木通果长圆形, 直或稍弯, 成熟时灰白略带淡紫色; 种子多数, 扁卵形, 种皮红褐色或黑褐色^[1]。三叶木通原产于中国、朝鲜和日本, 主要分布在我国的湖南、河南、陕西、安徽、浙江、江西、重庆、福建、湖北、广东、广西、四川、云南、贵州等地^[1-2], 在湖南常德、怀化、浏阳等地已经开始进行集中成片驯化种植^[3]。

三叶木通果实风味独特, 果肉中的蛋白质、维生素、矿物质、有机酸等营养成分丰富, 可新鲜食用, 亦可用于酿酒和制作饮料等; 其种子富含油脂、纤维、蛋白质和矿物质, 油脂含量高达 28% ~ 30%^[4], 油中主要脂肪酸为油酸、亚油酸、棕榈酸, 其不饱和脂肪酸油酸和亚油酸含量高达 70%^[5-7], 这两种不饱和脂肪酸能够防止心脑血管疾病的发生^[8]。从已有的文献^[9-11]来看, 对三叶木通籽油的研究较少, 主要集中在三叶木通籽油的脂肪酸分析。

超临界 CO₂ 萃取技术具有低温、环保、安全和可保留生物活性物质的特点, 被广泛应用于高端植物油脂的提取^[12]。微波技术具有快速传热传质、无

收稿日期: 2018-06-28; 修回日期: 2018-09-18

作者简介: 李杏元(1975), 女, 副教授, 硕士, 研究方向为食品安全与质量控制(E-mail) 106796296@qq.com。

污染等优点,与超临界 CO₂ 萃取技术相结合能够进一步提高油脂提取率、缩短萃取时间、提高油脂品质^[13-15]。

本文研究了微波预处理辅助超临界 CO₂ 萃取三叶木通籽油的工艺,以期为开发高品质三叶木通籽油提取工艺提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

三叶木通籽,购于湖南常德;CO₂ 气体,纯度 99.99% (食品级)。

HA221-50-06-C 型超临界萃取装置,江苏南通华安超临界萃取有限公司;UV-1780 紫外可见分光光度计,岛津仪器(苏州)有限公司;G80F20CN2L-B8(R0) 家用微波炉(800 W);Practum224-1CN 电子分析天平;Model F 罗维朋比色仪,英国 Tintometer 公司;PRACTUM 5101-1CN 电子天平;M20 通用研磨机,德国艾卡集团公司;实验标准筛。

1.2 实验方法

1.2.1 三叶木通籽油的微波辅助超临界 CO₂ 萃取工艺

称取 500 g 粉碎的三叶木通籽粉在一定微波条件下进行预处理,再将微波预处理后的三叶木通籽粉放置于超临界 CO₂ 萃取装置中,在一定条件下进行萃取,得到三叶木通籽油。计算三叶木通籽油提取率。三叶木通籽油提取率 = 三叶木通籽油质量 / (三叶木通籽粉质量 × 含油率) × 100%。

1.2.2 微波预处理条件优化

在一定的原料水分含量、原料粉碎粒度和微波处理时间下对三叶木通籽进行预处理后,在萃取压力 30 MPa、萃取温度 45℃、萃取时间 2.5 h 的条件下对三叶木通籽油进行超临界 CO₂ 萃取,计算三叶木通籽油提取率。采用单因素实验考察微波预处理条件对三叶木通籽油提取率的影响。在此基础上进行 L₉(3⁴) 正交实验优化。

1.2.3 超临界 CO₂ 萃取条件优化

称取 1.2.2 最优微波预处理条件下的三叶木通籽粉 250 g 于萃取釜,根据实验条件设置参数进行萃取,萃取液从分离釜底部放出,室温称量,并计算三叶木通籽油提取率。采用单因素实验分别考察萃取压力、萃取温度和萃取时间对三叶木通籽油提取率的影响。在此基础上进行 L₉(3⁴) 正交实验优化。

1.2.4 三叶木通籽油理化指标分析

透明度、气味、滋味:GB/T 5525—2008;水分及挥发物含量测定:GB 5009.3—2016;酸值测定:

GB 5009.229—2016;过氧化值测定:GB 5009.227—2016;色泽测定:GB/T 22460—2008。

1.2.5 三叶木通籽油中总黄酮含量测定

称取 10 g 三叶木通籽油于烧瓶中(精确到 0.000 1 g),加入 20 mL 60% 乙醇溶液,在 70℃ 下搅拌提取 1 h,离心,收集上清液,重复提取 1 次,合并 2 次上清液并转移至 50 mL 容量瓶中,用 60% 乙醇溶液定容,待测。

将芦丁标准样品用 60% 乙醇溶液溶解,并制备 20、40、80、120、160 μg/mL 的标准梯度溶液,吸取 1 mL 各标准梯度溶液分别置于 25 mL 容量瓶中,分别用 60% 乙醇溶液添至 10 mL,加入 1 mL 5% 亚硝酸钠溶液,摇匀,放置 6 min,再加入 1 mL 10% 硝酸铝溶液,6 min 后加入 10 mL 4% 氢氧化钠溶液,混匀,再用 60% 乙醇溶液定容至刻度,摇匀,放置 15 min 后在波长 510 nm 处测定吸光度,以吸光度 (A) 为纵坐标,芦丁标准溶液质量浓度 (X) 为横坐标,绘制标准曲线,得到的回归方程为: $A = 0.0005X + 0.0012$, $R^2 = 0.9931$ 。

吸取 3 mL 待测溶液于不同的 25 mL 容量瓶中,与标准溶液相同条件操作进行比色测定吸光度,根据吸光度在标准曲线上找出对应的质量浓度并计算总黄酮含量。

2 结果与讨论

2.1 微波辅助预处理单因素实验

2.1.1 微波处理时间对三叶木通籽油提取率的影响

水分含量为 7.0% 的三叶木通籽粉碎过 80 目标准筛,以提取率为衡量指标,考察微波处理时间 (0、30、60、90、120 s) 对三叶木通籽油提取率的影响,结果如图 1 所示。

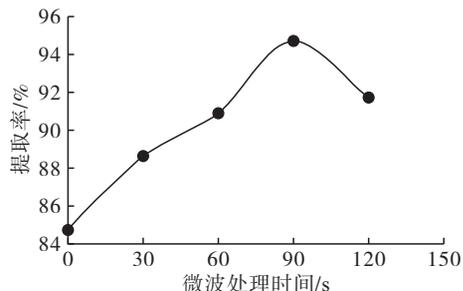


图 1 微波处理时间对三叶木通籽油提取率的影响

由图 1 可知,随着微波处理时间不断延长,三叶木通籽油的提取率先上升后下降。在一定的时间范围内,随着微波处理时间不断延长,微波处理时间对提取率的影响效果明显,但一定时间后,微波处理时间过长可能会导致油料焦化,从而导致油脂提取率

降低。因此,选取微波处理时间为90 s。

2.1.2 原料粉碎粒度对三叶木通籽油提取率的影响

水分含量为7.0%的三叶木通籽粉碎后微波处理90 s,以提取率为衡量指标,考察原料粉碎粒度(20、40、60、80、100、120目)对三叶木通籽油提取率的影响,结果如图2所示。

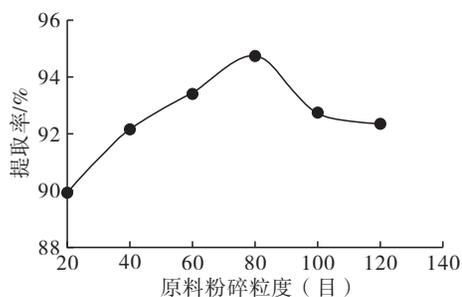


图2 原料粉碎粒度对三叶木通籽油提取率的影响

由图2可知,三叶木通籽油提取率随着原料粉碎粒度增加先上升后下降,原料粉碎程度越高,原料细胞被破坏的程度也就越高,油脂越容易从细胞中溶解出来。但原料粉碎程度太高,原料之间间隙就越小,很容易结块成团而不利于CO₂流体与油脂之间的接触,另外在超临界CO₂萃取过程中,易造成过滤片堵塞^[10]。因此,选取原料粉碎粒度为80目。

2.1.3 原料水分含量对三叶木通籽油提取率的影响

一定水分含量的三叶木通籽粉碎过80目标准筛后微波处理90 s,以提取率为衡量指标,考察原料水分含量(4.1%、5.5%、7.0%、8.2%、10.3%)对三叶木通籽油提取率的影响,结果如图3所示。

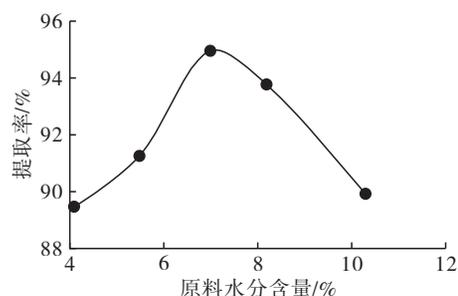


图3 原料水分含量对三叶木通籽油提取率的影响

由图3可知,三叶木通籽油提取率随原料水分含量升高先上升后降低,当原料水分含量达到7.0%时提取率最高。适当的原料水分含量有利于CO₂流体的扩散及传质,促进了油脂与CO₂流体之间的接触及油脂在CO₂流体中的溶解,提高提取率。同时当物料含有适当水分时,在微波作用下,物料被快速加热,里面水分迅速蒸发,形成巨大的内部

压力,促使水分迅速扩散至物料表面挥发,从而促使物料达到一定的膨化效果^[12],亦可提高提取效率。

2.2 微波辅助预处理最佳参数的正交实验优化

微波预处理正交实验因素水平见表1,微波预处理正交实验方案与结果见表2。

表1 微波预处理正交实验因素水平

水平	A 微波处理时间/s	B 原料粉碎粒度(目)	C 原料水分含量/%
1	60	60	5.5
2	90	80	7.0
3	120	100	8.2

表2 微波预处理正交实验方案与结果

实验号	A	B	C	提取率/%
1	1	1	1	83.2
2	1	2	2	90.6
3	1	3	3	87.3
4	2	1	2	93.2
5	2	2	3	93.5
6	2	3	1	86.9
7	3	1	3	88.1
8	3	2	1	87.8
9	3	3	2	88.7
k_1	87.0	88.2	86.0	
k_2	91.2	90.6	90.8	
k_3	88.2	87.6	89.6	
R	4.2	3.0	4.8	

由表2可知,以提取率为评价指标,各因素影响程度依次为C>A>B,微波预处理最佳工艺条件为A₂B₂C₂,即:微波处理时间90 s,原料粉碎粒度80目,原料水分含量7.0%。在最佳工艺条件下,经超临界CO₂萃取后三叶木通籽油提取率可达95.1%。

2.3 微波辅助超临界CO₂萃取三叶木通籽油的单因素实验

2.3.1 萃取压力对三叶木通籽油提取率的影响

在萃取时间2.0 h、萃取温度40℃的条件下,按1.2.3方法考察萃取压力(20、25、30、35、40 MPa)对三叶木通籽油提取率的影响,结果如图4所示。

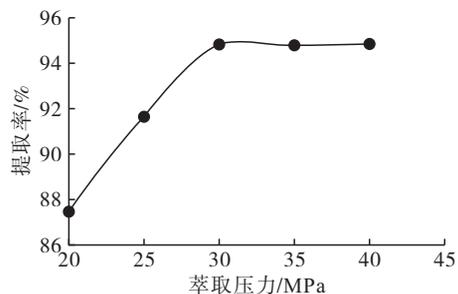


图4 萃取压力对三叶木通籽油提取率的影响

由图4可知,经微波辅助预处理的三叶木通籽油提取率随萃取压力升高先上升后趋于平衡。随着萃取压力增加,处于超临界下的CO₂密度增大,超临界CO₂对目标物的溶解能力大大增强,但超过一定萃取压力后,CO₂的溶解能力达到饱和,提取率趋于平稳。故选取萃取压力30 MPa为宜。

2.3.2 萃取温度对三叶木通籽油提取率的影响

在萃取时间2.0 h、萃取压力30 MPa的条件下,按1.2.3方法考察萃取温度(25、30、35、40、45、50℃)对三叶木通籽油提取率的影响,结果如图5所示。

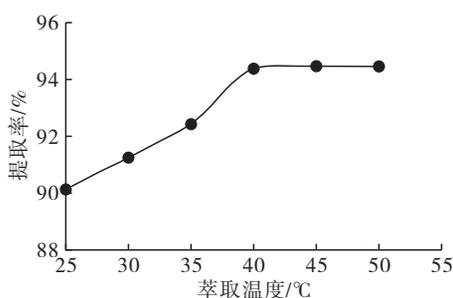


图5 萃取温度对三叶木通籽油提取率的影响

由图5可知,微波辅助预处理后的三叶木通籽油提取率随萃取温度升高先上升后趋于平衡。温度对萃取过程有显著影响,温度升高,分子热运动剧烈,有效成分与超临界流体的接触更充分,提高提取率。但温度升高到一定值后,提取率不再增加。故选取萃取温度40℃为宜。

2.3.3 萃取时间对三叶木通籽油提取率的影响

在萃取温度40℃、萃取压力30 MPa条件下,按1.2.3方法考察萃取时间(0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h)对三叶木通籽油提取率的影响,结果如图6所示。

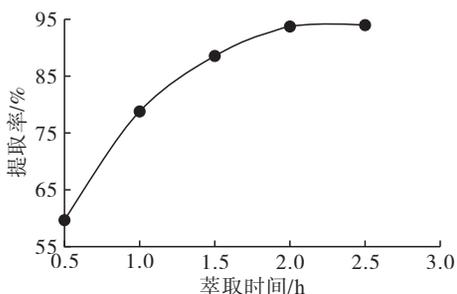


图6 萃取时间对三叶木通籽油提取率的影响

由图6可知,微波辅助预处理后的三叶木通籽油提取率随萃取时间延长先上升后趋于平衡。当萃取时间为2 h时,提取率达到93.5%,再延长萃取时间,提取率提升不大。考虑到萃取成本和生产效率,选取萃取时间2 h为宜。

2.4 超临界CO₂萃取最佳参数的正交实验优化

超临界CO₂萃取正交实验的因素水平见表3,超临界CO₂萃取正交实验方案与结果见表4。

表3 超临界CO₂萃取正交实验因素水平

水平	A 萃取压力/MPa	B 萃取温度/°C	C 萃取时间/h
1	25	35	1.5
2	30	40	2.0
3	35	45	2.5

表4 超临界CO₂萃取正交实验方案与结果

实验号	A	B	C	提取率/%
1	1	1	1	84.4
2	1	2	2	91.6
3	1	3	3	93.2
4	2	1	2	92.4
5	2	2	3	94.4
6	2	3	1	90.9
7	3	1	3	93.5
8	3	2	1	89.7
9	3	3	2	94.6
k_1	89.7	90.1	88.3	
k_2	92.6	91.9	92.9	
k_3	92.6	92.9	93.7	
R	2.9	2.8	5.4	

由表4可知,以提取率为评价指标,各因素影响程度依次为C>A>B,因萃取压力 $k_2 = k_3$,考虑成本,故选择A₂,超临界流体萃取最佳工艺条件为A₂B₃C₃,即:萃取压力30 MPa,萃取温度45℃,萃取时间2.5 h。在最佳工艺条件下,三叶木通籽油提取率可达95.3%。

2.5 微波辅助超临界CO₂萃取的三叶木通籽油的主要质量指标

在微波辅助超临界CO₂萃取最佳工艺条件下所得三叶木通籽油的主要质量指标见表5。

由表5可知,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、酸值均具有优势,而且其总黄酮含量高达137.3 mg/kg,高于未经微波处理萃取的三叶木通籽油总黄酮含量87.5 mg/kg。过氧化值出现异常可能与微波处理时间有关系,微波处理时间过长导致油料中产生脂质过氧化。

3 结论

(1)微波辅助超临界CO₂萃取三叶木通籽油最佳工艺条件为:微波处理时间90 s,原料粉碎粒度80目,原料水分含量7.0%,萃取温度45℃,萃取压力30 MPa,萃取时间2.5 h。在最佳工艺条件下,三叶木通籽油提取率可达95.3%。

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