

玉米皮中亚油酸超临界 CO₂ 萃取技术的研究

刘婷婷, 丁 伟, 王大为*

(吉林农业大学食品科学与工程学院, 吉林 长春 130118)

摘 要: 采用超临界 CO₂ 选择性萃取技术从玉米皮中提取亚油酸(LA)。对影响 LA 提取率的主要因素压力、温度、时间及 CO₂ 流量进行研究和分析, 并利用气相色谱法(GC)对玉米皮亚油酸(CSLA)进行定性定量分析。通过正交试验优化萃取工艺条件, 当萃取压力 25MPa, 萃取温度 35℃, 萃取时间 90min, CO₂ 流量 25L/h 时萃取效果最好, 此时 LA 提取率为 3.41g/100g 玉米皮。

关键词: 超临界 CO₂ 萃取; 玉米皮; 亚油酸; 气相色谱

Study on Technique of Supercritical CO₂ Extraction of Linoleic Acid in Corn Skin

LIU Ting-ting, DING Wei, WANG Da-wei*

(College of Food Science and Engineering, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: Corn skin linoleic acid(CSLA) was extracted through supercritical CO₂ fluid extraction technology. The major influence factors such as extraction pressure, extraction temperature, extraction time and CO₂ flow were studied and analysed, and the conditions were determined. CSLA were qualitative and quantitative analysed through gas chromatography. Optimized the technological condition through orthogonal test, when the extraction pressure 25 MPa, temperature 35℃, time 90 min, CO₂ flow 25 L/h, the result is best, the CSLA percentage extraction is 3.41 g per 100 g corn skin.

Key words supercritical fluid extraction; corn skin; linoleic acid; gas chromatography

中图分类号: 0658.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)10-0222-04

收稿日期: 2007-06-25

*通讯作者

基金项目: 国家“十五”重大科技攻关专项(2001BA501A01)

作者简介: 刘婷婷(1984-), 女, 硕士研究生, 主要从事功能食品的研究和开发。

常用的抗氧化剂 BHA 相当, 所以, 开发和利用葵花籽粕中的葵花粕乙醇提取物有很好的前景和经济效益。

3 结 论

3.1 葵花粕乙醇提取物的提取

通过单因素分析得到最优的提取工艺条件: 提取料液比 1:10、时间 30min、温度 40℃, pH 值 6.5。在最佳工艺的基础上得到葵花籽粕中的葵花粕乙醇提取物的含量为 2.52%。

3.2 还原力的测定

同浓度的葵花粕乙醇提取物的还原力高于 VC, 所以葵花粕乙醇提取物的抗氧化能力比 VC 强。

3.3 葵花粕乙醇提取物的抗氧化性

同时通过采用 Rancimat 仪测定出当葵花粕乙醇提取

物浓度为 187.5mg/ml 时的抗氧化性最佳。同浓度的葵花粕乙醇提取物食用油氧化稳定性诱导时间与 BHA 相当、高于 VC、低于 VE, 从而得到葵花粕乙醇提取物的抗氧化性小于 VE, 大于 VC 和 BHA。

参考文献:

- [1] 高荣丽, 陶冠军, 杨严俊. 葵花籽粕的综合利用[J]. 食品工业科技, 2006, 27(7): 138-140.
- [2] 豆海港. 花椒粗提物抗氧化作用研究[D]. 儋州: 华南热带农业大学, 2006.
- [3] HUANG D J, LIN C D, CHEN H J, et al. Antioxidant and antiproliferative activities of sweet potato (*Ipomoea batatas*[L. Lam 'Tainong 57'] constituents[J]. Bot Bull Acad Sin, 2004, 45: 179-186.
- [4] 吕丽爽, 曹栋. 葡萄籽中低聚原花青素的抗氧化性的研究[J]. 食品科技, 2000(4): 41-42.

随着人们生活水平的提高,饮食中高能量食品比例的不断增加,糖尿病、高血脂、冠心病、动脉硬化等心脑血管疾病的发病率呈逐年上升趋势。据国内外病理学和营养学专家的大量科学调查和研究结果表明,上述病症产生的原因均与人们的饮食结构密切相关,其中一个重要的原因就是食物中缺乏膳食纤维和必需脂肪酸^[1]。玉米是我国主要农作物之一,玉米加工企业每年产生大量副产物玉米皮^[2],绝大多数直接用作饲料,附加值很低,造成主产品成本高,市场竞争能力差,经济效益低,若能进一步开发利用玉米深加工副产物——玉米皮,可大大提高玉米加工企业的经济效益,同时也是获得功能性食品基料的有效途径。未经处理的玉米皮颜色深黄,脂类含量高于5%,且主要为亚油酸脂。亚油酸是人体所需的必需脂肪酸,长期食用具有降血脂、降血压、抗血栓、预防心脑血管疾病等作用^[3-4]。为改善玉米皮纤维加工性能,制备高品质膳食纤维,需进行脱脂处理。超临界CO₂流体萃取是一种现代新分离技术,超临界状态下CO₂流体具有特异性溶解及穿透能力,可通过改变萃取条件选择性提取物料中某种成分,而且适于热敏性功能成分的提取和分离^[5],与酶法、碱洗、溶剂浸提等常规脱脂方法相比,萃取物及萃余物皆无溶剂残留,既提高了萃取物的安全性,同时萃余物亦可继续作为生产其他产品的原料,提高原料综合利用价值,减少资源浪费^[6]。利用超临界CO₂对玉米皮中脂类进行选择性萃取,一方面获得具有较高营养保健作用的亚油酸,另一方面提高了玉米皮膳食纤维的品质。本实验着重研究了压力、温度、时间和CO₂流量对亚油酸萃取率的影响,利用气相色谱法对萃取物中亚油酸进行定性定量分析,为改善玉米皮膳食纤维品质、提取必需脂肪酸、延长玉米产业链提供科学的参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料

玉米皮(粗脂肪5.82%) 长春大成新资源集团有限公司;食品级CO₂ 长春氧气厂。

1.2 主要仪器及设备

WF-250型万能粉碎机 上海蓝深制药机械有限公司;HA 121-50-02型超临界CO₂萃取装置 南通超临界萃取有限公司;GB204电子天平 Mettler-Toledo Group Switzerland DZF-6050真空干燥箱 上海精宏试验设备有限公司;SH10A快速水分测定仪 上海恒平科学仪器有限公司;GC7900气相色谱仪分析仪 上海天美科学仪器有限公司。

1.3 主要试剂

乙醚、盐酸、氢氧化钠、浓硫酸、碳酸钠、无水乙醇、无水硫酸钠、金属钠等均为分析纯;甲醇、

正己烷为色谱纯;亚油酸(C_{18:2}) 美国Sigma公司。

1.4 方法

1.4.1 工艺流程

乙醇

原料清选去杂→漂洗→干燥→粉碎→超临界CO₂萃取→
 提取物→检验→亚油酸
 脱脂玉米皮→膳食纤维

1.4.2 玉米皮预处理

将玉米皮用20℃以下冷水浸泡2~3h,用流动水洗涤,去除可溶性糖及残存淀粉,离心脱水后于45~60℃条件下干燥至水分含量小于6%,然后粉碎得粒度小于0.174mm的玉米皮纤维备用。

1.4.3 CELA的提取

以乙醇为提携剂采用超临界CO₂萃取技术提取玉米亚油酸。根据超临界CO₂萃取技术的原理,提携剂不变时萃取压力、温度、时间、CO₂流量是影响萃取率的主要因素,准确称取经漂洗、干燥、粉碎处理的玉米皮200g,置于萃取釜中,启动超临界CO₂萃取装置提取玉米皮亚油酸,以萃取物中亚油酸百分含量为考核指标,筛选最佳萃取条件,L₉(3⁴)正交试验设计因素水平见表1。

表1 超临界CO₂萃取L₉(3⁴)正交试验设计
Table 1 Design of L₉(3⁴) orthogonal test on supercritical CO₂ extraction

水平	因素			
	A 压力(MPa)	B 温度(℃)	C 时间(min)	D CO ₂ 流量(L/h)
1	20	35	60	15
2	25	40	90	20
3	30	45	120	25

1.5 成分分析

粗脂肪按GB/T15674—1995规定方法进行。

亚油酸按GB/T17376—1998方法进行定性定量分析。

气相色谱条件:进样口温度240℃,柱箱170℃,检测器250℃,进样量:0.5μl,载气流量:35ml/min,柱压12.3psi。澳大利亚产BPX70型SGE毛细管柱。

2 结果与分析

2.1 超临界CO₂萃取CSLA正交试验结果

采用面积归一法对超临界CO₂萃取物中亚油酸进行定量分析,结果见表2。

由表2极差可知,各因素对C_{18:2}提取率影响程度强弱次序为:A>D>C>B,即萃取压力影响最大,其次是CO₂流量,然后是萃取时间,萃取温度影响最小,按正交试验条件筛选原理,A、D、C选择主要

水平, B 可选择次要水平, 既可保证亚油酸的提取率, 同时萃取体系处于最低温度, 不但节能, 还可保证热敏性营养成分不被高温破坏, 因此最佳萃取条件为: $A_2B_1C_2D_3$ 。与正交表中 $C_{18:2}$ 提取率最高的 4 号样相符, 即萃取压力 25MPa, 萃取温度 35℃, 萃取时间 90min, 流量 25L/h。按此工艺亚油酸提取量为 6.82g/200g 玉米皮, 3.41g/100g 玉米皮, 亦即亚油酸提取率为 3.41%。玉米皮含脂率为 5.82%, 所以提取的亚油酸占玉米皮脂肪的 58.60%。

表2 超临界 CO_2 萃取 $L_9(3^4)$ 正交试验结果
Table 2 Result of $L_9(3^4)$ orthogonal test on supercritical CO_2 extraction

试验号	因素				亚油酸萃取量(g)
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	3.97
2	1	2	2	2	6.13
3	1	3	3	3	6.24
4	2	1	2	3	6.82
5	2	2	3	1	5.46
6	2	3	1	2	5.09
7	3	1	3	2	4.84
8	3	2	1	3	4.18
9	3	3	2	1	3.85
K_1	16.34	15.63	13.24	13.28	
K_2	17.37	15.77	16.80	16.06	
K_3	12.87	15.18	16.54	17.24	
k_1	5.45	5.21	4.41	4.43	
k_2	5.79	5.26	5.60	5.35	
k_3	4.29	5.06	5.51	5.75	
R	1.50	0.20	1.19	1.31	

2.2 各因素对 CSLA 提取率的影响

萃取压力是影响超临界 CO_2 流体萃取效果的关键因素。在温度一定的条件下, 压力增大, CO_2 流体的密度增大, CO_2 流体的溶解能力增大^[7]。亚油酸的提取率随压力的升高而增加, 当压力超过 25MPa, 达到 30MPa 时 $C_{18:2}$ 的提取率开始下降。本研究中, CO_2 流量对 CSLA 提取率影响较大。当 CO_2 流量增加时, CO_2 流速增大, 超临界流体在萃取釜中与原料接触时间相应减少, CSLA 的溶解时间减少, 不利于提取率的提高, 另一方面, 随着 CO_2 流量增加, 超临界 CO_2 流体通过物料的速度加快, 溶剂对 CSLA 的溶解动力增加, 提高萃取能力。本研究中 CO_2 流量增加与 CSLA 萃取率呈正相关, 当 CO_2 流量为 25L/h 提取率最大。萃取时间与提取率成正比关系, 当萃取一定时间后, 萃取时间对提高提取率促进作用变小^[1]。萃取压力, 萃取温度一定时, 萃取时间越长, 提取率越高, 当萃取时间达 90min 后, 亚油酸基本上萃取完毕, 继续延长时间, 提取率反而下降。温度对超临界 CO_2 萃取效果影响较复杂, 一方面, 温度升高, CO_2 密度下降导致 CO_2 流体的溶剂化效应下

降, 使待提取成分的溶解度降低, 提取率下降。另一方面, 温度升高, 分子间热运动加强, 其扩散和传质能力都会增大, 有利于透过物料表层进入深层, 加速待取成分的溶解, 提高提取率^[7]。与有关文献研究不同^[1], 本研究中温度对 CSLA 影响最小, 可能是玉米皮质地疏松, 组织结构间隙大, CSLA 在适当的压力及一定 CO_2 流量的冲击下易于从基质中分离。本研究中萃取压力 25MPa, 萃取温度 35℃, 萃取时间 90min, 流量 25L/h 时 $C_{18:2}$ 提取率最大。

2.3 CSLA 定性分析

亚油酸标品的保留时间为 13.612min, 玉米皮萃取物保留时间为 13.758min, 谱图见图 1 及图 2。

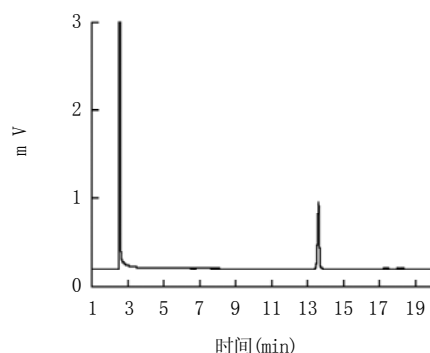


图1 亚油酸标准品标准谱图

Fig.1 Standard spectrum of linoleic acid reference substance

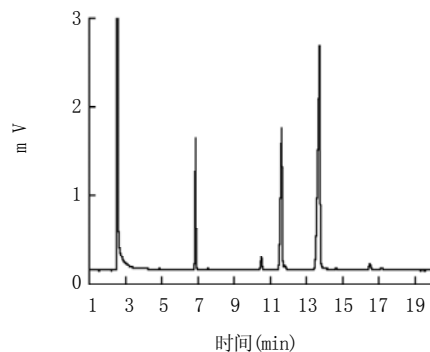


图2 玉米皮萃取物谱图

Fig.2 Spectrum of extracted product of corn skin

由以上谱图分析可知: 两种样品(标品、试样)均在同一条件下进样测试, 保留时间相同即为同一种物质, 玉米皮萃取物与亚油酸标品曲线保留时间一致的谱线, 可认定为相同保留时间峰值代表物为亚油酸^[8-10]。

3 结论

3.1 CSLA 超临界 CO_2 萃取工艺条件为: 萃取压力 25MPa, 萃取温度 35℃, 萃取时间 90min, 流量 25L/h, 在此条件下亚油酸萃取率为取率为 3.41%, 占玉米皮脂

红欏木叶抑菌活性物提取分离研究

钟以举, 唐克华, 钟 维, 黄早成, 卢成瑛

(吉首大学 湖南省林产化工工程重点实验室, 湖南 张家界 427000)

摘 要: 用不同浓度乙醇作提取溶剂, 采用正交试验, 通过抑菌实验得到红欏木叶抑菌活性物质最佳提取条件为: 60% 乙醇、45℃、3h。提取物对金黄色葡萄球菌的最小抑菌浓度为 12.5mg/ml, 对痢疾杆菌为 50mg/ml, 对大肠杆菌为 25mg/ml。提取液抑菌活性具热稳定性, 但在碱性条件下不稳定。溶剂萃取以乙酸乙酯萃取物抑菌活性最强, 硅胶柱层析和薄层层析进一步分离, 得到三个抑菌活性较强的组分, 化学反应和 UV 检测表明其属可水解鞣质类。

关键词: 红欏木叶; 抑菌活性; 柱层析; 薄层层析; 可水解鞣质

Study on Extract and Separate Bacteriostatic Active Composition from

Loropetalum Chinese var. rubrum Leaves

ZHONG Yi-ju, TANG Ke-hua, ZHONG Wei, HUANG Zao-cheng, LU Cheng-ying

(Provincial Key Laboratory of Forest Production and Chemical Engineering, Jishou University, Zhangjiajie 427000, China)

Abstract: Antibioticsubstance of *Loropetalum Chinese var. rubrum* leaves were extracted by the ethanol in orthogonal test. The optimum extracting conditions are: 60% ethanol, 45℃ and 3h. Extract acted on *Staphylococcus aureus*, *Shigella dysenteriae* and *Escheichia coli*, the MIC was 12.5 mg/ml, 50 mg/ml and 25 mg/ml respectively. Extracting solution was not steady in the alkaline environment, but was steady in the hi-temp. Antibioticsubstance could be extracted by the ethyl acetate the three bacteriostatic active composition were isolated with silica gel chromatography and thin-layer chromatography (TLC) in the extract of ethyl acetate. The result of chemical reaction and the examination of UV showed that extracts are hydrolysable tannin.

Key words: *Loropetalum Chinese var. rubrum* leaves; bacteriostatic activity; column chromatography; TLC; hydrolysable tannin

收稿日期: 2007-06-20

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(03JJY6016); 湖南省张家界市高新技术引导资金项目(04HT023)

作者简介: 钟以举(1951-), 男, 副教授, 研究方向为生物资源开发与利用。

肪的 58.60%。

3.2 采用超临界 CO₂ 流体萃取技术提取 CSLA, 具有工艺简单、省时节能、无溶剂残留等优点, 优于传统有机溶剂法, 脱脂后玉米皮是生产高品质膳食纤维的良好原料, 实现玉米皮高附加值综合利用价值。

参考文献:

- [1] 张艳荣, 马福敏, 王大为. 超临界 CO₂ 萃取玉米皮纤维脂类物质的研究[J]. 食品科学, 2005(6): 149-151.
- [2] 尤新. 玉米深加工技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 1-3.
- [3] 王雪青, 苗惠, 胡萍. 膳食中多不饱和脂肪酸营养与生理功能的研究进展[J]. 食品科学, 2004(11): 337-339.

- [4] ADAM O. Linoleic and linolenic acid Intake . In: Dietary omega-3 and omega-6 fatty acids: Biological effects and Nutritional Essentiality[M]. New York: Plenum-press, Series A: Life Sciences, 1989: 391-402.
- [5] 程霜, 崔庆新, 冯泽静. 玉米胚芽油的超临界 CO₂ 萃取[J]. 中国粮油学报, 2002(6): 29-32.
- [6] HENNING, WANGER, RUDOLF E S. Extraction of particals with supercritical fluids in a two-phase flow[J]. AIChEj, 1996, 42(7): 1901-1910.
- [7] 张镜澄. 超临界流体萃取[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 7-77.
- [8] 王德才, 邱士伟, 徐国平. 气相色谱在医学检验中的应用[M]. 哈尔滨: 黑龙江人民出版社, 2000.
- [9] 贾春晓. 现代仪器分析技术及其在食品中的应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
- [10] 王永华. 气相色谱分析应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006.