

两级分步法提取月见草油工艺

王俊国¹, 孙 贺², 马丽娜², 关 忠², 于殿宇^{2,*}

(1. 吉林工商学院, 吉林 长春 130062; 2. 东北农业大学食品学院, 哈尔滨 150030)

摘 要: 采用冷榨法对月见草油进行初榨, 通过单因素和正交试验得出最佳参数为月见草籽初榨最佳温度75℃、水分含量6%、压力3.0MPa、转速36r/min。所得月见草油中 γ -亚麻酸含量为9.5%, 月见草籽初榨饼中残油为8.6%。对月见草籽初榨饼进行超临界CO₂萃取, 通过正交试验确定最佳参数为原料含水量4%、粉碎度50目、萃取时间3h、萃取压力35MPa、萃取温度35℃, 月见草油萃取率达94.9%。

关键词: 月见草油; 冷榨; 超临界CO₂; γ -亚麻酸

Two-Step Extraction of Evening Primrose Oil

WANG Jun-guo¹, SUN He², MA Li-na², GUAN Zhong², YU Dian-yu^{2,*}

(1. Jilin Business and Technology College, Changchun 130062, China;

2. College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: The production process of cold pressed evening primrose oil and the supercritical CO₂ extraction process of oil from the cake left were optimized by orthogonal array design. The optimal process conditions for producing cold pressed evening primrose oil were 75 °C, 6% of water content, 3.0 MPa and 36 r/min. The cold pressed oil obtained under these conditions contained 9.5% γ -linolenic acid and the remaining residue showed a residual oil content of 8.6%. The optimal process parameters for supercritical CO₂ extraction of oil from this residue were found to be 50 mesh of particle size, 4% of water content, 3 h, 35 MPa and 35 °C, resulting in an oil yield of 94.9%.

Key words: evening primrose oil; cold press; supercritical CO₂; γ -linolenic acid

中图分类号: TS221

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)14-0131-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201314027

月见草(*Oenothera biennis* L.)俗称山芝麻、夜来香, 现主产于我国东北东部山区^[1]。成熟干燥的月见草籽非常小, 呈黑褐色, 形状不规则, 表面有尖角^[2]。月见草籽中含有20%~30%的月见草油, 在欧洲有“帝王灵药”的美誉。 γ -亚麻酸是月见草油中最主要的功效成分, 被誉为“21世纪功能性食品的主角”^[3]。它是人体的必需脂肪酸, 具有抗炎、抗脂质氧化、抗血栓、降脂和降糖等作用, 可应用于多种临床疾病^[4-5]; 此外, 经过研究发现其具有抑制癌细胞生长、抑制肿瘤转移和抑制变态反应等作用, 因此月见草油在医疗、保健及食品工业等领域有着广泛的应用前景^[6]。人体自身不能合成 γ -亚麻酸, 只能通过食物来摄取, 而月见草油是获取天然 γ -亚麻酸的最好来源^[7]。鉴于国际市场对月见草油这一功能性油脂的需求, 月见草油的制取技术就显得十分重要^[8]。

冷榨制油和超临界CO₂流体萃取油脂各自优势鲜明, 成为制油的热点方法^[9-10]。在冷榨工艺过程中由于入榨料

坯的温度较低^[11], 因此可以保持油料蛋白质不变性或少变性, 油脂中功能成分不被破坏, 但冷榨出油率较低^[12], 不能做到经济、有效地利用月见草资源。超临界流体萃取是一种新式的萃取技术^[13], 在我国已成功应用于银杏黄酮、茶多酚、茶色素、桉叶油、小麦胚芽油等十几种产品^[14], 能得到高品质、高得率的油脂, 被认为是一种“绿色、可持续发展技术”, 但超临界萃取设备昂贵^[15]。冷榨法省时、省力且成本低廉, 但是出油率不是很高, 将冷榨完的油饼进行超临界萃取可以将月见草油完全榨出, 并保留月见草中较珍贵的 γ -亚麻酸。

本实验利用冷榨法对月见草籽进行初榨, 以 γ -亚麻酸含量为指标, 得到质地优良的月见草油^[16], 再对初榨饼进行超临界CO₂流体萃取月见草油, 研究萃取时间、萃取压力、萃取温度、粉碎度等因素对月见草油产率的影响^[17], 从油脂品质和生产成本考虑, 以期工业化有效生产富含 γ -亚麻酸的月见草油提供理论依据。

收稿日期: 2013-01-23

基金项目: 粮油食品深加工吉林省高校重点实验室开放基金项目(2012004)

作者简介: 王俊国(1964—), 男, 教授, 本科, 研究方向为农产品加工。E-mail: weizhenwei20368@163.com

*通信作者: 于殿宇(1964—), 男, 教授, 硕士, 研究方向为大豆精深加工技术。E-mail: dyu2000@yahoo.com.cn

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

月见草籽由黑龙江省尚志市亚布力圣普土产公司提供, 原料含油量16.1%、含水量为8.8%。

CO₂气体(纯度≥99.0%) 哈尔滨黎明气站。

1.2 仪器与设备

YJYII型榨油机 北京益加益食品机械研究所; 1L HA121-50-01型CO₂超临界萃取装置 江苏华安科研仪器有限公司; YHW1104远红外恒温干燥箱 天津北华仪器厂; 7820A气相色谱仪 美国Agilent公司; CP-Sil-88强极性毛细管气相色谱柱 美国Varian公司; 自制脱色罐; 索式抽提器; XS64分析天平 瑞士梅特勒-托利多公司。

1.3 方法

1.3.1 萃取月见草油的工艺流程

初榨月见草油

原料→调质→初榨→月见草籽初榨饼→干燥→粉碎→装入反应釜→CO₂超临界萃取→分离→月见草油

1.3.2 萃取率的计算

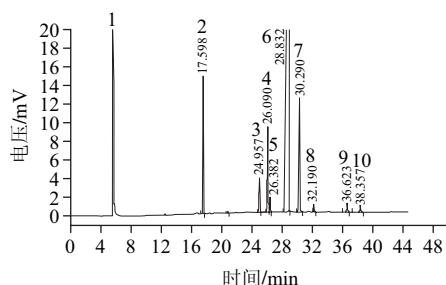
$$\text{萃取率}/\% = \frac{\text{萃取油脂量}/\text{g}}{\text{样品油脂量}/\text{g}} \times 100$$

1.3.3 月见草油中γ-亚麻酸含量的测定

1.3.3.1 月见草油甲酯化^[18]

用滴管移取样品100mg于具塞试管, 加入2.0mL石油醚溶解, 然后边振荡边滴加1mol/L KOH-CH₃OH溶液1.0mL, 密封, 继续振荡1min后, 静置10min, 加适量盐酸溶液至中性, 混匀, 离心, 移取上层液于另一试管中, 加入无水硫酸钠, 用0.45μm膜滤后上机。分别吸取样液1.0μL进样。以各组分的峰面积值, 用校正百分率法计算脂肪酸甲酯的质量百分比含量。

1.3.3.2 气相色谱条件



1.溶剂; 2.C_{16:0}棕榈酸; 3.C_{18:0}硬脂酸; 4.C_{18:1}油酸; 5.C_{18:1}油酸; 6.C_{18:2}亚油酸; 7.C_{18:3} γ-亚麻酸; 8.C_{18:3} α-亚麻酸; 9.C_{20:0}花生酸; 10.C_{20:1}花生油酸。

图1 脂肪酸标准样气相色谱图

Fig.1 GC profile of fatty acid standard sample

进样口温度250℃; 检测器温度260℃; 色谱柱温度150℃, 恒温5min后, 以5℃/min的速度升温至240℃,

保持10min; 氮气(纯度99.99%)流速3mL/min; 氢气(纯度99.99%)流速30mL/min; 空气流速350mL/min; 无分流进样, 进样量1.0μL。其标准样品的气相色谱图见图1。

1.3.4 理化指标的测定

折光指数测定: 参照GB 5527—85《植物油脂折光指数》; 密度测定: 参照GB 5526—85《植物油脂检测: 比重检测法》; 酸值测定: 参照GB 5510—85《粮食、油料检验: 脂肪酸值测定法》; 皂化值测定: 参照GB 5534—85《油脂皂化价测定法》; 碘价测定: 参照GB 5532—85《碘价测定法》。

2 结果与分析

2.1 初榨过程的单因素试验

2.1.1 冷榨温度对月见草油中γ-亚麻酸含量的影响

调节月见草籽水分含量6%、压力3.0MPa、冷榨机转速36r/min, 榨膛温度和物料温度一致, 分别在65、75、85、95℃时进行冷榨, 结果见图2。

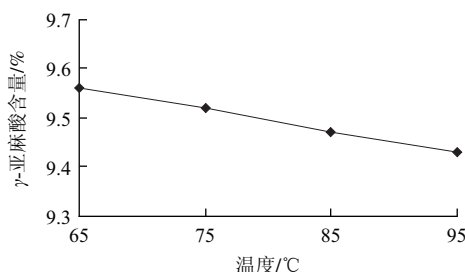


图2 冷榨温度对月见草油中γ-亚麻酸含量的影响

Fig.2 Effect of extraction temperature on the content of γ-linolenic acid in evening primrose oil

冷榨温度对冷榨效果具有双重的影响。从图2可以看出, 随着冷榨温度的升高, γ-亚麻酸含量逐渐降低, 可能是高温对γ-亚麻酸有破坏作用, 但是温度太低, 不利于油脂的挤出, 出油率较低, 饼中残油高, 所以选择冷榨温度为75℃。

2.1.2 物料水分含量对月见草油中γ-亚麻酸含量的影响

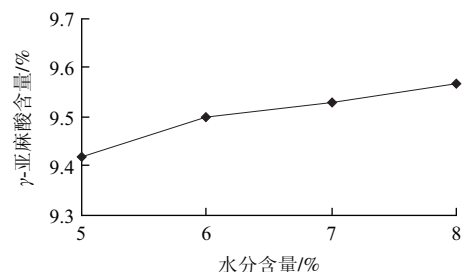


图3 物料水分含量对月见草油中γ-亚麻酸含量的影响

Fig.3 Effect of water content on the content of γ-linolenic acid in evening primrose oil

控制压力3.0MPa、榨膛温度和物料的温度75℃、冷榨机转速36r/min,水分含量分别在5%、6%、7%、8%时进行冷榨,结果见图3。

从图3可以看出,随着物料水分含量的升高, γ -亚麻酸含量逐渐增加,但是水分含量过高,压榨饼不能成型,出油率低,饼中含油高,油脂色泽加深且易变质;水分含量过低,会导致榨膛温度升高,影响出油率,所以水分含量定为6%。

2.1.3 冷榨压力对月见草油中 γ -亚麻酸含量的影响

调节榨膛温度和物料的温度75℃、水分含量6%、冷榨机转速36r/min,压力分别在2.5、3.0、3.5、4.0MPa时进行冷榨,结果见图4。

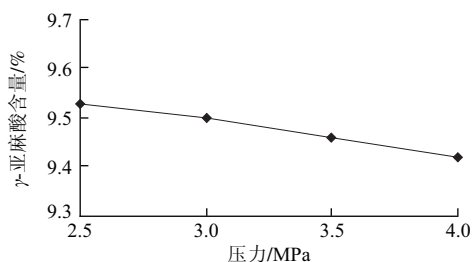


图4 冷榨压力对月见草油中 γ -亚麻酸含量的影响

Fig.4 Effect of extraction pressure on the content of γ -linolenic acid in evening primrose oil

从图4可以看出,冷榨压力越大,月见草油中 γ -亚麻酸含量越低,但压力过低,不利于油脂的挤出,所以压力为3.0MPa时较好。

2.1.4 冷榨机转速对月见草油中 γ -亚麻酸含量的影响

调节榨膛温度和物料的温度75℃、水分含量6%、冷榨压力3.0MPa,冷榨机转速分别为34、36、38、40r/min时进行冷榨,结果见图5。

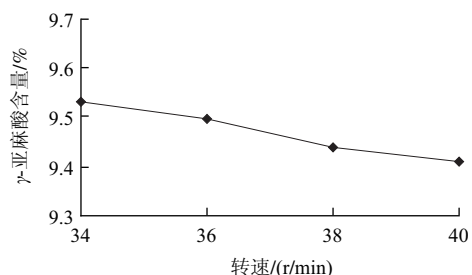


图5 冷榨机转速对月见草油中 γ -亚麻酸含量的影响

Fig.5 Effect of machine speed on the content of γ -linolenic acid in evening primrose oil

从图5可以看出,转速越快,月见草油中 γ -亚麻酸含量越低。这是因为转速越快,物料在冷榨机内受压力、温度作用的时间短,凝胶作用不够,月见草油中 γ -亚麻酸含量越低;转速太慢,不但降低处理量,而且压力和温度对物料的作用均有所降低,冷榨时间较长,对油脂的品质有一定的影响。综合考虑,冷榨机转速为36r/min较好。

2.2 初榨过程的正交试验

通过对单因素试验结果进行分析,得出影响月见草油冷榨效果的主要因素,即冷榨温度、物料水分含量、冷榨压力、冷榨机转速。选用 $L_9(3^4)$ 正交表进行试验,确定初榨条件。因素水平表见表1,正交试验结果见表2。

表1 月见草油冷榨正交试验因素水平表
Table 1 Factors and levels of orthogonal tests

水平	因素			
	A冷榨温度/℃	B物料水分含量/%	C冷榨压力/MPa	D冷榨机转速/(r/min)
1	70	5	2.5	34
2	75	6	3.0	36
3	80	7	3.5	38

表2 月见草油冷榨正交试验设计及结果
Table 2 Results of orthogonal tests

试验号	A	B	C	D	γ -亚麻酸含量/%
1	1	1	1	1	9.38
2	1	2	2	2	9.44
3	1	3	3	3	9.39
4	2	1	2	3	9.48
5	2	2	3	1	9.47
6	2	3	1	2	9.46
7	3	1	3	2	9.43
8	3	2	1	3	9.45
9	3	3	2	1	9.46
k_1	9.403	9.430	9.430	9.437	
k_2	9.470	9.453	9.460	9.443	
k_3	9.447	9.437	9.430	9.440	
R	0.067	0.023	0.030	0.006	

由表2可以看出,冷榨温度对冷榨制油工艺的影响最大,其次是冷榨压力、物料水分含量和冷榨机转速。最适宜的制取条件是 $A_2B_2C_2D_2$,即月见草籽初榨过程最佳条件为温度75℃、水分含量6%、压力3.0MPa、转速36r/min,经验证按此参数实验,所得月见草油中 γ -亚麻酸含量为9.5%,月见草籽初榨饼中残油为8.6%。

2.3 超临界CO₂萃取正交试验

对月见草籽初榨饼超临界CO₂萃取,选取萃取时间、萃取压力、萃取温度、粉碎度为主要影响因素,以含水量为4%的原料,选用 $L_9(3^4)$ 正交表进行试验,确定最佳反应条件。因素水平表见表3,正交试验结果见表4。

表3 月见草油超临界CO₂萃取正交试验因素水平表
Table 3 Factors and levels of orthogonal tests

水平	因素			
	A萃取时间/h	B萃取压力/MPa	C萃取温度/℃	D粉碎度/目
1	2	25	30	40
2	3	30	35	50
3	4	35	40	60

由表4可以看出,各因素对萃取率影响的主次顺序为:萃取温度>萃取压力>粉碎度>萃取时间,本试

验的最佳组合为 $A_2B_3C_2D_2$ ，即萃取时间3h、萃取压力35MPa、萃取温度35℃、粉碎度50目，按最优参数进行试验，所得萃取率达94.9%， γ -亚麻酸含量为9.5%。

表4 月见草油CO₂超临界萃取正交试验设计及结果

试验号	A	B	C	D	萃取率/%
1	1	1	1	1	91.51
2	1	2	2	2	94.73
3	1	3	3	3	86.26
4	2	1	2	3	93.22
5	2	2	3	1	87.17
6	2	3	1	2	94.35
7	3	1	3	2	85.72
8	3	2	1	3	92.64
9	3	3	2	1	94.13
k_1	90.833	90.15	92.833	90.937	
k_2	91.58	91.513	94.027	91.6	
k_3	90.83	91.58	86.383	90.707	
R	0.75	1.43	7.644	0.893	

3 结 论

应用冷榨和超临界CO₂萃取两级分步法提取月见草油，得到初榨实验最佳参数为月见草籽初榨过程最佳温度75℃、水分含量6%、压力3.0MPa、转速36r/min，所得月见草油中 γ -亚麻酸含量为9.5%，月见草籽初榨饼中残油为8.6%。对月见草籽初榨饼进行超临界CO₂萃取，得出最佳萃取条件为原料含水量4%、粉碎度50目、萃取时间3h、萃取压力35MPa、萃取温度35℃，月见草油萃取率达94.9%。整个制油过程中无化学试剂的添加，无溶剂残留问题，提取条件温和，对人体无毒无害，无反式脂肪酸生成，表明该法生产月见草油安全经济。

参考文献：

[1] 李国栋, 范伟, 陆国浩, 等. 月见草油的研究概况[J]. 药学实践杂志, 2003, 21(3): 171-173.

[2] HUDSON B J F. Evening primrose oil and seed[J]. JAOCS, 1984, 61(3): 540-543.

[3] 邓会超, 高树成. 月见草籽的开发与利用[J]. 中国油脂, 1999, 24(2): 54.

[4] 刘春静, 陈月坤, 刘荣荣, 等. 月见草油 γ -亚麻酸绝对含量的测定[J]. 中国油脂, 2012, 37(1): 69.

[5] 赵伟, 蔡广知, 王莎莎, 等. 复方月见草油胶囊中 γ -亚麻酸含量测定分析[J]. 长春中医药大学学报, 2008, 24(1): 264.

[6] ZHAO G, SUTLIFF R L, WEBER C S, et al. Smooth muscle-targeted overexpression of insulin-like growth factor-1 results in enhanced vascular contractility[J]. The Journal of Endocrinology, 2001, 4(1): 26.

[7] 吴素萍. 超临界CO₂萃取月见草籽油的研究[J]. 粮油加工与食品机械, 2006(2): 47-49.

[8] 赵雅霞, 张军辉, 刘玉平. 月见草油中各成分分析[J]. 农产品加工: 学刊, 2010(8): 106-107.

[9] 刘光宪, 冯健雄, 闽华. 冷榨制油技术研究进展[J]. 江西农业学报, 2009, 21(12): 134-136.

[10] 刘彩丽, 张玉军, 宋慧波. 超临界CO₂流体萃取技术提取特种油脂的研究进展[J]. 粮油加工与食品机械, 2005(10): 47-50.

[11] 沈善登. 油茶籽冷榨工艺技术及预处理装备探讨[J]. 中国油脂, 2012, 37(1): 85-87.

[12] 刘玉兰. 植物油生产与综合利用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.

[13] 张慧波, 程闯, 张英杰. 超临界流体在萃取技术中的应用[J]. 辽宁高职学报, 2000(25): 42-44.

[14] 张镜澄. 超临界流体萃取[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

[15] 廖传华, 顾海明, 黄振仁. 超临界CO₂萃取设备的研究[J]. 粮油加工与食品机械, 2002(6): 34-36.

[16] JOHN M D, DORSELYN C C, KUAN J W, et al. Production of linolenic acid in yeast cells expressing an *omega*-3 desaturase from tung (*Aleurites fordii*)[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2004, 81(7): 647-651.

[17] DOUGLAS G H. Effect of temperature programming on the performance of urea inclusion compound-based free fatty acid fractionation[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2006, 83(3): 253-359.

[18] 张恒弼, 储文功, 王治信, 等. 用化学法从月见草油中提取 γ -亚麻[J]. 药学情报通讯, 1990, 3(1): 35-37.