文章编号: 1003 - 7969(2006) 10 - 0061 - 03　　中图分类号: TQ646. 2　　文献标识码: A

唐古特白刺籽油的超临界 CO_2流体萃取及 GC/MS分析

王洪伦[1,3],王小艳[1,3], 张凤枰[2], 张蓉健[2],索有瑞[1]

(1. 中国科学院西北高原生物研究所, 810001西宁市; 2. 国家粮食储备局成都粮食储藏科学研究所, 610031成都市; 3. 中国科学院研究生院, 100049北京市)

摘要:利用超临界 CO_2萃取唐古特白刺籽油,并对籽油进行了 GC/MS分析。实验确定的最佳超临界 CO_2流体萃取条件是:萃取温度 45 ℃, 萃取压力 20 MPa, CO_2流量为 35～40 kg/h,萃取时间 120 min, 在此条件下白刺籽油的萃取率为 15. 11%。利用 GC/MS对白刺籽油分析,发现其不饱和脂肪酸的相对含量高达 93. 37%。比较了超临界 CO_2萃取白刺籽油油样和石油醚萃取白刺籽油油样的理化性质,发现超临界 CO_2流体萃取的籽油质量优于传统溶剂萃取的籽油。

关键词:唐古特白刺;超临界 CO_2萃取;不饱和脂肪酸; GC/MS分析

白刺 (*Nitraria*)是蒺藜科 (*Zygophyllceae*)的旱生或超旱生典型荒漠植物,其抗逆性强,耐干旱盐碱、能适应高温低寒,自然分布在干燥、盐碱、多风、植被稀少的严酷环境中,是防风固沙的优良灌木[1]。柴达木盆地分布的天然白刺林约 3～4万 hm^2,年产白刺鲜果 5～10万 t。唐古特白刺 (*Nitraria tangutorum* Bobr.)是柴达木盆地 3个白刺品种中分布最广的。白刺果实具有较高的经济和药用价值,并得到了研究与开发应用[2～4]。在利用白刺果实时,产出大量白刺籽,其含油率达 10%以上,且含有大量的不饱和脂肪酸[5]。

超临界 CO_2流体萃取 (SFE - CO_2)技术广泛应用于医药、食品、化工等领域。该工艺简单,操作方便,且 CO_2无毒、无味、价廉易得、不易燃,用超临界 CO_2萃取技术提取天然物质,既无溶剂残留又可充分保持其活性[6,7]。本文利用超临界 CO_2萃取白刺籽油,用 GC/MS对其进行了分析研究。

1　材料与方法

1. 1　主要原材料、仪器

白刺籽:采集的唐古特白刺果实,榨汁分离出,晾干,粉碎至粒度为 1. 0 mm左右备用。

氢氧化钾、三氟化硼等试剂均为分析纯。

HA221 - 50 - 06型超临界 CO_2萃取仪:带有 1 L与 5 L两个萃取釜; Milli - Q超纯水系统 (美国 MILLIPORE公司); CO_2纯度为 99. 99%; HP6890型 GC/MS分析仪 (美国 HP公司)。

1. 2　超临界萃取

超临界萃取的基本流程见图 1。

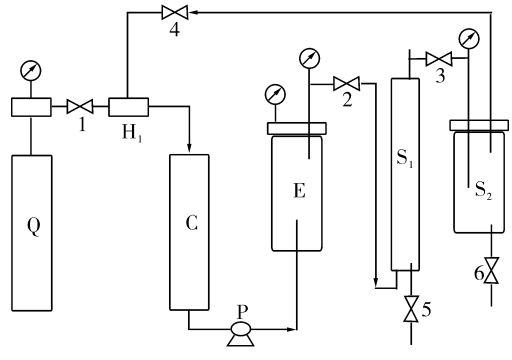

图 1　超临界 CO_2萃取工艺流程

Q. CO_2钢瓶　C. 冷却系统　P. 高压泵　E. 萃取釜

S_1、S_2. 分离釜　1、2、3、4、5、6. 阀门

每次于 1 L萃取釜 (E)中装填粉碎原料 280. 0 g,萃取釜的温度及压力依据每次萃取要求设定,分离釜 S_1设定温度为 39 ℃,压力为 6. 7 MPa;分离釜 S_2设定温度为 36 ℃,压力为 6. 6 MPa。萃取 2 h,每隔 15 min接取籽油。白刺籽油萃取率按下式计算:

$$萃取率(\%) = \frac{萃取所得油的质量}{萃取所用原料的质量} \times 100$$

1. 3　籽油的溶剂提取

将 80 g白刺籽样品用滤纸包好,用石油醚在索氏抽提器中回流 6 h得油样。

1. 4　籽油的 GC/MS分析

1. 4. 1　油样的甲酯化处理　取油样约 60 μL,置于

收稿日期: 2006 - 01 - 24;修回日期: 2006 - 05 - 11

作者简介:王洪伦 (1979 -),男,博士研究生;主要从事天然产物分离分析与生物资源的开发研究工作。

通讯联系人:索有瑞

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

10 mL具塞试管中,加 0.5 mol/L氢氧化钾甲醇溶液 2 mL,充氮气,在 60 ℃水浴中放置 20 min,待油溶解,置室温冷却,加 15%三氟化硼甲醇溶液 2 mL,充氮气,在 60 ℃水浴放置 6 min,置室温冷却,准确加入正己烷 2 mL,振摇,加饱和氯化钠溶液 2 mL,摇匀,静置,取上层溶液测定。

1.4.2 GC/MS分析条件 气相色谱条件:色谱柱 HP-5MS石英毛细管柱(30 m ×0.25 mm ×0.25 μm),柱温从 100 ℃以 20 ℃/min的速度升至 180 ℃保留 2 min,然后以 5 ℃/min的速度升温至 230 ℃,保留 5 min。气化室温度为 280 ℃,进样量 1.5 μL,载气为氦气,柱前压 59.8 kPa,分流比 50∶1。

质谱条件:离子源 EI源,电子能量 70 eV,离子源温度 230 ℃,扫描范围 33～550 u。

2 结果与讨论

2.1 超临界 CO_2 萃取白刺籽油工艺的确定

2.1.1 压力对萃取率的影响 萃取压力是超临界 CO_2 萃取过程中的一个重要参数,是影响白刺籽油在超临界 CO_2中溶解度的主要因素之一。萃取压力增加,使超临界 CO_2 的密度增大,籽油溶解度增大,有利于油的萃取。在萃取温度为 40 ℃, CO_2 流量为 35～40 kg/h的条件下,测定了不同压力(10、15、20、25、30 MPa)对白刺籽油萃取率的影响(见图 2)。由图 2可见,白刺籽油的萃取率随着压力的升高而升高,特别是在压力为 10～20 MPa时,籽油萃取率的升高趋势比较明显。当压力高于 20 MPa时,籽油的萃取率变化不大。当压力较高时,动力消耗必然增加,同时也增加了不安全因素,因此在萃取的过程中选择的最终萃取压力为 20 MPa。

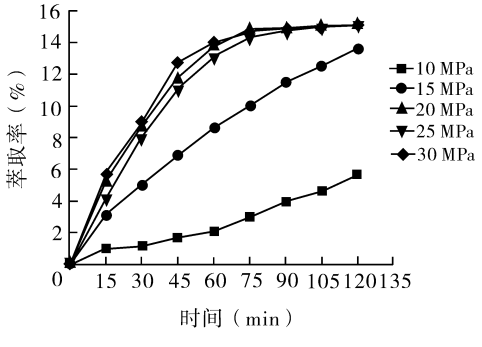

图 2 萃取压力对白刺籽油萃取率的影响

2.1.2 温度对萃取率的影响 萃取温度也是影响白刺籽油萃取率的一个重要参数。在萃取压力为 20 MPa, CO_2 流量为 35～40 kg/h的条件下,考察了不同萃取温度(30、35、40、45、50 ℃)对白刺籽油萃取率的影响(见图 3)。由图 3可见,当温度低于 45 ℃时,白刺籽油的萃取率随着温度的升高而增加,当温度高于 45 ℃时,萃取率逐渐降低。因为低于 45 ℃时,温度的升高使得物质在超临界 CO_2 中的溶解度增高,但是当温度继续升高时, CO_2 的密度降低,其溶解能力相应降低,使得白刺籽油萃取率下降。因此,萃取温度应选择 45 ℃为宜。

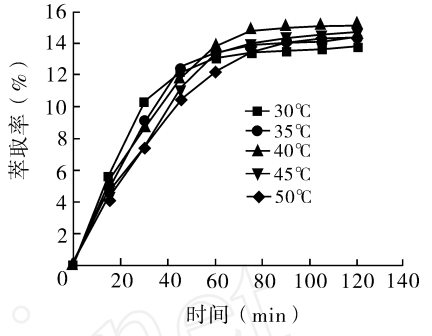

图 3 萃取温度对白刺籽油萃取率的影响

2.1.3 原料粒度及萃取时间对萃取率的影响 实验测定了在萃取压力为 20 MPa、萃取温度为 45 ℃,白刺籽粒度分别为 0.5、0.9、2.0 mm时的萃取效果。结果发现随着粒度的减小,白刺籽油的萃取率逐渐升高,萃取率分别为 5.36%、9.75%和 25.99%。因为随着粒度的减小,可以增加与超临界 CO_2 的接触面积,减少传质阻力,提高油的萃取率。而当粒度过小时会形成高密度的床层,使溶剂流动通道阻塞,影响流体在萃取釜中的传质效率并增加原料的预处理成本。因此,在萃取过程中,原料的粒度不宜过大,并且要保持萃取釜中原料的堆积密度。

白刺籽油萃取率随萃取时间的延长而增加,但时间延长至 90 min时,油的萃取率增加幅度明显减小,至 120 min时,萃取率增加幅度更小。因此,萃取时间选择 120 min比较合适。

通过以上实验最终确定超临界 CO_2 萃取白刺籽油的条件为:萃取温度 45 ℃;萃取压力 20 MPa;萃取时间 120 min;分离釜 S_1 设定温度为 39 ℃,压力为 6.7 MPa;分离釜 S_2 设定温度为 36 ℃,压力为 6.6 MPa。于 1 L萃取釜中装填粉碎的白刺籽 280.0 g,在此条件下萃取得油 42.3 g,白刺籽油的萃取率为 15.11%。

2.2 萃取籽油的 GC/MS分析

利用上述最佳条件萃取白刺籽油,然后进行甲酯化处理进行 GC/MS分析,总离子流图见图 4。根据质谱数据判定各个峰的脂肪酸种类,并分析出各种脂肪酸的相对含量见表 1。

由表 1可以看出,白刺籽油中含有大量的不饱和脂肪酸,其中亚油酸的含量最高,其相对含量为 64.372%,其次为油酸 26.313%,亚麻酸的含量为 2.681%。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

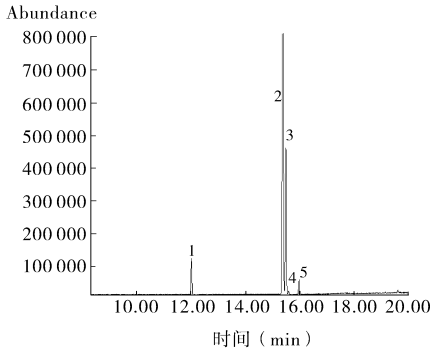

图 4　超临界萃取的白刺籽油 GC/MS分析总离子流图

表 1　超临界 CO_2 萃取白刺籽油中脂肪酸组成

峰　号	脂肪酸	保留时间 (min)	相对含量 (%)
1	棕榈酸 $C_{16:0}$	12.038	5.843
2	亚油酸 $C_{18:2}$	15.398	64.372
3	油　酸 $C_{18:1}$	15.509	26.313
4	硬脂酸 $C_{18:0}$	15.608	0.791
5	亚麻酸 $C_{18:3}$	15.997	2.681

2.3　白刺籽油理化性质

对超临界 CO_2 流体萃取的白刺籽油和石油醚提取的白刺籽油的理化性质进行了对比分析,各理化指标见表 2。由表 2可以看出,超临界 CO_2 萃取的白刺籽油色泽浅,酸值、过氧化值、碘值与皂化值均低于有机溶剂石油醚提取的白刺籽油,这说明超临界 CO_2 萃取的白刺籽油质量要优于石油醚萃取的油样。

表 2　白刺籽油的理化性质

指　标	超临界萃取籽油	石油醚萃取籽油
色　泽	亮黄色	暗黄色
比重 (g/mL)	0.9203	0.9247
折光率 (n^{20})	1.4678	1.4802
酸值 (mgKOH/g)	1.21	2.06
碘值 (gI/100 g)	101.7	125.3
皂化值 (mgKOH/g)	156.2	174.1
过氧化值 (meq/kg)	3.48	5.25

3　结　论

(1)超临界 CO_2 流体萃取白刺籽油的最佳工艺条件为:萃取温度为 45 ℃,萃取压力 20 MPa,萃取时间 120 min,CO_2 的流量 35～40 kg/h。在此条件下白刺籽油的萃取率为 15.11%。

(2)利用 GC/MS分析超临界 CO_2 流体萃取的白刺籽油鉴定出 5种脂肪酸,其中亚油酸的含量高达 64.37%,总不饱和脂肪酸含量高达 93.37%,说明白刺籽油是一种较为理想的营养保健食用油。

(3)对油样理化性质的研究发现,超临界 CO_2 流体萃取的籽油质量优于石油醚萃取所得油样,并且超临界 CO_2 流体萃取工艺与溶剂萃取工艺相比更适于食用油脂的提取,因此利用超临界 CO_2 流体萃取白刺籽油具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 李必华,邢尚军. 白刺及其开发利用 [J].山东林业科技, 1994, (3): 7 - 12.

[2] 索有瑞,王洪伦,汪汉卿. 柴达木盆地唐古特白刺果实降血脂和抗氧化作用研究 [J].天然产物研究与开发, 2004, 16(1): 54 - 58.

[3] 索有瑞,汪汉卿. 青海柴达木盆地唐古特白刺果实的降血糖作用研究 [J]. 食品科学, 2004, 25(7): 164 - 167.

[4] 李天才,索有瑞. 红珍珠降糖胶囊开发研究的生态学意义 [J].青海科技, 2001, (5): 35 - 37.

[5] Suo Yourui, Gao Hang, Wang Hanqing. Chinese *Nitraria Tangutorum* Bobr.: chemical constituents of seed oil extracted by SFE - CO_2 [J]. Natural Prodcut R & D, 2004, 16(1): 16 - 18.

[6] 陈维枢. 超临界萃取的原理和应用 [M]. 北京:化学工业出版社, 1998.

[7] Stahl E, Quirin KW, Gerard D. Dense Gases for Extraction and Refining [M]. Heidelberg: Springer - Verlag Press, 1988.

Supercritical CO_2 fluid extraction of *Nitraria tangutorum* Bobr. seed oil and GC/MS analysis

WANG Hong-lun[1,3], WANG Xiao-yan[1,3], ZHANG Feng-ping[2], ZHANG Rong-jian[2], SUO You-rui[1]

(1. Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, 810001 Xining, China;
2. Chengdu Grain Storage Research Institute, State Administration of Grain Reserves, 610031 Chengdu, China;
3. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 100049 Beijing, China)

Abstract: *Nitraria tangutorum* Bobr. seed oil was obtained by supercritical carbon dioxide extraction and its fatty acid composition was analyzed by GC/MS. The results showed that the optimum parameters were as follows: pressure 20 MPa, temperature 45 ℃, CO_2 flow rate 35～40 kg/h and dynamic extraction time 120 min. The oil yield was 15.11% in the optimum conditions. The oil contained abundant unsaturated fatty acids. The content of unsaturated fatty acid was 93.37%. The oil extracted with supercritical CO_2 was superior to that with petroleum ether.

Key words: *Nitraria tangutorum* Bobr.; supercritical CO_2 extraction; unsaturated fatty acid; GC/MS analysis

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net