

超临界 CO₂ 萃取玉米油中的共轭亚油酸的研究

马永强¹, 孟洁¹, 那治国², 韩春然¹, 张帅¹

(1. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江哈尔滨 150076)

(2. 黑龙江东方学院食品与环境工程学部, 黑龙江哈尔滨 150086)

摘要: 对超临界 CO₂ 萃取玉米油中的共轭亚油酸 (CLA) 进行了研究, 结果表明其萃取最佳条件为: 萃取压力 30 MPa、萃取温度 50 °C、萃取时间 2 h。此时共轭亚油酸的含量为 0.85 mg/mL。

关键词: 超临界 CO₂ 萃取; 共轭亚油酸

文章编号: 1673-9078(2010)1-89-3

Study on Enriching Conjugated Linoleic Acid from Corn oil by Supercritical CO₂ Extraction

MA Yong-qiang¹, MENG Jie¹, NA Zhi-guo², HAN Chun-ran¹, ZHANG Shuai¹

(1. College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

(2. Department of Food and Environmental Engineering, Heilongjiang East College, Harbin 150086, China)

Abstract: Supercritical CO₂ extraction of physiologically active fatty acids- conjugated linoleic acid (CLA) were studied from corn oil. The best conditions were determined as follows: extraction pressure 30 mpa, extraction temperature 50 °C and time 2 h. Under these conditions, the content of conjugated linoleic acid was 0.85 mg/ml.

Key words: Supercritical CO₂ extraction; conjugated linoleic acid

玉米油中含不饱和脂肪酸、维生素E、磷脂等生理活性组份, 营养价值很高。其中亚油酸的含量最高, 约占总不饱和脂肪酸的60%以上。亚油酸是人体必需脂肪酸, 很易被人体吸收, 对预防及辅疗心脏病、动脉硬化、肥胖症及糖尿病有一定的功效^[3]。共轭亚油酸 (Conjugated linoleic acid, CLA) 是一类在9与11位、10与12位或11与13位碳原子处含有顺式或反式共轭双键的十八碳二烯酸, 是亚油酸分子几种位置与几何异构体的通称^[1]。CLA具有抑制癌症和肿瘤的形成、抗动脉粥样硬化、改善免疫功能、降低胆固醇、促进生长等多种生理活性^[2]。玉米油中还含有一定量的磷脂, 它具有防动脉硬化、降低血清胆固醇含量、提高肝功能、改善神经功能等作用, 因此玉米油的开发有着广阔的前景。超临界萃取技术具有良好的应用前景, 随着天然产物的研究深入和超临界萃取技术的成熟及人们对环保的日益重视, 这一技术将会得到更广泛的应用^[4]

1 材料与方法

收稿日期: 2009-08-26

基金项目: 黑龙江省科技厅十一五攻关项目 (2006G0687-00)

作者简介: 马永强(1963-), 男, 教授, 研究方向食品生物加工技术

1.1 材料与试剂

材料: 玉米油 (诸城兴贸玉米开发有限公司油脂分公司); CLA 标准品 (分析纯): Sigma 公司。

试剂: 正己烷 (分析纯)。

仪器: TU1900 紫外分光光度计 (北京普析仪器有限公司); 电热式恒温水浴锅 (箱) (天津欧诺仪器仪表有限公司); 超临界流体 (CO₂) 富集装置 HL-1L/50Mpa-II B (杭州华黎泵业有限公司); 电子天平 (赛多利科学仪器有限公司)。

1.2 工艺流程

玉米油

↓

CO₂ 钢瓶→汇流排→冷冻系统→压缩机→萃取釜→分离釜 I→分离釜 II→汇流排→冷冻系统

↓

玉米油→紫外检测

1.3 试验方法

1.3.1 萃取

将玉米油 200 mL 置入超临界流体萃取设备萃取釜中, 打开冷冻系统, 当温度达到-5 °C时, 开启压缩机, 按工作参数要求, 对玉米油进行循环萃取 2 h, 从

分离釜 I 取料。

1.3.2 样品检测

取待测样品 1 mL 放入 10 mL 容量瓶中, 用正己烷定容, 在 234 nm 下测定吸光度。通过标准曲线计算共轭亚油酸的含量^[9]。

1.3.3 共轭亚油酸标准曲线

分别称取 c9,t11-CLA 和 c10,t12-CLA 标准品 0.2106 g 和 0.2130 g, 分别放入 100 mL 容量瓶中, 用正己烷定容。分别取定容后的溶液 1 mL, 分别放入 100 mL 容量瓶中, 正己烷定容。分别再取定容后的溶液 1 mL 分别放入 10 mL 容量瓶中, 正己烷定容, 在 234 nm 下, 用紫外分光光度计测定其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 共轭亚油酸标准曲

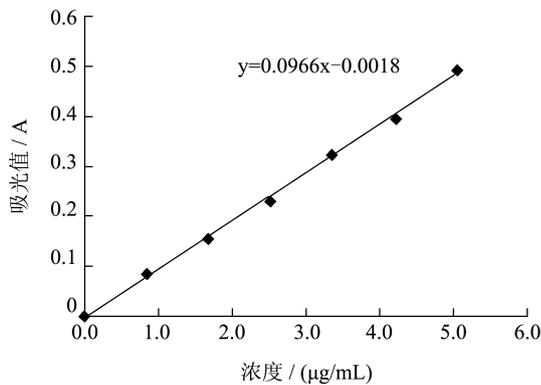


图1 c9, t11-CLA 标准曲线

Fig.1 Calibration curve of c9,t11-CLA

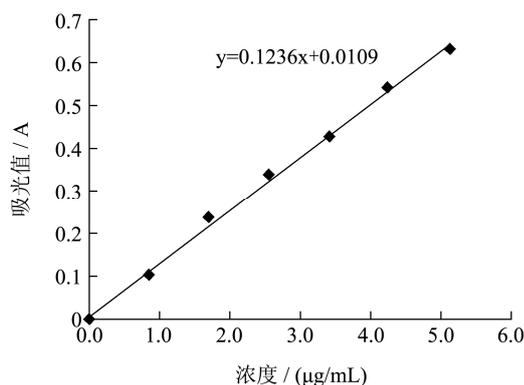


图2 c10, t12-CLA 标准曲线

Fig.2 Calibration curve of c10,t11-CLA

2.2 萃取压力的影响

萃取压力对 CLA 提取效果的影响见图 3, 在温度一定的条件下, 萃取压力增加, CO₂ 流体的密度增大, CO₂ 流体的溶解能力增大, 但压力超过 30 MPa, CLA 的含量并不增加反而减少, 说明在压力 30 MPa 下 CLA

可被大量萃取出来, 考虑到生产的实用性, 压力采用 30 MPa 为宜。

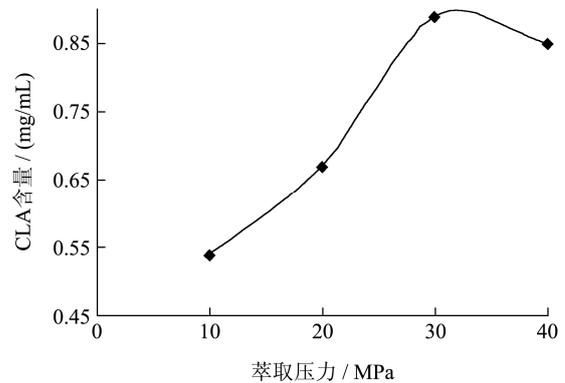


图3 萃取压力对提取效果的影响

Fig.3 Effect of pressure on the extraction of conjugated linoleic acid

2.3 萃取温度的影响

在2.2的基础上, 考察在压力30 MPa、CO₂流量在25 L/h的条件下不同温度对CLA含量的影响。从图4可知, 温度从40 °C升至50 °C时, 温度升高, 分子间热运动加强, 提取物蒸汽压增大, 其扩散系数和传质系数都增大, 有利于透过物料表层进入深层, 加速待取成分的溶解, 提高CLA含量; 但当温度超过50 °C以后, 含量呈下降趋势。温度升高, CO₂分子间的作用力减小, CO₂流体密度下降导致CO₂流体的溶剂化效应下降, 使得待提取成分的溶解度降低, CLA含量下降。本研究中温度取50 °C为宜。

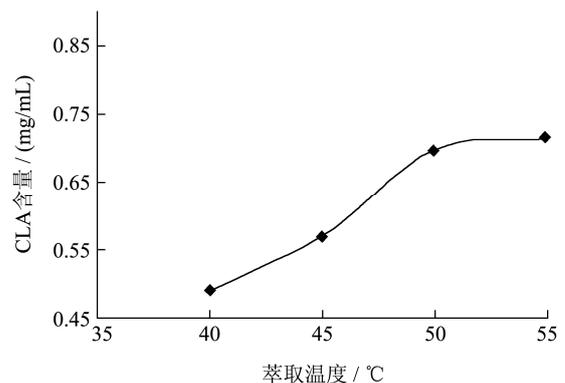


图4 萃取温度对 CLA 提取效果的影响

Fig.4 Effect of temperature on the extraction of CLA

2.4 萃取时间的影响

在压力30 MPa、温度50 °C、CO₂流量25 L/h条件下, 考察萃取时间对CLA提取效果的影响, 结果见图5。从图5可知, 前2 h内, 萃取时间与CLA含量成正相关; 当时间达2 h后, CLA含量增幅减缓, 这表明并不是萃取时间越长越好说明萃取率已达到极限再延长时已无多少益处。为达到充分萃取又不浪费CO₂的目的, 选择

萃取时间2 h为宜。

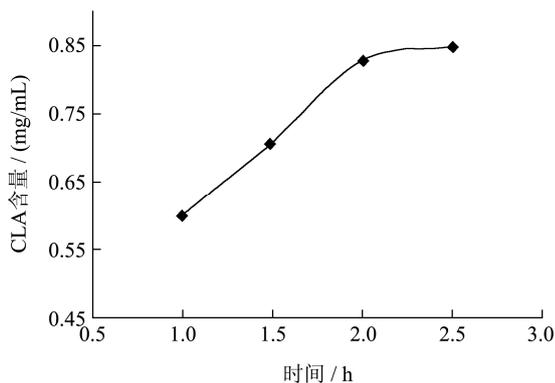


图5 萃取时间对CLA提取效果的影响

Fig.5 Effect of time on the extraction of CLA

2.5 CO₂ 流量对得率的影响

在上一步骤实验的基础上,考察CO₂流量对CLA提取效果的影响,见图6,随着流量的增大,CLA含量也随之升高;但当流量超过25 L/h时,CLA含量变化减缓,随着CO₂流量增加,超临界CO₂流体通过物料的速度加快,在萃取釜中与原料接触时间相应减少不利于提高CLA含量。CO₂流量过度增大并不能提高共轭亚油酸的富集速度,只能增加CO₂的消耗量,所以选25 L/h为最适萃取流量。

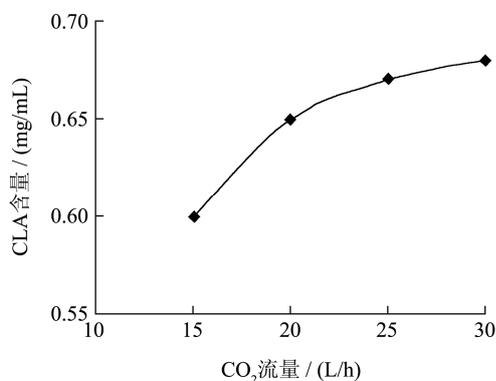


图6 CO₂流量对CLA提取效果的影响

Fig.6 Effect of CO₂ flow rate on the extraction of CLA

2.7 正交实验设计

从单因素试验可以看出,萃取时间、萃取温度和萃取压力对CLA的含量影响较大,不同条件下CLA含量变化明显,而CO₂流量对CLA含量的影响较小,不同条件下CLA含量无明显变化,由于上述原因,正交试验选择萃取压力(A)、萃取温度(B)和萃取时间(C)三个因素进行研究。选择萃取压力(A)分别为10 MPa、20 MPa、30 MPa,萃取温度(B)分别为40 °C、45 °C、50 °C,萃取时间(C)分别为1.5 h、2 h、2.5 h,然后用紫外在234 nm下测定其吸光值。结果见表1。

从表1可得到各因素对CLA含量的影响,顺序是萃取压力>萃取温度>萃取时间,最佳工艺条件萃取压力30 MPa、萃取温度50 °C、萃取时间2 h。

表1 超临界CO₂法富集CLA的正交试验结果

Table 1 Results of the L9(3⁴)orthogonal test for extraction of CLA

试样号	A(萃取压力/MPa)	B(萃取温度/°C)	C(萃取时间/h)	D(空列)	CLA 含量 (mg/ml)
1	10	40	1.5	1	0.51
2	10	45	2.0	2	0.61
3	10	50	2.5	3	0.70
4	20	40	2.0	3	0.57
5	20	45	2.5	1	0.66
6	20	50	1.5	2	0.70
7	30	40	2.5	2	0.80
8	30	45	1.5	3	0.78
9	30	50	2.0	1	0.85
K ₁	1.82	1.88	1.95	2.06	
K ₂	1.93	2.05	2.03	2.11	
K ₃	2.43	2.25	2.16	1.93	
k ₁	0.607	0.627	0.663	0.673	
k ₂	0.643	0.683	0.677	0.703	
k ₃	0.810	0.750	0.720	0.683	
R	0.203	0.123	0.057	0.030	

3 结论

3.1 通过单因素试验确定优化的萃取工艺。由于CO₂流量对CLA的富集影响较小,所以选取CO₂的流量为25 L/h,最终确定萃取的最佳工艺条件为:萃取压力30 MPa、萃取温度50 °C、萃取时间2 h。

3.2 实验证明,在最佳工艺条件下CLA的含量为0.85 mg/ml,原玉米油中CLA含量为0.20 mg/ml,采用超临界CO₂流体萃取技术,能使玉米油中CLA含量明显升高。

超临界CO₂流体萃取具有工艺简单、萃取温度低、不破坏生物活性物质,并能有效防止热敏性物质的氧化,最大限度地保留营养成分等特点,而且无需有机溶剂,是一个环境友好的绿色工艺流程,广泛应用于植物油的提取和精制。同时,该工艺为玉米深加工提供了新的经济生长点,对将玉米资源优势转变为产业优势具有重要意义。

参考文献

(下转第88页)