

沙葱籽油的超临界 CO₂ 萃取及成分分析

张君萍^{1,2}, 侯喜林^{1,2,*}, 董海艳^{1,2}, 俞 阆¹, 马志虎^{1,2}

(1.南京农业大学 作物遗传与种质创新国家重点实验室, 江苏 南京 210095;

2.农业部南方蔬菜遗传改良重点开放实验室, 江苏 南京 210095)

摘 要:以野生沙葱种子为原料,利用超临界 CO₂ 流体萃取沙葱籽油。在单因素试验基础上,采用正交试验设计,考察压力、温度、萃取时间、CO₂ 流量 4 因素对沙葱籽油萃取率的影响。研究得出最佳萃取条件为压力 35MPa、温度 45℃、萃取时间 120min、CO₂ 流量 35kg/h,在此条件下油脂萃取率为 15.00%。利用 GC-MS 对沙葱籽油分析,发现沙葱籽油中不饱和脂肪酸主要为亚油酸(63.24%)和油酸(15.99%),占脂肪酸总量的 86.65%;饱和脂肪酸以棕榈酸(7.93%)为主,占脂肪酸总量的 13.35%。用常规方法对沙葱籽油的理化性质进行测定,结果表明超临界 CO₂ 流体萃取法得到的沙葱籽油各项理化指标均良好,产物纯度高、品质好。

关键词:超临界 CO₂ 流体萃取;沙葱籽油;气相色谱-质谱分析;理化性质

Supercritical Fluid CO₂ Extraction and Composition Analysis of *Allium mongolicum* Seed Oil

ZHANG Jun-ping^{1,2}, HOU Xi-lin^{1,2,*}, DONG Hai-yan^{1,2}, YU Tian¹, MA Zhi-hu^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Crop Genetics and Germplasm Enhancement, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China;

2. Key Laboratory of Southern Vegetable Crop Genetic Improvement, Ministry of Agriculture, Nanjing 210095, China)

Abstract: Supercritical fluid CO₂ extraction was applied to extract oil from *Allium mongolicum* seeds. Based on single factor experiments, the effects of extraction pressure, extraction temperature, extraction time and CO₂ flow rate on extraction rate of *Allium mongolicum* seed oil were explored by orthogonal design. The results indicated that the optimal extraction conditions were extraction pressure of 35 MPa, extraction temperature of 45℃, extraction time of 120 min and CO₂ flow rate of 35 kg/h. Under the optimal extraction conditions, the extraction rate of *Allium mongolicum* seed oil was 15.00%. GC-MS analysis showed that fatty acids in *Allium mongolicum* seed oil were composed of 86.65% unsaturated fatty acids and 13.35% saturated fatty acids. Furthermore, linoleic acid (63.24%), oleic acid (15.99%) and palmitic acid (7.93%) were major fatty acids in *Allium mongolicum* seed oil. Therefore, supercritical fluid CO₂ extraction can provide excellent physico-chemical properties, high purity and quality for *Allium mongolicum* seed oil.

Key words: supercritical fluid CO₂ extraction; *Allium mongolicum* seed oil; GC-MS; physico-chemical property

中图分类号: S633.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)06-0053-04

沙葱为百合科(Liliaceae)葱属(*Allium*)植物,学名蒙古韭(*Allium mongolicum* Regel),是一种多年生鳞茎草本植物,多生长于荒漠地带的砂地或干旱山坡。分布于蒙古国南部、俄罗斯和哈萨克斯坦以及我国西北的内蒙古、甘肃、新疆等地^[1-2]。沙葱是一种可食用的野生蔬菜,富含各种营养成分^[3]和葱属植物特有的活性物质^[4],而且地上部分可入蒙药,主治消化不良、不思饮食、秃疮、青腿病等^[5]。近年来,国内外开展沙葱研究与利用的报道还比较少,而有关沙葱籽的研究更是少见。

为数不多的报道主要集中在沙葱的植物学特征及分布、营养价值、饲用价值、沙葱多糖和挥发油的提取分析及药理作用等方面,而对沙葱籽的研究仅限于沙葱种子的营养价值与生理方面,其化学成分及药理活性方面的研究未见报道。目前,从植物种子中提取油脂的方法有溶剂回流提取法、冷浸法、热榨法、超临界 CO₂ 流体萃取法、超声波萃取法等。但从提取效率、产物纯度、溶剂残留问题等角度综合考虑,超临界 CO₂ 流体萃取技术具有操作方便、能耗低、提取效率高、产品

收稿日期: 2010-06-17

基金项目: 国家公益性行业(农业)科研专项(200903018)

作者简介: 张君萍(1978—),女,博士研究生,研究方向为天然药物化学。E-mail: xj2010zhangjp@sina.com

* 通信作者: 侯喜林(1960—),男,教授,博士,研究方向为园艺与药用植物。E-mail: hxl@njau.edu.cn

纯度高等优点,已经应用于生物医药、食品等领域,尤其在油脂提取中得到较好的应用^[6]。国内超临界 CO₂ 流体萃取已涉及大部分油料作物,并且对一些蔬菜、药用等特种植物开展油脂研究,但关于沙葱籽油的超临界 CO₂ 流体萃取及其成分等方面的研究尚未见报道。沙葱籽含油量 15%,其中富含亚油酸、油酸等不饱和脂肪酸以及多种功能性成分,是一种很好的保健植物油,具有很高的研究与开发价值。本研究利用超临界 CO₂ 流体萃取对野生沙葱籽的油脂类成分进行萃取,利用正交试验法研究萃取工艺参数(萃取压力、温度、时间和 CO₂ 流量)对沙葱籽油萃取率的影响,同时利用 GC-MS 分析萃取的沙葱籽油的组成成分,用常规方法对沙葱籽油的理化性质进行测定,旨在为沙葱资源的进一步开发利用提供依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

沙葱籽为野生沙葱(*Allium mongolicum* Regel)的干燥成熟种子,购自内蒙古阿拉善左旗沙产研究所,由南京农业大学园艺学院侯喜林教授鉴定。将沙葱种子过粗筛去除尘土和杂质,清水漂洗,于 40~50℃ 鼓风干燥 6~10h 或自然晾干(含水量小于 6%),粉碎过筛备用。

石油醚、95% 乙醇、丙酮、氢氧化钾、硫代硫酸钠、碘化钾、一氯化碘、三氯甲烷(均为分析纯)。

1.2 仪器与设备

HA121-50-01型超临界二氧化碳萃取装置 南通华安超临界萃取有限公司;BS423-S 精密天平 北京 Sartorius 有限公司;DHG-9070 型电热恒温鼓风干燥箱 上海一恒科技有限公司;FW100 型高速万能粉碎机(2000r/min) 天津市泰斯特仪器有限公司;RE-52A 旋转蒸发器 上海比朗仪器有限公司;5975 inert-GC/MSD 型气相色谱-质谱联用仪、DB-5MS 毛细管柱(30m × 0.32mm × 0.25 μm) 美国 Agilent 公司;WYA 阿贝折光仪 上海精密科学仪器有限公司;WSL-2 罗维朋比色计 南京娇子藤科学器材有限公司;HH·511-4 电热恒温水浴锅 北京长安科学仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 沙葱籽油的超临界 CO₂ 萃取工艺流程

沙葱籽 粉碎过筛(粗粉、细粉) 称量 装料 密封 升温升压至设定值 超临界条件下萃取 分离釜分离 接收沙葱籽油

$$\text{萃取得率}(Y)\% = \frac{\text{萃取油脂质量}}{\text{装料质量}} \times 100$$

1.3.2 单因素试验

分别以原料粉碎粒度、一次性投料量、萃取压力、萃取温度、萃取时间、CO₂ 流量等为变量,以沙葱籽油萃取率为评价指标,确定影响沙葱籽油得率的主要因素。

1.3.3 正交试验设计

以沙葱籽油的萃取率为指标,根据单因素试验结果,选取对沙葱籽油得率影响最大的 4 个因素(萃取压力、萃取温度、萃取时间、CO₂ 流量)为变量,设计四因素三水平的正交试验(表 1),每个处理做 3 个重复,计算出每个处理的平均萃取率。

表 1 沙葱籽油超临界 CO₂ 萃取正交试验因素水平表
Table 1 Factors and levels of orthogonal tests for optimizing the supercritical fluid CO₂ extraction of *Allium mongolicum* seed oil

水平	因素			
	A 萃取压力 /MPa	B 萃取温度 /	C 萃取时间 /min	D CO ₂ 流量 /(kg/h)
1	25	40	40	35
2	30	45	80	40
3	35	50	120	45

1.3.4 油样的甲酯化

称取上述方法获得的萃取物 5g,加 1mol/L KOH/EtOH 30mL 进行皂化处理,得脂肪酸的皂化物。取此皂化物 5g 溶于质量百分数 2% 的 H₂SO₄/MeOH 30mL 中进行甲酯化,得到脂肪酸的甲酯化物,进行 GC-MS 分析。

1.3.5 GC-MS 条件

采用直接进样法,GC 条件:DB-5MS 毛细管柱,初始温度 100℃,保持 1min,以 8℃/min 升至 290℃,保持 15min,进样口温度 280℃,载气为氦气,载气流速 0.8mL/min,进样量 1 μL,分流比 30:1;MS 条件:EI 离子源,电子能量 70eV,FID 检测器,离子源温度 230℃,接口温度 280℃,质量扫描范围 20~550u,全离子扫描,按峰面积归一化法对各组分进行定量分析,对 GC-MS 分离出的各组分质谱图,检索 NIST 02(US national institute of standards and technology)谱图数据库,再进行沙葱籽分离组分成分比对分析(上述分析由南京大学现代分析中心协助完成)。

1.3.6 沙葱籽油理化性质的测定

色泽的测定,参照 GB/T 5525—1985《植物油脂检验:透明度、色泽、气味、滋味鉴定法》罗维朋色调计法;相对密度的测定,参照 GB/T 5526—1985《植物油脂检验:比重测定法》比重瓶法;折光指数的测定,参照 GB/T 5527—1985《植物油脂检验:折光指数测定法》方法;酸值的测定,参照 GB/T 5530—1985《植物油脂检验:酸价测定法》酸碱中和滴定法;碘值的测定,参照 GB/T 5532—1985《植物油脂检验:碘价测定法》韦氏(Wijis)方法;皂化值的测定,参照

GB/T 5534—1995《动植物油脂皂化值的测定》方法；过氧化值的测定，参照 GB/T 5538—2005《动植物油脂：过氧化值测定》方法。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

单因素试验结果表明，影响超临界 CO₂ 流体萃取沙葱籽油得率的主要因素是萃取压力、萃取温度、萃取时间和 CO₂ 流量。各单因素试验所得最佳条件分别为原料粉碎粒度 20~40 目、一次性投料量 150g、萃取压力 29~31MPa、萃取温度 44~46℃、萃取时间 70~90min、CO₂ 流量 38~42kg/h、分离釜压力控制在 8~10MPa、分离釜温度 44~46℃、分离釜压力 4~6MPa、分离釜温度 34~36℃。在该条件下沙葱籽油得率较高，为 14.5%，且油色呈淡黄色、油质清亮、无杂质、具有沙葱籽油特殊的风味。因此，选取萃取压力 25~35MPa、萃取温度 40~50℃、萃取时间 40~120min、CO₂ 流量 35~45kg/h 进行后续的正交试验设计，优化沙葱籽油的超临界 CO₂ 流体萃取工艺参数。

2.2 正交试验

依据单因素试验结果，进行四因素三水平正交试验，试验设计与数据分析见表 2。

表 2 沙葱籽油超临界 CO₂ 萃取正交试验设计及结果
Table 2 Design and results of orthogonal tests for optimizing the supercritical fluid CO₂ extraction of *Allium mongolicum* seed oil

试验号	A 压力/MPa	B 温度/℃	C 时间/min	D CO ₂ 流量/(kg/h)	萃取率/%
1	1(25)	1(40)	1(40)	1(35)	13.115
2	1(25)	2(45)	2(80)	2(40)	13.265
3	1(25)	3(50)	3(120)	3(45)	13.572
4	2(30)	1(40)	2(80)	3(45)	13.669
5	2(30)	2(45)	3(120)	1(35)	14.473
6	2(30)	3(50)	1(40)	2(40)	13.397
7	3(35)	1(40)	3(120)	2(40)	13.838
8	3(35)	2(45)	1(40)	3(45)	14.123
9	3(35)	3(50)	2(80)	1(35)	14.021
K ₁	39.952	40.622	40.635	41.609	
K ₂	41.539	41.861	40.958	40.860	
K ₃	41.982	40.990	41.883	41.364	
k ₁	13.317	13.541	13.545	13.870	
k ₂	13.846	13.954	13.653	13.620	
k ₃	13.994	13.663	13.961	13.788	
R	0.677	0.413	0.416	0.250	

用超临界 CO₂ 流体萃取沙葱籽油，压力是影响萃取得率的主要因素。根据试验，油脂在 CO₂ 中的溶解度随着压力的增加而增大。但压力较高，导致设备投资和不安因素增加，故在沙葱籽油的超临界 CO₂ 萃取中萃取压力选在 30~35MPa。萃取温度对萃取得率具有

双重作用^[7]，温度在一定范围内由低温向高温逐渐过渡时，萃取得率迅速增加；但在较高温度条件下，CO₂ 流体密度显著降低，使油脂的溶解度下降，萃取得率又随温度的持续增加而下降。综合考虑，萃取温度在 45℃ 是比较理想的。萃取时间对沙葱籽油萃取得率的影响比较简单，随着萃取时间的延长，萃取得率逐渐增加，但增加幅度逐渐减少，即萃取时间对萃取得率提高的影响逐渐减小。本试验得出的最佳时间为 120min。CO₂ 流量过大时，CO₂ 流体在萃取釜中的停留时间相对减少，与溶质来不及充分作用就被循环走，因此从本试验所选的流量范围来看，CO₂ 流量不宜过大，一般控制在 35~40kg/h 就可以了。试验结果(表 2)表明：在所选定的实验范围内，4 因素主次关系为：萃取压力对沙葱籽油的萃取影响最大，萃取时间和萃取温度次之，CO₂ 流量对沙葱籽油的萃取影响最小。由此得出超临界 CO₂ 流体萃取沙葱籽油的最佳工艺参数组合为 A₃B₂C₃D₁，即萃取压力 35MPa、萃取温度 45℃、萃取时间 120min、CO₂ 流量 35kg/h，萃取效果最佳，在此工艺条件下，沙葱籽油的萃取率可达 15.00%。

2.3 沙葱籽油的 GC-MS 分析

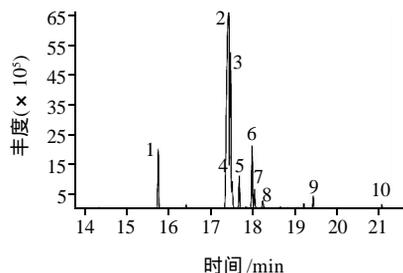


图 1 超临界 CO₂ 萃取沙葱籽油中脂肪酸甲酯的总离子流图
Fig.1 Total ion chromatogram of fatty acid methyl ester in *Allium mongolicum* seed oil extracted by supercritical fluid CO₂

表 3 沙葱籽油脂肪酸组成
Table 3 Fatty acid compositions of *Allium mongolicum* seed oil

峰号	成分	保留时间/min	分子式	相似度(0~100)	相对含量/%
1	棕榈酸	15.733	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	98	7.933
2	亚油酸	17.413	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	99	55.103
3	油酸	17.455	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	99	15.991
4	7-十八碳烯酸	17.491	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	99	2.06
5	硬脂酸	17.660	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	99	4.145
6	亚油酸乙酯	17.969	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	97	8.141
7	11-二十碳烯酸	18.023	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	99	2.783
8	9,15-十八碳二烯酸	18.216	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	98	1.571
9	花生酸	19.425	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	99	1.556
10	山萘酸	21.056	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	99	0.717

经 GC-MS 分析得总离子流色谱图(图 1)，排除溶剂峰影响，用峰面积归一法对各组分进行定量分析，共

鉴定出 10 个组分(表 3)。结果显示利用超临界 CO₂ 萃取的沙葱籽油的主要成分为脂肪酸, 饱和脂肪酸以棕榈酸(7.933%)、硬脂酸(4.145%)为主, 占脂肪酸总量的 13.35%, 不饱和脂肪酸以亚油酸(63.244%)、油酸(15.991%)为主, 另外检出单不饱和脂肪酸 7- 十八碳烯酸(2.06%)、11- 二十碳烯酸(2783%), 不饱和脂肪酸占脂肪酸总量的 86.65%。沙葱籽含油量(15%)与韭菜籽^[8]、大豆^[9]、玉米^[10]的含油量相近。不饱和脂肪酸的量 and 人体必需的亚油酸含量是评价油脂营养价值的重要指标。沙葱籽油不饱和脂肪酸相对含量为 86.65%, 高于豆油(84.5%)和花生油(78%)。亚油酸相对含量为 63.24%, 远远高于花生油(22%)、菜籽油(14.70%)、香椿籽油(54.73%)和芝麻油(47.65%)^[11]。亚油酸是人体重要的必需脂肪酸, 可与胆固醇结合, 对防治心血管疾病有良好效果, 也是合成前列腺素的前体物质, 有相当重要的生理功能^[12], 可见沙葱籽油的营养价值很高, 是很好的保健植物油的来源。

2.4 沙葱籽油的理化性质分析

用常规方法对沙葱籽油的理化性质进行测定, 测定结果见表 4。结果表明超临界 CO₂ 流体萃取法得到的沙葱籽油的理化特征常数均符合国家有关标准。油色泽较浅, 澄清透明, 具有较低的酸值、过氧化值, 较高的皂化值。沙葱籽油的碘值为 98.18g I₂/100g, 表明沙葱籽油是一种不干性油^[13], 含有大量不饱和双键, 具有较高的开发价值。

表 4 沙葱籽油的理化性质

Table 4 Physico-chemical properties of *Allium mongolicum* seed oil

检测项目	色泽(罗维朋比色皿25.4mm)	相对密度(d_{40}^{20})	折光率(n_D^{20})	酸值/(mg KOH/g)	碘值/(g I ₂ /100g)	过氧化值/(meq/kg)	皂化值/(mg KOH/g)
指标	黄色 > 10	0.9255	1.4767	0.53	98.18	1.08	204.7

3 结论与讨论

在单因素试验基础上, 通过正交试验设计法对超临界 CO₂ 流体萃取沙葱籽油工艺进行设计并优化。研究结果表明, 萃取压力对沙葱籽油的萃取影响最大, 萃取时间和萃取温度次之, CO₂ 流量对沙葱籽油的萃取影响最小。超临界 CO₂ 萃取沙葱籽油的最佳工艺条件为萃取压力 35MPa、萃取温度 45℃、萃取时间 120min、CO₂ 流量 35kg/h。在此条件下沙葱籽油萃取得率为 15.00%。

通过对超临界 CO₂ 萃取的沙葱籽油的理化性质及脂肪酸成分分析, 沙葱籽油的理化特征常数均符合国家有关标准。沙葱籽油富含不饱和脂肪酸(86.65%), 其中亚油酸含量达 63.24%。不饱和脂肪酸对人体具有多种生理有益的生化功能, 可防止细胞衰老, 降血脂, 提高细胞的活性、增强记忆力, 预防老年痴呆症、防癌等多种作用^[14]。由于部分不饱和脂肪酸如亚油酸等无法由人体自身合成, 须从食物中摄取, 所以亚油酸含量的高低也是评价食用油质量的指标之一。因此, 沙葱籽油是一种理想的营养保健食用油, 开发此资源具有一定的应用价值。超临界 CO₂ 流体萃取沙葱籽油, 不仅工艺流程简单, 在萃取时间、萃取油质量上更适于食用油脂的提取, 因此利用超临界 CO₂ 流体萃取沙葱籽油具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 马毓泉. 内蒙古植物志[M]. 2版. 呼和浩特: 内蒙古人民出版社, 1994: 489-491.
- [2] 赵一之. 内蒙古葱属植物的生态地理分布特征[J]. 内蒙古大学学报, 1994, 25(5): 546-553.
- [3] 斯琴巴特尔, 刘新民. 蒙古韭的营养成分及民族植物学[J]. 中国草地, 2002, 24(3): 52-54.
- [4] 邹志梅, 于德泉, 丛浦珠. 葱属植物化学及药理研究进展[J]. 药学报, 1999, 34(5): 395-400.
- [5] 包颖. 内蒙古葱属植物的地理分布[J]. 内蒙古师范大学报: 自然科学汉文版, 2000, 29(2): 130-135.
- [6] 欧阳建文, 王仁才, 王辉宪. 等. 超临界流体萃取技术及其在植物资源上的应用[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2004, 30(5): 34-37.
- [7] 杨继红, 李元瑞, 刘拉平. 苹果籽油的超临界萃取试验研究[J]. 粮油加工与食品机械, 2006(7): 47-50.
- [8] 马志虎, 侯喜林, 汤兴利. 超临界 CO₂ 萃取韭菜籽油成分的 GC-MS 分析[J]. 西北植物学报, 2010, 30(2): 412-416.
- [9] TARANDJIISKA R B, MAREKOV I N, NIKOLOVA-DAMYANOVA B M, et al. Determination of triacylglycerol classes and molecular species in seed oils with high content of linoleic and linolenic fatty acids[J]. Journal of Science and Food Agriculture, 1996, 72(4): 403-410.
- [10] LIST G R, FRIEDRICH J P, CHRISTIANSON D D. Properties and processing of corn oils obtained by extraction with supercritical carbon dioxide[J]. Journal of American Oil Chemists Society, 1984, 61(12): 1849-1851.
- [11] 聂凌鸿. 海藻糖研究进展[J]. 粮食与油脂, 2002(8): 44-45.
- [12] 何志廉. 人类营养学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1988: 242-248.
- [13] 李桂华. 油料油脂检验与分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 174.
- [14] 郑建仙. 功能性食品: 第 2 卷[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 146-154.