

文章编号: 1009-3087 (2007) 03-0072-06

超声场对亚临界 CO₂ 萃取葵花籽油的影响

谭 伟, 丘泰球

(华南理工大学 轻工与食品学院, 广东 广州 510640)

摘 要:以葵花籽为原料,研究了超声场对亚临界 CO₂ 萃取葵花籽油的影响。实验结果表明,超声场能够明显提高亚临界 CO₂ 萃取葵花籽油萃取率,在压力为 25 MPa、温度为 30 ℃、流速为 3 L/h 时,萃取 240 min 后超声作用 (100 W/L, 4 s/6 s) 和未加超声的萃取率分别为 94.81% 和 74.82%; 超声功率密度和频率对萃取率具有较大影响,随着超声功率密度的增大,萃取率增加,而 20 kHz 与 38 kHz 超声相比,20 kHz 超声对萃取更为有利;采用 4 s/6 s 的超声辐射方式比较合理;超声作用起始时间对葵花籽油萃取率也有一定的影响。GC/MS 结果显示超声作用没有改变葵花籽油组成成分以及各成分的结构。提出了超声强化的可能机理是超声波动效应和热效应。

关键词: 超声场;亚临界 CO₂;萃取;葵花籽油

中图分类号: TQ645.96

文献标识码: A

Effect of Ultrasonic Field on Extracting Oil From Sunflower Seed Using Sub-critical Carbon Dioxide

TAN Wei, QIU Tai-qiu

(College of Light Industry and Food Sci., South China Univ. of Technol., Guangzhou 510640, China)

Abstract: Effect of ultrasonic field on extracting oil from sunflower seed using sub-critical carbon dioxide was studied. Experimental results indicated that the extraction yields of sunflower seed oil using sub-critical carbon dioxide could be obviously enhanced by ultrasonic field. After extracting 240 minutes, extraction yields with ultrasound (100 W/L, 4 s/6 s) and without ultrasound were 94.81% and 74.82% under 25 MPa, 30 ℃ and 3 L/h, respectively. Density of ultrasonic power and ultrasonic frequency fairly greatly affected the extraction yield, with increasing of density of ultrasonic power, extraction yield enhanced. Compared with 38 kHz ultrasound, 20 kHz ultrasound had advantage of extraction. It was reasonable to adapt 4 s/6 s model of ultrasonic wave irradiation, at the same time, initiation time of ultrasonication had some effects on the extraction yield. Results of GC/MS analysis showed that ultrasonication had not changed ingredients of sunflower seed oil and structure of every component. The mechanism of ultrasound enhancement in sub-critical carbon dioxide might be attributed to mechanical fluctuant and thermal effects.

Key words: ultrasonic field; sub-critical carbon dioxide; extraction; sunflower seed oil

植物油脂提取的传统方法有水蒸气蒸馏法、压

榨法和溶剂萃取法。己烷、石油醚等有毒有机溶剂萃取时,存在溶剂回收和产品溶剂残留等问题^[1];压榨法油脂得率低,大量的油脂仍然留在压榨饼中,经济价值不高;葵花籽油中含有丰富的抗氧化成分 VE,水蒸气蒸馏法容易对 VE 造成破坏,且耗时,效

收稿日期: 2006-07-01

基金项目: 香港政府资助、与香港理工大学合作项目
(01440003030147)

作者简介: 谭伟 (1974-) 男, 博士生, 讲师, 研究方向: 天然产物化工。

率低。超临界流体萃取技术作为一种新型的分离技术,近 20 多年来,无论在技术的基本理论还是在应用开发研究方面都取得了很大进展。特别是超临界 CO₂ 由于具有无毒、无臭、无腐蚀性、无残留、不易燃烧、不氧化、价廉、对环境友好、临界压力低、临界温度接近常温等优点,近年来超临界 CO₂ 萃取技术得到了长足的发展,在许多领域如食品^[2]、医药^[3]和化工^[4]等得到了广泛的应用。针对传统方法存在的问题,有人采用了超临界 CO₂ 萃取技术对葵花籽油萃取进行了研究^[5],并取得了比较满意的结果。但是,超临界 CO₂ 萃取又存在萃取率不高^[5]或者萃取压力、温度偏高对设备要求高等问题。超声波是一种机械波,具有独特的机械波动效应和空化效应,已经有文献报道超声对超临界流体萃取有强化作用^[6-7]。超声强化超临界流体萃取不仅可以降低超临界流体萃取系统的温度、压力,减少夹带剂的用量,缩短萃取时间,而且还可明显提高萃取率^[8-9]。但是,超声强化亚临界流体萃取目前还没有文献报道。亚临界流体是指热力学状态处于超临界状态外边缘,在临界压力以上且临界温度以下的流体。相同压力下,亚临界 CO₂ 的密度比超临界 CO₂ 更大,因此对于脂溶性物质的溶解度也更大。以葵花籽为原料,研究了超声场对亚临界 CO₂ 萃取葵花籽油的影响,考察了超声功率密度、超声频率、超声作用方式与超声作用起始时间对亚临界 CO₂ 萃取的影响以及绘制了亚临界 CO₂ 萃取、超声强化亚临界 CO₂ 萃取葵花籽油的速率曲线,同时通过 GC/MS 分析研究了超声作用对葵花籽油组成成分的影响,而后提出了超声强化的可能机理。

1 实验部分

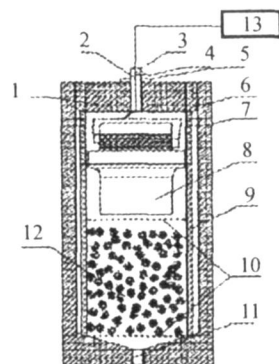
1.1 材料

葵花籽:购于广州市东旺市场,产于内蒙古。将葵花籽去壳后放入烘箱中,充分烘干后取出粉碎过 20 目筛备用;CO₂:广州为康气体供应中心提供,广州粤港气体公司生产,纯度 >99.5%;锡箔纸,广州家亮化工有限公司生产。

1.2 主要设备

1L 超声强化亚临界 CO₂ (Subcritical CO₂, SC) 流体萃取器装置,为自行设计的内插式(见图 1); 101AS-1 型不锈钢数显电热鼓风干燥箱,上海浦东荣丰科学仪器有限公司生产;皇冠牌多功能搅拌器,皇冠电器有限公司生产;旋转蒸发器 RE-52A,上海亚荣生化仪器厂生产。Agilent 6890NGC/

5976MSD GC/MS 分析仪,美国惠普公司。



1. 萃取器; 2. 电线; 3. 密封结构; 4. CO₂ 出口; 5. 挡板;
6. 端螺母; 7. “O”形密封圈; 8. 换能器; 9. 吊篮; 10. 筛网;
11. CO₂ 入口; 12. 物料; 13. 超声波发生器

图 1 1 L 超声强化亚临界 CO₂ 流体萃取器装置图

Fig 1 Structure chart of 1 L sub-critical carbon dioxide extractor with ultrasonic device

1.3 实验方法

1.3.1 亚临界 CO₂ 萃取葵花籽油

称取经过粉碎的葵花籽仁原料 50 g,放入萃取罐中,设定萃取温度与压力分别为 30、25 MPa,分离温度和压力分别为 45、6 MPa,CO₂ 流量设定为 3 L/h。为了绘制萃取曲线,前 90 min 每隔 10 min 采样一次,以后每隔 30 min 采样一次,萃取 240 min 内完成。

1.3.2 超声强化亚临界 CO₂ 萃取葵花籽油

萃取时开启超声,选择不同的超声频率,超声功率密度和超声辐照方式。超声频率为 20 kHz 和 38 kHz,超声功率密度为 0~100 W/L,其他条件同 1.3.1。

1.3.3 原料葵花籽油含量的测定

准确称取粉碎的葵花籽仁 2 g,用滤纸包好样品放入索氏提取器中,正己烷回流 12 h,得到的萃取相(葵花籽油和正己烷)用旋转蒸发器进行分离。103 下干燥后测定,葵花籽油含量达到了 49.8%^[10]。

1.3.4 萃取率计算方法

$$EY = \frac{M_t}{M_0 X_0} \times 100\%$$

其中, M_t 为亚临界 CO₂ 或超声强化亚临界 CO₂ 萃取得到的油重,g; M_0 为葵花籽原料质量,g; X_0 为原料中油百分含量,%。

1.3.5 葵花籽油的 GC/MS 分析

1.3.5.1 样品处理

取 10 mg 油样于 25 ml 容量瓶中,加入 5 ml 乙醚使之完全溶解,加入 1 ml 0.4 mol/L 的 KOH-CH₃OH 溶液,摇匀静置 20 min,待甲酯化完全后加

水至刻度,分层,取上层溶液 1 μ l 进样^[10]。

1.3.5.2 GC/MS分析

色谱条件:HP-5MS弹性毛细管柱(30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m nominal Hewlett-Pachard),载气为氦气,进样口温度 250 $^{\circ}$ C,载气流速 1.2 ml/min,柱前压 71 kPa,分流比 40:1。程序升温:柱温 170 $^{\circ}$ C,保持 16 min,以 5 $^{\circ}$ C/min 速率升温至 270 $^{\circ}$ C;质谱条件:接口温度 280 $^{\circ}$ C,电离方式 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 230 $^{\circ}$ C,四极杆温度 150 $^{\circ}$ C,标准调谐方式,质量扫描方式为 SCAN,溶剂延迟 3 min,质量扫描范围 10~550 amu,电子倍增器电压 1035 V,GI033 A. D. 0.00N IST2005标准质谱检索库。

2 结果与讨论

2.1 亚临界 CO₂ 萃取、超声强化亚临界 CO₂ 萃取葵花籽油的速率曲线

在萃取压力为 25 MPa,萃取温度为 30 $^{\circ}$ C,CO₂ 流速为 3 L/h 条件下进行了速率曲线的测定。超声强化萃取的超声功率密度和频率分别为 100 W/L 和 20 kHz,辐照方式为 4 s/6 s(即超声连续作用 4 s 后停止 6 s,再作用 4 s,如此循环),亚临界 CO₂ 萃取、超声强化亚临界 CO₂ 萃取葵花籽油的速率曲线见图 2。

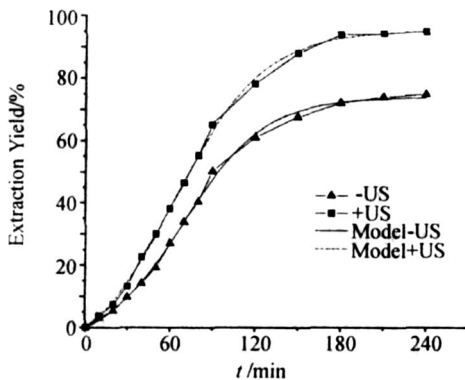


图 2 亚临界 CO₂ 萃取、超声强化亚临界 CO₂ 萃取葵花籽油的速率曲线

Fig 2 Sunflower seed oil extraction rate of subcritical CO₂ extraction and ultrasound assisted subcritical CO₂ extraction

由图 2 可知,不管是亚临界 CO₂ 萃取还是超声强化亚临界 CO₂ 萃取,萃取速率曲线都是呈“S 型”,刚开始 30 min 只是缓慢上升,而后几乎是呈直线上升,90 min 之后上升趋势又有所减缓,亚临界 CO₂ 萃取达到 240 min 后萃取率基本上趋于不变,而超

声强化亚临界 CO₂ 萃取在 180 min 后基本趋于稳定。在同一时间点上,超声强化亚临界 CO₂ 萃取的萃取率明显比亚临界 CO₂ 萃取的萃取率要高,最高萃取率分别为 94.81% 和 74.82%,由此可以说明超声场的加入能够明显提高亚临界 CO₂ 对葵花籽油的萃取率。

2.2 超声功率密度和频率对萃取的影响

在萃取压力为 25 MPa,萃取温度为 30 $^{\circ}$ C,CO₂ 流速为 3 L/h,萃取时间为 3 h,超声辐照方式为 4 s/6 s 条件下,考察了超声功率密度和频率对萃取率的影响。由图 3 可见,超声功率密度和频率对萃取都具有一定的影响。在同一频率下,随着超声功率密度的增大,葵花籽油的萃取率也随着增大,且在 20 kHz 和 38 kHz 的最大萃取率分别达到了 93.8% 和 87.53%。对于某一固定的超声设备,其超声发射面积也是一定的,超声功率密度越大,声强也越大,而声强 $I = \frac{1}{2} \rho c^2 v^2$,式中, ρ 为流体密度; c 为声速; v 为质点振动速度。对于特定的媒质, ρ 和 c 都是常数,超声功率密度越大,质点的振动速度越大,物料内部的传质更为剧烈,待萃取物就更容易被萃取。而在同一功率的不同频率下,频率低的(20 kHz)萃取率高,频率高的(38 kHz)萃取率反而要低,这是频率的大小与声衰减密切相关,声波频率的提高将导致声吸收系数的迅速增长,从而使声波能量随传播距离增加衰减更大。

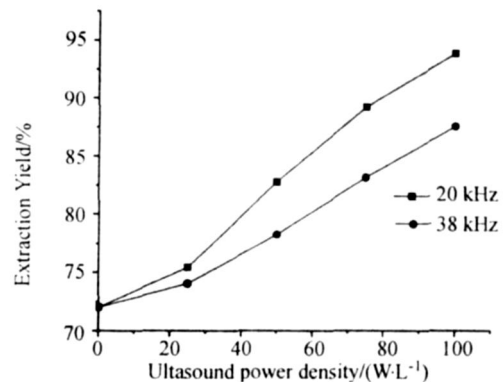


图 3 超声功率密度和频率对萃取的影响

Fig 3 Effect of ultrasound power density and frequency on extraction yield

2.3 超声辐照方式对萃取率的影响

在萃取压力为 25 MPa,萃取温度为 30 $^{\circ}$ C,CO₂ 流速为 3 L/h,萃取时间为 3 h,超声功率为 100 W/L 和频率为 20 kHz 时,考察了超声辐照方式对萃取率的影响。从图 4 可知,没有超声作用(亚临界 CO₂

萃取)时,萃取率只有 72.01%,附加超声场后的萃取率比不加超声场的萃取率明显要高,当采用超声辐照方式为 3 s/6 s 时,葵花籽油萃取率提高到 82.45%,与 SC(亚临界 CO₂)萃取相比,萃取率提高了 10.44%,随着超声辐照时间的延长,萃取率上升,4 s/6 s 时萃取率达到了 93.8%,而 6 s/6 s 时萃取率为 93.97%,增加不是很明显,因此从节省能量的角度考虑,最佳的超声辐照方式为 4 s/6 s。

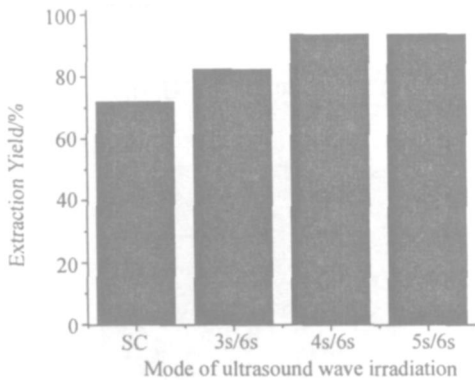


图 4 超声辐照方式对萃取率的影响

Fig 4 Effect of mode of ultrasound wave irradiation on extraction yield

2.4 超声作用起始时间对萃取率的影响

在萃取压力为 25 MPa,萃取温度为 30 °C,CO₂ 流速为 3 L/h,萃取时间为 4 h,先萃取 60 min,然后附加功率密度为 100 W/L、频率为 20 kHz 的超声场,考察了超声作用开始时间对萃取率的影响。如图 5。

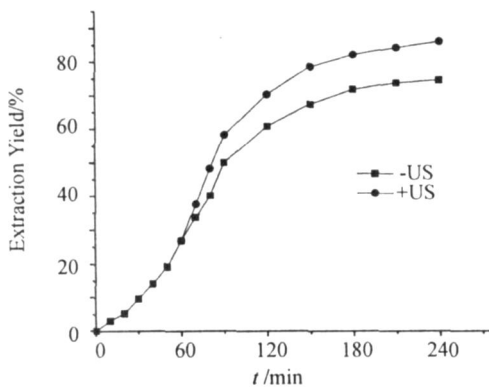


图 5 超声作用起始时间对萃取率的影响

Fig 5 Effect of ultrasonication start time on extraction yield

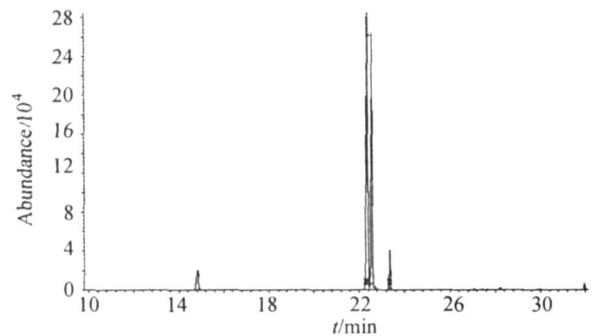
从图 5 可见,在 60 min 附加超声场后,葵花籽油的萃取率迅速增加,150 min 萃取率达到了

78.78%,之后萃取率缓慢增加,240 min 萃取率为 86.27%,比同时间点亚临界 CO₂ 萃取时的 74.82% 增长了 11.45%,但是低于同时间点的全过程附加超声场时的萃取率(94.81%)。这主要是与超声作用时间的长短有关,超声作用时间越长,萃取率越高。

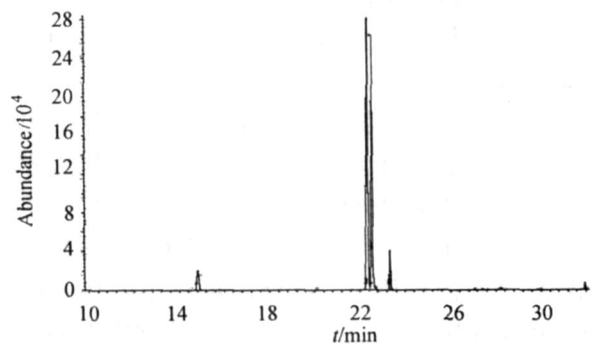
2.5 超声作用对葵花籽油组成成分的影响

对 25 MPa、30 °C 时 CO₂ 萃取和附加超声场 25 MPa、30 °C 时 CO₂ 萃取得到的葵花籽油经过碱催化甲酯化处理后,使用 GC/MS 联用仪器,按照设定的条件进行程序升温,脂肪酸甲酯进样,得到总离子流色谱图,见图 6。采用面积归一化法进行定量,得到葵花籽油中的不同脂肪酸的相对含量,见表 1。

由图 5 和表 1 可见,超声强化亚临界 CO₂ 萃取和亚临界 CO₂ 萃取得到的葵花籽油组成成分相同,也就是说,超声作用并没有改变亚临界 CO₂ 萃取葵花籽油的选择性以及各组成成分的结构。脂肪酸的主要成分为油酸和亚油酸,约占脂肪酸总含量的 88.98%,特别是亚油酸的含量达到了 50% 以上。由此可见,葵花籽油作为食用油是非常理想的。



(a) 附加超声



(b) 无超声作用

图 6 葵花籽油 GC/MS 分析总离子流图

Fig 6 Total ion chromatogram of sunflower seed oil

表 1 葵花籽油中脂肪酸组成 GC/MS 数据

Tab 1 Gas chromatographic and mass spectral data of the components of fatty acids in sunflower seed oil

脂肪酸名称	脂肪酸结构	相对百分含量 / %		匹配率 / %
		无超声作用	附加超声	
棕榈酸	C16 0	4.65	4.64	97
亚油酸	C18 2	50.23	50.24	99
油酸	C18 1	38.75	38.73	99
硬脂酸	C18 0	5.36	5.38	99
花生酸	C20 0	0.22	0.23	97
山萘酸	C22 0	0.79	0.78	99

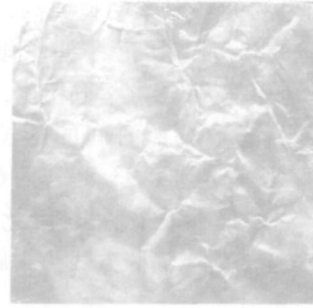
2.6 超声强化萃取的机理

超声波在液体传播过程中可以产生 3 种主要的效应:机械波动效应、热效应和空化效应。空化效应只能在液体中产生,当 CO_2 流体处于超临界 CO_2 流体时,由于不存在相界面,空化是不能产生的^[11];当 CO_2 流体处于亚临界(液体) CO_2 状态时,虽然已有文献报道在高压液体 CO_2 中能够产生空化现象^[11],但是这种空化的强度是非常微小的。为了验证在超临界 CO_2 和亚临界(液体) CO_2 中是否能够产生空化现象,在 25 MPa、30 和 40 条件下,以锡箔纸为空化材料,采用 100 W/L、4 s/6 s 的超声波作用方式作用 2 h。结果发现超声作用前后,超临界 CO_2 和亚临界(液体) CO_2 中锡箔纸没有发现空洞现象,见图 7。因此在整个萃取过程中起主要作用的是由超声波产生的机械波动效应和热效应。其实颗粒与液体之间的传质过程可分为 3 个步骤:

1) 萃取溶剂组分由液相主体通过边界层内的扩散到达固体颗粒表面上;

2) 在固体表面上,萃取溶剂组分与固体中的待萃取组分作用(萃取);

3) 待萃取组分离开固体表面通过边界层内待扩散进入液相主体。传质阻力集中在颗粒边界层内。超声波产生的机械波动效应能够起到“搅拌作用”,有效减小颗粒边界层的传质系数,从而促进不同物质之间的传质^[8]。此外超声产生的热效应使分子运动加快,在一定程度上加速了物质内部的传递。



(a) 25 MPa、30 条件下超声作用



(b) 25 MPa、40 条件下超声作用

图 7 锡箔纸照片

Fig 7 Picture of tinfoil

3 结论

1) 超声波能够明显提高亚临界 CO_2 萃取的萃取率,超声波的功率密度与频率、超声作用方式和超声起始时间对亚临界 CO_2 萃取都有一定的影响。功率密度越大,超声强化作用越显著;低频超声(20 kHz)比高频超声(38 kHz)相对有利;超声作用方式以 4 s/6 s 为宜;超声作用起始时间以最初开始为好;

2) 亚临界 CO_2 萃取的超声强化作用对葵花籽油的组成成分及其含量没有影响;

3) 亚临界 CO_2 萃取超声强化作用的主动为超声波产生的机械波动效应和热效应,与超声强化超临界流体萃取的机理^[12]相同。

参考文献:

- [1] Fiorentini R, Andrich G, Galoppini C. Advanced technology in sunflower oil extraction[C]// Proceedings of the 13th International Sunflower Conferences Pisa, Italy 1992: 1556 - 1562
- [2] Ozkal S G, Yener M E, Bayindirli L. Response surfaces of apricot kernel oil yield in supercritical carbon dioxide[J]. Food Sci and Technol, 2005, 38: 611 - 616
- [3] Liu Ben, Li Wenjing, Chang Yiling, et al. Extraction of berberine from rhizome of *Coptis chinensis* Franch using supercritical fluid extraction[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2006, 41: 1056 - 1060
- [4] Guan Wenqiang, Li Shufen, Yan Ruixiang, et al. Comparison of essential oil of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods[J]. Food Chemistry, 2007, 101: 1558 - 1564
- [5] Zhang Kun, Zhu Fenggang, Liu Renmin. Study on supercritical CO₂ fluid extraction and GC/MS analysis of sunflower seed oil[J]. Journal of Shandong Agricultural University: Nature Science, 2005, 36(4): 512 - 516 [张坤, 朱凤岗, 柳仁民. 葵花籽油的超临界 CO₂ 流体萃取及其 GC/MS 分析研究[J]. 山东农业大学学报: 自然科学版, 2005, 36(4): 512 - 516]
- [6] Riera E, Golas Y, Blanco A, et al. Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2004, 11: 241 - 244
- [7] Balachandran S, Kentish S E, Mawson R, et al. Ultrasonic enhancement of the supercritical extraction from ginger[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2006, 13: 471 - 479
- [8] Enokida Youichi, Abd EI- Fatah Samir, Wai Chien M. Ultrasound enhanced dissolution of UO₂ in supercritical CO₂ containing a CO₂-philic complexant of tri-n-butylphosphate and nitric acid[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(9): 2282 - 2286
- [9] Wu Jianyong, Lin Lidong, Chau Footim. Ultrasonic-assisted extraction of ginseng saponins from ginseng roots and cultured ginseng cells[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, (8): 347 - 352
- [10] Priego Capote F, Ruiz Jiménez J, Luque de Castro M D. Identification and quantification of trans fatty acids in bakery products by gas chromatography-mass spectrometry after focused microwave Soxhlet extraction[J]. Food Chemistry, 2007, 100: 859 - 867
- [11] Kuijpers M W A, Eck D, Kemmere M F, et al. Cavitation-induced reactions in high-pressure carbon dioxide[J]. Science, 2002, 56: 1969 - 1971
- [12] Hu Aijun, Luo Denglin, Qiu Taiqiu. Extraction mechanism of ultrasound-enhanced supercritical fluids[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2005, 19(5): 583 - 587. [胡爱军, 罗登林, 丘泰球. 超声强化超临界流体萃取机理的研究[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(5): 583 - 587.]

(编辑 黄小川)