

# 豆油脱臭馏出物中 $\alpha$ -V<sub>E</sub>的 超临界CO<sub>2</sub>萃取研究<sup>\*</sup>

樊明涛<sup>1</sup>, 吴守一<sup>2</sup>, 马海乐<sup>2</sup>

(1 西北农林科技大学 食品科学与工程学院, 陕西 杨陵 712100; 2 江苏大学 生物与环境工程学院, 江苏 镇江 212013)

**[摘 要]** 以甲酯化豆油脱臭馏出物为原料, 利用超临界CO<sub>2</sub>萃取技术浓缩 $\alpha$ -V<sub>E</sub>, 探讨萃取条件对 $\alpha$ -V<sub>E</sub>和豆油脱臭馏出物中油脂萃取效果的影响。结果表明, 萃取压力和萃取温度对 $\alpha$ -V<sub>E</sub>和脂肪酸在超临界二氧化碳中的萃取效果有非常显著的影响, 而二氧化碳流量对萃取效果影响较小。在萃取温度308 K, 萃取压力18 MPa, 二氧化碳流量6~12 L/min条件下, 可以获得较高的萃取得率和 $\alpha$ -V<sub>E</sub>含量。

**[关键词]** 豆油脱臭馏出物; 超临界CO<sub>2</sub>萃取; 萃取条件;  $\alpha$ -V<sub>E</sub>; 脂肪酸

**[中图分类号]** TS224.4

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1000-2782(2002)03-0081-04

维生素E(生育酚)除具有重要的生理功能外, 也是迄今为止发现的惟一无毒的油脂类食品的天然抗氧化剂, 它由 $\alpha$   $\beta$   $\gamma$   $\delta$ 生育酚及三烯生育酚等8种异构体组成, 都是色满的衍生物, 不溶于水, 溶于各种有机溶剂。虽然各种生育酚异构体的结构相似, 但其所具有的生理功能并不完全相同, 其中 $\alpha$ -生育酚的生理和抗氧化活性最强。自然界存在的 $\alpha$ -生育酚都是d-型, 广泛分布于一些植物组织中, 而市场上的维生素E制品中的 $\alpha$ -生育酚多为人工合成产品, 为dl型, 其活性仅相当于天然d-型 $\alpha$ -生育酚的1/3<sup>[1]</sup>, 故近年来国际市场对天然 $\alpha$ -生育酚的需求呈逐年上升的趋势。目前消费者喜爱使用天然抗氧化剂, 1993年资料报道<sup>[2]</sup>, 世界范围内仅天然维生素E作为抗氧化剂年需要量就超过15万kg。

豆油脱臭馏出物是粗油经精馏脱酸脱臭时产生的副产物, 含有大量的游离脂肪酸、植物甾醇及丰富的维生素E。维生素E以 $\alpha$ 及 $\gamma$ -生育酚为主, 并含有少量的 $\delta$ -生育酚, 因此, 豆油脱臭馏出物是提取、浓缩天然 $\alpha$ -生育酚良好的原料之一。目前常用的浓缩方法主要有分子蒸馏(Molecular Distillation)和超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extraction, SFE)。超临界流体萃取技术是70年代发展起来的一项高新分离提取技术, 具有萃取温度低、热敏成分不易变化的特点, 尤其适合于生物资源中活性有效成分的萃取。对操作温度和压力等进行调节即可以

实现成分的选择萃取, 且制品中无溶剂残留, 通常多以CO<sub>2</sub>作为萃取溶媒<sup>[3]</sup>。利用超临界萃取技术提取植物油脂的研究报道较多<sup>[4]</sup>, 但利用超临界萃取技术从豆油脱臭馏出物中提取天然维生素E的研究报道甚少<sup>[5]</sup>, 作者做了一些这方面的研究工作, 以期在生产服务。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

豆油脱臭馏出物购自江苏泰兴大豆油厂( $\alpha$ -V<sub>E</sub>含量5.7 g/kg); dl- $\alpha$ -生育酚(dl- $\alpha$ -Tocopherols, 纯度>99.9%)标样为E. Merck公司产品, 上海化学试剂公司进口分装; 二氧化碳(纯度>99.5%), 镇江氧气厂生产。

### 1.2 试验装备和萃取工艺流程

超临界CO<sub>2</sub>萃取装置组成和萃取工艺流程见图1。试验时, CO<sub>2</sub>先经过过滤器, 然后进入隔膜式压缩机, 加压至需要的压力后被送入贮气罐, 经压力调节阀进入预热器。CO<sub>2</sub>被预热至工作温度, 保温进入萃取釜平衡0.5 h。带有萃取物质的CO<sub>2</sub>从萃取釜顶部出来, 经减压阀减至常压, 失去溶解能力, 释放出所携带的物质, 收集萃取物并称重。CO<sub>2</sub>从收集瓶中逸出, 经累加流量计计量后放空。操作时, 将隔膜式压缩机的压力极限调节到萃取所需的压力, 而将磁助电接点压力表的压力调节到比压缩机极限压

\* [收稿日期] 2001-06-08

[基金项目] 江苏省自然科学基金资助项目(BK99112); 高等学校博士学科点专项基金资助项目(97029901)

[作者简介] 樊明涛(1963-), 男, 陕西富平人, 副教授, 博士, 主要从事生物资源有效成分提取的研究。

力高 0.5~1 MPa 的位置, 这样因压缩机的极限压力达不到磁助电接点的压力, 压缩机即可连续工作, 以保证萃取釜稳定的萃取压力。

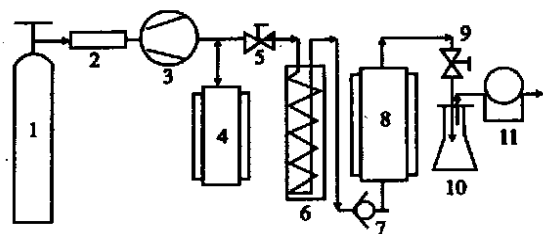


图 1 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取装置

1 CO<sub>2</sub> 钢瓶; 2 过滤器; 3 压缩机; 4 贮气罐; 5 压力调节器;  
6 预热器; 7 单向阀; 8 萃取器; 9 减压阀; 10 采样瓶; 11 累加流量计

Fig 1 The equipment of supercritical CO<sub>2</sub> extraction

1 CO<sub>2</sub> tanker; 2 Filtrator; 3 Pressure machine;  
4 CO<sub>2</sub> storage tanker; 5 Pressure regulating machine;  
6 Heating machine; 7. One direction value;  
8 Extraction container; 9 Pressure reducing  
value; 10 Sample collecting bottle;  
11. Flow accumulation meter

### 1.3 原料预处理和分析方法

于 1 000 mL 三颈烧瓶中加入豆油脱臭馏出物 400 g, 甲醇 200 mL 及原料量 0.2% 的浓硫酸和 0.25% 的焦性没食子酸, 通入 N<sub>2</sub>, 在 60 ℃ 恒温水浴中回流反应 0.5 h, 以 1 mol/L NaOH/甲醇溶液中中和反应液至中性, 置于冰浴中 1~2 h, 抽滤除去甾醇等结晶化合物, 滤液转入旋转真空蒸发器中回收溶剂, 之后将母液转入分液漏斗, 以饱和 NaCl 溶液洗涤 2 次, 再用蒸馏水洗涤至无氯离子。生育酚采用 HPLC 分析, 分析条件: 反相色谱柱 30 cm × 0.3 cm, 510 型高压输液泵, 481 型数字处理机, 体积分数 80%~95% 的甲醇水溶液, 1~2 mL/min, 纸速 1 cm/min, 紫外检测器, 吸收波长 270 nm; 脂

肪酸采用气相色谱法分析, 2 m × 3 mm 玻璃色谱柱, 6% DEGS 固定相, 柱温 195 ℃, 汽化室温度 250 ℃, 检测器温度 250 ℃, 检测器 FID, 载气氮气 50 mL/min, 氢气压力 142 kPa, 空气压力 122 kPa。萃取得率为萃取物重量与投料量之比。

## 2 结果与分析

### 2.1 压力对萃取效果的影响

当其他萃取条件一定时, 萃取压力对萃取效果有极显著的影响(表 1)。从表 1 可以看出, 随着萃取压力的不断增加, 萃取得率也随之增加。萃取压力为 12 MPa 时, 萃取得率只有 182.1 g/kg, 而当萃取压力增加到 20 MPa 时, 萃取得率上升到 516.0 g/kg, 几乎提高了 3 倍。萃取物中的 α-V<sub>E</sub> 含量随萃取压力的增加而提高, 到 18 MPa 时, α-V<sub>E</sub> 达到最高值 21.2 g/kg, 继续增加萃取压力到 20 MPa 时, α-V<sub>E</sub> 却降为 14.3 g/kg, 这是因为原料经过甲酯化处理后, 大部分游离脂肪酸转化为脂肪酸甲酯, 挥发度大幅度提高, 使其溶解度对萃取压力的变化显得更加敏感, 而甲酯化处理对维生素 E 的影响较小。萃取压力达 18 MPa 时, α-V<sub>E</sub> 在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度已经达到饱和值, 再增加萃取压力时, α-V<sub>E</sub> 的溶解度并不一定降低, 但因萃取得率增加, α-V<sub>E</sub> 的相对含量下降。萃余物中 α-V<sub>E</sub> 随萃取压力的增大持续下降, 当萃取压力达 18 MPa 时, 萃余物中 α-V<sub>E</sub> 只有 2.1 g/kg, 说明在该萃取压力下, 大部分 α-V<sub>E</sub> 可被超临界 CO<sub>2</sub> 萃取进入萃取物部分。因此, 选用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取维生素 E 时, 萃取压力以 18 MPa 为宜。脂肪酸分析表明, 对萃取压力最敏感的是亚油酸甲酯, 压力增大, 萃取物中的亚油酸含量很快上升, 而萃取压力对亚麻酸的影响最小。

表 1 萃取压力对萃取效果的影响

Table 1 The effect of pressure on extraction result

| 萃取压力/MPa<br>Extraction pressure | 萃取得率/(g · kg <sup>-1</sup> )<br>Percentage extracted | α-V <sub>E</sub> /(g · kg <sup>-1</sup> ) |                                         |
|---------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
|                                 |                                                      | 萃取物<br>Tocopherol content<br>in extract   | 萃余物<br>Tocopherol content<br>in residue |
| 12                              | 182.1                                                | 0.6                                       | 13.1                                    |
| 16                              | 421.7                                                | 15.1                                      | 5.9                                     |
| 18                              | 445.4                                                | 21.2                                      | 2.1                                     |
| 20                              | 516.0                                                | 14.3                                      | 2.2                                     |

注: 萃取温度 308 K, 分离温度 313 K, 分离压力 5 MPa, 二氧化碳流量 10 L/min。  
Note: Extraction temperature is 308 K, Isolation temperature is 313 K, Isolation pressure is 5 MPa, Carbon dioxide flow volume is 10 L/min

### 2.2 温度对萃取效果的影响

温度是超临界液体萃取操作中一个非常重要的

工艺参数, 在萃取压力和 CO<sub>2</sub> 流量等其他参数一定时, 温度对豆油脱臭馏出物中 α-V<sub>E</sub> 萃取的影响见表

2. 从表 2 可以看出, 随着萃取温度的提高, 萃取得率很快下降。萃取温度为 305 K 时, 萃取得率可以达到 516.0 g/kg, 而当萃取温度提高到 323 K 时, 萃取得率则降为 346.8 g/kg。对萃取物中  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 而言, 当萃取温度从 305 K 上升到 308 K 时,  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 从 14.3 g/kg 提高到 24.1 g/kg, 继续升高萃取温度, 萃取物中  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 反而下降, 在 313 K 时, 萃取物中  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 只有 5.3 g/kg, 说明  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 在 308 K 时在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度最大, 这和温度对溶解度的影响有正负两方面的效应有关, 温度升高后, 一方面溶剂的挥发度和扩散系数提高, 则其溶解能力提高, 另一方面 CO<sub>2</sub> 的密度随之降低, 致使其溶解能力下降<sup>[3]</sup>。在低温时,  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 溶解的正效应大于负效应, 因而萃取物中  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 含量增加, 温度进一步升高后, 负效应大于

正效应, 因而  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 含量下降, 说明  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度存在转折点。在萃余物中, 313 K 时  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 最高, 温度继续升高到 323 K 时, 萃取物和萃余物中  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 都很低, 分别只有 8.1 和 4.3 g/kg, 这是因为在高温时, 超临界 CO<sub>2</sub> 溶解  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 的能力差, 故萃取物中  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 含量很低, 而萃余物长时间处于高温下, 其所含  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 有可能被部分破坏, 因而  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 含量也很低。试验中观察到, 在 323 K 温度下, 萃余物颜色呈深黑色, 几乎成为粘稠的半干态的胶状物。对脂肪酸分析可知, 萃取温度对脂肪酸的影响没有萃取压力对脂肪酸的影响那样明显, 萃取物和萃余物中脂肪酸的含量也随温度的变化而变化, 但变化幅度均较小。

表 2 萃取温度对萃取效果的影响

Table 2 The Effect of temperature on the extraction result

| 萃取温度/K<br>Extraction temperature | 萃取得率/(g · kg <sup>-1</sup> )<br>Extraction percentage | $\alpha$ -V <sub>E</sub> /(g · kg <sup>-1</sup> ) |                                         |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------|
|                                  |                                                       | 萃取物<br>Tocopherol content<br>in extract           | 萃余物<br>Tocopherol content<br>in residue |
| 305                              | 516.0                                                 | 14.3                                              | 14.3                                    |
| 308                              | 410.6                                                 | 24.1                                              | 24.1                                    |
| 313                              | 378.5                                                 | 5.3                                               | 12.7                                    |
| 323                              | 346.8                                                 | 8.1                                               | 4.3                                     |

注: 萃取压力 18 MPa, 分离温度 313 K, 分离压力 5 MPa, CO<sub>2</sub> 流量 10 L/min。

Note: Extraction pressure is 18 MPa, Isolation temperature is 313 K, Isolation pressure is 5 MPa, Carbon dioxide flow volume is 10 L/min.

2.3 CO<sub>2</sub> 流量对萃取效果的影响

在萃取压力和萃取温度等其他条件一定时, 不同 CO<sub>2</sub> 流量对萃取效果的影响见表 3。从表 3 可以看出, 当 CO<sub>2</sub> 平均流量从 6.1 L/min 上升到 11.8 L/min 时, 萃取得率和萃取物中  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 含量稍有增加, 经统计分析, CO<sub>2</sub> 最高和最低流量时的萃取得率、 $\alpha$ -V<sub>E</sub> 含量之间并没有显著性差异。不同 CO<sub>2</sub> 流量时萃取物之间、萃余物之间脂肪酸成分基本相同, 说明 CO<sub>2</sub> 流量对从豆油脱臭馏出物中萃取维生素

E 的影响较小, 其原因可能是 CO<sub>2</sub> 流量增加引起萃取过程出现正负效应。当 CO<sub>2</sub> 流量增大时, 单位时间内从萃取釜中流出的 CO<sub>2</sub> 量增加, 理应携带更多的萃取物, 萃取得率应提高, 这是 CO<sub>2</sub> 流量增加的正效应, 但因 CO<sub>2</sub> 溶媒和萃取物接触的时间缩短, 单位体积内 CO<sub>2</sub> 的饱和溶解度下降, 这是 CO<sub>2</sub> 流量增加的负效应, 正负效应作用的结果是 CO<sub>2</sub> 流量对萃取效果影响较小<sup>[5]</sup>。

表 3 二氧化碳流量对萃取效果的影响

Table 3 The effect of CO<sub>2</sub> flow volume on extraction result

| CO <sub>2</sub> 流量/(L · min <sup>-1</sup> )<br>CO <sub>2</sub> flow volume | 萃取得率/(g · kg <sup>-1</sup> )<br>Percentage extracted | $\alpha$ -V <sub>E</sub> /(g · kg <sup>-1</sup> ) |                                         |
|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------|
|                                                                            |                                                      | 萃取物<br>Tocopherol content<br>in extract           | 萃余物<br>Tocopherol content<br>in residue |
| 6.1                                                                        | 409.8                                                | 23.9                                              | 0.9                                     |
| 8.0                                                                        | 408.5                                                | 24.2                                              | 1.1                                     |
| 9.9                                                                        | 410.6                                                | 24.2                                              | 1.0                                     |
| 11.8                                                                       | 410.3                                                | 24.0                                              | 0.8                                     |

注: 萃取温度 308 K, 萃取压力 18 MPa, 分离温度 313 K, 分离压力 5 MPa。

Note: Extraction temperature is 308 K, Extraction pressure is 18 MPa, Isolation temperature is 313 K, Isolation pressure is 5 MPa.

3 讨 论

豆油脱臭馏出物含有丰富的天然维生素 E, 是提取和浓缩维生素 E 的良好材料, 目前从中提取维

生素 E 的主要技术是分子蒸馏, 但其投资大, 设备要求高, 在应用上受到一定的限制。国内外研究人员试图利用超临界萃取技术从豆油脱臭馏出物中提取维生素 E, 其关键技术是除去馏出物中的游离脂肪

酸。另外,豆油脱臭馏出物中成分复杂,除脂肪酸和维生素 E 外,还有色素、甘油酯、植物甾醇等,这些化合物应在萃取之前除去,以减少这些物质对萃取过程的影响,更为重要的是如何加大脂肪酸和维生素 E 在超临界 CO<sub>2</sub> 中溶解度的差异将决定萃取成功与否,目前的方法是在酸性条件下对原料中的脂肪酸进行甲酯化处理,也有采用酶对原料进行处理的报道<sup>[2]</sup>,但效果都不甚明显,今后应将研究重点放在原料的预处理和萃取条件的进一步优化方面,以提高萃取得率和维生素 E 含量。

## 4 结 语

本研究就超临界 CO<sub>2</sub> 萃取条件对  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 和主要脂肪酸萃取特性的影响进行了初步探讨,获得了一些基础数据,确定了  $\alpha$ -V<sub>E</sub> 萃取的较优条件和工艺参数,但只是在实验室小型设备上所得结果,与实际工业化应用还有一定距离,特别是缺乏工业化生产高压条件下的传热、传质的基础数据,难以对萃取结果进行实际预测。

## [参考文献]

- [1] 韩国麒,徐学兵,李柱华. 维生素 E[J]. 郑州粮食学院学报, 1993, (1): 94- 101; 1993, (3): 97- 102
- [2] Suresh R, Alan R. Enzymatic pretreatment of deodorizer distillate for concentration of sterols and tocopherols[J]. Journal of American Oil Chemist's Society, 1993, 70(3): 98- 102
- [3] 马海乐. 生物资源的超临界流体萃取[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 2000
- [4] 汪昌国, 刘 震. 植物油脂的超临界 CO<sub>2</sub> 提取[J]. 中国油脂, 1997, 22(6): 3- 6
- [5] 姚 忠, 吴守一, 马海乐. 用超临界 CO<sub>2</sub> 浓缩  $\alpha$ -生育酚的试验研究[J]. 江苏理工大学学报, 1999, 20(6): 1- 4

## Studies on extracting $\alpha$ -V<sub>E</sub> from soybean deodorized sludge using supercritical CO<sub>2</sub> extraction method

FAN Ming-tao<sup>1</sup>, WU Shou-yi<sup>2</sup>, MA Hai-le<sup>2</sup>

(1 College of Food Science and Engineering, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 College of Biological and Environmental Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

**Abstract:** Using methylated soybean deodorized sludge as materials to extract  $\alpha$ -V<sub>E</sub> by supercritical CO<sub>2</sub> method, the influence of extraction conditions on concentration of  $\alpha$ -V<sub>E</sub> and several main fatty acids in extracts and remainings was investigated. The results showed that extraction pressure and extraction temperature had conspicuous effects on solubility of  $\alpha$ -V<sub>E</sub> and fatty acids in supercritical CO<sub>2</sub> while CO<sub>2</sub> flow volume had little effect on extraction result. At extraction temperature 308 K, pressure 18 MPa, CO<sub>2</sub> flow volume 6- 12 L/min, a relatively high extraction rate and high  $\alpha$ -V<sub>E</sub> concentration can be obtained.

**Key words:** soybean deodorized sludge; supercritical CO<sub>2</sub> extraction; extraction conditions;  $\alpha$ -Vitamin E; fatty acids