

文章编号:2095-6002(2013)01-0055-05

引用格式:董海胜,朱景涛,臧鹏,等. 火麻仁油超临界 CO₂ 梯度萃取与分析. 食品科学技术学报,2013,31(1):55-59.

DONG Hai-sheng, ZHU Jing-tao, ZANG Peng, et al. Gradient Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Analysis of Hemp Oil. Journal of Food Science and Technology, 2013,31(1):55-59.

火麻仁油超临界 CO₂ 梯度萃取与分析

董海胜, 朱景涛, 臧鹏, 张淑静, 陈斌*

(航天医学基础与应用国家重点实验室 中国航天员科研训练中心, 北京 100094)

摘要:以脱壳火麻仁为原料,采用超临界 CO₂ 梯度萃取火麻仁油,采用标准方法分别分析火麻仁油的脂肪酸组成及生育酚组成. 结果表明:采用三段式超临界 CO₂ 梯度萃取,不同萃取阶段得到的火麻仁油脂肪酸组成存在一定差异,随着萃取压力及温度的升高,超临界 CO₂ 萃取出部分微量脂肪酸,包括:C20:3n6、C22:0 及 C24:0. 火麻仁油中生育酚以(β+γ)-生育酚为主,采用三段式超临界 CO₂ 梯度萃取火麻仁油,生育酚主要在前两个阶段被萃取出来.

关键词:火麻仁油;萃取;脂肪酸;生育酚

中图分类号:TS224.4

文献标志码:A

火麻(*Cannabis sativa* L.)是一年生桑科植物,又名大麻、汉麻、寒麻、线麻、魁麻等,是我国的原产作物之一,在我国各地均有种植,火麻仁为火麻植物的种子火麻籽的种仁^[1-2]. 随着火麻种植的普及,预计火麻种植面积将达到 60 万 hm²,由此将产生大约 80 万 t 火麻籽的综合利用问题^[2]. 2000 年版《中华人民共和国药典》将“植物大麻的干燥成熟果实火麻仁”列入药典. 卫生部将火麻仁列为“既是食品又是药品”的目录^[3-4]. 因此,开展火麻仁的综合利用研究,对提高火麻仁产业的发展具有重要意义.

火麻仁油系从火麻仁中分离出来的特种食用油脂. 不饱和脂肪酸含量超过 80%,火麻仁油具有天然的抗氧化活性,富含多不饱和脂肪酸及维生素 E,近年来研究发现,火麻仁油具有多种保健活性^[4-8].

超临界萃取的一个重要特性就是利用超临界状态溶剂的物理特性的可调性可以改进其操作性能^[9]. 其中,超临界二氧化碳是一种颇有吸引力的流动相^[10]. 超临界 CO₂ 的密度、溶解能力及洗脱强度随压力升高而增大,可通过简单的压力程序实现梯度萃取. 超临界 CO₂ 萃取在功能油脂、挥发油及药物等成分提取分离方面具有广泛的应用^[11-15].

超临界萃取有多种操作模式,大致可分为恒定模式和梯度模式^[16].

本研究采用超临界 CO₂ 梯度萃取火麻仁油,重点分析梯度萃取条件下火麻仁油中的脂肪酸组成、生育酚组成及含量,为超临界 CO₂ 萃取技术应用于高档火麻仁油提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

超临界 CO₂ 萃取装置,国产;瓶装食品级 CO₂ (纯度 99.9%),北京普莱克斯气体有限公司;火麻仁,购自云南工业大麻有限公司;37 种脂肪酸标准品、生育酚、胡萝卜素购自 sigma 公司.

1.2 超临界流体 CO₂ 梯度萃取火麻仁油

火麻仁去壳粉碎并干燥,过 20 目筛网,取样品 600 g 左右,装入 2L 萃取釜. 超临界 CO₂ 流体萃取操作流程为液态 CO₂→高压泵→萃取釜(进入超临界状态)→分离釜 I→分离釜 II→循环. 萃取高压泵频为 29,分离釜 I 及分离釜 II 的压力与 CO₂ 储罐压力平衡(约 5.5 MPa). 超临界 CO₂ 流体梯度萃取

收稿日期:2012-09-02

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(31101251);载人航天医学工程预研项目(SJ201001, BX110C029).

作者简介:董海胜,男,助理研究员,硕士,主要从事航天食品工程方面的研究;

* 陈斌,男,研究员,博士,主要从事航天营养与食品工程方面的研究. 通讯作者.

参数:萃取温度 35,40,45 °C 依次递增,同时萃取压力分别为 10,20,30 MPa 递增。首先,调节动态压力阀至萃取压力为 10 MPa,萃取温度 35 °C,进行萃取,每隔 5 min 从分离釜 I 中取样;待萃取达到平衡后,将萃取温度升至 40 °C,萃取压力升至 20 MPa,继续萃取,每隔 5 min 从分离釜中收集样品;待萃取达到平衡后,立即将温度升至 45 °C,萃取压力升至为 30 MPa,继续萃取,每隔 5 min 从分离釜收集样品称重,萃取至无样品分离出来为止。

1.3 火麻仁油主要理化特性分析

1.3.1 脂肪酸组成的分析

参考 GB/T 22223—2008^[17]。

1.3.2 生育酚含量的测定

参考 NY/T 1598—2008 食用植物油中维生素 E 组分和含量的测定——高效液相色谱法^[18]。色谱条件:XBridge C-18 型色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm),流速 1.0 mL/min,柱温 45 °C,进样体积 10 μL,流动相为甲醇和水(体积比为 98/2)。

2 结果与讨论

2.1 超临界 CO₂ 梯度萃取火麻仁油速率

不同超临界 CO₂ 条件下梯度萃取速率见图 1。由图 1 可见,随着萃取压力及萃取温度的升高,火麻仁油萃取速率逐渐升高。在较高压力及温度条件下,超临界 CO₂ 具有较大的密度,此时对火麻仁油溶解度最大,溶出速率最快。因此,对于火麻仁类高含油量物料,提高超临界 CO₂ 萃取压力,有利于提高火麻仁油萃取速率。

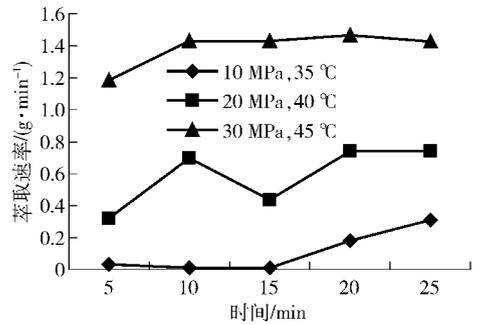


图1 不同超临界 CO₂ 梯度萃取条件下火麻仁油萃取速率

Fig. 1 Hemp seed oil extraction rate under different supercritical CO₂ gradient extraction conditions

2.2 超临界 CO₂ 梯度萃取阶段火麻仁油色泽及气味

超临界 CO₂ 梯度萃取火麻仁油的色泽及气味结果见表 1。

表 1 不同超临界 CO₂ 梯度萃取阶段火麻仁油色泽及气味
Tab. 1 Color and odor of hemp oil by different supercritical CO₂ extraction stage

项目	超临界 CO ₂ 梯度萃取		
	10 MPa, 35 °C	20 MPa, 40 °C	30 MPa, 45 °C
色泽	浅绿色	黄色	浅黄色
气味	火麻仁特有香气(浓)	火麻仁特有香气	火麻仁特有香气(淡)

由表 1 可见,采用超临界 CO₂ 梯度萃取火麻仁油,不同萃取阶段火麻仁油的色泽呈逐渐变浅趋势,10 MPa,35 °C 条件下萃取得到的火麻仁油具有浓厚的火麻仁香味,但是色泽较深;30 MPa,45 °C 条件下萃取得到的火麻仁油具有淡淡的香味,而且呈浅黄色。说明火麻仁中的脂溶性色素更容易溶解在超临

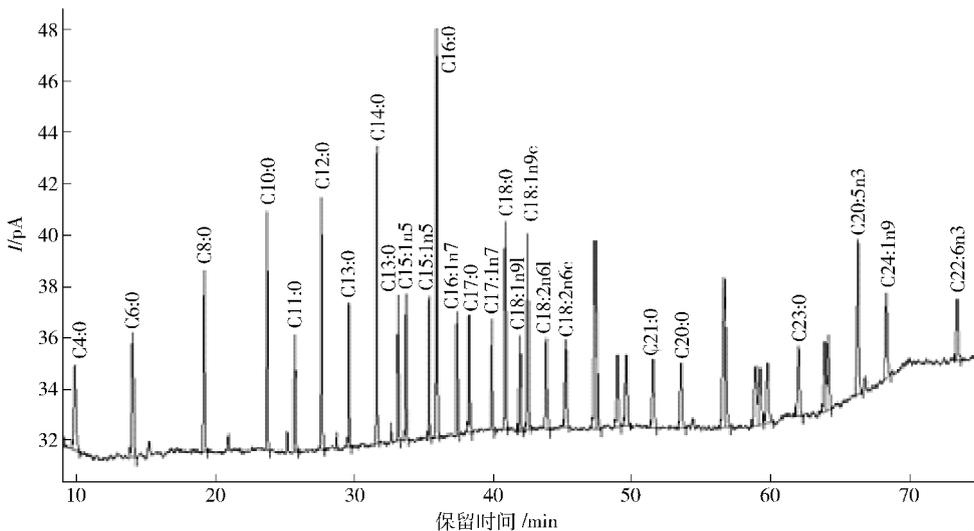


图 2 37 种脂肪酸标准品色谱图

Fig. 2 Chromatogram of 37 kinds of fatty acids standard

界 CO₂ 中,在萃取的最初阶段即被萃取出来。

2.3 超临界 CO₂ 梯度萃取火麻仁油脂肪酸组成比较

37 种脂肪酸标准品色谱图见图 2。由图 2 可见,37 种脂肪酸标准品在实验色谱条件下得到了很好的分离。超临界 CO₂ 梯度萃取火麻仁油脂肪酸组成见表 2。

表 2 超临界 CO₂ 梯度萃取火麻仁油脂肪酸组成

Tab.2 Fat acid composition of hemp oil by gradient supercritical CO₂ extraction method %

脂肪酸组成	不同超临界 CO ₂ 梯度萃取阶段		
	10 MPa, 35 °C	20 MPa, 40 °C	30 MPa, 45 °C
C16:0	4.33	3.61	3.42
C18:0	1.63	1.50	1.67
C18:1n9c	10.10	6.75	7.29
C18:2n6c	59.51	61.91	61.63
C18:3n6	0.46	0.59	0.80
C18:3n3	23.57	25.52	24.77
C20:1	0.41	0.15	0.35
C20:3n6	-	-	0.13
C22:0	-	-	0.01
C24:0	-	-	0.01
SFA	5.96	5.11	5.10
MUFA	10.51	6.90	7.63
PUFA	83.55	88.02	87.34

由表 2 可以看出,采用超临界 CO₂ 梯度萃取(萃取压力依次递增为 10, 20, 30 MPa, 对应的萃取温度依次递增为 35, 40, 45 °C)火麻仁样品,萃取得到的火麻仁油脂肪酸组成有如下变化规律, C16:0 呈逐渐降低趋势,单不饱和脂肪酸在萃取的初期浓度较高,而多不饱和脂肪酸在萃取的中后期浓度较高。在 30 MPa, 45 °C 萃取阶段含有微量 C20:3n6; C22:0 及 C24:0。

2.4 超临界 CO₂ 梯度萃取火麻仁油生育酚含量

利用 4 种生育酚异构体标准品分别建立定量分析标准工作曲线,色谱图见图 3,标准工作曲线见图 4 至图 6。由图 3 可见,在实验色谱条件下 α、δ 异构

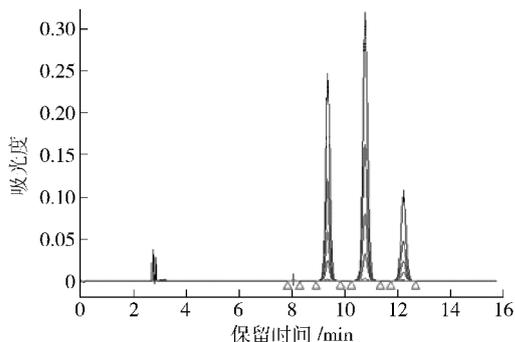


图 3 4 种生育酚标准品色谱

Fig. 3 Four tocopherol isomers standard chromatogram

体与 β 及 γ 异构体得到了很好的分离,而 β 及 γ 异构体无法实现完全分离。因此,后续定量分析中,生育酚分别以 α、δ 异构体与 β + γ 异构体计。

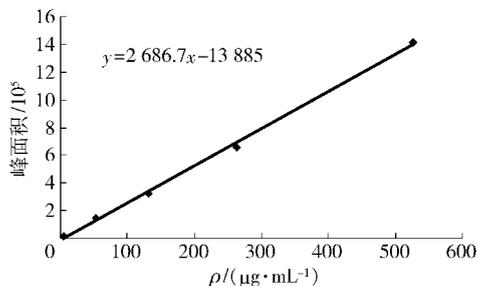


图 4 α-生育酚标准曲线

Fig. 4 α-tocopherol standard curve

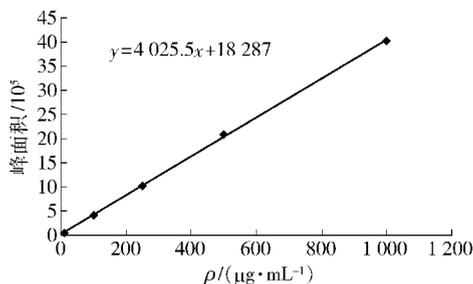


图 5 (β + γ)-生育酚标准曲线

Fig. 5 (β + γ)-tocopherol standard curve

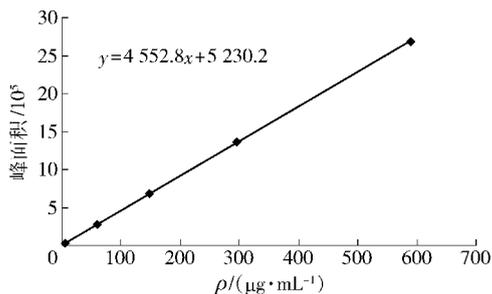


图 6 δ-生育酚标准曲线

Fig. 6 δ-tocopherol standard curve

不同超临界 CO₂ 梯度萃取火麻仁油生育酚含量见表 3。

表 3 超临界梯度萃取火麻仁油生育酚含量

Tab.3 Tocopherol content of hemp oil by supercritical CO₂ extraction method mg/kg

生育酚	CO ₂ extraction method		
	15 MPa 35 °C	25 MPa 40 °C	35 MPa 45 °C
α-生育酚	15	17.9	3.4
(β + γ)-生育酚	456.2	502.6	131.8
δ-生育酚	32	34.9	10.7
总和	503.2	555.4	145.9

生育酚包括 α 、 β 、 γ 、 δ 四种异构体,4种异构体的生物活性大小顺序为 α -生育酚 $>$ β -生育酚 $>$ γ -生育酚 $>$ δ -生育酚。由表3可见,火麻仁油中生育酚主要以 $(\beta + \gamma)$ -生育酚为主,其次为 δ -生育酚, α -生育酚所占比例最少。10 MPa,35℃萃取节段、20 MPa,40℃萃取节段及30 MPa,45℃萃取节段 $(\beta + \gamma)$ -生育酚所占比例分别为90.7%、90.5%及90.3%。

采用超临界CO₂从火麻仁中梯度萃取火麻仁油,萃取得到不同临界条件下的三段火麻仁油中生育酚含量的变化规律:10 MPa,35℃萃取节段及20 MPa,40℃萃取节段得到的火麻仁油中生育酚含量较高,与第三萃取节段相比,差异接近3倍,而第一萃取节段与第二萃取节段差异不大。生育酚主要在前两个萃取节段得到富集,含量高达500 mg/kg,说明生育酚在超临界CO₂萃取过程中更容易溶出,国外亦有学者采用超临界CO₂萃取富集生育酚的研究^[19]。

3 结 论

植物油组成复杂,主要成分是多种甘油三酯的混合物,少量甘油二酯及甘油一酯、天然脂溶性维生素、甾醇、皂化物、游离脂肪酸及挥发性风味物质等。根据这些物质分子量和极性的差异,其在超临界CO₂流体中的溶解度亦不同。依据这一特性可以在不同的超临界流体CO₂压力及温度条件下,将各组分从植物种子中进行有选择性的萃取和分离。

采用超临界流体CO₂梯度萃取,不同的萃取阶段获得的火麻油样品脂肪酸组成略有差异,这可能是不同分子量及极性的甘油三酯在不同超临界流体CO₂条件下的溶解度不同造成的,对获得的样品进行甘油三酯组成分析有待进一步研究。本研究采用国标方法对超临界CO₂梯度萃取得到的火麻仁油样品生育酚组成分析表明:生育酚在超临界流体CO₂梯度萃取的前两个阶段大部分被萃取出来,所获得火麻仁油样品生育酚浓度较高,而萃取过程的最后阶段生育酚含量则大大降低,说明生育酚相对甘油三酯更容易溶解在超临界流体CO₂中,基于此规律开展生育酚的富集与浓缩有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 何锦风,陈天鹏,卢蓉蓉,等. 汉麻籽的综合利用及产业化研究[J]. 中国食品学报,2010,10(3):98-112.
- [2] 何锦风,张琨,陈天鹏. 汉麻籽的营养成分和功能[J]. 食品科技,2007,33(6):257-260.
- [3] 胡嘉想,秦光和,刘敏,等. 火麻仁蛋白毒理学安全性研究[J]. 中国卫生检验杂志,2007,17(12):2185-2190.
- [4] 单良,惠菊,刘元法,等. “云麻1号”大麻籽仁的组分及营养价值分析[J]. 食品与机械,2008,24(3):100-104.
- [5] 苏婧,贺海波,石孟琼,等. 火麻仁油对D-半乳糖致衰老小鼠学习记忆障碍的保护作用研究[J]. 中国临床药理学与治疗学,2011,16(12):1332-1339.
- [6] 李寒冰,马永洁,苗静静,等. 火麻仁油对衰老模型小鼠皮肤相关指标的影响[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(9):201-205.
- [7] 扈学俸,李永进,王军波,等. 火麻仁油安全性评价及血清抗氧化功能初步研究[J]. 中国食品卫生杂志,2008,20(5):388-392.
- [8] 任汉阳,张瑜,刘红雨,等. 火麻仁油对便秘模型小鼠抗氧化作用的实验研究[J]. 中国医药学报,2004,19(2):123-124.
- [9] Huang Zhen, Shi Xiaohan, Jiang Weijuan. Theoretical models for supercritical fluid extraction [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1250:2-26.
- [10] Romo-Hualde A, Yetano-Cunchillos A I, González-Ferrero C, et al. Supercritical fluid extraction and microencapsulation of bioactive compounds from red pepper (*Capsicum annum* L.) by-products [J]. Food Chemistry, 2012, 133(3):1045-1049.
- [11] Christen W, Krause T, Rademann K. Transferring pharmaceuticals into the gas phase [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2008, 277(1-3):305-308.
- [12] Assmann N, Kaiser S, von Rohr P R. Supercritical extraction of vanillin in a microfluidic device [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2012, 67:149-154.
- [13] Yasantha Athukorala, Hosseinian F S, Mazza G. Extraction and fractionation of alkylresorcinols from triticale bran by two-step supercritical carbon dioxide [J]. LWT-Food Science and Technology, 2010, 43:660-665.
- [14] Fornari T, Vicente G, Vázquez E, et al. Isolation of essential oil from different plants and herbs by supercritical fluid extraction [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1250:34-48.
- [15] Sontaya Krichnavaruk, Artiwan Shotipruk, Motonobu Goto, et al. Supercritical carbon dioxide extraction of astaxanthin from *haematococcus pluvialis* with vegetable oils as co-solvent. [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(13):5556-5560.
- [16] Mazzotti M, Storti G, Morbidelli M. Supercritical fluid simulated moving bed chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1997, 786(2):309-320.
- [17] 中国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 22223—

- 2008 食品中总脂肪、饱和脂肪(酸)、不饱和脂肪(酸)的测定[S].
- [18] 中国农业部. NY/T 1598—2008 食用植物油中维生素 E 组分和含量的测定——高效液相色谱法[S].
- [19] Kar Lin Nyam, Chin Ping Tan, Roselina Karim, et al.

Extraction of tocopherol enriched oils from Kalahari melon and roselle seeds by supercritical fluid extraction (SFE-CO₂) [J]. Food Chemistry, 2010, 119(3): 1278-1283.

Gradient Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Analysis of Hemp Oil

DONG Hai-sheng, ZHU Jing-tao, ZANG Peng, ZHANG Shu-jing, CHEN Bin*
(State Key Laboratory of Space Medicine Fundamentals and Application, China Astronaut Research and Training Center, Beijing 100094, China)

Abstract: The hemp oil was extracted from the hemp kernels by gradient supercritical carbon dioxide and analyzed using national standard method. The result showed that the fatty acid compositions of hemp oil were different at every stage when using three-step gradient supercritical carbon dioxide. As the extraction pressure and temperature rised, certain trace fatty acids were extracted, namely C20:3n6, C22:0, and C24:0. The tocopherol isomer of hemp oil was mainly ($\beta + \gamma$)-tocopherol. Tocopherol was concentrated by the former two extraction step during the three-step gradient supercritical carbon dioxide extraction.

Key words: hemp oil; extraction; fatty acid; tocopherol

(责任编辑:叶红波)

(上接第 54 页)

Role of cAMP in Blue Light Transduction Pathway of *Monascus*

YANG Hua, CHEN Mian-hua, WANG Jing, MA Bo-ya, ZHANG Xiao-wei, WANG Chang-lu*
(Key Laboratory of Food Nutrition and Safety of Ministry of Education/College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Blue light can regulate the secondary metabolites and sporogony in *Monascus*, however, the mechanism is still unclear. Aminophylline is a kind of inducer of adenosine 3',5'-cyclization monophosphate (cAMP) intracellular. To study the role of cAMP on the sporulation and citrinin production by blue light induced *Monascus*, citrinin production and number of spores in fermentation broth were detected after aminophylline added into the culture medium. When the content of aminophylline reached 10 mmol/L, citrinin production and the number of conidium increased by 1.90 and 2.97 times, respectively. When the concentration of aminophylline got to 15 mmol/L, the number of ascospores increased by 2.84 times. This result corresponds to the changes of citrinin production and sporulation in *Monascus* affected by blue light. It is presumed that blue light affects the spore production and metabolic regulation of citrinin in *Monascus* is possibly via the cAMP signaling pathway.

Key words: aminophylline; *Monascus*; conidia; ascospores

(责任编辑:李 宁)