

文章编号:1009-038X(2004)06-0001-05

超临界 CO₂ 萃取番茄籽油

沈心好, 许时婴

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要: 采用超临界 CO₂ 萃取技术对番茄籽油进行萃取, 经过单因素和优化实验, 对不同萃取时间、压力和温度下油的萃取率、脂肪酸组成和品质进行了比较。其中萃取时间和萃取压力对番茄籽油的萃取率影响显著($\alpha=0.05$), 萃取温度影响较显著($\alpha=0.1$)。最佳萃取条件为萃取时间 2 h、萃取温度 50 °C、萃取压力 30 MPa, 萃取率达 96.34%。通过气相色谱分析, 由超临界 CO₂ 萃取得到番茄籽油的主要脂肪酸质量分数分别为: 棕榈酸(C_{16:0})约 13%, 硬脂酸(C_{18:0})约 5%, 油酸(C_{18:1})约 22%, 亚油酸(C_{18:2})约 56%, 花生酸(C_{20:0})约 2.8%。通过测定番茄籽油过氧化值、酸价、碘价和皂化价, 显示番茄籽油有较好的品质, 不同的萃取条件对番茄籽油品质无显著影响。

关键词: 超临界 CO₂ 萃取; 番茄籽油; 萃取率; 脂肪酸组成

中图分类号: S 641.2

文献标识码: A

Supercritical CO₂ Extraction of Tomato Seed Oil

SHEN Xin-yu, XU Shi-ying

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Supercritical CO₂ extraction (SC-CO₂) of oil from tomato seeds was carried out at various extraction temperatures, pressures, and time, through single-factor and optimal experiments. The extracted oil was analyzed for the extraction yield, the fatty acid composition and the quality. The results showed that the order of the effects of the factors on the extraction yield were: extraction time > pressure > temperature. The optimum extracting conditions obtained were 30MPa for 2 h at 50 °C, which resulted in a yield of 96.34%. Demonstrated by gas chromatography (GC), the fatty acid compositions and their contents in tomato seed oil after SC-CO₂ extraction were: C_{16:0}, 13%; C_{18:0}, 5.0%; C_{18:1}, 22%; C_{18:2}, 56%; and C_{20:0}, 2.8%. Evaluated by POV, A. V., S. V. and I. V., the qualities of the tomato seed oil extracted by SC-CO₂ were good as well. The extraction conditions have no significant effect on qualities of tomato seed oil.

Key words: supercritical fluid extraction; tomato seed oil; extraction yield; fatty acid composition

番茄因富含番茄红素、天然维生素 E 和植物甾醇等多种营养成分, 包括番茄酱、番茄沙司、番茄汁

等在内的各种制品深受广大消费者喜爱, 消费量日趋增大。近年来, 国际市场番茄制品的贸易量不断

收稿日期: 2004-01-06; 修回日期: 2004-04-25.

基金项目: “十五”国家重大科技专项项目(2001BA501A232)资助课题.

作者简介: 沈心好(1980-), 女, 江苏常州人, 食品科学硕士研究生.

增长,年销售量高达120万t^[1]。我国番茄制品的生产主要集中在新疆地区,年加工能力达50万t,作为番茄制品加工的副产物,番茄籽的产量也随之不断增加,然而目前大量的皮籽仅用作饲料或肥料,剩下的没有及时清运的皮籽不仅造成了环境污染,而且番茄籽中含有较多的油脂,尤其是含有较多的亚油酸^[2],直接废弃还造成了大量的经济损失。

传统的溶剂萃取油方法复杂、耗时,消耗大量溶剂且溶剂不能完全回收^[3]。而超临界流体萃取技术是基于流体在超临界状态下溶解能力显著增加等独特性质而发展起来的一种新型分离技术,与传统的萃取方法相比,具有无化学溶剂残留,萃取条件温和、萃取选择性好、无毒无害无污染、工艺简单、能耗低和溶剂可再生循环使用等优点^[4~6],因而成为分离提纯具有高附加值的产品,如营养因子、风味物以及热敏物质等有效的手段^[7,8]。

作者利用超临界CO₂萃取番茄籽油,研究不同的萃取条件对油萃取率和品质的影响,以选出较好的萃取工艺条件。

1 材料和方法

1.1 材料

番茄籽:新疆屯河集团提供。其中,番茄籽1为采收后经1年室温保藏,原料含油27.95%(干基质量分数)。番茄籽2为新鲜采收,原料含油25.13%(干基质量分数);两种番茄籽均经干燥至含水量为3%左右^[9],因为多余的水分留在萃取釜中,会使许多水溶性物质进入水相,而使超临界CO₂萃取率降低^[8]。CO₂:食品级,纯度>99.9%,IIBX型超临界萃取装置:杭州华黎泵业有限公司产品。

1.2 超临界CO₂萃取

1.2.1 工艺流程 工艺流程如图1。

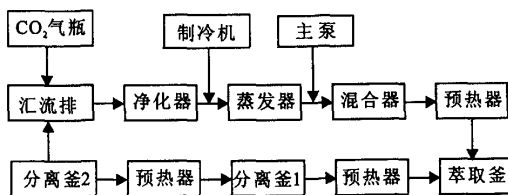


图1 超临界CO₂萃取流程图

Fig.1 Procedures of SC-CO₂ extraction

1.2.2 萃取方法 将100g番茄籽粉放入1L萃取釜中,根据不同的萃取条件进行萃取。其它工艺参数为:主泵频率30Hz;分离釜第一级压力为6.5~7.2MPa,第二级与CO₂气瓶连通,压力为4~5

MPa;CO₂质量流量约5kg/h。

萃取率=萃取所得番茄籽油质量/原料番茄籽中油的质量×100%

运用方差分析评价萃取温度、萃取时间和萃取压力对萃取率的影响。

1.3 气相色谱测定番茄籽脂肪酸组成

1.3.1 色谱条件 HP6890气相色谱系统:安捷伦科技有限公司产品;色谱柱BPX70(0.25mm×30.0m);载气:N₂,体积流量0.8mL/min;燃烧气:H₂,体积流量30.0mL/min;助燃气:O₂,体积流量110mL/min;程序升温:起始温度140℃,保持1min,8℃/min升温至220℃,分析时间18min;检测器温度:260℃;气化温度:260℃;进样量:0.2μL;分流比:60:1。

1.3.2 样品制备 取约0.2g油样,加入3mL 0.5mol/L的NaOH-甲醇溶液,80℃水浴至油珠完全溶解,冷却后再加入2mL体积分数25%的BF₃-甲醇溶液,80℃水浴酯化20min,冷却后分别加入2mL正己烷和2mL饱和NaCl溶液,振摇,3000r/min下离心15min,转移入收集瓶中,取上层有机相进行分析^[10]。

1.4 番茄籽油品质分析方法

1.4.1 过氧化值的测定 参考文献^[11]进行。

1.4.2 酸价的测定 参考文献^[11]进行。

1.4.3 碘价的测定 称取约0.1g样品于250mL碘价瓶中,加入15mL四氯化碳溶解脂肪,准确加入25mL由一氯化碘配制的韦氏试剂,盖塞微振后于暗处放置2h,再加入20mL碘化钾溶液和150mL蒸馏水,加入5滴1g/dL淀粉溶液指示剂,用0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定,以激烈振荡后溶液蓝色褪去,底部油珠变为白色时为终点,同时做平行和空白实验。

碘价(g/100g)= $1/m \times N \times (V_1 - V_2) \times 0.1269 \times 100$ 式中: m 为样品质量(g); N 为滴定用标准溶液浓度(mol/L); $(V_1 - V_2)$ 为空白与样品消耗滴定用标准溶液的体积差(mL),以下均同。

1.4.4 皂化价的测定 称取约2.0g样品于100mL具塞三角瓶中,准确加入25mL 0.5mol/L的氢氧化钾-乙醇溶液,85℃水浴回流1h,并不断摇动使皂化反应完全,取下三角瓶,加入10mL中性乙醇和10滴质量分数为1%的酚酞指示剂,趁热用0.5mol/L盐酸标准溶液滴定至红色消失时为终点,同时做平行和空白实验。

皂化价(mg/g)= $1/m \times N \times (V_1 - V_2) \times 56.1$

2 结 果

2.1 番茄籽粉碎粒度对油萃取率的影响

将番茄籽 1 进行粉碎,在一定的萃取条件下(25 MPa,40 ℃,2 h)比较不同粉碎粒度对油萃取率的影响。

当番茄籽机械粉碎至粒度大于 30 目时,番茄籽油萃取率为 95.25%,较 15~30 目的番茄籽萃取率 40.01%增加了一倍多,因此本试验在萃取前将番茄籽粉碎至粒度为 30 目以上。

2.2 萃取条件对番茄籽油萃取率的影响

2.2.1 单因素试验(原料为番茄籽 1) 固定萃取温度 40 ℃和萃取时间 1 h,萃取压力为 25 MPa 时番茄籽油萃取率(83.37%)明显高于 20 MPa(69.28%)。

固定萃取压力 25 MPa 和萃取时间 1 h,不同萃取温度对萃取率的影响如图 2 所示,萃取温度为 60 ℃时,萃取率显著下降。

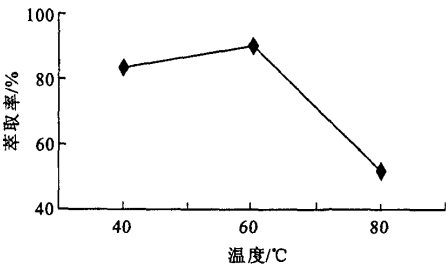


图 2 不同萃取温度对萃取率的影响(25 MPa,1 h)
Fig. 2 Effects of different extraction temperatures on the extraction yield

固定萃取温度 40 ℃和萃取压力 25 MPa,不同萃取时间对萃取率的影响如图 3 所示,萃取时间 2 h 时,萃取率较为理想。

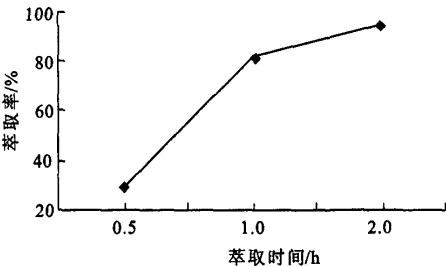


图 3 不同萃取时间对萃取率的影响(40 ℃,25 MPa)
Fig. 3 Effects of different extraction time on the extraction yield

2.2.2 优化试验(原料为番茄籽 2) 在单因素试验的基础上,为进一步研究萃取压力和温度对萃取率的影响,固定萃取时间为 2 h,对萃取温度和萃取压力的影响进行详细研究^[12],结果见表 1。

表 1 优化试验结果
Tab. 1 Results of optimal experiments

试验号	因素		萃取率/%
	萃取温度 A /℃	萃取压力 B /MPa	
1	30	20	77.55
2	30	25	77.73
3	30	30	89.72
4	40	20	65.91
5	40	25	82.93
6	40	30	95.66
7	50	20	81.27
8	50	25	93.93
9	50	30	96.34

直观分析可得最优条件: A₃B₃, 即 9 号试验, 萃取率达 96.34%。

极差 R_A=9.013; R_B=18.997。

由方差分析可知,萃取时间一定时,萃取温度对萃取率有较显著影响(α=0.1);萃取压力对萃取率有显著影响(α=0.05)。

2.3 番茄籽油脂脂肪酸组成分析

对优化试验中萃取率在 80% 以上的 3,5,6,7,8,9 号油样进行气相色谱分析。9 号油样色谱图如图 4 所示。

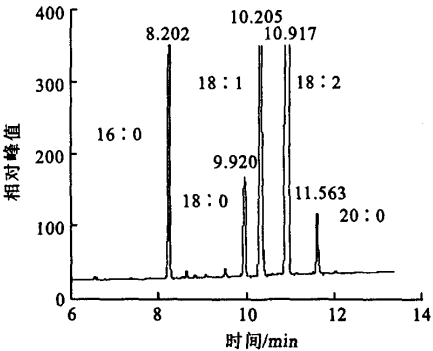


图 4 9 号油样的脂肪酸气相色谱图
Fig. 4 Chromatogram of fatty acid profile of tomato seed oil extracted at 30MPa, 50 ℃ for 2 h

根据出峰先后顺序,番茄籽油主要脂肪酸组成为棕榈酸(C_{16:0}),硬脂酸(C_{18:0}),油酸(C_{18:1}),亚

油酸($C_{18:2}$)和花生酸($C_{20:0}$).

由表 2 可知,番茄籽油富含不饱和脂肪酸(质量分数 $>78\%$);在各脂肪酸组成中,亚油酸含量最高,其次为油酸,两者质量分数比大于 2. 此处,各油样间脂肪酸组成差别不大.

表 2 油样脂肪酸组成

Tab. 2 Fatty acid compositions in tomato seed oil

油样号	脂肪酸质量分数/%				
	棕榈酸 $C_{16:0}$	硬脂酸 $C_{18:0}$	油酸 $C_{18:1}$	亚油酸 $C_{18:2}$	花生酸 $C_{20:0}$
3	13.21	5.39	22.00	56.60	2.80
5	13.48	4.99	21.80	56.96	2.77
6	13.02	5.92	22.16	56.14	2.76
7	13.30	5.64	22.47	55.77	2.82
8	13.21	5.45	22.06	56.52	2.76
9	13.36	5.57	21.88	56.43	2.76

2.4 番茄籽油品质分析

萃取率在 80% 以上的番茄籽油品质分析的结果见表 3. 不同萃取条件得到的番茄籽油,品质无显著差异.

表 3 番茄籽油品质分析

Tab. 3 Determination of the quality of tomato seed oil

油样号	过氧化值/ (meq/kg)	酸价/ (mg/g)	碘价/ (g/100g)	皂化价/ (mg/g)
3	0.1330	3.3518	190.52	185.90
5	0.1468	3.1175	190.04	190.85
6	0.2184	3.4977	186.12	184.59
7	0.2304	3.5387	187.60	186.96
8	0.1929	3.6765	192.91	188.73
9	0.1362	3.8120	192.06	191.53

3 讨 论

3.1 萃取条件对番茄籽油萃取率的影响

3.1.1 萃取时间的影响 萃取时间越长,超临界 CO_2 流体与番茄籽粉接触越充分^[13],萃取越完全,萃取率也越高. 单因素实验中当萃取时间达 2 h 时,萃取率已超过 95%,因而本试验萃取时间选择 2 h.

3.1.2 萃取压力的影响 当萃取温度一定时,萃取压力增加,不仅使超临界 CO_2 密度增加,溶质和超临界 CO_2 的相互作用增加;同时超临界 CO_2 扩散力减小,粘度增加,使得溶质转运速度增加;另外压力增加也使溶质被压缩,限制了超临界 CO_2 在溶质

中间的扩散,因而溶解能力增加(见表 1)^[5,14]. 考虑到实际生产条件,本试验压力大小不超过 30 MPa.

当实际萃取温度与超临界 CO_2 的临界温度的比值 T_R 为 1.0~1.2 时,压力的微小增加都会导致超临界 CO_2 密度的显著增加,从而使 CO_2 溶解能力显著增加;当 T_R 大于 1.5 时,压力的变化对流体密度的影响减小^[5]. 本试验中,在 40 $^{\circ}C$ 时,压力从 20 MPa 增至 30 MPa,油的萃取率(从 65.91% 增至 95.66%);50 $^{\circ}C$ 时,同样的压力变化只使萃取率从 81.27% 增至 96.34%.

3.1.3 萃取温度的影响 萃取温度对萃取率的影响主要取决于两方面的作用,一是萃取温度升高有利于溶质蒸气压增加^[14],扩散系数和挥发性增加,溶质和流体的相互作用增加^[3],从而增加超临界流体的溶解量;二是萃取温度增加,使得 CO_2 流体密度减小,从而降低了其溶解能力. 本试验中,当温度由 30 $^{\circ}C$ 升高至 50 $^{\circ}C$ 时,后者的影响较前者小,溶解能力随萃取温度增加而增加;但是当温度增加到 60 $^{\circ}C$ 时, CO_2 流体密度减小对其溶解能力的影响增大,萃取率反而下降.

3.2 CO_2 质量流量的影响

CO_2 流量对萃取率的影响因设备及被萃取物的不同而各有差异. 一般, CO_2 质量流量增加,萃取率增加;但当 CO_2 质量流量过大时, CO_2 流体只能高速穿过样品表面,而不能扩散进入样品内部,反而会使萃取率下降^[14]. 本试验因对 CO_2 质量流量的控制会受到诸如控制萃取釜与分离釜压力的阀门开启程度、主泵频率、 CO_2 气瓶压力等因素的影响,使得 CO_2 质量流量不能保持恒定不变,考虑到设备最大流量为 10 kg/h,因此将 CO_2 质量流量控制在 5 kg/h 左右.

3.3 分离条件的选择

番茄籽油由一级分离釜中接收,压力约为 6.5~7.2 MPa. 当 CO_2 的压力或温度不在临界点以上时, CO_2 不能成为超临界流体,因此当分离釜中压力降至临界压力以下时, CO_2 的溶解能力也随压力的下降而迅速下降. 本试验中,因为室温较高($>35^{\circ}C$),分离釜无冷却装置,不能将分离釜温度降至临界点以下;又因为 CO_2 的密度会随温度的升高而急剧下降,溶解能力也相应的降低,因此单因素实验每次设定的分离温度均比对应的萃取温度高 10 $^{\circ}C$;在优化试验中为保持分离条件一致,同时减少升温对油品质的影响,因此分离温度均保持 30 $^{\circ}C$ (室温约为 30 $^{\circ}C$).

分离温度的不同可能是造成单因素试验番茄

籽油萃取率较优化试验萃取率高的原因之一;另外,原料间的差异也可能导致单因素试验与优化试验萃取率有差异。

4 结 论

综上所述,不同的萃取条件对萃取率的影响由大到小依次为:萃取时间、萃取压力、萃取温度。萃取时间和萃取压力均有显著性影响($\alpha=0.05$),萃取温度有较显著性影响($\alpha=0.1$)。最佳萃取工艺

为:萃取时间 2 h、萃取温度 50 ℃、萃取压力 30 MPa,萃取率达 96.34%;较好的工艺条件为:2 h, 40 ℃, 30 MPa 或 2 h, 50 ℃, 25 MPa。由超临界 CO₂ 萃取得到番茄籽油的主要脂肪酸组成(质量分数)为:棕榈酸(C_{16:0})约占 13%,硬脂酸(C_{18:0})约 5%,油酸(C_{18:1})约 22%,亚油酸(C_{18:2})约 56%,花生酸(C_{20:0})约 2.8%。通过测定番茄籽油过氧化值、酸价、碘价和皂化价,可以得出番茄籽油有较好的品质。

参考文献:

- [1] 中国新疆科技情报研究所. 新疆番茄资源与产业化[EB/OL]. <http://www.xjinfo.gov.cn/content.asp?newsid=195>, 2002.
- [2] Lawless F, Stanton C, L'Escop P. Influence of breed on bovine milk cis-9, trans-11-conjugated linoleic acid content[J]. *Livestock Production Science*, 1999, 62: 43-49.
- [3] Barth M Margaret, Zhou Cen, Kute Kellie, *et al.* Determination of optimum conditions for supercritical fluid extraction of carotenoids from carrot tissue[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 1995, 43: 2876-2878.
- [4] Turner Charlotta, Eskilsson Cecilia Sparr, Bjorklund Erland. Collection in analytical-scale supercritical fluid extraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 947: 1-22.
- [5] Tayler Larry T. *Supercritical Fluid Extraction* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1996. 1-21.
- [6] Reverchon Ernesto. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 1997, 10: 1-37.
- [7] King J W. Advances in critical fluid technology for food processing [J]. *Food Science and Technology Today*, 2000, 14(4): 186-191.
- [8] Lang Qing-yong, Wai Chien M. Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies - a practical review [J]. *Talanta*, 2001, 53: 771-782.
- [9] Taylor Scott L, King Jerry W, List Gary R. Determination of oil content in oilseeds by analytical supercritical fluid extraction [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2003, 80(3): 271-274.
- [10] 肖刚, 孙庆杰, 崔凯. 不同萃取方法对番茄籽油理化性质与脂肪酸含量的影响[J]. 无锡轻工大学学报, 1998, 17(3): 74-77.
- [11] 黄伟昆. 食品检验与分析(第一版)[M]. 北京:轻工业出版社, 1989. 741-744.
- [12] 吴有炜. 试验设计与数据处理[M]. 苏州:苏州大学出版社, 2002. 58-114.
- [13] 孙庆杰, 丁霄霖. 超临界流体萃取番茄籽油的研究[J]. 中国油脂, 1998, 23(3): 12-14.
- [14] Rozzi N L, Singh R K, Vierling R A, *et al.* Supercritical fluid extraction of lycopene from tomato processing byproducts [J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2002, 50: 2638-2643.

(责任编辑:朱明)