文章编号:1673-1689(2008)03-0041-04

葡萄籽油超临界流体萃取工艺

杨 靖
(郑州轻工业学院 食品与生物工程学院,河南 郑州 450002)

摘 要:研究了温度、压力、时间、CO_2体积流量对超临界流体萃取葡萄籽油得率的影响,并进行了最佳工艺优化。结果表明,影响CO_2流体萃取葡萄皮精油效率因素的主次作用为萃取时间>萃取压力>萃取温度>CO_2体积流量,最佳工艺条件为萃取时间 4 h、萃取温度 45 ℃、CO_2体积流量 8 L/h、萃取压力 30 MPa。葡萄籽油出油率为 14.8%。

关键词:超临界流体萃取;葡萄籽油;最佳工艺
中图分类号:O 658.2 **文献标识码**:A

Extraction Technology on Grape Seeds Oil by Supercritical Fluid

YANG Jing
(College of Food and Biology Engineering, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The studies on the optimum conditions for the extraction of grape seeds oil by supercritical fluid were carried out. The primary and secondary effect factors on the extraction of grape seeds oil by supercritical fluid were as followed: time > pressure > temperature > flow quantity. The optimum conditions were: extraction time 4 hours, extraction temperature 45 ℃, extraction pressure 30 MPa and flow quantity 8L/h. The yield of grape seeds oil was 14.8%.

Key words: supercritical fluid extraction; grape seeds oil; optimum condition

葡萄籽是葡萄酒加工后的副产品,我国是葡萄酒生产大国,每年有大量的葡萄籽副产物,这为其加工利用提供了原料基础。葡萄籽中含有质量分数 9%~15%的葡萄籽油,其中亚油酸质量分数高达 80%[1]。亚油酸具有防治高血压、动脉硬化、心脏病的功能;对降低人体血清胆固醇和对植物性神经功能失调有明显的疗效。另外,葡萄籽油还含有各种脂溶性、水溶性维生素及多种微量元素,对急慢性维生素缺乏症,特别是对老人、儿童、体弱妇女、孕妇有特效。葡萄籽油在食品、化妆品及医药工业中均有好的应用。在国外,葡萄籽油用作婴儿和老人的高级营养油、高空作业和飞行人员的高级保健油[2]。葡萄籽油还可作为化妆品原料,也可用于生产增塑剂和塑性稳定剂。

葡萄籽油的制备工艺主要有压榨法、有机溶剂萃取法和超临界 CO_2 萃取法。关于超临界萃取葡萄籽油,国内外已经有一些报道[2-10]。作者通过用超临界 CO_2 萃取技术筛选提取葡萄籽油的工艺条件,并对葡萄籽油的化学成分进行了定性分析,为进一步规模化生产提供一定的依据。

1 材料和方法

1.1 材料

葡萄籽:民权葡萄酒集团提供;CO_2 气体:购自

收稿日期:2007-07-08.
基金项目:河南省科技攻关项目(0424070106).
作者简介:杨靖(1972-),男,河南南阳人,工学硕士,讲师,主要从事食品科学研究. Email: young@126.com.

万方数据

洛阳氮肥厂。

1.2 仪器设备

GC6890—MS5973N 型气相色谱-质谱联用仪：美国 Agilent 公司产品；

HL-(5+1)L/50-ⅢBQ 型超临界流体(CO_2)萃取装置：杭州华黎公司提供。

1.3 实验方法

1.3.1 萃取温度对萃取率的影响 在 25 MPa、CO_2体积流量 7 L/h 条件下，在萃取釜中装入粉碎的葡萄籽，萃取 1 h，测定不同萃取温度对葡萄籽油萃取率的影响。

1.3.2 萃取压力对萃取率的影响 在 45 ℃、CO_2体积流量 7 L/h 条件下，在萃取釜中装入粉碎的葡萄籽，萃取 1 h，测定不同萃取压力对萃取率的影响。

1.3.3 萃取时间对萃取率的影响 在 25 MPa、45 ℃、CO_2体积流量 7 L/h 条件下，在萃取釜中装入粉碎的葡萄籽，萃取不同时间，测定萃取时间对葡萄籽油萃取率的影响。

1.3.4 CO_2体积流量对萃取率的影响 在 25 MPa、45 ℃、萃取 1 h 条件下，在萃取釜中装入粉碎的葡萄籽，改变 CO_2体积流量，测定 CO_2体积流量对萃取率的影响。

1.3.5 超临界流体动态萃取的最佳工艺条件优化

根据影响超临界流体动态萃取的单因素研究结果，采用萃取压力、萃取温度、萃取时间、CO_2体积流量等 4 项指标，通过 $L_{16}(4^4)$正交设计，测定其组合后对葡萄籽油的萃取效果，为实际生产提供适宜的工艺参数(因素及水平见表 1)。

表 1 正交实验 $L_{16}(4^4)$因素、水平表

Tab. 1 Orthogonal design of $L_{16}(4^4)$ factor and level

因素	因素			
	压力 A/MPa	温度 B/℃	体积流量 C/(L/h)	时间 D/h
1	20	35	7	1
2	25	40	8	2
3	30	45	9	3
4	35	50	10	4

1.3.6 萃取率的计算

葡萄籽油萃取率=(葡萄籽油质量(g)/葡萄籽质量(g))×100%

1.3.7 葡萄籽油成分的 GC-MS 分析 样品采用氢氧化钾甲酯化后进行气质联用法进行分析。

色谱条件：HP-INNOWax 柱(30 m×250 m×0.25 mm)；采用程序升温，初温 100 ℃，以每分钟 10 ℃升至 195 ℃，保持 2 min；以每分钟 2 ℃升至 220 ℃，保持 5 min 结束。进样口温度 250 ℃；载气为高纯氦气，体积流量 1.0 mL/min；分流比 10∶1，进样量为 1 mL。

质谱条件：电离方式为电子轰击，电子能量 70 eV，接口温度 220 ℃，电子倍增器电压 1.89 kV；扫描范围 35～500，采用全扫描工作方式。

2 结果与讨论

2.1 萃取压力对葡萄籽油萃取得率的影响

萃取压力与葡萄籽油萃取得率的关系见图 1。萃取压力是超临界 CO_2萃取的关键因素之一，在温度恒定时，增加超临界萃取压力，超临界 CO_2流体的密度随之增大，超临界流体的溶解能力也增大，但压力超过一定程度后，再增加压力时超临界 CO_2流体的密度增加很小，且压力过高，对仪器设备的要求也就越高，所以压力选择要综合考虑各因素。

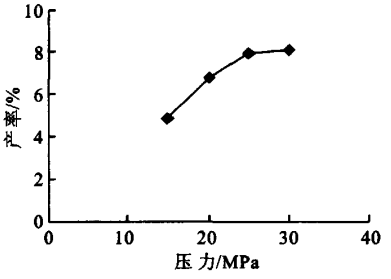

图 1 萃取压力对葡萄籽油萃取得率的影响

Fig. 1 Effect of pressure on extraction rate

2.2 萃取温度对葡萄籽油萃取得率的影响

萃取温度与葡萄籽油萃取得率的关系见图 2。温度对超临界 CO_2流体萃取过程的影响有两方面，一方面，随着温度的升高，CO_2密度降低，萃取物在 CO_2流体中的溶解度下降，出油率降低；另一方面，随着温度的升高，萃取物的蒸气压增大，其在 CO_2流体中的溶解度也相应增大，有利于萃取。由实验结果可以看出，萃取温度低于 40 ℃时，随着温度上升，出油率增加；高于 50 ℃时，随着温度增加，出油率降低。

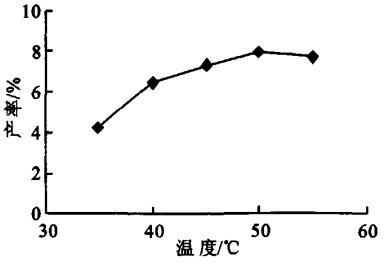

图 2 萃取温度对葡萄籽油萃取得率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on extraction rate

万方数据

2.3 CO_2体积流量对葡萄籽油萃取得率的影响

CO_2体积流量与葡萄籽油萃取得率的关系见图3。CO_2体积流量对超临界CO_2萃取过程的影响表现为：当其他条件一致时，在一定的体积流量范围内，随着CO_2体积流量的增加，溶质与溶剂之间的传质推动力加大，传质效率提高，萃取量也随之增加。但当CO_2体积流量增大到一定值之后，随着体积流量的增加，萃取量开始减小，这是因为体积流量过大使溶剂与溶质之间的传质时间变短，萃取量减小。

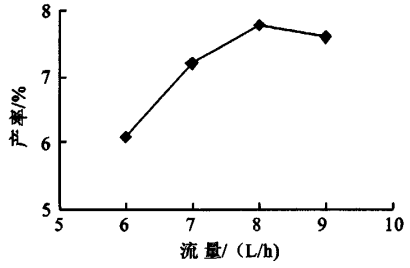

图3 CO_2流量对葡萄籽油萃取得率的影响

Fig. 3 Effect of rate quantity on extraction rate

2.4 萃取时间对葡萄籽油萃取得率的影响

萃取时间与葡萄籽油萃取得率的关系见图4。一般而言，随着萃取时间的增加，出油率也相应增加，但当95%的油被萃取，即可以认为葡萄籽油几乎萃取完全，这时随着萃取时间的增加，出油量甚少，由实验可以看出在最初的2～3 h，出油率随着时间的增加而快速增加，3 h以后，随着萃取时间的增加，出油率增加较少，到4 h以后已经将95%的油萃出，再继续萃取就无意义了。

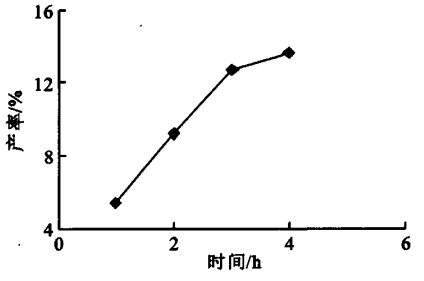

图4 萃取时间对葡萄籽油萃取得率的影响

Fig. 4 Effect of time on extraction rate

2.5 正交实验结果

将正交试验数据进行统计分析，结果见表2。由表2可以看出萃取压力：$k_3>k_4>k_2>k_1$；温度：$k_3>k_4>k_2>k_1$；CO_2体积流量：$k_2>k_1>k_3>k_4$；时间：$k_4>k_3>k_2>k_1$。因此，最佳萃取组合为压力30 MPa，温度45 ℃，CO_2体积流量8 L/h，时间4 h。萃取压力、温度、流量、时间4因素的极差分别为0.6、0.5、0.3、5.6，表明时间对葡萄籽油萃取的影响最大；各因素对萃取率的影响主次为：时间＞压力＞温度＞CO_2体积流量。

按照最佳工艺条件进行验证，葡萄籽油的萃取得率为14.8%，比正交实验中的任何一个条件下的萃取率都要高，说明该条件为最佳工艺条件。

表2 正交试验结果及极差分析

Tab. 2 Result of the $L_{16}(4^4)$ orthogonal experiment and chart of range analysis

序号	萃取压力 A/MPa	萃取温度 B/℃	流量 C/(L/h)	萃取时间 D/h	萃取率/%
1	1	1	1	1	7.92
2	1	2	2	2	10.6
3	1	3	3	3	12.9
4	1	4	4	4	13.2
5	2	1	2	3	13.2
6	2	2	1	4	13.5
7	2	3	4	1	8.3
8	2	4	3	2	11.0
9	3	1	3	4	13.9
10	3	2	4	3	13.7
11	3	3	1	2	11.4
12	3	4	2	1	8.1
13	4	1	4	2	10.3
14	4	2	3	1	7.9
15	4	3	2	4	14.0
16	4	4	1	3	13.8
极差分析					
T_{1j}	11.2	11.3	11.7	8.1	
T_{2j}	11.5	11.4	11.5	10.8	
T_{3j}	11.8	11.8	11.4	13.4	
T_{4j}	11.5	11.5	11.4	13.7	
R_j	0.6	0.5	0.3	5.6	

2.6 样品的GC-MS分析结果

超临界萃取的葡萄籽油经处理后进行GC-MS分析，经检测发现超临界萃取的葡萄籽油中油酸质量分数为13.13%，亚油酸质量分数为74.18%，亚麻酸质量分数为1.15%，硬脂酸质量分数为3.67%，棕榈酸质量分数为5.19%，不饱和酸的质量分数超过88%。

万方数据

3 结 语

采用超临界流体萃取技术，以正交试验的方法对影响超临界 CO_2 流体萃取葡萄籽油出油率的各因素进行了研究，以出油率为衡量指标，优化出最佳萃取工艺条件，即萃取压力 30 Mpa，萃取温度 45 ℃，CO_2 体积流量 8 L/h，萃取时间 4 h。经实验验证在最佳工艺条件下葡萄籽油的出油率为 14.8%。该结果为葡萄籽综合开发利用提供了依据、奠定了基础。

参考文献(References)：

[1] 吴朝霞，孟宪军，李兴霞，等. 超临界萃取葡萄籽油及原花青素(OPC′s)的初步探讨[J]. 食品科技，2005(7)：47－49.
WU Zhao-xia, MENG Xian-jun, LI Xing-xia. Study on extracting of grape seed oil and procyanidins (OPC′s) by supercritical fluid extract-CO_2[J]. **Food Science and Technology**, 2005, 7: 47－49. (in Chinese)

[2] 董海洲，万本屹，李宏，等. 超临界 CO_2 流体技术萃取葡萄籽油的研究[J]. 食品与发酵工业，2002(28)3：35－39.
Dong Hai-zhou, Wan Ben-yi, Li Hong, et al. Study on Extracting Grape-seed Oil by Supercritical CO_2[J]. **Food and Fermentation Industries**, 2002(28)3: 35－39. (in Chinese)

[3] 潘太安，彭励，刘国华，等. 超临界 CO_2 萃取葡萄籽油的工艺研究[J]. 食品工业科技 2001，22(4)：22－24.
PAI Tai-an, PENG Li, LIU Dun-hua, et al. Study on the extraction of oil from grape seeds with supercritical CO_2[J]. **Science and Technology of Food Industry**, 2001, 22(4): 22－24.

[4] 卢长润，等. 超临界 CO2 萃取技术提取葡萄籽油的研究[J]. 中国食品添加剂，1999(1)：16－17.
Lu Chang-run. Study on the extraction of grape seeds oil with supercritical carbon dioxide[J]. **China Food Additives**, 1999, (1): 16－17. (in Chinese)

[5] Sovova H, Kuccrea J, Jez J. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO_2 Ⅱ extraction of grape oil[J]. **Chem Eng Sci**, 1994, 49(3): 415－420.

[6] Melero A, Pereyra C, Matry′nez de la Ossa E. Recovery of grape seed oil by supercritical carbon dioxide extraction: a comparison with conventional solvent extraction[J]. **Chem Eng J**, 1996, 61: 227－231.

[7] 彭励，潘泰安. 超临界 CO_2 萃取葡萄籽油工艺条件研究[J]. 宁夏工程技术，2002，(2)2：124－126.
PENG Li, PAI Tai-an. Study on extraction of grape-seed oil by supercritical CO_2[J]. **Ningxia Engineering Technology**, 2002，(2)2：124－126. (in Chinese)

[8] 朱刚，阳辉文，赵煜，等. 超临界 CO_2 萃取葡萄籽油工艺研究[J]. 中国油脂，2002，(27)2：38－40.
ZHU Gang, YANG Hui-wen, ZHAO Yu, et al. Study on extraction of grape－seed oil by supercritical C02[J]. **China Oils and Fats**, 2002, (27)2: 38－40. (in Chinese)

[9] 易元芬，余珍，丁靖垲，等. 超临界 CO2 萃取葡萄籽油的化学成分[J]. 云南植物研究，2001，23(2)：266－268.
YI Yuan-fen, YU Zhen, DING Jing-kai, et al. The chemical components from vitis vinifena seeds oil by supercritical CO_2 extraction [J]. **Acta Botanica Yunnanica**, 2001, 23(2): 266－268.

[10] 唐韶坤，李淑芬，叶春皓，等. 超临界二氧化碳萃取葡萄籽油的研究[J]. 高校化学工程学报，2004，18(1)：23－27.
TANG Shao-kun, LI Su-fen, YE Chun-hao, et al. Extraction of grape seed oil from grape seed with supercritical CO_2[J]. **Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities**, 2004, 18(1): 23－27. (in Chinese)

(责任编辑：朱 明)

万方数据