

油脂加工

榛子油 3 种提取方法的对比及超临界 CO₂ 萃取工艺优化

耿鹏飞¹, 刘家伟¹, 胡传荣^{1,2}, 刘零怡^{1,2}, 何东平^{1,2}

(1. 武汉轻工大学 食品科学与工程学院, 武汉 430023; 2. 国家粮食局粮油资源综合开发工程技术研究中心, 武汉 430023)

摘要:采用冷榨法、有机溶剂浸出法和超临界 CO₂ 萃取法提取榛子油, 并对榛子油的品质及提油率进行比较。采用单因素实验和响应面实验对超临界 CO₂ 萃取榛子油的工艺进行优化。结果发现, 超临界 CO₂ 萃取法的油脂品质较好, 且提油率较高。超临界 CO₂ 萃取榛子油最优工艺条件为: 萃取压力 27 MPa, 萃取温度 50 °C, CO₂ 流量 20 L/h。在最优工艺条件下榛子的提油率为 93.32%。榛子油中不饱和脂肪酸含量超过 95%, 主要为油酸和亚油酸。

关键词:榛子油; 冷榨法; 有机溶剂浸出法; 超临界 CO₂ 萃取法

中图分类号: TS225.1; TQ644.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)05-0007-05

Comparison of three extraction method of hazelnut oil and optimization of its supercritical CO₂ extraction process

GENG Pengfei¹, LIU Jiawei¹, HU Chuanrong^{1,2}, LIU Lingyi^{1,2}, HE Dongping^{1,2}

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;
2. Grain and Oil Resources Comprehensive Exploitation and Engineering Technology Research Center of State Administration of Grain, Wuhan 430023, China)

Abstract: The oil was respectively extracted from hazelnut by cold pressing, organic solvent extraction and supercritical CO₂ extraction, and the quality of hazelnut oils and oil extraction rates were compared. Then the supercritical CO₂ extraction conditions of hazelnut oil were optimized by single factor experiment and response surface methodology. The results showed that the quality of hazelnut oil extracted by supercritical CO₂ was better and the oil extraction rate was higher. The optimal conditions were obtained as follows: extraction pressure 27 MPa, extraction temperature 50 °C and CO₂ flow rate 20 L/h. Under these conditions, the oil extraction rate was 93.32%, and the contents of unsaturated fatty acids was over 95% with oleic acid and linoleic acid as the main fatty acids.

Key words: hazelnut oil; cold pressing; organic solvent extraction; supercritical CO₂ extraction

榛子, 又名平榛、山板栗等, 原产于我国, 属桦木科植物的野生种仁^[1]。现代营养学研究证实榛子富含脂肪、蛋白质、碳水化合物及多种维生素和矿物质, 是营养成分较为全面、丰富的林产食品。榛子中

油脂含量丰富, 油中不饱和脂肪酸所占比例较大, 是极具开发利用价值的木本粮油资源。目前, 有关榛子油的功能研究多集中在辅助调节血脂、抗氧化和对生殖系统的保护作用等方面^[2]; 榛子油的脂肪酸组成研究主要集中在分析不同国家或不同品种间脂肪酸含量的差异等方面^[3-4]。

油脂的提取方法主要有压榨法^[4]、有机溶剂浸出法^[5]、超临界 CO₂ 萃取法^[6-7]等。不同的提油方法可能会对榛子油的品质产生不同的影响。本文采用冷榨法、有机溶剂浸出法和超临界 CO₂ 萃取法对

收稿日期: 2017-09-06; 修回日期: 2018-02-02

基金项目: 国家粮食公益性行业科研专项(201313012)

作者简介: 耿鹏飞(1993), 男, 硕士研究生, 研究方向为粮食、油脂及植物蛋白(E-mail) 1471046558@qq.com。

通信作者: 何东平, 教授, 博士生导师(E-mail) hedp123456@163.com。

榛子油进行提取,并比较分析不同提取方法对榛子油理化指标、 V_E 含量、植物甾醇含量的影响,同时对最佳提取方法进行工艺优化,为榛子油的开发提供参考。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

辽宁大果榛子,辽阳帝昊农业有限公司提供;正己烷、乙醚、甲醇、95%乙醇、硫代硫酸钠、碘化钾、冰乙酸、硫酸铜、淀粉溶液等,均购自天津科密欧化学试剂有限公司。

1.1.2 仪器与设备

HH-S型可控恒温水浴锅;FA2104N电子天平;浸提器;RE-52AA型旋转蒸发仪;7890B气相色谱仪,安捷伦;K9840自动凯氏定氮仪;CA59G-CA59G3冷榨油机,德国Komet公司;IKA悬臂式搅拌机,广州仪器科学实验室技术有限公司;均质机,河南华泰粮油机械有限公司;CQ250型超声波清洗器。

1.2 实验方法

1.2.1 榛子仁常规指标测定

灰分的测定:参照GB 5009.4—2016《食品安全国家标准 食品中灰分的测定》;水分含量的测定:参照GB/T 5009.3—2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》;粗脂肪含量的测定:参照GB/T 5512—2008《粮油检验 粮食中粗脂肪含量测定》;粗蛋白质含量的测定:参照GB/T 14489.2—2008《粮油检验 植物油料粗蛋白质的测定》;粗纤维含量的测定:参照GB/T 5515—2008《粮油检验 粮食中粗纤维素含量测定 介质过滤法》。

1.2.2 榛子油提取方法及提油率的测定

1.2.2.1 冷榨法

冷榨法采用CA59G-CA59G3冷榨油机。榛子脱壳,得榛子仁,对干燥(50℃,2h)后的榛子仁进行冷榨,得到榛子油,以4500 r/min的转速离心20 min去除杂质。做3组平行实验。

1.2.2.2 有机溶剂浸出法

榛子破壳,挑选出榛子仁,粉碎后放入90℃烘箱内烘1h,准确称取500g干燥榛子仁粉用滤纸包分装包裹后放入浸提器中,加入正己烷直至全部没过滤纸包,打开冷凝装置,温度设置为45℃。12h后收集提取液并抽滤后再旋转蒸发得到榛子油和回收的正己烷。将回收正己烷继续加入浸提器中,重

复上述过程3次。

1.2.2.3 超临界CO₂萃取法^[8-9]

将脱壳后的榛子仁进行粉碎,烘干。准确称取榛子仁粉200g,装入萃取釜中,盖上密封条,旋紧堵口密封。开启设备电源,打开制冷、冷循环系统。将控温装置温度和萃取时间分别调至所需的数值。达到设定温度后,打开CO₂钢瓶并加压。当达到设定萃取时间后,从出料口收集萃取物。做3组平行实验。

1.2.2.4 提油率的测定

$$\text{提油率} = \frac{\text{萃取得油量}}{\text{样品中脂肪含量}} \times 100\%$$

1.2.3 榛子油理化指标的测定

酸值:参照GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》;过氧化值:参照GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》;皂化值:参照GB/T 5534—2008《动植物油脂 皂化值的测定》。

1.2.4 V_E 含量、植物甾醇含量的测定^[10-11]

样品前处理:准确称取榛子油5.00g,加入5 mL 100 g/L抗坏血酸溶液和50 mL 1 mol/L氢氧化钾-乙醇溶液,充分混匀后煮沸回流60 min,提取其中的不皂化物,用2 mL乙醇溶解,将其过0.45 μm滤膜,滤液密封保存用于HPLC测定。

V_E 含量测定色谱条件:Waters Sunfire C18色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm);流动相为甲醇-水(体积比98:2),流速1.2 mL/min;紫外检测波长300 nm;进样量20 μL;柱温30℃。

植物甾醇含量测定色谱条件:Waters Sunfire C18色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm);流动相为乙腈-水(体积比98:2),流速1.5 mL/min;紫外检测波长210 nm;进样量10 μL;柱温30℃。

分析方法:保留时间定性,外标法定量。

1.2.5 榛子油脂脂肪酸组成的测定

榛子油中脂肪酸的测定按照GB 5009.168—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》进行。GC分析条件:HP-FFAP型石英毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm);载气为高纯氮气(纯度≥99.999%);恒流模式,流量2 mL/min;尾吹气为氮气,流量28 mL/min;检测器温度300℃,空气流量400 mL/min,氢气流量30 mL/min;升温程序为初始温度60℃,以10℃/min速率升至220℃,保持10 min;进样口温度220℃,进样量1 μL,分流进样,分流比10:1。

2 结果与分析

2.1 榛子仁常规指标(见表1)

表1 榛子仁的常规指标

项目	含量/%
粗蛋白质	21.50 ± 0.16
粗脂肪	59.42 ± 0.17
水分	6.68 ± 0.24
灰分	3.50 ± 0.12
粗纤维	8.90 ± 0.70

表2 榛子油的基本指标

提取方法	提油率/%	酸值(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)	V_E /(μ g/g)	植物甾醇/(μ g/g)
冷榨法	82	0.97	3.86	140.32	80.61
有机溶剂浸出法	87	1.36	4.26	180.56	122.65
超临界 CO ₂ 萃取法	90	0.86	2.64	225.42	130.71

由表2可知,冷榨榛子油、浸出榛子油和超临界 CO₂ 榛子油酸值、过氧化值均符合相关国家食用油标准,且通过超临界 CO₂ 萃取的榛子油的酸值、过氧化值最低。超临界 CO₂ 萃取条件较为温和,减少了榛子油在提取时有害物质的增加,延缓了榛子油氧化速率。

同时由表2可知,超临界 CO₂ 榛子油 V_E 和植物甾醇含量均高于冷榨榛子油与浸出榛子油。这是由于超临界 CO₂ 萃取条件较为温和,提取温度较低,防止榛子油中 V_E 和植物甾醇的氧化催化作用,有利于两种易氧化物质的保存。综合考虑认为超临界 CO₂ 萃取法是一种适合制备榛子油的方法。

2.3 榛子油主要脂肪酸组成

气相色谱分析超临界 CO₂ 榛子油的脂肪酸组成,采用面积归一化法所得的不同脂肪酸的含量见表3。

表3 超临界 CO₂ 榛子油的脂肪酸组成

脂肪酸	含量/%
棕榈酸	3.5
硬脂酸	1.1
油酸	72.8
亚油酸	22.1
亚麻酸	0.2
花生一烯酸	0.3

由表3可知,榛子油的脂肪酸以不饱和脂肪酸为主,占总脂肪酸含量的95%以上,不饱和脂肪酸中又以油酸为主,占总脂肪酸含量的72.8%。棕榈酸是饱和脂肪酸,其含量仅为3.5%。亚油酸是一种必需脂肪酸,榛子油中亚油酸含量高达22.1%。说明榛子油是一种优质的油脂,且具有一定的保健效果,可以开发为保健用油以提高其市场价值。

由表1可知,榛子仁的粗脂肪含量特别高,明显高于其他坚果,为59.42%;粗蛋白质含量也很高,为21.50%;粗脂肪和粗蛋白质总含量为80.92%。由此可见榛子仁营养成分高,利用价值大,可进一步作为加工榛子蛋白和多肽的原料,实现榛子的综合利用。

2.2 3种提取方法的榛子油实验数据对比(见表2)

2.4 超临界 CO₂ 萃取法单因素实验

2.4.1 萃取压力的影响

在萃取温度 50 °C、CO₂ 流量 20 L/h 条件下,考察萃取压力对榛子提油率的影响,结果如图1所示。

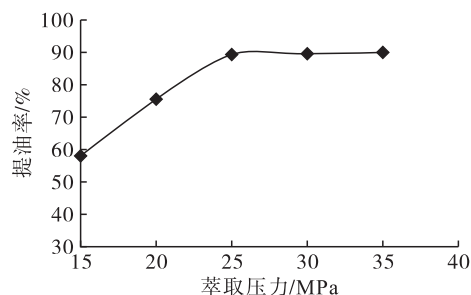


图1 萃取压力与提油率关系

由图1可知,随着萃取压力的增加,榛子的提油率也不断增加,当萃取压力达到25 MPa后,提油率增加趋势变小。因此,初步确定萃取压力为25 MPa。

2.4.2 萃取温度的影响

在萃取压力 25 MPa、CO₂ 流量 20 L/h 条件下,考察萃取温度对提油率的影响,结果如图2所示。

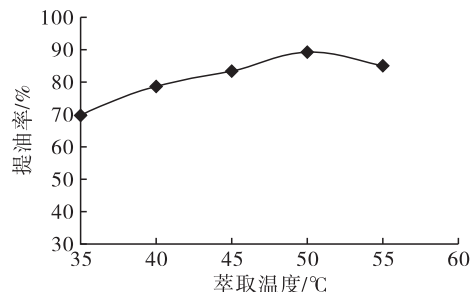


图2 萃取温度与提油率关系

由图2可知,当萃取温度低于50 °C时,提油率随萃取温度的升高而增加,在50 °C时达到峰值;当萃取温度高于50 °C时,随着萃取温度的升高,提油率缓慢减小。因此,选择萃取温度为50 °C。

2.4.3 CO₂ 流量的影响

在萃取压力 25 MPa、萃取温度 50 °C 条件下,考察 CO₂ 流量对提油率的影响,结果如图 3 所示。

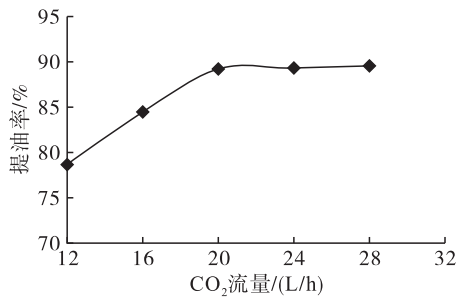


图 3 CO₂ 流量与提油率关系

由图 3 可知,提油率随 CO₂ 流量的增加而增加。在 CO₂ 流量 20 L/h 前,增加趋势明显,之后,提油率增加趋势很平缓。因此,选择 CO₂ 流量为 20 L/h。

2.5 超临界 CO₂ 萃取法响应面优化实验

在单因素实验基础上,采用 Box - Behnken 实验设计方案,以萃取压力、萃取温度、CO₂ 流量为考察变量,以榛子的提油率作为响应值,设计三因素三水平的响应面实验,响应面实验因素水平见表 4,响应面实验设计及结果见表 5。

表 4 响应面实验因素水平

水平	萃取压力 A/ MPa	萃取温度 B/ °C	CO ₂ 流量 C/ (L/h)
-1	22	47	18
0	25	50	20
1	28	53	22

表 5 响应面实验设计及结果

实验号	A	B	C	Y 提油率/%
1	-1	-1	0	64.49
2	1	-1	0	79.45
3	-1	1	0	69.92
4	1	1	0	80.21
5	-1	0	-1	66.54
6	1	0	-1	83.52
7	-1	0	1	60.35
8	1	0	1	85.58
9	0	-1	-1	68.12
10	0	1	-1	73.64
11	0	-1	1	67.51
12	0	1	1	70.69
13	0	0	0	91.11
14	0	0	0	91.77
15	0	0	0	88.72
16	0	0	0	92.60
17	0	0	0	90.17

对表 5 的实验结果通过 Design - Expert 8.06 软

件进行二次回归响应面分析,可以得到拟合回归方程为: $Y = 90.87 + 8.43A + 1.86B - 0.96C - 1.17AB + 2.06AC - 0.59BC - 6.67A^2 - 10.68B^2 - 10.20C^2$,再对回归方程模型进行方差分析,结果见表 6。

表 6 回归方程方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P	显著性
模型	1 857.44	9	206.38	31.57	<0.000 1	***
A	568.86	1	568.86	87.03	<0.000 1	***
B	27.71	1	27.71	4.24	0.078 5	
C	7.39	1	7.39	1.13	0.322 9	
AB	5.45	1	5.45	0.83	0.391 5	
AC	17.02	1	17.02	2.60	0.150 7	
BC	1.37	1	1.37	0.21	0.661 1	
A ²	187.57	1	187.57	28.70	0.001 1	**
B ²	480.44	1	480.44	73.50	<0.000 1	***
C ²	438.23	1	438.23	67.04	<0.000 1	***
残差	45.76	7	6.54			
失拟项	36.78	3	12.26	5.47	0.067 2	不显著
纯误差	8.97	4	2.24			
总和	1 903.19	16				

注:*** 差异极显著($P \leq 0.001$), ** 差异非常显著($0.001 < P \leq 0.01$), * 差异显著($0.01 < P \leq 0.05$), 差异不显著($P > 0.05$)。

由表 6 可知,模型 F 为 31.57, $P < 0.000 1$,极显著,失拟项 $P = 0.067 2 > 0.05$,不显著,说明该模型选择正确,拟合程度较好,该回归模型的预测值与实际值能较好地吻合,所建立的回归方程有意义。同时可以看出,A、B²和 C²对提油率的影响极显著,A²对提油率的影响非常显著。

各因素对榛子提油率的影响程度大小依次为:萃取压力(A) > 萃取温度(B) > CO₂ 流量(C)。

通过对拟合回归方程模型进行计算,得到超临界 CO₂ 萃取榛子油的最优工艺条件为萃取压力 26.89 MPa、萃取温度 50 °C、CO₂ 流量 20 L/h,在此工艺条件下,榛子的提油率为 93.5%。为了在实际操作过程中方便,最优工艺确定为萃取压力 27 MPa、萃取温度 50 °C、CO₂ 流量 20 L/h,在此条件下,进行 3 次平行验证实验,提油率平均值为 93.32%。由实际实验结果证明通过响应面法优化超临界 CO₂ 萃取榛子油的工艺具有可行性。

3 结论

采用冷榨法、有机溶剂浸出法、超临界 CO₂ 萃取法提取榛子油,提油率分别为 82%、87%、90%。通过对比 3 种方法制备榛子油的各项理化指标,发现利用超临界 CO₂ 萃取法优势更大,不仅提油率高,

(下转第 15 页)

$\mu\text{g}/\text{kg}$, 脱除率达到了 95.4%, 远低于国标限量要求的 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。酸值(KOH)由 14.58 mg/g 降为 0.52 mg/g , 脂肪酸组成未发生明显变化, 并且未检测出反式脂肪酸。分子蒸馏法处理沙棘果油虽然能够有效脱除油脂中的有害物质, 但是对于一些功能性成分如 V_E 、 α -生育酚、类胡萝卜素、 β -胡萝卜素也造成了一定损失, 特别是 V_E 和 α -生育酚对分子蒸馏温度十分敏感, 在 180 $^{\circ}\text{C}$ 时就明显大量损失, 由原料中的 209.43 $\text{mg}/100\text{g}$ 和 166.01 $\text{mg}/100\text{g}$, 分别下降到 72.91 $\text{mg}/100\text{g}$ 和 67.65 $\text{mg}/100\text{g}$, 损失率分别为 65.2% 和 59.2%。类胡萝卜素和 β -胡萝卜素的含量在 180 $^{\circ}\text{C}$ 时由原料中的 200.76 $\text{mg}/100\text{g}$ 和 6.96 $\text{mg}/100\text{g}$, 分别下降到 196.87 $\text{mg}/100\text{g}$ 和 5.25 $\text{mg}/100\text{g}$, 损失率分别为 1.9% 和 24.6%。在有效脱除有害物质的同时尽可能使用较低的温度有利于减少 V_E 、 α -生育酚、类胡萝卜素、 β -胡萝卜素等功能性物质的损失, 提高油脂的氧化稳定性, 减少营养物质的损失。

参考文献:

- [1] 臧茜茜, 邓乾春, 从仁怀, 等. 沙棘油功效成分及药理功能研究进展[J]. 中国油脂, 2015, 40(5): 76-81.
- [2] 孙宝国, 孙金沅. 邻苯二甲酸酯类化合物的天然存在及安全性问题的探讨[J]. 中国食品学报, 2011(8): 1-8.
- [3] 柳春红, 孙远明, 杨艺超, 等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂的污染及暴露评估现状[J]. 现代食品科技, 2012, 28(3): 339-341.
- [4] NANNI N, FISELIER K, GROB K, et al. Contamination of vegetable oils marketed in Italy by phthalic acid esters[J]. Food Control, 2011, 22: 209-214.

(上接第 10 页)

且制备的榛子油酸值低, 过氧化值也低, V_E 和植物甾醇含量相对较高, 榛子油品质更好。采用单因素实验和响应面实验优化得到超临界 CO_2 萃取榛子油最佳工艺条件为: 萃取压力 27 MPa, 萃取温度 50 $^{\circ}\text{C}$, CO_2 流量 20 L/h。在最优工艺条件下, 榛子的提油率为 93.32%。榛子油是一种不饱和脂肪酸含量很高的油品, 其不饱和脂肪酸含量达 95% 以上。

参考文献:

- [1] 杨青珍, 王锋, 李康. 超声波辅助提取榛子油的工艺条件优化[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(8): 58-61.
- [2] 刘景圣, 郑鸿雁, 袁媛, 等. 超临界 CO_2 萃取榛子油工艺条件的研究[J]. 食品科学, 2003, 24(8): 96-98.
- [3] 忻耀年. 油料冷榨的概念和应用范围[J]. 中国油脂, 2005, 30(2): 20-22.
- [4] 齐玉堂, 许芙蓉, 祁鲲. 低温制油技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 271.

- [5] 冯亚净, 王瑞鑫, 李书国. 食品中苯并芘的来源及减控方法的研究[J]. 粮食与油脂, 2017, 30(2): 72-75.
- [6] 张泽生, 冯帆, 胡芳, 等. 分子蒸馏技术富集沙棘果油中棕榈油酸的研究[J]. 粮食与油脂, 2015, 28(3): 39-41.
- [7] 宋志华, 王兴国, 金青哲, 等. 分子蒸馏从大豆脱臭馏出物中提取维生素 E 的研究[J]. 粮油加工, 2009(1): 79-81.
- [8] 刘玉兰, 杨金强, 张明明, 等. 分子蒸馏法脱除油脂中塑化剂效果的研究[J]. 粮食与油脂, 2016, 29(2): 19-22.
- [9] MORAES E B, BATISTELLA C B, ALVAREZ M E T, et al. Evaluation of tocopherol recovery through simulation of molecular distillation process [J]. Appl Biochem Biotech, 2004, 113: 689-711.
- [10] 栾礼侠. 分子蒸馏分离工艺研究及其在物料分离中的应用[D]. 天津: 天津大学, 2005.
- [11] 王岳. 沙棘全果油生物活性及超临界 CO_2 萃取工艺[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [12] KAMINSKAS A B V, BUDRIONIENE R, HENDRIXSON V, et al. Fatty acid composition of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) pulp oil of Lithuanian origin stored at different temperatures [J]. Biologija, 2006, 6(2): 39-41.
- [13] 薄海波, 秦榕. 沙棘果油与沙棘籽油脂肪酸成分对比研究[J]. 食品科学, 2008, 29(5): 378-381.
- [14] 丁健, 关莹, 阮成江, 等. 沙棘果油提取工艺的正交试验优化及其脂肪酸组分测定[J]. 食品科学, 2016, 37(2): 13-18.

- [5] 胡淑珍, 王振, 李树君, 等. 浸出制油技术研究进展[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(11): 153-157.
- [6] SAHENA F, ZAIDUL I S M, JINAP S. Application of supercritical CO_2 in lipid extraction[J]. J Food Eng, 2009, 95(2): 240-253.
- [7] 高荣海. 榛子油提取工艺的研究[J]. 辽宁林业科技, 2013(6): 25-27.
- [8] LI G P, LI J, LI D. Seasonal variation in nutrient composition of *Mytiluscoruscus* form China[J]. J Agric Food Chem, 2010, 58(13): 7831-7837.
- [9] YALCIN H. Antioxidative effects of some phenolic compounds and carotenoids on refined hazelnut oil[J]. J Verbr Lebensmi, 2011, 6(3): 353-358.
- [10] 王子沁, 李桂华, 张文, 等. 河南省核桃仁及核桃油组成成分分析的研究[J]. 粮油加工, 2009(8): 47-50.
- [11] 蔡达, 刘红芝, 刘丽, 等. 不同工艺制备核桃油品质比较及相关性分析[J]. 中国油脂, 2014, 39(3): 39-42.