

苹果籽油的超临界CO₂萃取及其脂肪酸含量分析*

杨继红, 李元瑞, 蒋 晶

(西北农林科技大学 食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 以苹果籽为原料, 应用CO₂超临界流体萃取技术, 采用单因素试验考察了投料量、原料破碎度、萃取压力、萃取温度、CO₂流量、萃取时间等对CO₂超临界流体萃取的影响, 并利用气相色谱分析了苹果籽油的组成及其含量。结果表明, 苹果籽油的CO₂超临界流体最佳萃取条件为: 投料量300 g, 原料破碎度0.297 mm, 萃取压力35 MPa, 萃取温度30~35 °C, CO₂流量25 kg/h, 萃取时间2 h, 在此条件下苹果籽油萃取率可达22.85%; 苹果籽油中总不饱和脂肪酸相对含量为91.81%, 其中油酸32.27%, 亚油酸59.54%。

[关键词] 苹果籽油; CO₂超临界流体; 萃取; 脂肪酸

[中图分类号] TS225.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2007)03-0195-05

Analysis of supercritical- CO₂ fluid extraction and fatty acid contents of apple seeds oil

YANG Ji-hong, LI Yuan-rui, JIANG Jing

(College of Food Science and Engineering, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Supercritical CO₂ fluid extraction was applied to apple seeds extraction. The effect of factory grinding granularity, material weights, extraction pressure, extraction temperature, carbon dioxide flow rate, extracting time on the supercritical extraction were worked out via single factor experiments and the components of apple seeds oil were separated and identified by gas chromatograph (GC). The results showed the optimum technological condition of extraction: material weight 300 g, grinding granularity 0.297 mm; working pressure 35 MPa, extraction temperature 30~35 °C, carbon dioxide flow rate 25 kg/h, extraction time 2 h. Under this condition, the extraction rate of apple seeds oil is 22.85%; in the fatty acids the unsaturated fatty acids were 91.81%, in which the content of oleic acid and linoleic acid were 32.27% and 59.54% respectively.

Key words: apple seed oils; supercritical carbon dioxide; extraction; fatty acid

我国苹果资源丰富, 2004年苹果产量为2400万t, 占全国水果总产量的33.3%, 约占世界苹果总产量的1/3强^[1], 其中20%左右的等外果进入果汁行业, 除少部分用于生产果汁饮料外, 其余均用于加工浓缩苹果汁。2004~2005榨季全球浓缩苹果汁的出口量为113万t, 我国约为52.8万t, 占全球总出口量的46%; 2005~2006榨季我国浓缩苹果汁出口量迅速攀升至77.4万t^[2]。初步估计, 2005年我国苹果浓缩汁加工企业产生的果渣多达400万t, 其中含苹果籽约15万t。苹果加工企业一般将苹果籽随

着果渣一起作为废渣处理, 使其腐烂变臭, 这不但极大地污染了环境, 也严重地浪费了资源。目前, 国内外对苹果及其果汁的研究很多, 但对苹果籽的开发研究很少。苹果每果含籽4~10粒, 籽仁率67.7%, 含油率19%~28%, 苹果籽油是一种以不饱和脂肪酸——油酸和亚油酸为主的油脂^[3]。CO₂超临界流体萃取(SCE)是利用超临界状态的流体具有强溶解能力而对物质进行提取分离的技术, 具有工艺简单, 无有机溶剂残留, 操作条件温和等传统工艺不可比拟的优点^[4]。本研究以苹果籽为原料, 采用单因素试

* [收稿日期] 2006-02-28

[基金项目] 西北农林科技大学科研专项(08080234)

[作者简介] 杨继红(1975-), 女, 陕西扶风人, 讲师, 在读硕士, 主要从事食品工程新技术研究。

[通讯作者] 李元瑞(1942-), 男, 陕西杨凌人, 教授, 主要从事食品工程新技术研究。

验考察了影响 CO_2 超临界流体萃取苹果籽油的工艺参数, 并利用气相色谱分析了苹果籽油的组成成分, 以期对苹果籽油的开发利用提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

材料: 苹果籽, 购自陕西海升果业发展股份有限公司乾县分公司果汁厂; CO_2 (99.99%), 购自陕西兴化股份有限公司。

仪器: HA-121-50-01 型 CO_2 超临界萃取装置, 江苏南通华安超临界萃取有限公司; 美国 ASTM 筛, 浙江上虞市大亨桥化验仪器厂; WAY 阿贝折光仪, WSL-2 比较测色仪, 上海精密科学仪器有限公司; SCT-4A 快速水分测定仪, 湖南仪器仪表总厂天平仪器厂; FW 100 高速粉碎机, 天津泰斯特仪器有限公司; 日本岛津 GC-14B 气相色谱仪, C-R3A 数据处理机。

1.2 溶剂法萃取苹果籽油

苹果籽经筛分、干燥、除杂、粉碎、称重后置于石油醚中冷浸一定时间, 间断搅拌, 过滤得到浸提液, 然后再添加石油醚浸泡一定时间后过滤, 如此反复 3 次, 合并得到浸提液; 经旋转蒸发器浓缩, 回收石油醚, 真空干燥得淡黄色苹果籽油, 计算萃取率。

1.3 CO_2 超临界流体萃取苹果籽油

1.3.1 工艺流程 苹果籽→风干→除杂→烘干→粉碎→过筛→称重→装料→排气→超临界萃取→减压

分离→苹果籽油→离心去杂→成品油脂→计算萃取率。

萃取率/% = 萃取油质量(g)/原料质量(g) × 100%。

1.3.2 萃取方法 萃取和分离过程中, 在其他条件相同的情况下, 分别改变投料量、原料破碎度、萃取压力、萃取温度、 CO_2 流量、萃取时间, 采用单因素试验考察各参数对苹果籽油萃取率的影响, 确定最佳萃取条件。

1.4 气相色谱分析方法

取油样 100 mg, 放入 10 mL 容量瓶中, 加入 2 mL 体积比 1:1 的石油醚与苯混合液, 使油脂溶解。然后加 2 mL 0.4 mol/L 甲醇-KOH 溶液混匀, 室温放置 5~10 min, 加水至 10 mL, 加数滴无水甲醇使其澄清, 取上清液 0.2 μL , 气相色谱进样分析。色谱柱: 0.53 mm × 30 m × 1.0 μm ; 载气: N_2 ; 柱流量: 5 mL/min; 柱温: 230 $^\circ\text{C}$; 汽化室温度: 250 $^\circ\text{C}$; 检测器温度: 250 $^\circ\text{C}$ 。定量方法采用峰面积归一化法。

2 结果与分析

2.1 投料量对苹果籽油萃取率的影响

在萃取压力 30 MPa, 萃取温度 35 $^\circ\text{C}$, CO_2 流量 20 kg/h, 原料破碎度 0.420 mm, 分离压力 10 MPa, 分离温度 40 $^\circ\text{C}$, 投料量分别为 250, 300, 350 g 的条件下, 每次萃取 150 min, 隔 30 min 取油样 1 次, 离心除去水分计算萃取率, 结果见图 1。

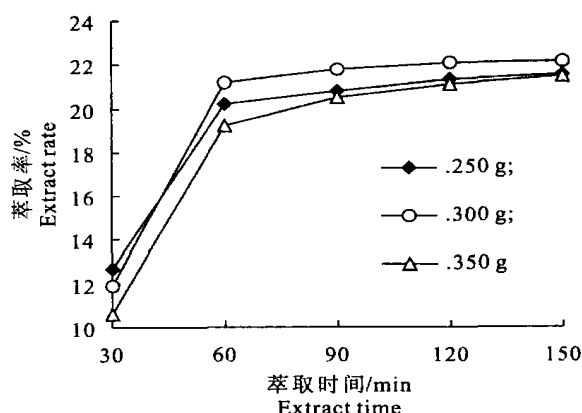


图 1 投料量对苹果籽油萃取率的影响

Fig 1 Influence of material weights on the extract rate

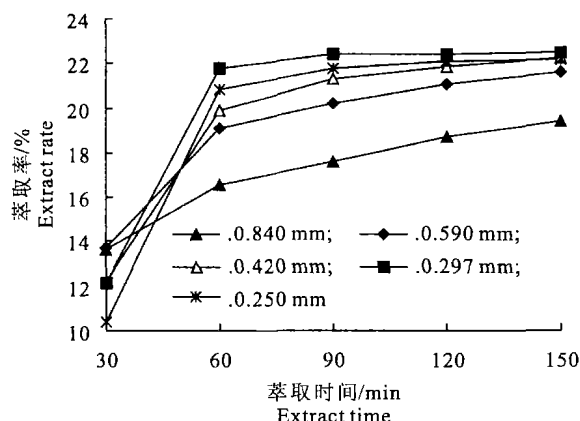


图 2 原料破碎度对苹果籽油萃取率的影响

Fig 2 Influence of grinding granularity on the extract rate

由图 1 可以看出, 在相同萃取条件下, 试验初期投料量对萃取效果影响较为明显, 随萃取时间延长, 影响逐渐变小。萃取釜内投料量为 350 g 时, 萃取率

开始下降, 而且试验结束取出物料筒时发现形成了许多“针孔”, 倒出物料发现萃取不均匀, 说明投料量过多, 原料的堆积密度增大, CO_2 的扩散阻力增大,

气流分布不均匀, 形成沟流、混返等, 从而造成萃取率下降; 另外, CO₂ 流量一定的情况下, 投料量加大意味着单位原料上的流量减少, 从而导致萃取率下降^[5]。但若投料量过少, 单位时间处理量过少, CO₂ 则不能充分发挥设备的萃取能力, 使设备的利用率降低, 且径向传质不均匀。故本试验选取投料量以 300 g 为宜。

2.2 原料破碎度对苹果籽油萃取率的影响

在萃取压力 30 MPa, 萃取温度 35 °C, CO₂ 流量 20 kg/h, 投料量 300 g, 分离压力 10 MPa, 分离温度 40 °C, 原料破碎度分别为 0.840, 0.590, 0.420, 0.297, 0.250 mm 的条件下, 每次萃取 150 min, 隔 30 min 取油样 1 次, 离心除去水分计算萃取率, 结果见图 2。

原料破碎度对萃取率具有双重影响。一方面, 物料变细增加了传质面积, 减少了传质距离与传质阻力, 有利于萃取; 另一方面, 物料太细, 高压下易被压实, 增加了传质阻力而不利萃取^[6]。由图 2 可见, 在相同萃取条件下, 原料破碎度为 0.297 mm 时萃取效果最优。而且试验时发现, 将苹果籽粉碎过 0.297 mm 筛时, 待苹果籽仁全部通过后, 将筛上阻留的苹果籽皮再过 0.590 mm 筛, 混匀萃取, 萃取速

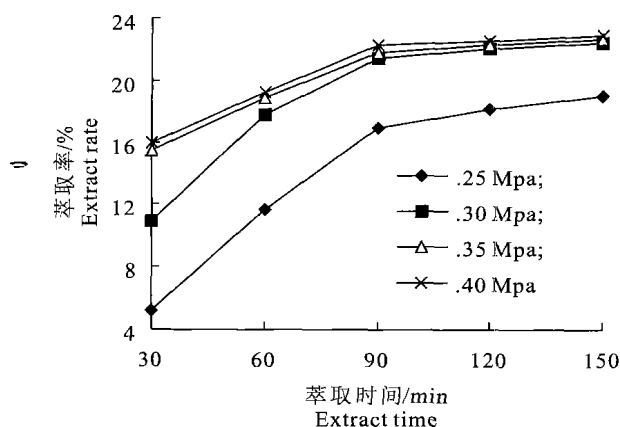


图3 萃取压力对苹果籽油萃取率的影响

Fig. 3 Influence of extraction pressure on the extract rate

温度对超临界 CO₂ 流体中溶质的溶解度影响比较复杂, 主要表现在 2 个方面: 一是温度对超临界 CO₂ 流体密度的影响, 随着温度升高, 流体密度下降, 导致流体的溶剂化效应下降, 使萃取物在其中的溶解度下降; 二是温度对萃取物蒸汽压的影响, 随着温度增高, 萃取物蒸汽压增大, 其扩散系数和传质系数都会增大, 有利于萃取。由图 4 可见, 萃取温度以

率会明显增大。

2.3 萃取压力对苹果籽油萃取率的影响

在萃取温度 35 °C, CO₂ 流量 20 kg/h, 投料量 300 g, 原料破碎度 0.297 mm, 分离压力 10 MPa, 分离温度 40 °C, 萃取压力分别为 25, 30, 35, 40 MPa 的条件下, 每次萃取 150 min, 隔 30 min 取油样 1 次, 离心除去水分计算萃取率, 结果见图 3。

超临界 CO₂ 的极性随着压力的增加而升高, 脂肪酸的溶解度随压力的增加而增大^[7]。由图 3 可以看出, 萃取 30 min 时, 萃取率随压力升高迅速增加, 随萃取时间延长, 脂肪酸的溶解度增加速率降低, 当萃取 90 min 时, 脂肪酸溶解度接近重合。在实际生产过程中, 萃取压力增加, 设备投资和操作费用将会大幅度增加, 同时高压设备的安全隐患也会增大。因此, 从经济角度和安全方面考虑, 萃取压力选择 35 MPa 为宜。

2.4 萃取温度对苹果籽油萃取率的影响

在萃取压力 35 MPa, CO₂ 流量 20 kg/h, 投料量 300 g, 原料破碎度 0.297 mm, 分离压力 10 MPa, 分离温度 40 °C, 萃取温度分别为 30, 35, 40, 45, 50 °C 的条件下, 每次萃取 150 min, 隔 30 min 取油样 1 次, 离心除去水分计算萃取率, 结果见图 4。

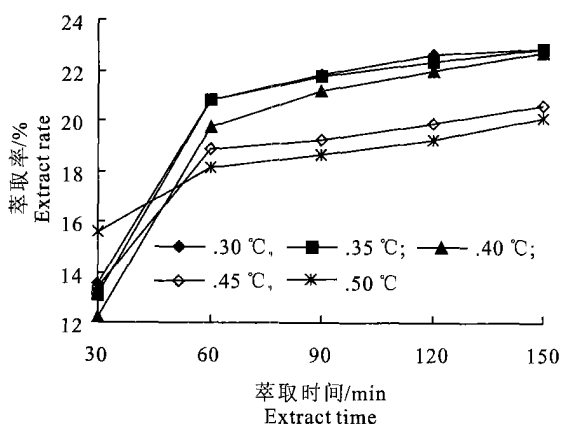


图4 萃取温度对苹果籽油萃取率的影响

Fig. 4 Influence of extraction temperature on the extract rate

30~35 °C 为宜。

2.5 CO₂ 流量对苹果籽油萃取率的影响

在萃取压力 35 MPa, 萃取温度 30 °C, 投料量 300 g, 原料破碎度 0.297 mm, 分离压力 10 MPa, 分离温度 40 °C, CO₂ 流量分别为 15, 20, 25, 30 kg/h 的条件下, 每次萃取 150 min, 隔 30 min 取油样 1 次, 离心除去水分计算萃取率, 结果见图 5。

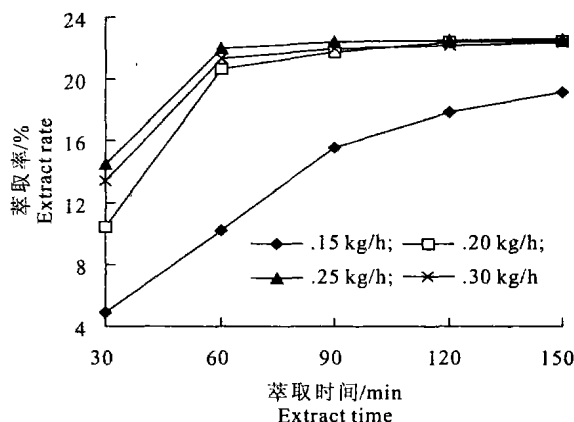
图 5 CO_2 流量对苹果籽油萃取率的影响

Fig. 5 Influence of carbon dioxide flow rate on the extract rate

由图 5 可以看出,在相同萃取条件下, CO_2 流量对萃取效果影响较为明显。萃取初期, CO_2 流量对萃取率影响极为明显,在萃取 60 min 以前,随 CO_2 流量增加,萃取率迅速增大,当 CO_2 流量达到 25 kg/h 时,萃取率几乎达到最大值,再进一步增加 CO_2 流量,即在本试验中, CO_2 流量为 30 kg/h 时,萃取率反而下降;而且随萃取时间延长,溶解度增加速率减慢,当萃取 90 min 以后,油脂萃取率几乎重合。其原

表 1 苹果籽油脂脂肪酸组成及其含量

Table 1 Fatty acid composition of apple seed oil

脂肪酸 Fatty acid	超临界萃取 Supercritical extraction	石油醚萃取 Extraction	脂肪酸 Fatty acid	超临界萃取 Supercritical extraction	石油醚萃取 Extraction
棕榈酸($\text{C}_{16:0}$)	6.64	9.54	亚油酸($\text{C}_{18:2}$)	59.54	55.86
油酸($\text{C}_{18:1}$)	32.27	31.53	花生酸($\text{C}_{20:0}$)	1.55	3.07

由表 1 可知,两种萃取方法得到的油脂中各脂肪酸组分含量有一定差异,超临界萃取苹果籽油中亚油酸相对含量高达 59.54%,总不饱和脂肪酸相对含量为 91.81%,较石油醚萃取高 4.5%。这可能一方面是由于两次检测时间不一样,分析控制条件有一定差异所导致;另一方面,据 Daukšas 等^[8]的研究,超临界 CO_2 更有利于不饱和脂肪酸的萃取。另外,超临界萃取法获得的苹果籽油中亚油酸含量较超声波辅助浸提法(49.64%)^[9]高出近 10 个百分点。由此可以看出,除萃取方法和检测手段不同影响苹果籽油的成分组成外,还应考虑苹果籽品种的差异对其造成的影响。由于现在果汁浓缩企业用来榨汁的苹果多为残次果,榨季不同,苹果品种及其混合比例亦不同,如何消除这种差异从而获得稳定的苹果籽油产品,尚需进一步探讨。

因可能是,随着 CO_2 流量的增加,超临界 CO_2 流体通过料层的速度加快,传质推动力增大,传质系数增加从而萃取能力提高。 CO_2 流量、流速过大时,超临界 CO_2 流体在萃取釜中与原料接触时间相应减少,萃取能力反而降低,而且 CO_2 流量增大会导致 CO_2 消耗增加,操作能耗增加。故 CO_2 流量控制在 25 kg/h 为宜。

2.6 萃取时间对苹果籽油萃取率的影响

由图 1~5 可见,苹果籽油萃取率随萃取时间的增加而增大,但随着时间的延长,萃取率增加幅度逐渐变缓。如图 5,在最优的单因素(萃取压力 35 MPa,萃取温度 30 °C,投料量 300 g,原料破碎度 0.297 mm,分离压力 10 MPa,分离温度 40 °C)条件下,当萃取至 120 min 时,萃取率在 CO_2 流量 20 与 25 kg/h 时相同,且与萃取至 150 min 时基本相等,此时若再继续延长萃取时间意义不大。因此,综合考虑设备安全性、生产效率、能耗、成本等诸多因素,实际生产中萃取时间选用 2 h 为最佳。

3 苹果籽油组成成分及其含量

苹果籽油脂脂肪酸组成的气相色谱分析结果见表 1。

4 小结与讨论

(1) 本研究结果表明,萃取压力、萃取温度、 CO_2 流量、原料破碎度以及萃取时间对苹果籽油萃取率的影响较大,在本试验条件下,其最佳工艺条件为:投料量 300 g,原料破碎度 0.297 mm,萃取压力 35 MPa,萃取温度 30~35 °C, CO_2 流量 25 kg/h,分离压力 10 MPa,分离温度 40 °C,萃取时间 2 h,在此条件下苹果籽油萃取率可达 22.85%。同时,分离温度、分离压力、 CO_2 纯度对油脂萃取率亦有较大影响,当分离温度高于 38 °C,分离压力大于 8 MPa, CO_2 纯度 $\geq 99.99\%$ 时,油脂萃取率高,且得到的油脂澄清透明;降低这些条件时,萃取过程会大幅度延长,萃取率降低且得到的油脂品质较差。

(2) 本研究苹果籽油中亚油酸相对含量高达

59.54%, 总不饱和脂肪酸相对含量 91.81%。医学研究表明^[10], 不饱和脂肪酸有明显降低高密度脂蛋白血清胆固醇的作用, 进而减少高血压、心脏病及中风等疾病的发病率。亚油酸是人体必需脂肪酸, 它与平滑肌的收缩、脂类代谢中酶的活性、中枢神经系统的活动、脉搏与血压的调节、类固醇激素的生理功能、前列腺素的合成及其他生理机能有关^[11]; 此外, 亚油酸还具有营养脑细胞, 调节植物神经的作用^[12]。超临界 CO₂ 流体萃取的苹果籽油中亚油酸含量高, 品质优良, 无溶剂残留, 具有较高的营养价值。

[参考文献]

- [1] 张敬滋 我国浓缩苹果汁行业进入成熟期[N]. 中国食品报, 2004-02-03(A02).
- [2] 中华人民共和国农业部市场与经济信息司 全国农业统计提要[R/OL]. 北京: 农业部信息中心, 2004-2006 <http://www.agri.gov.cn/>.
- [3] 于修焮 苹果籽及苹果籽油特性研究[D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2004.
- [4] 廖传华, 黄振仁 超临界 CO₂ 流体萃取技术——工艺开发及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 7.
- [5] 杨柏崇, 李元瑞 猕猴桃籽油的超临界二氧化碳萃取研究[J]. 食品科学, 2003, 24(3): 104-107.
- [6] 柳仁民, 张 坤, 崔庆新 核桃油的超临界 CO₂ 流体萃取及其 GC/MS 分析[J]. 中国油脂, 2003, 28(7): 51-53.
- [7] 朱自强 超临界流体原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [8] Daukšas E, Venskutonis P R, Sivik B. Comparison of oil from *Nigella damascena* seed recovered by pressing, conventional solvent extraction and carbon dioxide extraction[J]. J Food Sci, 2002, 67(3): 1021-1024.
- [9] 于修焮, 李志西, 杜双奎 苹果籽油超声波辅助浸提及产品理化特性研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(9): 155-159.
- [10] 王敬勉, 廖德胜, 张永洪 葡萄籽油的营养及食疗价值研究[J]. 营养学报, 1996, 18(2): 221-223.
- [11] 唐传核, 徐建祥, 彭志英 脂肪酸营养与功能的最新研究[J]. 中国油脂, 2000, 25(6): 20-23.
- [12] 吴时敏 功能性油脂[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [8] Karlubik M, Michalik I Content of amino acids and the biological value of buckwheat grain proteins in comparison with other crops[J]. Acta-Zoo Technica, 1997: 97-105.
- [9] AOAC (Association of Official Analytical Chemists). Official methods of analysis[S]. 14th edition. Washington DC, USA: AOAC, 1984: 673-678.
- [10] 陶 红, 梁 歧, 张鸣镝 热处理对大豆蛋白水解液分子量的影响[J]. 食品科学, 2003, 24(11): 37-41.
- [11] 董颖超 蛋白酶对大豆蛋白的水解特性及动力学性质的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2001: 7-8.
- [12] 刘艳秋, 陈 光, 孙 颢 Protamex 复合蛋白酶水解大豆分离蛋白的研究[J]. 食品科学, 2005, 26(6): 155-158.
- [13] 袁志发, 周静宇 试验设计与分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 360-370.
- [14] 蔡武城, 袁厚积 生物物质常用化学分析法[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 59-89.
- [15] 宋宏哲, 张 飞, 张博坤, 等 木瓜蛋白酶水解大豆浓缩蛋白实验研究[J]. 大豆通报, 2005(4): 19-21.
- [16] 曹玉华, 杨惠萍 固定化木瓜蛋白酶制备大豆肽的研究[J]. 中国油脂, 2005, 30(4): 53-55.
- [17] 郑冬梅, 李升福, 孔保华 玉米蛋白水解条件的优化研究[J]. 食品科学, 2002, 23(8): 52-56.
- [18] 陶 健, 毛利新, 杨小娇, 等 碱萃取酸等电沉淀制备荞麦蛋白[J]. 中国食品学报, 2006, 6(3): 49-53.
- [19] 张 政, 王转花, 刘凤艳, 等 苦荞蛋白复合物的营养成分及其抗衰老作用的研究[J]. 营养学报, 1999, 21(2): 159-162.
- [20] Sinha R, Radha C, Prakash J, et al Whey protein hydrolysate: functional properties, nutritional quality and utilization in beverage formulation[J]. Food Chemistry, 2007, 101: 1484-1491.
- [21] 李玉珍, 林亲录, 肖怀秋 大豆多肽特性及其应用现状[J]. 中国食品添加剂, 2005(6): 91-94.
- [22] 刘勇刚, 李世敏, 郭爱亮 玉米活性肽研究进展[J]. 深圳职业技术学院学报, 2004, 3(1): 28-31.

(上接第 194 页)