

石榴籽油低温连续相变萃取工艺优化及其脂肪酸分析

Extraction of pomegranate seed oil by low-temperature continuous phase transition and the analysis of its fatty acid

杜洁^{1,2} 曹庸² 戴伟杰¹ 杨国航¹

DU Jie^{1,2} CAO Yong² DAI Wei-jie¹ YANG Guo-hang¹

(1. 广州蓓而泰生物科技有限公司, 广东 广州 510000; 2. 华南农业大学食品学院, 广东 广州 510642)

(1. Guangzhou Beiertai Biotechnology Co., Ltd, Guangzhou, Guangdong 510000, China;

2. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou, Guangdong 510642, China)

摘要:采用低温连续相变萃取技术分离石榴籽油,以油脂得率为指标,通过正交试验 $L_9(3^4)$ 优化萃取工艺,并对石榴籽油理化性质和脂肪酸组成进行分析。结果表明,低温连续相变萃取石榴籽油的最佳工艺条件为:原料颗粒度 60 目,萃取压力 0.5 MPa,萃取温度 45 °C,萃取时间 70 min,解析温度 70 °C,该条件下石榴籽油得率为 15.94%,石榴籽原料含油量 16.31%,提取回收率高达 97.60%。低温连续相变萃取石榴籽油呈浅黄色半固体膏状物,酸价为 3.26 mg KOH/g,过氧化值为 0.10 g/100 g。石榴籽油主要脂肪酸组成为 9C, 11TR, 13TR-十八碳三烯酸甲酯(亚油酸, 68.09%)、亚油酸甲酯(9.13%)、十八烯酸甲酯(6.91%)、棕榈酸甲酯(4.73%)、硬脂酸甲酯(3.33%)。

关键词:石榴籽油;低温连续相变萃取;理化性质;脂肪酸组成

Abstract: It was mainly elaborated the in this study grease extraction from pomegranate seed by using the technology of continuous phase transition extraction at low temperature. The extraction technology was optimized through the orthogonal experiment $L_9(3^4)$ based on the index of grease yield. Moreover, pomegranate seed oil physicochemical properties and the fatty acid composition were also analyzed. It turned out that the best process conditions for the continuous phase transition extraction at low temperature of the pomegranate seed oil included raw material granularity containing 60 mesh, extracted under about 0.5 MPa for 70 min, extracting at 45 °C and par-

sing at 70 °C. The yield of pomegranate seed oil is 15.94% under the above conditions. The content of the raw oil from pomegranate seeds was 16.31%, and its extraction recovery rate was as high as 97.6%. Pomegranate seed oil extracted through continuous phase transition at low temperature presented light yellow semisolid paste with acid value 3.26 mg KOH/g and peroxide value 0.1 g/100 g. The main fatty acid compositions of pomegranate seed oil was found to be linoleic acid (68.09%), methyl linoleate (9.13%), oleic acid methyl ester (6.91%), methyl palmitate (4.73%), and methyl stearate (3.33%).

Keywords: pomegranate seed oil; continuous phase transition n-butane; physicochemical properties; fatty acid composition

石榴为石榴科石榴属浆果,落叶灌木或小乔木,在热带是常绿树。石榴籽约占果实总质量的12.54%^[1]。石榴的种籽、果汁、皮、叶、花等皆有食疗和保健作用^[2]。石榴籽油脂脂肪酸成分以硬脂酸及亚油酸、油酸等不饱和脂肪酸为主。石榴籽油的功能成分主要是共轭三烯和石榴酸,其具有较强的抗氧化功能,能够有效地抵抗人体自由基和炎症的破坏作用,并有减缓癌变过程、延缓衰老、预防动脉粥样硬化的作用,对人单核白血病细胞和鼠肿瘤细胞有强的细胞毒性^[3]。

传统的石榴籽油提取方法主要采用冷榨技术^[4]、水酶法^[5]、超声波辅助提取^[6]、超临界 CO₂ 萃取等,未有低温连续相变萃取石榴籽油技术的报道。低温连续相变萃取技术^[7]是广东省华南农业大学食品学院自主开发的分离技术,是在亚临界、超临界萃取技术的基础上改进而来。它是以气-液连续相变的萃取溶剂在较低压力下(0.2~2.0 MPa)和 45 °C 的低温条件下进行萃取,显著优点是通过连续、逆流的溶剂对物料进行萃取,萃取溶剂在液相状态低温萃取油脂后经减压蒸发汽化从油脂中分离,最终得到产品。工艺过程在相对

基金项目:广东省科技厅科技计划项目(编号:2013B051000071)

作者简介:杜洁,男,广州蓓而泰生物科技有限公司助理工程师。

通信作者:曹庸(1966—),男,华南农业大学教授,博士。

E-mail: caoyong2181@scau.edu.cn

收稿日期:2016—12—21

低温情况下进行,不会对热敏性成分造成破坏。目前,低温连续相变萃取技术在茶油^[8]、酱油渣脱脂^[9]、紫苏籽油^[10]、陈皮油^[11]、佛手精油^[12]等物料有相关研究。

本研究拟以石榴籽为原料,采用单因素试验及正交试验,研究最佳的油脂分离工艺条件,包括原料颗粒度、萃取压力和温度、萃取时间及解析温度等因素条件。同时对所得石榴籽油基本理化性质、脂溶性成分组成进行检测分析及感官评价,旨在为高品质石榴籽油的低温连续相变萃取工艺的产业化提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

- 石榴籽:购自广州市清平中药材市场;
- 脂肪酸甲酯标准品:99%,美国 Sigma 公司;
- 正丁烷:99.99%,广东金丰新能源有限公司;
- 其余试剂均为分析纯;
- 低温连续相变萃取装置:LXXB-3 型,广州市锋泽机械设备有限公司安装有限公司;
- 气质联用仪(GC—MS):7890A-5975 型,安捷伦科技有限公司(Agilent);
- 紫外—可见光谱仪:V-550 型,广州科桥实验技术设备有限公司;
- 电子天平:PL203 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;
- 水分测定仪:LSC-60D 型,沈阳龙腾电子有限公司;
- 中草药万能粉碎机:119 型,浙江温岭市药材机械厂。

1.2 试验方法

1.2.1 石榴籽原料含油量检测 按 GB/T 14488.1—2008 执行。

1.2.2 低温连续相变萃取石榴籽油试验设计 称取粉碎后的石榴籽原料 2~3 kg,装入设备 3 L 萃取釜,设定相关参数,进行油脂低温连续相变萃取。得油率按式(1)计算:

得油率 = $\frac{\text{石榴籽油重量}}{\text{石榴籽原料重量}} \times 100\%$ 。(1)

(1) 原料颗粒度的影响:将石榴籽原料粉碎至 20,40,60,80,100 目,在萃取压力 0.5 MPa,萃取温度 40 ℃,萃取时间 60 min,解析温度 60 ℃条件下进行萃取,以得油率为评价指标,选择最佳的原料颗粒度。

(2) 萃取压力的影响:将石榴籽原料粉碎至 60 目,萃取压力分别设定为 0.3,0.4,0.5,0.6,0.7 MPa,在萃取温度为 40 ℃,萃取时间 60 min,解析温度 60 ℃条件下进行萃取,以得油率为评价指标,选择最佳的萃取压力。

(3) 萃取温度的影响:将石榴籽原料粉碎至 60 目,设定萃取温度分别为 30,35,40,45,50 ℃,在萃取压力 0.5 MPa,萃取时间 60 min,解析温度 60 ℃条件下进行萃取,以得油率为评价指标,选择最佳的萃取温度。

(4) 萃取时间的影响:将石榴籽原料粉碎至 60 目,设定萃取时间分别 30,50,70,90,110 min,在萃取压力 0.5 MPa,萃取温度 45 ℃,解析温度 60 ℃条件下进行萃取,以得油率为评价指标,选择最佳的萃取时间。

(5) 解析温度的影响:将石榴籽原料粉碎至 60 目,设定解析温度分别为 55,60,65,70,75 ℃,在萃取温度 45 ℃,萃取压力 0.5 MPa,萃取时间 70 min 条件下进行萃取,以得油率为评价指标,选择最佳的解析温度。

(6) 正交试验设计:根据单因素的试验结果,选取影响显著的因素水平进行正交试验,以石榴籽的得油率为主要评价指标,优化萃取工艺。

1.2.3 石榴籽油理化性质分析

- (1) 过氧化值:按 GB/T 5538—2005 执行。
- (2) 酸值:按 GB/T 5530—2005 执行。

1.2.4 石榴籽油化学成分分析

(1) 前处理方法:精密称取最佳工艺所得石榴籽油 1.000 0 g,使用农残级正己烷定容到 100 mL 容量瓶刻度线,均匀混合石榴籽油和正己烷,再吸取 0.5 mL 混合溶液,使用农残级正己烷定容到 10 mL 容量瓶刻度线,均匀混合,经过 0.45 μm 滤膜过滤,以备气质联用仪(GC—MS)检测。

(2) 气质联用仪(GC—MS)分析方法:色谱柱为毛细管柱(HP-INNO-WAX,30 m×0.32 mm×0.5 μm);以氦气为载气,进样量:1.0 μL,柱流量:1.0 mL/min。升温程序:温度(初):70 ℃,维持 2 min,以 10 ℃/min 的速度升温至 230 ℃。质谱方法:四极杆:150 ℃;进样口:250 ℃;离子源温度:280 ℃;电离源:EI;电离能量:70 eV;扫描范围(*m/z*):50~550。

1.2.5 数据处理方法 所有试验均做 3 个平行,试验数值以均值±标准差表示。

2 结果与分析

2.1 低温连续相变萃取石榴籽油工艺结果

2.1.1 单因素试验结果

(1) 原料颗粒度的影响:原料目数越高,颗粒度越小,正丁烷与物料接触表面积越大,越能够提高萃取石榴籽油效率。但如果原料目数过高,会因颗粒度过小导致石榴籽原料堆积密度增大,或结块增大正丁烷传质阻力,降低萃取效率。由图 1 可知,原料颗粒度在 40~80 目时,石榴籽油得率较高,以 60 目得油率最高。

(2) 萃取压力的影响:萃取压力是影响萃取溶剂正丁烷对石榴籽油溶解能力的重要指标,增大萃取压力可以提高正丁烷对油脂的溶解能力,但如果压力过高,也会导致石榴籽油原料堆积密度过大,或结块降低萃取效率。由图 2 可知,萃取压力为 0.5 MPa 时,石榴籽油得率最高。

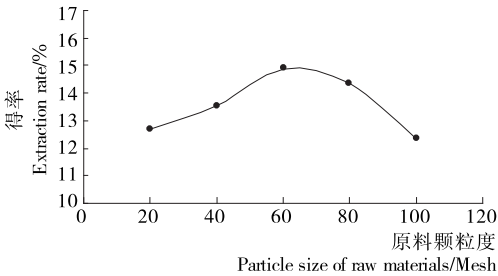


图 1 原料颗粒度对得率的影响

Figure 1 Effects of material size on extraction rate

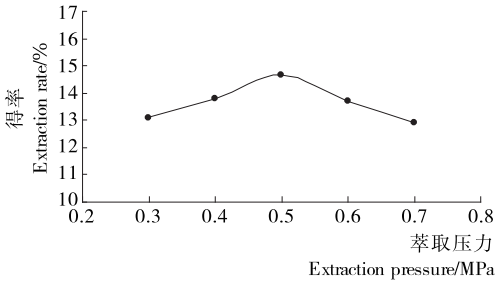


图 2 萃取压力对得率的影响

Figure 2 Effects of extraction pressure on extraction rate

(3) 萃取温度的影响:萃取温度的升高能够提高萃取溶剂正丁烷对油脂的溶解能力,但温度上升到一定程度,正丁烷在萃取釜中容易发生汽化,提取率反而会降低。由图 3 可知,萃取温度为 45 ℃ 时,石榴籽油得率最高。

(4) 萃取时间的影响:萃取时间过长会导致石榴籽油成分发生变化,也增加能耗,在达到提取率的条件下,应选择相对较短的萃取时间。由图 4 可知,萃取时间为 70 min 时,石榴籽油得率最高。

(5) 解析温度的影响:解析温度影响油脂和溶剂分离的速度,因为萃取溶剂是正丁烷,极易挥发(沸点-0.5 ℃),所以解析温度无需很高,同时考虑到解析温度较高会影响油脂品质且增加能耗,在解析速度得到保证和油脂得率影响不大的基础上,应选择较低的解析温度。由图 5 可知,解析温度为 70 ℃ 时,低温连续相变萃取石榴籽油得率最高。

2.1.2 正交试验 正交试验因素选择在低温连续相变萃取装置中可设置的参数,包括萃取压力、萃取温度、萃取时间和解析温度,以得油率为试验指标,在单因素试验结果基础上设计正交试验 $L_9(3^4)$ 。若解析温度过高会影响油脂品质,选择解析温度的 3 个水平为 60,65,70 ℃。各因素确定 3 个水平见表 1,试验结果见表 2。

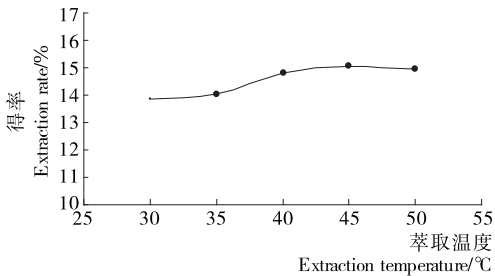


图 3 萃取温度对得率的影响

Figure 3 Effects of extraction temperature on extraction rate

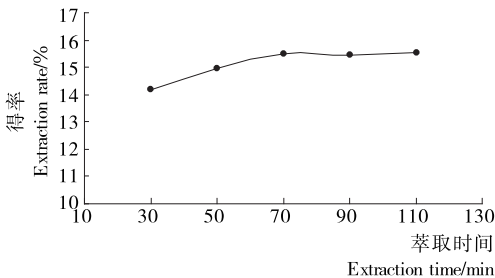


图 4 萃取时间对得率的影响

Figure 4 extraction time on extraction rate

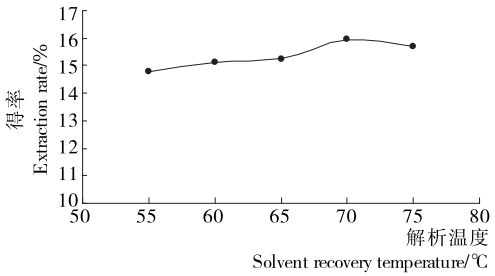


图 5 解析温度对得率的影响

Figure 5 Effects of separation temperature(e) on extraction rate

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Orthogonal test factor level table

试验号	A 萃取压力 / B 萃取温度 / C 萃取时间 / D 解析温度 /			
	MPa	℃	min	℃
1	0.4	40	60	60
2	0.5	45	70	65
3	0.6	50	80	70

表 2 正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal test

试验号	A	B	C	D	得率 / %
1	1	1	1	1	14.25
2	1	2	2	2	15.32
3	1	3	3	3	15.27
4	2	1	2	3	15.41
5	2	2	3	1	15.87
6	2	3	1	2	14.74
7	3	1	3	2	15.08
8	3	2	1	3	14.82
9	3	3	2	1	14.92
k_1	14.947	14.913	14.603	15.013	
k_2	15.340	15.337	15.217	15.047	
k_3	14.940	14.977	15.033	15.167	
R	0.400	0.424	0.804	0.154	

由表 2 可知,各因素对油脂得率影响大小为: $C > B > A > D$,最佳的萃取工艺水平组合为 $A_2 B_2 C_2 D_3$,此组合不在此次正交试验组合中,通过 3 次平行实验验证,表明在该工艺条件下的得油率为 15.94%,低温连续相变萃取石榴籽油的最优水平组合 $A_2 B_2 C_2 D_3$,即原料颗粒度 60 目,萃取温度 45 ℃,萃取时间 70 min,萃取压力 0.5 MPa,解析温度 70 ℃。

2.2 石榴籽油理化性质

上述最佳的低温连续相变萃取工艺条件下分离得到石榴籽油,对其酸价、过氧化值、色泽、形态、气味和杂质的理化性质进行检测分析和感官评价。原料总油:16.31%;酸价:3.26 mg KOH/g;过氧化值:0.10 g/100 g;色泽:浅黄色;形态:油状;气味:有石榴籽油特有的香味;杂质:无肉眼可见杂质。

低温连续相变萃取石榴籽油在室温下为浅黄色油脂,有石榴籽油特有的香味,无肉眼可见杂质,油脂酸价为 3.26 mg KOH/g,过氧化值为 0.10 g/100 g。石榴籽油的酸价低于 GB 2716—2005 中规定的食用植物油的酸价(≤ 4 mg/g),酸价达标。同时可以发现,虽然石榴籽油不饱和度较高,但过氧化值很低,只有 0.10 g/100 g,可能是整个萃取工艺过程中萃取温度都在较低的环境下(约 50 ℃),而且未与空气接触,有效降低了石榴籽油氧化程度。

2.3 石榴籽油脂肪酸分析

采用气相质谱联用仪对制备的石榴籽油脂肪酸组成及含量进行分析,结果见表 3。

表 3 石榴籽油脂肪酸组成分析

Table 3 Fatty acid composition of pomegranate seed oil		
保留时间/min	化合物	相对含量/%
13.071	棕榈酸甲酯	4.725
13.464	棕榈酸	0.089
14.324	十七酸甲酯	0.073
15.341	亚油酸甲酯	9.130
15.418	9-(Z)-十八烯酸甲酯	6.913
15.484	7-十八碳烯酸甲酯	0.760
15.595	植物醇	0.085
15.766	硬脂酸甲酯	3.325
15.874	亚油酸	0.142
15.951	亚麻酸甲酯	0.161
16.031	6C,9C,11TR-十八碳三烯酸甲酯	0.074
16.299	9C,11TR-十八碳二烯酸甲酯	0.124
16.741	9C,11TR,13TR-十八碳三烯酸甲酯	0.087
17.246	9C,11TR,13TR-十八碳三烯酸甲酯	0.264
17.608	9C,11TR,13TR-十八碳三烯酸甲酯	68.093
17.754	9C,11TR,13TR-十八碳三烯酸甲酯	2.864
17.987	9C,11TR,13TR-十八碳三烯酸甲酯	0.461
18.176	9C,11TR,13TR-十八碳三烯酸甲酯	0.722
18.496	顺-13-二十碳烯酸甲酯	0.768
18.900	18-甲基十九碳酸甲酯	0.785
22.229	硬脂酸甲酯	0.131

由表 3 可知,石榴籽油中含量较高的组分为 9C,11TR,13TR-十八碳三烯酸甲酯(亚油酸,68.09%)、亚油酸甲酯(9.13%)、十八烯酸甲酯(6.91%)、棕榈酸甲酯(4.73%)、硬脂酸甲酯(3.33%)等组分。

3 结论

(1) 将低温连续相变萃取技术用于石榴籽油的分离,获得最佳的工艺参数为:原料颗粒度 60 目,萃取压力 0.5 MPa,萃取时间 70 min,萃取温度 45 ℃,解析温度 70 ℃,这为石榴

籽油加工产业化提供技术支撑。低温连续相变萃取技术在油脂分离方面具有较大优势:① 提取率高,低温连续相变萃取石榴籽油的提取率达到 97.73%;② 加工温度低,萃取温度仅为 45 ℃,解析温度 70 ℃,但解析时溶剂持续吸热并蒸发,所以解析釜中的温度远远低于 70 ℃,可见,石榴籽油在分离的整个过程都是在相对低温(约 50 ℃)的情况下,有利于石榴籽油品质的保持;③ 低温连续相变萃取是一个带压的溶剂萃取过程,萃取溶剂正丁烷对油脂的溶解度很高,而且通过连续循环的萃取,提高萃取效率,缩短提取时间,降低生产综合成本。

(2) 低温连续相变萃取所得石榴籽油以不饱和脂肪酸为主,容易氧化变质,下一步将根据不同需求利用油脂保护技术来延长石榴籽油的贮藏期,例如添加抗氧化剂、微胶囊稳态化包埋技术等。另外,低温连续相变萃取溶剂正丁烷的极性范围较广,萃取所得石榴籽油中呈味组分较多且较全面,能够更好地获得石榴籽油的原本风味。

参考文献

[1] 高翔. 石榴的营养保健功能及其食品加工技术[J]. 中国食物与营养, 2005(7): 40-42.

[2] 苑兆和, 尹燕雷, 朱丽琴, 等. 石榴保健功能的研究进展[J]. 山东林业科技, 2008(1): 91-93.

[3] 袁博, 戈群妹, 冯友建, 等. 石榴籽油的脂肪酸测定及功能[J]. 食品科学, 2010, 31(14): 170-173.

[4] 李勇. 石榴籽油冷榨技术及活性成分生理作用研究[J]. 中国食物与营养, 2011, 17(2): 38-41.

[5] 苗利利, 夏德水, 高丽娜, 等. 水酶法提取石榴籽油工艺研究[J]. 食品工业科技, 2010(12): 265-271.

[6] 苗利利, 邓红, 仇农学. 石榴籽油的超声辅助提取工艺及 GC-MS 分析[J]. 食品工业科技, 2008(5): 226-231.

[7] 曹庸, 刘汉槎, 戴伟杰, 等. 一种多功能连续相变萃取装置: 中国, 201310306553.5[P]. 2013-10-16.

[8] 管晓盛, 车科, 肖苏尧, 等. 亚临界萃取茶籽油的工艺研究[J]. 现代食品科技, 2012, 28(1): 56-60.

[9] 张泳, 赵力超, 贺丽苹, 等. 低温连续相变制备酱油渣膳食纤维及其特性研究[J]. 食品现代科技, 2014, 30(5): 185-190.

[10] 彭维, 刘丽, 刘飞, 等. 紫苏籽油超临界与亚临界萃取方法的比较研究[J]. 食品工业, 2014, 35(8): 22-25.

[11] 周国海, 苗建银, 刘飞, 等. 陈皮挥发油的低温连续相变萃取及特性分析[J]. 现代食品科技, 2013, 29(12): 2 930-2 936.

[12] 杨慧, 周爱梅, 夏旭, 等. 低温连续相变萃取广佛手精油及其组成分析[J]. 食品工业科技, 2015, 36(16): 289-293.