

巴旦杏仁油的超临界 CO₂ 萃取工艺及其成分研究

阿吉姑·阿布都热西提^{1,2,4} 张君萍¹ 西尔艾力·吐尔逊³ 阿吉艾克拜尔·艾萨¹
(省部共建新疆特有药用资源利用国家重点实验室培育基地;中国科学院新疆理化技术研究所¹, 乌鲁木齐 830011)
(喀什大学化学与环境科学学院², 喀什 844006)
(新疆维吾尔自治区维吾尔医药研究所³, 乌鲁木齐 830000)
(中国科学院大学⁴, 北京 100049)

摘 要 研究巴旦杏仁油的超临界 CO₂ 萃取工艺,通过单因素试验和正交试验设计探讨了萃取压力、温度、CO₂ 流量和萃取时间对巴旦杏仁油超临界 CO₂ 萃取得率的影响。结果表明萃取压力 35 MPa、萃取温度 40 ℃、二氧化碳流量 6 L/min、萃取时间 4 h 为最优条件,在此条件下巴旦杏仁油萃取得率达到 43.10%;采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对巴旦杏仁油脂肪酸组成进行分析,结果表明巴旦杏仁油不饱和脂肪酸质量分数高达 92.20%,以油酸(78.448%)、亚油酸(13.723%)为主,饱和脂肪酸以棕榈酸(6.018%)为主。

关键词 超临界 CO₂ 萃取 巴旦杏仁油 气相色谱-质谱分析 脂肪酸

中图分类号: TS224.4 **文献标识码**: A **文章编号**: 1003-0174(2017)01-0080-05

巴旦杏仁为巴旦杏的干燥成熟种子。巴旦杏(*Amygdalus communis* L.), 又称扁桃, 是蔷薇科(*Rosaceae*)李亚科(*Pmnoideae*)扁桃属(*Amygdalus*)乔木, 集中分布在中国西北和西南地区, 尤以新疆天山以南的喀什、阿克苏、和田、库尔勒和阿图什等地种植的较多^[1]。

巴旦杏果肉干涩无汁不能食, 主要吃发达的种子。巴旦杏仁收载于《卫生部药品标准-维吾尔药分册》, 其气微、味甘, 具有助护营养力、强身健脑、明目养颜、润肠止咳的功效, 用于身体虚弱、咳嗽多痰、胸闷便秘、视弱面暗^[2]。巴旦杏仁, 商品名为美国大杏仁, 是维吾尔族传统的常用药用保健品, 不仅可作为营养丰富的坚果直接食用, 还被研发成巴旦仁酒、饮料等产品; 同样, 巴旦仁也具有较高的药用价值, 在新疆喀什的维吾尔医药中, 60% 的维吾尔药剂中都配有它, 主要应用于心血管疾病的预防等。

巴旦杏仁含油脂(50% 左右)、蛋白质(14% ~ 26%)、糖(11% ~ 12%)、淀粉, 多种氨基酸和酚类、黄酮等活性物质, 以及少量的维生素 E、维生素 B₂、钙、镁、钠、钾, 微量的铁等元素, 其含油量占种仁质

量的一半左右; 巴旦杏仁油中的脂肪酸主要以不饱和脂肪酸为主, 大约占 90% 左右, 其中油酸占 62% ~ 80%^[3]。目前对巴旦杏仁油的萃取采用有机溶剂提取法^[4], 但由于产品中大量溶剂残留难处理的问题, 巴旦杏仁油只限于作为涂料和用于精密仪器及钟表方面, 从而未达到食品或药品相关的标准。超临界流体萃取技术(supercritical fluid extraction, SFE)在植物油脂提取方面, 弥补了传统方法产率低、油脂易氧化酸败、溶剂残留等缺点^[5-7]。本研究在单因素试验的基础上, 采用正交试验优化巴旦杏仁油的超临界 CO₂ 萃取, 并对此工艺下超临界 CO₂ 萃取的巴旦杏仁油样品进行脂肪酸组成的分析, 以期对巴旦杏仁油的进一步有效利用及巴旦杏仁油的产业化发展提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

巴旦杏采自新疆莎车县国有二林场, 将巴旦杏去壳取仁、除杂, 于 40 ~ 50 ℃ 鼓风干燥 6 ~ 10 h (含水量约 6%), 粉碎过筛备用。

1.2 仪器与试剂

Spe-ed™ SFE-2 型超临界 CO₂ 萃取装置: 香港环球分析测试仪器有限公司; Agilent 7890A-5975C 型气相色谱-质谱联用仪: 美国 Agilent 公司; 电热恒温鼓风干燥箱: 上海齐欣科学仪器公司; DFY-500 粉碎机: 温岭市林大机械有限公司。

基金项目: 国家自然科学基金新疆联合基金项目国家联合基金(U1203203)

收稿日期: 2015-05-26

作者简介: 阿吉姑·阿布都热西提, 女, 1982 年出生, 讲师, 中药、民族药的研究与开发

通讯作者: 阿吉艾克拜尔·艾萨, 男, 1965 年出生, 研究员, 民族药标准研究

高纯二氧化碳(99.99%)、石油醚(沸程 60 ~ 90 ℃)、氢氧化钾、正己烷、甲苯、甲醇、无水乙醇为分析纯。

1.3 试验方法

1.3.1 操作流程

巴旦杏仁→粉碎→过筛→称量→装料→密封→升温升压至设定值→超临界 CO₂ 萃取→分离→巴旦杏仁油

1.3.2 巴旦杏仁油的超临界 CO₂ 萃取

进行样品预处理,确定样品的粉碎粒度、一次性投料量,然后分别考查萃取压力、萃取温度、CO₂ 流量及萃取时间对巴旦杏仁油萃取率的影响,在以上单因素试验的基础上,以萃取压力、萃取温度、CO₂ 流量及萃取时间为变量,以巴旦杏仁油萃取率为指标,设计四因素三水平的正交试验(表 1),每个处理重复 3 次,取平均值。

表 1 正交试验的因素水平表

水平	A 萃取压力 /MPa	B 萃取温度 /℃	C CO ₂ 流量 /L/min	D 萃取时间 /h
1	30	35	4	3
2	35	40	6	4
3	40	45	8	5

1.3.3 萃取率计算

巴旦杏仁油得率 = 萃取油脂质量/装料质量 × 100%。

1.3.4 甲酯化溶液的制备

在 10 mL 容量瓶中放 0.1 g 巴旦杏仁油,加 2 mL 石油醚和甲苯的混合溶剂,振摇,使油脂溶解,再加入 3 mL 氢氧化钾-甲醇溶液(0.4 mol/L),待溶液澄清并用蒸馏水定容,经旋转容量瓶使石油醚-甲苯-甲醇溶液悬浮至容量瓶颈上部,上清液经无水硫酸钠干燥备用。

1.3.5 GC-MS 分析条件

HP-INNOWAX 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),起始温度为 100 ℃,保持 2 min,以 10 ℃/min 升温至 180 ℃,保持 2 min,以 2 ℃/min 升温至 220 ℃,保持 5 min;载气为氦气,流速:1 mL/min,进样口温度 260 ℃,进样量 0.2 μL,分流比 100:1;电离方式为 EI,电离能量为 70 eV,离子源发生器温度为 230 ℃,质量扫描范围为 30 ~ 350 amu,全离子扫描,按峰面积归一化法对各组分进行定量分析,对 GC-MS 分离出的各组分质谱图,检索 NIST08 谱图数据库,再结合有关文献进行巴旦杏仁油分离组分成分比对分析。

1.3.6 理化性质检测

相对密度:GB/T 5526—1985;折光指数:GB/T 5527—2010;酸值:GB/T 5530—2005;过氧化值的测定:GB/T 5538—2005;皂化值的测定:GB/T 5534—2008;碘值 GB/T 5532—2008。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 萃取压力对巴旦杏仁油萃取率的影响

在萃取温度 45 ℃,CO₂ 流量 6 L/min,萃取时间 2 h,粉碎粒度 24 目,一次性投料量 30 g(由样品预处理试验得出)条件下,研究不同萃取压力对巴旦杏仁油萃取率的影响。

由图 1 可知,压力在 25 ~ 35 MPa 时,巴旦杏仁油萃取率随压力的增加而增加。因为萃取压力的不断增加除了增大 CO₂ 密度和溶解度之外,还能减少传质的距离。当萃取压力高于 35 MPa 时,因扩散系数减小,阻碍传质,巴旦杏仁油萃取率反而下降。因此,确定最佳萃取压力应为 35 MPa。

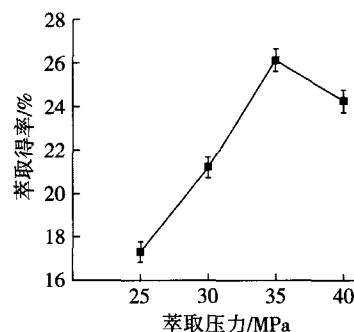


图 1 萃取压力对巴旦杏仁油萃取率的影响

2.1.2 萃取温度对巴旦杏仁油萃取率的影响

在萃取压力 35 MPa,CO₂ 流量 6 L/min,萃取时间 2 h,粉碎粒度 24 目,一次性投料量 30 g 时,考察温度对巴旦杏仁油萃取率的影响,见图 2。

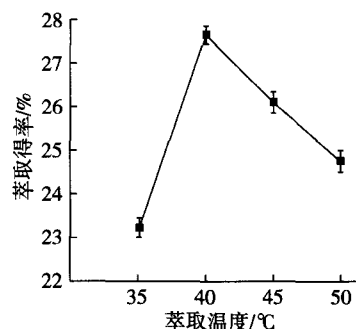


图 2 萃取温度对巴旦杏仁油萃取率的影响

由图 2 可知,当温度为 40 ℃ 时,巴旦杏仁油萃取率最高,即 27.67%。但之后随着温度的继续升高,萃取得率反而降低,这是因为升高温度使 CO₂ 流体的密度减小,溶质的溶解度降低,不利于巴旦杏仁的萃取。因此,最佳萃取温度应为 40 ℃。

2.1.3 CO₂ 流量对巴旦杏仁油萃取得率的影响

在萃取压力为 35 MPa,萃取温度为 40 ℃,萃取 2 h,粉碎粒度 24 目,一次性投料量 30 g 时,研究不同 CO₂ 流量对巴旦杏仁油萃取率的影响。

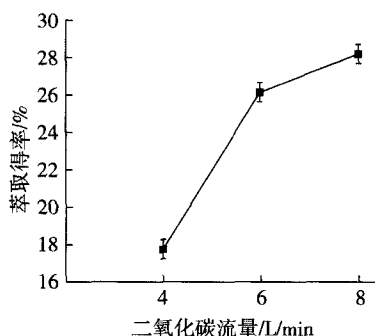


图 3 CO₂ 流量对巴旦杏仁油萃取率的影响

由图 3 可看出,CO₂ 流量为 8 L/min 时巴旦杏仁油的萃取得率最大,为 28.20%。萃取得率一定程度上也受到 CO₂ 流量的影响,若 CO₂ 流量大,流速快,有利于油脂的萃取;但极快的流速,会缩短 CO₂ 流体跟被萃取物的接触时间以及在萃取釜内的停留时间,导致从萃取釜中出去的 CO₂ 是不饱和的,这不仅造成能源的浪费,更重要的是影响萃取效率;同时发现不断增大流量,得到的巴旦杏油不澄清,品质较差,因此 CO₂ 流量 6 L/min 为宜。

2.1.4 萃取时间对巴旦杏仁油萃取得率的影响

设定萃取压力 35 MPa,CO₂ 流量 6 L/min,萃取温度 40 ℃,粉碎粒度 24 目,一次性投料量 30 g 时,考察萃取时间对巴旦杏仁油萃取得率的影响,结果见图 4。

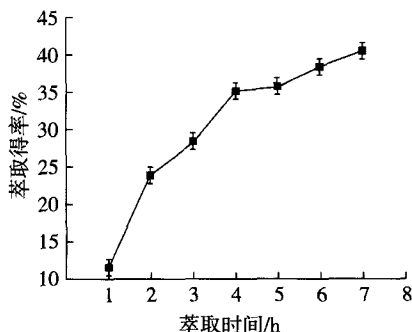


图 4 萃取时间对巴旦杏仁油萃取率的影响

萃取时间在 1~7 h 内,巴旦杏仁油的萃取率有逐渐上升的趋势。当萃取 4 h 之后继续延长萃取时间,油得率增加缓慢。萃取初期,由于巴旦杏仁中含油率高,萃取推动力大,所以萃取速率高,巴旦杏仁油萃取率急剧增加。当萃取时间超过 4 h 时,虽然萃取率有所提高,但是效果不太明显,并且这对操作成本和工效的工业化应用来说是不必要的,所以萃取时间选取 4 h 较适宜。

2.2 正交试验工艺优化

根据单因素试验结果,进行四因素三水平的正交试验,结果见表 2。

表 2 正交试验设计及结果

试验号	A	B	C	D	得率/%
1	1	1	1	1	23.23
2	1	2	2	2	40.82
3	1	3	3	3	42.53
4	2	1	2	3	36.2
5	2	2	3	1	43.13
6	2	3	1	2	42.27
7	3	1	3	2	41.33
8	3	2	1	3	40.24
9	3	3	2	1	37.90
k_1	35.53	33.59	35.25	34.75	
k_2	40.53	41.40	38.31	41.47	
k_3	39.82	40.90	42.33	39.66	
R	5.00	7.81	7.08	6.72	

由表 2 可知,影响巴旦杏仁油萃取得率最显著的因素是萃取温度,其次为 CO₂ 流量,萃取时间、萃取压力的影响较小;各因素不同水平影响次序为 A₂ > A₃ > A₁, B₂ > B₃ > B₁, C₃ > C₂ > C₁, D₂ > D₃ > D₁, A₂B₂C₃D₂ 为极差分析最优组合,即萃取压力 35 MPa,萃取温度 40 ℃、CO₂ 流量 8 L/min、萃取 4 h。但试验发现,CO₂ 流量超出一定范围时得到的巴旦杏仁油较浑浊、品质差;当 CO₂ 流量为 6 L/min 时,油品质好,油得率较高。因此,巴旦杏仁油的最佳萃取工艺应为 A₂B₂C₂D₂, 并在此条件下油脂萃取得率达到 43.10%。

2.3 巴旦杏仁油脂检测分析

超临界 CO₂ 萃取的巴旦杏仁油呈淡黄色、清亮、无杂质、无异味。对超临界 CO₂ 萃取的巴旦杏仁油进行 GC-MS 分析,总离子流色谱图如图 5 所示。经质谱检索软件检索,并核对质谱标准图谱,巴旦杏仁油鉴定出 9 种成分。各组分采用峰面积归一化法进行定量分析(见表 3),结果显示巴旦杏仁油的饱和脂肪酸以棕榈酸(6.018%)为主;不饱和脂肪酸以油酸(78.448%)和亚油酸(13.723%)为主,不饱和脂肪

酸质量分数高达 92.20%。这进一步说明,杏仁油改善人体血脂、降低血胆固醇和保肝作用可能与其中不饱和脂肪酸含量有关^[8-10]。

表 3 巴旦杏仁油脂脂肪酸组分及相对质量分数

峰号	保留时间 /min	名称	相对质量分数 /%
1	14.455	十六烷酸(棕榈酸)	6.018
2	14.992	十六碳烯酸(棕榈油酸)	0.283
3	16.560	十七烷酸	0.026
4	17.102	十七碳烯酸	0.055
5	19.025	十八烷酸(硬脂酸)	1.200
6	19.664	十八碳烯酸(油酸)	78.448
7	20.824	十八碳二烯酸(亚油酸)	13.723
8	24.610	二十烷酸(花生酸)	0.047
9	25.211	二十碳烯酸	0.048

注:峰号见图 5。

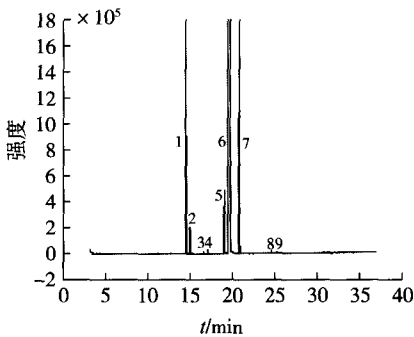


图 5 超临界 CO₂ 萃取巴旦杏仁油脂脂肪酸的总离子流图

2.4 巴旦杏仁油品质指标

巴旦杏仁油的理化性质见表 4。

表 4 巴旦杏仁油的理化性质

理化指标	相对密度 /d ₂₀	折光指数 /n _D ²⁰	酸值 /mgKOH/g/(g/100g)	碘值 /mgKOH/g	皂化值 /mgKOH/g	过氧化值 /mmol/kg
结果	0.915 8	1.470 0	1.767 5	101.40	187.60	1.89

3 结论

通过正交试验对超临界 CO₂ 萃取巴旦杏仁油提取工艺进行设计并优化,确定了其最理想工艺参数为萃取压力 35 MPa、萃取温度 40 ℃、萃取时间 4 h、CO₂ 流量 6 L/min,在此条件下巴旦杏仁油萃取得率为 43.10%。

一般评价植物油营养价值时不饱和脂肪酸的含量显得尤为重要。对超临界 CO₂ 萃取的巴旦杏仁油脂脂肪酸进行成分分析,巴旦杏仁油富含不饱和脂肪酸(92.20%),其中油酸质量分数达 78.448%,亚油酸质量分数达 13.723%。由此可见,巴旦杏仁中的油脂含量很高,营养价值全面,可用于功能性油脂的开发和利用,在食品、医药、保健品、化工等方面都能广泛地应用。

参考文献

[1]Mandalari G, Nueno - Palop C, Bisignano G, et al. Potential prebiotic properties of almond (*Amygdalus communis* L.) seeds [J]. Applied & Environmental Microbiology, 2008, 74(14): 4264 - 4270

[2]中国卫生部药典委员会. 中华人民共和国卫生部药品标准:维吾尔药分册 [M]. 乌鲁木齐:新疆卫生科技出版社, 1999:17

Pharmacopoeia Committee of the Chinese Ministry of Health. Drug standard of ministry of public health of the Peoples Republic of China: Part of Uighur Medicine [M]. Ulumuqi: Xinjiang Medical science and Technology Publishing House, 1999:17

[3]Yada S, Lapsley K, Huang G. A review of composition studies of cultivated almonds: Macronutrients and micronutrients [J]. Journal of Food Composition & Analysis, 2011, 24 (s4 - 5):469 - 480

[4]李燕菊, 张坚, 韩海霞. 巴旦杏仁油的提取工艺[J]. 新疆医科大学学报, 2012, 35(10):1344 - 1347

Li Yanju, Zhang Jian, Han Haixia. Extraction technology of bitter Almond seed oil [J]. Journal of Xinjiang Medical University, 2012, 35(10):1344 - 1347

[5]郑亚军, 赵松林, 陈华, 等. 超临界 CO₂ 萃取技术在油脂加工中应用的研究进展[J]. 现代农业科技, 2007(22): 115 - 116

Zheng Yajun, Zhao Songlin, Chen Hua, et al. Application of supercritical extraction technology in oil processing[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2007(22):115 - 116

[6]王静, 郝小松, 孙林涛, 等. 蚕蛹油脂的超临界二氧化碳萃取工艺及分析[J]. 食品科学, 2009, 30(22):112 - 115

Wang Jing, Hao Xiaosong, Sun Lintao, et al. Supercritical carbon dioxide extraction of oil from silkworm pupa[J]. Food Science, 2009, 30(22):112 - 115

[7]何保江, 王玉芳, 张文娟, 等. 超临界流体萃取葡萄籽油工艺优化[J]. 食品工业, 2014, 35(2):112 - 115

He Baojiang, Wang Yufang, Zhang Wenjuan, et al. Optimization of supercritical fluid extraction of grape seed[J]. The Food Industry, 2014, 35(2):112 - 115

[8]Hyson D A, Schneeman B O, Davis P A. Almonds and almond oil have similar effects on plasma lipids and LDL oxidation in healthy men and women [J]. Journal of Nutrition. 2002, 132(4): 703 - 707

[9]Jia X Y, Zhang Q A, Zhang Z Q, et al. Hepatoprotective effects of almond oil against carbon tetrachloride induced liver injury in rats [J]. Food Chemistry. 2011, 125(2): 673 -

678

[10] Jenkins D J A. Dose response of almonds on coronary heart disease risk factors; blood lipids, oxidized low-density lip-

oproteins, lipoprotein (a), homocysteine, and pulmonary nitric oxide: A randomized, controlled, crossover trial [J]. Circulation, 2002, 106(11): 1327-1332.

Extraction of Almond Seed Oil by Supercritical CO₂ and Composition Analysis

Ajigu Abudurexiti^{1,2,4} Zhang Junping¹ Xirali Tursun³ Hajiakber Aisa¹

(State Key Laboratory Basis of Xinjiang Indigenous Medicinal Plants Resource Utilization; Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences¹, Wulumuqi 830011)

(College of Chemistry and Environmental Science, Kashgar University², Kashi 844006)

(Institute of Xinjiang Traditional Uyghur Medicine³, Wulumuqi 830000)

(University of Chinese Academy of Sciences⁴, Beijing 100049)

Abstract In order to investigate supercritical CO₂ extraction technique for Almond seed oil, single factor and orthogonal experiments were used to investigate the effect of pressure, temperature, extraction time and CO₂ flow rate on the yield of oil. The results showed that the optimal operation conditions include pressure 35 MPa, temperature 40 °C, extraction time 4 h and CO₂ flow rate 6 L/min, and under such conditions, the yield of oil reached 43.10%. The contents and composition of fatty acids were tested by GC-MS, and the results indicated that the content of unsaturated fatty acids in Almond seed oil reached 92.20%, concentrating on oleic acid (78.448%) and linoleic acid (13.723%), and saturated fatty acids mainly included palmitic acid (6.018%).

Key words supercritical CO₂ extraction, almond seed oil, GC-MS, fatty acid

(上接第 79 页)

characteristics, the moisture resistance, thermodynamic stability, oxidation stability and storage stability of the microcapsules. The results showed that the optimal technical parameters of preparation of microcapsules using spray drying method were obtained as follows: inlet temperature 178 °C, outlet temperature 80 °C and homogenizing pressure 43 MPa. Under this condition, embedding rate could reach to 93.14%. The microcapsules had water content of 3.12%, ash content of 2.07%, protein content of 18.56%, solubility of 67.01 g/100 g and the bulk density was 0.45 g/cm³, and the range of its size was in 4~90 μm. The milk fat microcapsules showed good oxidation stability, easy water absorption and non high temperature resistance and other characteristics. The suitable processing temperature should below 220 °C.

Key words milk fat, microcapsule, spray drying