

牡丹籽油制备工艺研究综述

闫晓雨, 张双峰, 田媛媛, 任建武*, 尚峰男 (北京林业大学生物科学与技术学院, 北京 100083)

摘要 油用牡丹系具有抗性强、适应性广、产量高和油质好等特点, 有较高的开发应用价值。牡丹籽油是迄今所发现的最适合人体营养健康的植物性食用油脂, 且为我国特有, 开发牡丹籽油能促进我国油料生产、保障粮油安全、改善生态环境、增加农民收入、帮助贫困地区农民脱贫致富等。从牡丹籽油的化学成分、提取工艺技术等方面对牡丹籽油提取工艺进行简要阐述, 为牡丹籽油的进一步开发利用提供参考。

关键词 牡丹籽油; 提取工艺; 技术

中图分类号 S609+.2 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)15-062-03

Research Review on Peony Seed Oil Preparation Process

YAN Xiao-yu, ZHANG Shuang-feng, TIAN Yuan-yuan, REN Jian-wu* et al (College of Biological Sciences and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083)

Abstract Oil peony has many excellent characteristics, particularly with strong resistance, wide adaptability, high production and high oil quality, which has higher development and application value. Peony seed oil is the most suitable vegetable edible oil for human nutrition and health so far. Development of peony seed oil can promote China's oil production, ensure the safety of grain and oil, improve the ecological environment, increase farmers' income, help them get rid of poverty and become rich and so on. The extraction process of peony seed oil was elaborated from chemical components and extraction technique, which will provide a reference for further development and utilization of peony seed oil.

Key words Peony seed oil; Extraction process; Technology

油用牡丹属于芍药科芍药属牡丹组, 是指结实能力强, 能够用来生产种籽、加工食用牡丹籽油的牡丹类型。目前, 在我国具有良好油用表现的主要是凤丹牡丹和紫斑牡丹。2009年12月31日, “油用牡丹品种筛选及规范化栽培技术”通过山东省科技成果鉴定, 选育出的凤丹271和紫斑牡丹1号等高油牡丹良种已列入山东省油料产业振兴规划(2011~2015年)进行重点推广(2011)^[1]。

牡丹籽油含有丰富的多不饱和脂肪酸, 不仅具有较高的营养价值, 而且具有显著的医疗保健作用, 是迄今为止所发现的油脂中最适合人体营养的油脂, 在所有植物性食用油中营养价值最高, 营养成分结构最合理。对牡丹籽油进行开发利用可促进我国油料生产, 改善生态环境, 增加农民收入, 具有较好的经济和社会效益。笔者综述了牡丹籽油的制备工艺, 以期为进一步开发利用牡丹籽油这一我国特有的油脂提供参考依据。

1 牡丹籽油的化学成分与营养价值

牡丹籽油含有丰富的亚油酸、 α -亚麻酸等多不饱和脂肪酸。戚军超等研究发现, 牡丹种籽经石油醚-乙酸乙酯(7:1)索氏提取, 三氟化硼甲醇甲酯化后, 用气相色谱-质谱联用技术对牡丹籽油组分进行分析, 共鉴定37种成分, 主要为亚麻酸、油酸、亚油酸、棕榈酸和硬脂酸, 其中不饱和脂肪酸占总量的83.42%, 饱和脂肪酸占14.662%^[2]。周海梅等用索氏提取法获得牡丹籽油, 经皂化、甲酯化后用毛细管GC-MS法对其脂肪酸成分进行分析, 用面积归一化法计算相对含量, 同时按国家标准对牡丹籽油的理化指标进行了检测表明,

牡丹籽油中共有17种脂肪酸成分, 主要为亚麻酸、油酸、亚油酸等, 不饱和脂肪酸占83.05%, 饱和脂肪酸占14.33%^[3]。

2 牡丹籽油制备工艺的研究

2.1 牡丹籽油提取技术的研究 关于牡丹籽油的提取方法主要有机械压榨法、溶剂浸出法、超声波辅助浸提法、超临界CO₂流体萃取技术(SCF-CO₂)、微波辅助提取法、水代法和酶法提取等。由于机械压榨法提油率低, 副产物利用率低, 溶剂浸出法工艺较复杂且存在有毒溶剂残留等安全问题, 所以上述2种方法均不适用于食用油生产。因此, 完善提取工艺, 探索精深加工技术势在必行^[4]。

2.1.1 超声波辅助提取技术。超声波对油脂萃取分离的强化作用主要源于其空化效应, 而超声空化效应又引起了湍动效应、聚能效应、微扰效应和界面效应, 使溶剂分子渗透到组织细胞中, 与溶质分子更好地接触, 使细胞中可溶性成分更好地释放出来^[5]。因而超声波可提高萃取分离过程的传质速率, 增加油脂在溶剂中的溶解度, 使植物中的油脂加速渗透, 提高出油率。易军鹏等采用超声波辅助提取技术对牡丹籽油进行提取, 选择石油醚为浸提溶剂, 通过单因素试验和Box-Behnken试验设计并利用Design Expert软件得到回归方程的预测模型并进行响应面分析, 对超声波提取工艺进行优化得出, 在原料粒径60目, CO₂流量20 kg/h, 温度45℃, 压力35 MPa, 时间120 min条件下, 牡丹籽出油率为24.22%^[6]。

2.1.2 超临界CO₂流体萃取技术(SCF-CO₂)。超临界CO₂流体萃取技术(SCF-CO₂)是一种新型提取分离技术。该技术适用于脂溶性、高沸点、热敏性物质的提取, 其基本原理是在超临界状态下, 超临界流体与待萃取的物质接触, 使其有选择地将所需有效成分萃取, 然后借助减压和升温的方法降低待分离物质的溶解度而析出, 从而达到萃取分离的目的。

基金项目 国家自然科学基金国家基础科学人才培养基金项目(J1103516)。

作者简介 闫晓雨(1996-), 女, 河北唐山人, 本科生, 专业: 食品科学与工程。*通讯作者, 副教授, 从事食品科学研究。

收稿日期 2016-03-30

的。王昌涛等通过超临界 CO_2 萃取牡丹籽油的最佳提取条件为:原料粒径 40 目,温度 $45\text{ }^\circ\text{C}$,压力 30 MPa,提取时间 60 min,此条件下得到的牡丹籽油为淡黄色,香气浓郁,出油率为 25.00% 左右。通过 GC-MS 分析,牡丹籽油的不饱和脂肪酸达到 90%^[7]。邓瑞雪等通过单因素和正交试验法获得在原料粒径 60 目, CO_2 流量 25 kg/h,温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$,压力 30 MPa,时间 150 min 条件下的油脂萃取率最高为 30.70%^[8]。史国安等先采用单因素试验,然后以温度、压力和时间 3 个主要影响因素设计正交试验,研究了压榨法和超临界 CO_2 萃取法 2 种工艺提取的牡丹籽油清除 DPPH 自由基和抗脂质过氧化能力的差异^[9]。结果表明,萃取时间对萃取率影响最大,其次为萃取温度,萃取压力对萃取率影响最小;超临界 CO_2 萃取法提取牡丹籽油的优化工艺条件下牡丹籽油的萃取率为 28.86%,萃取效率可达 98.20% 以上。

2.1.3 水酶法。水酶法提取牡丹籽油具有无需干燥,整个提油过程温度不超过 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的优点,可大大减少提取过程中油脂的氧化。彭瑶瑶等采用水酶法从牡丹籽中提取牡丹籽油,通过对比试验,选择了三步酶解结合二次破乳的工艺流程,在优化条件下利用牡丹籽粉提取牡丹籽油,其游离油得率达到 17.60%,总油得率达到 25.40%,所得牡丹籽油品质良好,牡丹籽油中不饱和脂肪酸含量达到 92.77%,其中亚麻酸含量 37.33%,亚油酸含量 31.13%,油酸含量 24.31%^[10]。

2.1.4 亚临界萃取。亚临界萃取^[11]是根据相似相溶的原理,以特定萃取剂为溶媒,来提取目标组分的一项新型分离技术。该法回收率高,生产周期短。郑亚军等采用亚临界流体技术萃取牡丹籽油,并通过正交试验对制油工艺进行优化,表明平均出油率为 24.16%^[12]。牡丹籽油中主要含有亚麻酸、亚油酸、棕榈酸、硬脂酸 4 种脂肪酸,不饱和脂肪酸达 84.5354%,以亚油酸和亚麻酸为主,未检测出油酸,这与易军鹏等的试验结论一致,但与白喜婷等的测定结果有所差异^[13],这可能与牡丹籽的品种和生长环境有关。

2.2 牡丹籽油提取工艺复合优化

2.2.1 超声波辅助水代法。水代法是从油料中以水代油而得脂肪的方法,不用压力榨出,不用溶剂提出,依靠在一定条件下,水与蛋白质的亲和力比油与蛋白质的亲和力大,因而水分浸入油料代出油脂,是我国特有的传统方法。水代法具有设备和生产工艺简单、投资少、生产规模灵活机动等优点,同时,经水代法制取的油脂品质好,对环境污染少,符合安全、营养、绿色的要求。

2.2.2 微波预处理-超临界 CO_2 萃取。陆少兰等为实现超临界 CO_2 萃取技术高效萃取牡丹籽油,先利用微波技术对原料进行预处理,再利用超临界 CO_2 萃取技术萃取牡丹籽油,在最佳条件下,牡丹籽油萃取率高达 98.55%^[14]。与未经微波预处理直接进行超临界 CO_2 萃取所得牡丹籽油相比,油品的水分及挥发物含量降低,酸值和过氧化值升高。

2.2.3 外加磁场-溶剂浸提法萃取。磁场技术已广泛应用于化学领域,包括化学合成和天然产物的提取。磁场能够改变水溶液和有机物溶液的理化性质,可以促进萃取过程、强

化吸附和分离、强化离子交换等,不仅可以提高化学反应的速率,而且可提高天然产物的提取率。张伟亮等以牡丹籽为原料,在磁场条件下用石油醚作为溶剂提取牡丹籽油^[15]。试验结果表明,牡丹籽油提取的最佳条件下牡丹籽油的产油率为 27.50%。

2.3 牡丹籽油精炼工艺

2.3.1 活性白土脱色。白喜婷等探讨了牡丹籽油的精炼过程及精炼过程中理化特性的变化^[13]。试验结果表明,牡丹籽油经水化脱胶和碱炼脱酸后,胶体含量和酸价明显降低,经测定脱胶油中的磷脂含量为 0.17 g/kg,脱酸油的酸价为 0.33 mgKOH/g。牡丹籽油采用活性白土二次脱色效果较好,脱色率高,所得产品油透明澄清,颜色为淡黄色,并且脱色过程使过氧化物含量降低,同时也使磷脂含量降到很低水平。油脂精炼过程中碘价、皂化价和折光指数基本不变,对脂肪酸组成成分及含量影响不大。

2.3.2 溶剂萃取脱酸工艺。有研究人员研究了牡丹籽毛油的溶剂萃取脱酸工艺,通过单因素试验和正交试验得到牡丹籽毛油的最佳条件下,游离脂肪酸脱除率为 93.12%,脱酸得油率为 83.23%;牡丹籽油的酸值由 10.18 mg KOH/g 降到 0.70 mg KOH/g,仍然保持牡丹籽油特有的清香味,达到后续深加工和开发利用的品质要求。

3 其他制备牡丹籽油的技术

3.1 反胶束萃取 反胶束萃取是一种新型的生物分子分离技术。应用反胶束法从植物中同时提取蛋白质和油脂,不仅能改进传统工艺制油得粕再脱溶的复杂冗长流程,而且可避免传统分离方法中蛋白质容易变性的弊端。杨璐芳初步研究了用 AOT/异辛烷反胶束体系萃取分离杏仁蛋白质和油脂的前萃及反萃工艺,同时对杏仁蛋白质和油脂的组成及部分功能特性进行了测定^[16]。陈银鹤通过对比 2 种表面活性剂(SDS 和 CTAB)及助溶剂(正辛醇和正丁醇)形成反胶束体系及萃取蛋白的能力,得出 CTAB/异辛烷/正辛醇反胶束体系更适合萃取分离菜籽蛋白和油脂;并初步研究了此反胶束体系萃取菜籽蛋白和油脂的前萃及反萃工艺;同时分别对萃取分离得到的菜籽油和蛋白进行分析和测定,与传统方法得到的产品比较,可为反胶束萃取技术进一步应用于牡丹籽油的提取制备提供理论基础^[17]。

3.2 盐效应辅助水相萃取 为克服油脂水相萃取时乳化严重而清油得率低的问题,可采取盐效应辅助水相萃取油茶籽油的新工艺。以碳酸钠溶液为萃取剂,采用 Box-Behnken 试验设计对主要影响因素进行优化,得到利用碳酸钠的盐效应水相萃取油茶籽油的最优条件下,油茶籽油清油得率可达 96.33%。由此表明,盐效应可明显防止油茶籽油水相萃取时乳液的形成,显著提高其清油得率,同时也为提高其他油脂水相萃取时的清油得率提供了一种新思路,可考虑将其应用于牡丹籽油的提取制备。

4 结论

该研究对牡丹籽油提取制备各工艺进行总结可知,超声波辅助提取技术的料液比为 1:8 g/mL,温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$,时间

30 min,提取次数3次,使用石油醚为溶剂,超声波功率350 W,此条件下的牡丹籽油出油率为24.89%;微波辅助提取技术的料液比为1:9 g/mL,时间8 min,提取次数1次,微波功率800 W,此条件下的牡丹籽油出油率为27.70%,不饱和脂肪酸含量94.20%;超临界CO₂流体萃取温度40℃,时间150 min,压力30 MPa,提取次数1次,CO₂流量25 kg/h,此条件下的牡丹籽油出油率为30.70%,不饱和脂肪酸含量70.81%;水酶法提取的料液比为1:5 g/mL,温度-20~50℃,时间120~315 min,此条件下的牡丹籽油的不饱和脂肪酸含量92.77%;亚临界萃取技术的温度50℃,时间30 min,压力0.50 MPa,提取次数3次,此条件下的牡丹籽油出油率为24.16%,不饱和脂肪酸含量84.54%;超声波辅助水代法提取技术的料液比为1:8.5 g/mL,温度45℃,时间54 min,提取次数1次,超声波功率960 W,此条件下的牡丹籽油出油率为28.85%,不饱和脂肪酸含量大于85%;微波预处理-超临界CO₂萃取技术的时间40~100 s,压力33 MPa,提取次数1次,CO₂流量25 kg/h,微波功率800 W;外加磁场-溶剂浸提法的料液比为1:7 g/mL,温度55℃,时间60 min,提取次数1次,使用石油醚为溶剂,外加磁场720 T,此条件下的牡丹籽油出油率为27.50%。

今后应针对各品种油用牡丹出油率差异等问题开展应用研究,加大牡丹籽油的精炼与提纯技术创新力度,进一步探索优化工艺条件,在此基础上,制定牡丹籽油生产质量控制技术标准,开发多样化油用牡丹产品,拉长油用牡丹产业链条,建立相应的加工技术体系和技术推广体系,为其规模化生产做参考。

(上接第61页)

2.62%,总酯含量相对增加超过35%。由此可知,加入强氧化剂,对促进黄酒的氧化进程作用较明显,而超高压处理则更有利于酯化反应的进行。高浓度添加双氧水、处理温度过高时,总酸含量过快增加可能会引起黄酒酸败,用双氧水处理黄酒时均应严格控制反应时间和温度。

参考文献

- [1] 蔡明迪,陈希,李沛生,等.超高压处理对黄酒陈化的影响[J].食品与发酵工业,2011,37(1):26-31.
- [2] 殷涌光,赫桂丹,石晶.超高压脉冲电场催陈白酒的试验研究[J].酿酒科技,2005(12):47-50.
- [3] CHANG A C, CHEN F C. The application of 20 kHz ultrasonic wave to accelerate the aging of different wines[J]. Food chemistry, 2002, 79: 501-506.
- [4] CHANG A C. The effects of gamma irradiation on rice maturation[J]. Food chemistry, 2003, 83: 323-327.
- [5] 王汝侯,李明明,张长秀,等.激光陈化优质大曲酒[J].应用激光,1998(5):122-124.
- [6] 段旭昌,李绍峰,张吉焕,等.超高压技术处理对白酒物理特性和风味的影响[J].中国食品学报,2006,6(6):78-82.
- [7] 杨国军.黄酒的陈化[J].酿酒科技,2006(6):74-76.
- [8] 杜小威,雷振河,翟旭龙,等.汾酒老熟研究阶段报告(二)[J].酿酒科技,2002(6):38-41.

参考文献

- [1] 山东省油料产业振兴规划(2011-2015年)[J].花生学报,2011(1):47-49.
- [2] 戚军超,周海梅,马锦琦,等.牡丹籽油化学成分GC-MS分析[J].粮食与油脂,2005(11):23-24.
- [3] HERRERO M, CIFUENTES A, IBANEZ E. Sub-and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae: A review[J]. Food Chem, 2006, 98(1): 136-148.
- [4] 周海梅,马锦琦,苗春雨,等.牡丹籽油的理化指标和脂肪酸成分分析[J].中国油脂,2009(7):72-74.
- [5] REVERCHON E, MARCO I D. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter[J]. The journal of supercritical fluids, 2006, 38(2): 146-166.
- [6] 易军鹏,朱文学,马海乐,等.牡丹籽油超临界二氧化碳萃取工艺[J].农业机械学报,2009(12):144-150.
- [7] 王昌涛,张萍,董银卯.超临界CO₂提取牡丹籽油的工艺以及成分分析[J].中国粮油学报,2009(8):96-99.
- [8] 邓瑞雪,刘振,秦琳琳,等.超临界CO₂流体提取洛阳牡丹籽油工艺研究[J].食品科学,2010(10):142-145.
- [9] 史国安,郭香凤,金宝磊,等.牡丹籽油超临界CO₂萃取工艺优化及抗氧化活性的研究[J].中国粮油学报,2013(4):47-50.
- [10] 彭瑶瑶,王千干,王爱梅,等.水酶法提取牡丹籽油的研究[J].中国油脂,2014(6):12-17.
- [11] 刘普,许艺凡,刘一琼,等.超声辅助水代法提取牡丹籽油工艺研究[J].粮油食品科技,2015(6):29-33.
- [12] 郑亚军,陈华,李艳,等.超临界流体萃取技术及其在油脂加工中的应用[J].现代农业科技,2008(1):227-229.
- [13] 白喜婷,朱文学,罗磊,等.牡丹籽油的精炼及理化特性变化分析[J].食品科学,2008(8):351-354.
- [14] 陆少兰,谭传波,郝泽金,等.微波预处理-超临界CO₂萃取牡丹籽油的工艺研究[J].中国油脂,2015(5):9-13.
- [15] 张伟亮,刘晴,苗琪,等.磁化技术提取牡丹籽油的工艺研究[J].煤炭与化工,2015(7):33-34,40.
- [16] 杨璐芳.反胶束法分离杏仁蛋白和油脂的研究[D].太谷:山西农业大学,2004.
- [17] 陈银鹤.反胶束法分离菜籽蛋白和油脂的工艺研究[D].武汉:武汉工业学院,2009.
- [9] 陈复生.食品超高压加工技术[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [10] 王杨,何红,马格丽.白酒陈味及超高压老熟技术研究[J].酿酒科技,2009(11):94-96.
- [11] 叶杰,倪莉. Folin-ciocalteu 法测定黄酒中总多酚含量[J].福建轻纺,2006(11):66-69.
- [12] 赵晓娟,李敏仪,黄桂颖,等. Folin-Ciocalteu 法测定苹果醋饮料的总多酚含量[J].食品科学,2013,34(8):31-35.
- [13] 乔华.白酒陈化机理的研究及应用[D].杨凌:西北农林大学,2013.
- [14] AZHAGUMUTHU M, NABAE Y, OHSAKA T. Role of iron in the reduction of H₂O₂ intermediate during the oxygen reduction reaction on iron-containing polyimide-based electrocatalysts[J]. Rsc Advances, 2016, 6: 3774-3777.
- [15] DANILEWICZ J C. Review of reaction mechanisms of oxygen and proposed intermediate reduction products in wine: Central role of iron and copper[J]. American journal of enology & viticulture, 2003, 54(2): 73-85.
- [16] LAVORTATO D, TEROUW J K, ARGEL T K, et al. Observation of the Hammick Intermediate: Reduction of the Pyridine-2-ylid Ion in the Gas Phase[J]. Journal of the American chemical society, 1996, 118(47): 11898-11904.
- [17] FLYAGINA I S, HUGHES K J, POURKASHANIAN M, et al. DFT study of the oxygen reduction reaction on iron, cobalt and manganese macrocycle active sites[J]. International journal of hydrogen energy, 2014, 39(36): 21538-21546.