

酸枣仁保健食用油的开发研究

杨滔, 钟志桦, 冯玉新, 吕雪斌, 雷海军* (广州合诚三先生物科技有限公司, 广东广州 510530)

摘要 [目的] 研究开发一种可食用的酸枣仁保健油。[方法] 采用二氧化碳超临界萃取技术萃取酸枣仁油, 然后通过分子蒸馏技术降低酸枣仁油的酸价与过氧化值, 利用活性炭和白土的吸附特性进行脱色脱味处理。[结果] 试验得到一种淡黄色澄清、味道浅的酸枣仁油, 测得其酸价为 2.03 mg/g, 过氧化值为 4 mmol/kg; 气相色谱分析检测结果得出: 棕榈酸含量 5.00%, 硬脂酸含量 2.00%, 油酸含量 40.46%, 亚油酸含量 47.72%, 亚麻酸含量 0.39%。[结论] 所得到的酸枣仁油基本上符合国家植物食用油卫生标准, 可作为食用油使用, 但其药理性质还需进一步研究。

关键词 酸枣仁油; 保健; 食用油; 超临界萃取

中图分类号 TS255.1 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)21-0096-03

Study on Development of Edible Oil of Spine Date Seed

YANG Tao, ZHONG Zhi-hua, FENG Yu-xin, LEI Hai-jun* et al (Guangzhou Honsea Sunshine Biological Technology Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 510530)

Abstract [Objective] To research and develop spine date seed healthy edible oil. [Method] Spine date seed oil was extracted by supercritical carbon dioxide extraction technology. And then through the molecular distillation technology to reduce the acid value and peroxide value of spine date seed oil, Using the characteristics of activated carbon and clay absorption, decolorization and deodorization treatment were carried out. [Results] A light yellow, clear, shallow taste spine date seed oil was obtained, the acid value was 2.03 mg/g, and the peroxide value was 4 mmol/kg; the GC indicated that the oil contains 5.00% palmitic acid, 2.00% stearic acid, 40.46% oleic acid, 47.72% linoleic acid and 0.39% linolenic. [Conclusion] The obtained spine date seed oil basically conforms to the national edible oil standard and can be used as edible oil, but its pharmacological properties need further study.

Key words Spine date seed oil; Healthcare; Edible oil; Supercritical extraction

酸枣仁为鼠李科植物酸枣的干燥成熟种子。我国最早的药书《神农本草经》中记载:“补中益肝, 坚筋骨, 助阴气, 皆酸枣仁之功也”。明代《本草纲目》中记载:“枣仁熟用疗胆虚不得眠, 烦渴虚汗之症; 生用疗胆热好眠, 皆足厥阴少阳药也”, 说明酸枣仁具有养肝、宁心、安神、敛汗的功效。酸枣仁^[1]还是我国最早进入药食同源目录的中药之一, 近现代研究表明其含有的油脂类成分为主要活性成分, 具有降血脂、助睡眠的作用^[2-6]。

随着人们生活水平的提高和生活节奏的加快, 睡眠质量问题日益凸显。雷蕾等^[7]在国内改善睡眠类保健食品的现状调查中发现, 酸枣仁提取物是使用频率最高的成分, 表明酸枣仁在保健食品行业的分量越来越重, 但是酸枣仁作为一种中药材或保健食品, 不管是价格还是使用方法都给忙碌的人群带来诸多不便。笔者根据酸枣仁油降血脂、促睡眠的作用, 开发一种纯天然的保健食用油, 应用到日常生活中, 不仅方便食用, 益于身体健康, 还能提高睡眠质量。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料与主要试剂。酸枣仁原料购买于河北市场; 氢氧化钾、氢氧化钠、硫代硫酸钠、淀粉指示剂、甲醇、异丙醇、冰乙酸, 广州化学试剂厂; 三氯甲烷、乙醚、酚酞, 天津市大茂化学试剂厂; 碘化钾, 天津市福晨化学试剂厂; 白土、活性炭, 市售。

1.1.2 主要仪器设备。超临界萃取设备(HA421-40-96),

南通市华安超临界萃取有限公司; 分子蒸馏设备(DCH200), 广州市锋泽机械设备有限公司; 气相色谱仪(Trace 1300), Thermo 赛默飞世尔科技; 循环水真空泵(SHB-III), 广州市星烁仪器有限公司; 分析天平(GH-202), 广州市艾安得仪器有限公司。

1.2 方法 该试验采用二氧化碳超临界萃取技术萃取酸枣仁油, 通过分子蒸馏方法去除低沸点小分子化合物, 再利用白土、活性炭的吸附性质对酸枣仁油脱色脱味, 过滤后得到淡黄色澄清的液体, 最后按照国家标准进行酸价和过氧化值的测定, 利用气相色谱分离脂肪酸成分含量。酸枣仁保健食品用油提取纯化流程见图 1。

1.2.1 提取。称取酸枣仁干燥原料 10 kg, 粉碎, 过 20 目筛, 投入超临界萃取釜中, 萃取压力为 25 MPa, 温度为 45 ℃; 设置分离 1 的压力为 10 MPa, 温度为 50 ℃; 分离 2 的压力为 5 MPa, 温度为 40 ℃; CO₂ 流量 450 kg/h, 萃取时间 2 h。合并萃取液共 2 716 g, 待下一步处理。

1.2.2 分子蒸馏。将上述二氧化碳超临界萃取液按进料速度 2 mL/min 注入分子蒸馏设备中, 设置 1 级真空度 1 000 Pa、1 级温度分离为 115 ℃; 2 级真空度 50 Pa, 2 级温度分离为 155 ℃; 3 级真空度 5 Pa, 分离温度为 165 ℃。取 3 级重组分, 得到分子蒸馏产物 2 395 g。

1.2.3 脱色脱味。取分子蒸馏产物 2 395 g, 加入 119.7 g 白土, 47.9 g 活性炭, 在温度 90 ℃ 情况下, 抽真空搅拌脱色脱味 2 h; 待温度降至室温后过滤得到淡黄色澄清液体 2 176 g。

1.2.4 测酸价和过氧化值。按照国标 GB 5009.229—2016 测定酸枣仁油的酸价: 称取酸枣仁油 10.138 4 g, 置 250 mL 锥形瓶中, 加入已中和酸性的乙醚-异丙醇(1:1)混合液 50 mL 和 3 滴酚酞指示剂, 充分振摇溶解试样。用装有氢氧化

作者简介 杨滔(1988—), 男, 广东广州人, 硕士, 从事天然植物提取研究。* 通讯作者, 高级工程师, 从事植物提取技术研究。

收稿日期 2017-05-05

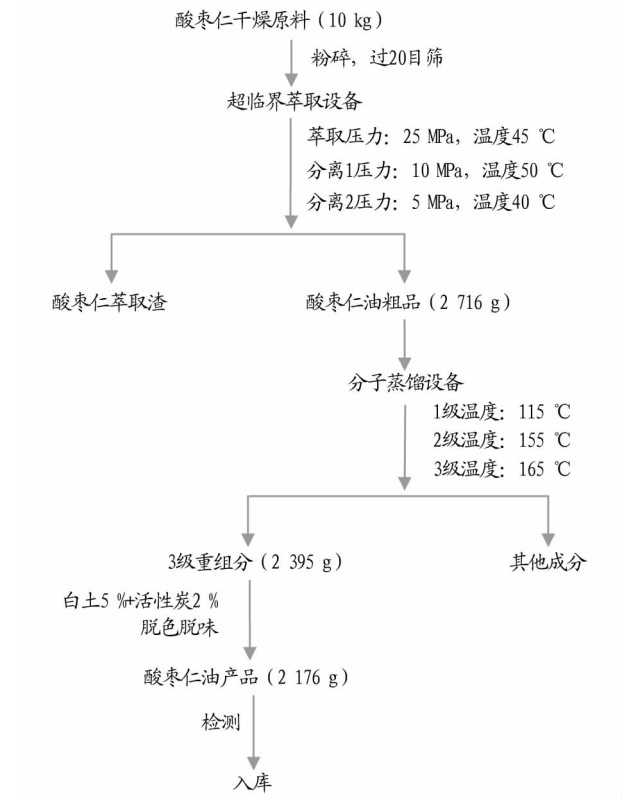


图1 酸枣仁保健食用油提取纯化流程

Fig. 1 Extraction and purification process of spine date seed healthy edible oil

化钠(0.101 4 mol/L)标准滴定溶液进行滴定至试样溶液出现微红色,且15 s内无明显褪色时,为滴定的终点。记录滴定所消耗的氢氧化钠的毫升数为3.67 mL。按照以下公式计算酸枣仁油的酸价:

$$X_{AV} = \frac{V \times c \times 56.1}{m}$$

式中, X_{AV} 为酸价(mg/g); V 为消耗的氢氧化钠体积(mL); c 为氢氧化钠的摩尔浓度(mol/L); m 为酸枣仁油的质量(g)。

按照国标 GB 5009. 227—2016 测定酸枣仁油的过氧化值:称取酸枣仁油 3.014 6 g,置于 250 mL 碘量瓶中,加入 30 mL 三氯甲烷-冰乙酸(1:1)混合液,轻轻振摇使试样完全溶解;准确加入 1.00 mL 饱和碘化钾溶液,塞紧瓶盖,并轻轻振摇 30 s,在暗处放置 3 min。取出加 100 mL 水,摇匀后立即用硫代硫酸钠(0.010 46 mol/L)标准溶液滴定析出的碘,滴定至淡黄色时,加 1 mL 淀粉指示剂,继续滴定并强烈振摇至溶液蓝色消失为终点,所消耗的硫代硫酸钠的体积为 2.36 mL。同时进行空白试验,空白试验消耗硫代硫酸钠的体积为 0.05 mL,按照下面公式计算酸枣仁油的过氧化值:

$$X = \frac{(V - V_0) \times c}{2 \times m} \times 1\,000$$

式中, X 为过氧化值(mmol/kg); V 为样品消耗硫代硫酸钠的体积(mL); V_0 为空白消耗硫代硫酸钠的体积(mL); c 为硫代硫酸钠的摩尔浓度(mol/L); m 为酸枣仁油的质量(g)。

1.2.5 酸枣仁油成分气相色谱(GC)分析。供试品溶液制

备:取1滴酸枣仁油置10 mL具塞离心管中,加入3 mL正己烷振荡溶解,加入1 mL 10% KOH 甲醇溶液,振荡摇匀,静置反应10 min,加水至10 mL,离心,取上清液作为供试品溶液。

色谱条件:Thermo 气相色谱仪 Trace 1300,带自动进样器;BPX-70 毛细管色谱柱(30.00 m × 0.25 mm × 0.25 μm);柱温箱升温程序见表1:进样口温度250 °C,分流比50:1,载气流量1 mL/min;FID 检测器温度290 °C;进样量0.5 μL。

表1 毛细管柱升温程序

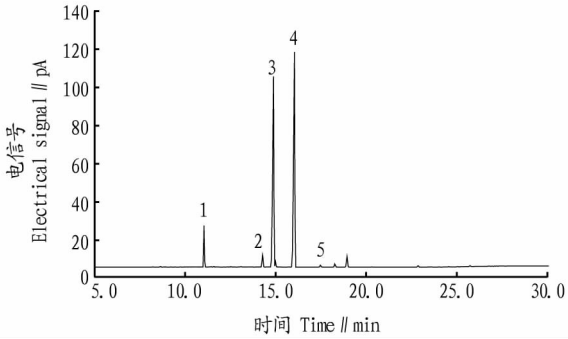
Table 1 Capillary column temperature programmed			
程序 Program	速率 Speed °C/min	温度 Temperature °C	保持时间 Retention time//min
初始 Initial	—	100	2
1	10	155	0
2	2	185	0
3	10	220	5

2 结果与分析

该试验得出,酸枣仁油的酸价为2.03 mg/g,过氧化值为4 mmol/kg,根据国家食用植物油卫生标准 GB 2716—2005 中规定的食用植物油的酸价应小于3 mg/g,过氧化值应小于10 mmol/kg,表明该试验得到的酸枣仁油符合国家标准,所以通过分子蒸馏技术去除酸枣仁油中的小极性物质和游离脂肪酸的方法确实可行。

酸枣仁油脂肪酸成分含量 GC 分析检测结果见图2,其中棕榈酸含量为5.00%,硬脂酸含量为2.00%,油酸含量为40.46%,亚油酸含量为47.72%,亚麻酸含量为0.39%。

油酸和亚油酸都是非常重要的脂肪酸,但人体自身合成的油酸和亚油酸不能满足需要,要从食物中摄取,故食用油酸和亚油酸含量较高的食用油有益健康,能软化血管、降低血液胆固醇和预防动脉粥样硬化等作用。该试验得到的酸枣仁油中主要成分就是油酸和亚油酸,占脂肪酸的88.18%,能很好地补充人体所需脂肪酸,具有一定的保健作用。



注:1. 棕榈酸;2. 硬脂酸;3. 油酸;4. 亚油酸;5. 亚麻酸
Note:1. palmitic acid;2. stearic acid;3. oleic acid;4. linoleic acid;5. linolenic acid

图2 酸枣仁油脂肪酸成分含量检测

Fig. 2 Determination of fatty acid composition in spine date seed oil

3 结论与讨论

该试验对二氧化碳超临界萃取得到的酸枣仁油进行了

深加工处理,得到一种符合国家食品卫生标准的保健食品油,但是仅从目前所检测的数据还无法扩大酸枣仁油的使用范围,其降血压助睡眠的药理机制机理还需要通过进一步的药理试验数据来阐明。该试验结果对后续酸枣仁保健食品油的提取研究提供了基础的参考数据。

酸枣仁中含有大量的油脂类成分,诸多学者对提取酸枣仁油的方法做了工艺研究^[8-10],主要的方法有有机溶剂提取法、压榨法和超临界萃取方法。采用有机溶剂法提取通常需要大量的溶剂,且会有溶剂残留在产品中;压榨法提取不够完全,会造成资源的浪费;而超临界萃取方法不涉及到任何溶剂,提取效率高,所用的二氧化碳可二次回收利用,不会对环境造成污染,所以该试验采用了二氧化碳超临界萃取方法萃取酸枣油。

超临界萃取技术针对的是酸枣仁中中极性物质,酸枣仁油中的游离脂肪酸以及其他酸性物质同时被萃取出来,根据它们的沸点和分子量大小差异,采用分子蒸馏的方式将这些影响酸枣仁油酸价和过氧化值的物质逐一分开,从而降低了产品的酸价和过氧化值。

经过分子蒸馏处理的酸枣仁油颜色会加深,且其具有的

特殊性味道会加重。白土与活性炭有良好的脱色脱味吸附剂,通过正交试验设计确定白土和活性炭的最优加入量为 5.0% 和 2.0%。过滤后得到的酸枣仁油颜色最浅,味道最淡。

参考文献

- [1] 王文龙,云月英.药食同源之酸枣仁[J].农产品加工·学刊,2009(2):67-70.
- [2] 吴尚霖,袁秉祥,马志义.酸枣仁油长期使用对小鼠催眠作用的影响[J].西北药学杂志,2001,16(3):114-115.
- [3] 赵启铎.酸枣仁油中不饱和脂肪酸的药理实验研究[J].天津中医药,2005,22(4):331-333.
- [4] 李宝莉,夏传涛,袁秉祥.不同提取工艺的酸枣仁油对小鼠镇静催眠作用的影响[J].西安交通大学学报(医学版),2008,29(2):227-229.
- [5] 韩俊伟.酸枣仁油对昆明小鼠睡眠作用的研究[J].中国药物与临床,2011,11(6):668-669.
- [6] 刘志梅,徐颖娟,李巍.可用于保健食品中酸枣仁的药理活性研究进展[J].亚太传统医药,2011,7(3):152-154.
- [7] 雷蕾,欧阳亚楠,杨硕,等.国内改善睡眠类保健食品现状分析[J].中国现代中药,2015,17(10):1091-1095.
- [8] 张雪,李云芳,张晓晓,等.酸枣仁油提取工艺优化研究[J].郑州牧业工程高等专科学校学报,2012,32(4):8-9,33.
- [9] 白鹤龙,王晶.不同提取方法对酸枣仁中脂肪油提取效果的影响[J].北京农业,2014(21):7.
- [10] 刘砚墨,应苗法,杨颖昕,等.超临界萃取酸枣仁油的工艺研究[J].浙江中医杂志,2015,50(11):856-857.
- [11] 罗伟.食品中毒死蜱残留的暴露评估[D].武汉:华中农业大学,2010.
- [12] 黄安平. AS/NZS 4360 风险管理标准评介[J].北方经贸,2003(10):99-100.
- [13] SWEETMAN J, SPRING P, 敖志刚.霉菌毒素:水产养殖中需要关注的问题[J].中国畜牧杂志,2008(18):11-14.
- [14] 张满隆,何小慧.防止水产饲料霉变的研究[J].河北渔业,2003(6):35-36.
- [15] 严祖文.水产饲料的加工工艺[J].广东饲料,2009,18(5):32-34.
- [16] 谢晓鹏,易卫,庄智明,等.饲料中的霉菌毒素及其防控措施[J].中国畜牧兽医,2013,40(5):101-105.
- [17] 孙广勇,刘均,许凤明,等.黄曲霉毒素对养殖业的危害及预防措施[J].畜牧与饲料科学,2007,28(6):74-77.
- [18] 王庆峰,王岩,柴竹林.黄曲霉毒素在粮食和食品中的危害及防治措施研究[J].食品安全导刊,2015(24):52.
- [19] 程波财.抑制镰刀菌及降解两种真菌毒素的益生菌筛选和机理研究[D].长沙:中南大学,2010.
- [20] 李改英,傅彤,陈文,等.二丙酸铵抑制苜蓿霉变效果的研究[J].草业科学,2009,26(10):103-108.
- [21] 杨宏强.5S管理的概念、特点和实施[J].科技与管理,2011,13(3):101-104.
- [22] 傅仲.危害分析与关键控制点(HACCP)在饲料企业中的应用研究[D].北京:中国农业大学,2005.
- [23] 李雅楠.论我国食源性动物饲料质量监管制度的完善[D].绵阳:西南科技大学,2013.
- [24] 李会涛.《水产饲料生产良好操作规范》(GMP)技术管理体系构建与生产示范研究[D].青岛:中国海洋大学,2010.
- [19] 周晓菲,冯晓声,张乃生,等.T-2毒素及其对关节软骨和心肌毒性研究进展[J].动物医学进展,2006,27(12):49-53.
- [20] 王文龙,刘阳,李少英,等.脱氧雪腐镰刀菌烯醇与人类健康[J].食品研究与开发,2008,29(6):153-157.
- [21] KLÖTZEL M, LAUBER U, HUMPT H U. A new solid phase extraction clean-up method for the determination of 12 type A and B trichothecenes in cereals and cereal-based food by LC-MS/MS [J]. Molecular nutrition & food research, 2006, 50(3): 261-269.
- [22] SPEIJERS G J A, SPEIJERS M H M. Combined toxic effect of mycotoxins [J]. Toxicology letters, 2004, 153(7): 91-98.
- [23] LINDENMEIER M, SCHIEBERLE P, RYCHLIK M. Quantification of ochratoxin A in foods by a stable isotope dilution assay using high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chromato A, 2004, 1023(1): 57-66.
- [24] 勾金玉,张秀丰.多种真菌毒素的检测方法分析[J].山东工业技术, 2014(20):210.
- [25] 杨振宇,俞天乐,周瑶,等.进口玉米酒糟粕中15种真菌毒素的检测和风险分析[J].中国粮油学报,2014,29(11):123-128.
- [26] 潘振亮,姜翠翠,王文杰.饲料采用玉米霉菌污染状况调查[J].饲料工作,2008,29(23):52-53.
- [27] 施琦.T-2毒素的自然发生与降解及其在对虾中的蓄积规律[D].湛江:广东海洋大学,2013.
- [28] 谢云发,汪生贵,韩廷义.青海部分地区猪饲料中霉菌毒素污染情况调查分析[J].家畜生态学报,2013,34(10):74-77.
- [29] 彩鸿翔,鲁晓翠,李彬彬,等.酶联免疫吸附技术在食品安全检测中的应用研究进展[J].河北农业科学,2007,11(6):67-69.

本刊提示 参考文献只列主要的、公开发表的文献,序号按文中出现先后编排。著录格式(含标点)如下:(1)期刊——作者(不超过3人者全部写出,超过者只写前3位,后加“等”)。文章题名[J]。期刊名,年份,卷(期):起止页码。(2)图书——编著者.书名[M]。版次(第一版不写)。出版地:出版者,出版年:起止页码。(3)论文集——析出文献作者.题名[C]//.主编.论文集名.出版地:出版者,出版年:起止页码。