

不同提取方法对新疆薄皮核桃油酸价和过氧化值的影响

曹晓倩, 谢新民, 张继军, 马磊, 李静, 王成

(新疆农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所 农业部农产品质量安全风险评估实验室
新疆农产品质量安全实验室, 新疆 乌鲁木齐 830091)

摘要:探讨不同提取方法对新疆薄皮核桃油酸价和过氧化值的影响。分别采用索氏抽提有机溶剂(石油醚)法、超临界CO₂萃取法、冷榨法提取薄皮核桃油,用容量分析法测定油脂中的酸价和过氧化值,并比较三种方法提取的油脂的氧化稳定性。结果表明,提取方法对核桃油脂的色泽、气味、氧化稳定性影响较大。索氏抽提法操作简便、成本低,但得到的核桃油脂有溶剂残留,需脱溶,且提取时间较长。超临界CO₂萃取精密可靠,得到的油脂品质和纯度高,但生产成本高。结合实际生产,冷榨法更适合用于核桃油的提取。

关键词:提取方法;新疆薄皮核桃;酸价;过氧化值

中图分类号:TS 225.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2016)03-0026-04

Effect of different extraction conditions on the acid value and peroxide value of Xinjiang walnut oil

CAO Xiao-qian, XIE Xin-min, ZHANG Ji-jun, MA Lei, LI Jing, WANG Cheng

(Institute of Quality Standards & Testing Technology for Agro-Products, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-Products of Ministry of Agriculture, Xinjiang Laboratory of Agro-Products Quality and Safety, Urumqi Xinjiang 830091)

Abstract: The effect of different extraction methods for Xinjiang walnut oil on acid value and peroxide value was discussed. The walnut oil was extracted by the methods of Soxhlet extraction organic solvents (petroleum ether), supercritical CO₂ extraction and cold pressing. The acid value and peroxide value was determined by volumetric analysis. The oxidative stability of the oil samples extracted by the above three methods was compared. The results showed that the extraction method affected the color, smell and oxidative stability. Soxhlet is simple and low cost, but need desolvation and long time. The precision of supercritical CO₂ extraction is reliable, and the oil quality and purity is higher, but the production cost is high. Combined with the practical production, the cold pressing method is more suitable for the extraction of walnut oil.

Key words: extraction method; Xinjiang walnut; acid value; peroxide value

核桃(*Juglans regia*)又名胡桃、羌桃,为胡桃科核桃属植物,世界著名的四大干果之一,是重要的木本粮油产品^[1]。新疆核桃主要源于天山西部和昆仑山的野核桃,距今已有1500多年的栽种历史,是

新疆主要经济林树种之一。由于世代实生繁殖,在其实生群体中,混生着早、晚实两种性状的核桃类群,经长期自然相互杂交,形成了高度混杂群体,种质资源丰富,主要品种有纸皮核桃、薄壳核桃、早熟核桃等。核桃作为重要的干果油料树种,是重要的油料能源资源^[2],核桃果仁含油量居所有木本油料之首,不同品种含油量虽然有所不同,但一般都在65%左右。因核桃果肉(即核桃仁)营养丰富,被历代医学家和养生学家视为益寿精品^[3]。

收稿日期:2015-11-22

基金项目:自治区成果转化项目(201454122);新疆农科院农产品质量安全重点实验室建设项目(xjnkkl-2013-003);国家农产品质量安全风险评估重大专项(GJFP2015002)

作者简介:曹晓倩,1985年出生,女,硕士。

通讯作者:王成,1971年出生,男,研究员。

作为传统营养保健果品,核桃仁中含有丰富的脂肪、氨基酸、蛋白质、各种微量元素和碳水化合物,以及多种对人体有特殊功效的营养物质,食用药用兼优,具有很高的营养价值和保健价值^[4-6]。新疆是我国最早种植核桃的地区之一,栽培地区遍及全疆,和田地区和阿克苏地区的核桃资源丰富,品质优良,是有名的核桃之乡,以薄皮核桃出名。研究不同浸提方法对新疆薄皮核桃酸价和过氧化值的影响,对核桃油生产具有重要意义。宋金华等^[7]对坚果食品中的酸价和过氧化值进行测定,得出相应的结论,使其测定成为疾病预防控制机构、质检和商检的重要工作之一。

油脂对改善和提高食品口感、风味和物性具有重要作用,是食品工业重要的基础原料。但油脂在储存过程中易发生酸败,从而造成品质下降,营养价值降低,其产生的过氧化物会对人体健康带来危害。因此,油脂中酸价和过氧化值的测定非常重要^[8]。

不同的提油方式对新疆薄皮核桃油的质量会产生不同的影响,也会直接影响核桃油的氧化稳定性。酸价、过氧化值和浸出油溶剂残留量3项指标是食用植物油产品质量的核心,可反映食用植物油的加工工艺控制、产品品质状况、油脂分解程度和氧化、劣变情况。油脂的酸价和过氧化值越高,油脂的品质越低。

本实验采用索氏抽提法、超临界CO₂萃取法、冷榨法3种方法进行核桃油提取,并比较分析不同提取方式对核桃油理化指标、氧化稳定性的影响,以确定合理的新疆薄皮核桃油的提取方式,为新疆薄皮核桃的开发提供参考价值。

1 材料与方法

1.1 材料和设备

实验用薄皮核桃购自新疆阿克苏地区和和田地区;1%酚酞、乙醇溶液、乙醚—乙醇(2+1)中性混合液、氢氧化钾标准溶液 $[c(\text{KOH}) = 0.0500 \text{ mol/L}]$ 、三氯甲烷—冰乙酸(2+3)混和液、石油醚(沸点30~60℃)、饱和碘化钾溶液(称14.00g碘化钾,加10mL蒸馏水加热溶解,棕色瓶保存)、硫代硫酸钠标准滴定液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.0020 \text{ mol/L}]$ 、1%淀粉指示剂(10g/L),需现配现用。

粉碎机或捣碎机:PHILIPS公司;普通型恒温水浴锅:北京市永光明医疗仪器有限公司;干燥烘箱:上海鸿都电子科技有限公司;索氏脂肪抽提器、超临界设备HA221-50-06:江苏南通华安超临界萃取有限公司;循环水式真空泵SHZ-D(Ⅲ):上海况胜实业发展有限公司;旋转蒸发器(RE-52C):上海

洪纪仪器设备有限公司;KOMET榨油机:德国KOMET产。

1.2 实验方法

1.2.1 索氏抽提—有机溶剂浸出法

取2.00g左右薄皮核桃仁经粉碎后样品,包入滤纸后放入索氏抽提装置中,加石油醚浸提,加入量以浸没样品为宜,浸泡时间视样品中脂肪含量的高低而定(核桃仁样品一般须浸泡10h以上)。本实验采取浸泡过夜,第二天索氏真空抽滤8h的方法。将过滤液直接过滤在索氏抽提装置的抽提瓶中,索氏装置直接放入置于通风柜中的水浴锅中,温度控制在40~60℃(石油醚作溶剂),开启冷凝水,至无溶剂滴下为止,取得核桃油。油脂得率计算公式为:

$$P = m/M \times 100\%$$

式中: P —新疆薄皮核桃油的得率,%; m —萃取的新疆薄皮核桃油的质量,g; M —称取样品的质量,g。计算得油脂得率为69.56%。

1.2.2 超临界CO₂萃取技术

超临界CO₂萃取技术是利用超临界条件下的CO₂气体作为萃取剂,从液体或固体中萃取出某些成分并进行分离的技术,具有临界条件好、无毒、安全、对生态环境污染小、对油脂有很好的溶解性、分离简单、操作过程温度比较低、得到的油脂的品质和纯度高等优点,但生产成本低,主要应用于萃取有高附加值的产品^[9-10]。

本研究取具有代表性的新疆薄皮核桃样品100g左右。工艺流程如下:薄皮核桃仁→粉碎→过筛→称重→装料密封→升温、升压至特定萃取条件→超临界CO₂流体萃取→减压分离→离心除杂质→核桃油。

超临界萃取时设定萃取温度为40℃,CO₂流量为20L/h,萃取时间为3.5h,萃取压力为35MPa,分离温度40℃,分离釜I的压力为10MPa,分离釜II的压力为8MPa。称取上述处理过的新疆薄皮核桃100g,装入1L萃取罐内进行超临界CO₂萃取。在一定的实验时间内,每隔30min收集萃取物,称重,计算得油率,按上式计算油脂得率为67.46%。

1.2.3 冷榨法

冷榨是完全通过物理机械作用的制油方式,整个过程在低温下进行,所获冷榨油无需像常规油脂进一步精炼,仅通过过滤即可满足食用油标准,是一种绿色环保的生产技术,适合高含油油料压榨生产高品质的油脂^[11]。

用KOMET榨油机直接压榨新疆薄皮核桃仁,转速为20r/min,出口孔径大小为5mm,出油温度

经测定为 53 ~ 54 ℃, 在 6 000 r/min、4 ℃ 条件下离心 20 min 去除杂质, 称重, 计算得油率为 65.79%。

1.2.4 过氧化值的测定

向具塞三角烧瓶中加入 30 mL 三氯甲烷—冰乙酸混合液, 使试样完全溶解后, 加入 1.00 mL 饱和碘化钾溶液, 立即加塞密封。并轻轻振摇 0.5 min。然后在暗处放置 3 min。取出加入 100 mL 蒸馏水, 摇匀, 立即用硫代硫酸钠标准溶液滴定。至淡黄色时, 加入 1 mL 淀粉指示液, 继续滴至蓝色消失为终点。取相同量的三氯甲烷—冰乙酸混合溶液、饱和碘化钾溶液、蒸馏水, 按同法滴定, 并记录空白消耗的标准液体积。

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 0.1269}{m} \times 100;$$

$$X_2 = X_1 \times 78.8$$

式中: X_1 为试样的过氧化值, g/100 g; X_2 为试样的过氧化值, meq/kg; V_1 为试样消耗硫代硫酸钠标准滴定液体积, mL; V_2 为试剂空白消耗硫代硫酸钠标准滴定液体积, mL; c 为硫代硫酸钠标准滴定液的浓度, mol/L; m 为试样质量, g; 0.1269 为与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定液相当的碘的质量, g; 78.8 为换算因子。

1.2.5 酸价的测定

将得到的试样, 振荡摇匀, 使油脂溶解。必要时可置于热水中温热促使溶解, 冷却至室温。加入酚酞指示剂 2 ~ 3 滴, 以 KOH 标准滴定液滴定至微红色, 且 0.5 min 内不褪色为终点。取 50 mL 中性乙醚乙醇混合液于空三角烧瓶中, 加入酚酞指示剂, 以相同步骤滴定, 并记录空白消耗 KOH 标准液的体积。计算公式为:

$$X = \frac{V \times c \times 56.11}{m}$$

式中: X 为试样的酸价 (以 KOH 计, mg/g); V 为试样消耗 KOH 标准滴定溶液的体积, mL; c 为 KOH 标准滴定溶液的实际浓度, mol/L; 56.11 为与 1.00 mL KOH 标准滴定溶液 [$c(\text{KOH}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的 KOH 毫克数。

1.2.6 温度对酸价、过氧化值的影响研究

称取 5.00 g 经冷榨法得到的精炼阿克苏薄皮核桃油, 装入棕色磨口量瓶中, 分别置于 30、40、50、60、70、80、100 ℃ 的恒温干燥箱中, 时间均控制在 2 h, 用容量分析法分别进行酸价、过氧化值的测定。

1.2.7 放置时间对酸价、过氧化值的影响研究

准确称取 5.00 g 经冷榨法得到的精炼阿克苏薄皮核桃油, 装入棕色磨口量瓶中, 保持其它条件不

变, 设置 4 个时间梯度, 分别为 0、30、60、120 min, 对酸价、过氧化值进行测定。

1.3 数据统计分析

数据均采用 Excel 2007 进行分析。核桃油的酸价和过氧化值测定采用 GB/T 5009.37—2003 中的 4.1.3 和 4.2.1.3^[12] 容量分析方法。

2 结果与分析

2.1 不同提取方法对核桃油外观品质的影响

由表 1 可以看出, 索氏法提取的核桃油的透明度较低, 且有轻微的溶剂味, 超临界 CO₂ 萃取法和冷榨法提取的核桃油带有浓郁的核桃油香风味, 在感官透明度、色泽方面存在一定的差异。

表 1 不同提取法对核桃油外观品质的影响

指标	超临界 CO ₂ 萃取法	索氏抽提法	冷榨法
气味	有浓郁的核桃油香风味, 无异味	有核桃油香味, 有轻微的溶剂味	有浓郁的核桃油香风味, 无异味
透明度	透明、澄清	一般透明、澄清	一般透明、澄清
色泽	黄偏点绿色	淡黄色	淡黄色

针对索氏抽提法, 将取回的核桃油流液滴于滤纸上检查, 待溶剂挥发尽, 滤纸上不留油迹为提取终点, 用旋转蒸发仪在 35 ℃ 的条件下旋转蒸发回收有机溶剂, 经干燥后称重得到黄色清亮的核桃油。索氏抽提—有机溶剂萃取法, 收率较好, 但有研究表明, 在脱溶时物料受热温度高, 影响其活性物质。

2.2 不同提取方法对酸价、过氧化值的影响

分别对不同的提取法所获得的油脂进行酸价、过氧化值的测定, 实验结果见表 2 ~ 表 3。

表 2 不同提取法所测得油脂的酸价 mg KOH/g

样品	超临界 CO ₂ 萃取法	索氏抽提法	冷榨法
核桃(阿克苏)	1.24 ± 0.05	1.16 ± 0.03	1.14 ± 0.02
核桃(和田)	1.45 ± 0.08	1.33 ± 0.12	1.30 ± 0.05

表 3 不同提取法所测得油脂的过氧化值 meq/kg

样品	超临界 CO ₂ 萃取法	索氏抽提法	冷榨法
核桃(阿克苏)	12.15 ± 0.09	12.34 ± 0.11	12.84 ± 0.15
核桃(和田)	12.42 ± 0.04	12.53 ± 0.08	12.88 ± 0.10

由表 2 ~ 表 3 可以看出, 核桃(和田)的酸价、过氧化值都高于核桃(阿克苏)的酸价、过氧化值含量。冷榨法提取的核桃油酸价低于超临界 CO₂ 萃取的核桃油, 与索氏抽提法提取的核桃油的酸价相差不大, 可能与冷榨提取工艺是在低温条件下进行、提取工艺路线和时间短有关。冷榨法提取核桃油的过氧化值高于超临界 CO₂ 萃取法和索氏提取法提取核桃油的过氧化值, 这可能与冷榨是采用螺旋压榨处

理有关,压榨过程中相互之间的挤压摩擦增加了核桃油的氧化作用,所以过氧化值较高,而超临界 CO₂ 萃取法提取温度较低、在 CO₂ 临界条件下与氧气隔绝,所以氧化作用较小,过氧化值较低^[13]。索氏抽提法提取的核桃油虽然酸值和过氧化值都相对较低,但色泽较深、有溶剂残留,需要进一步精炼才能满足食用油脂的要求。

2.3 温度、放置时间对核桃油氧化稳定性的影响

由表4~表5可以看出,各个核桃油脂样品的过氧化值均随着温度和储存时间的增加而增加,储存温度越高,过氧化值变化幅度较大,核桃油自动氧化程度与温度成一定的正相关。

表4 温度对酸价、过氧化值的影响(时间2h)

指标	30℃	40℃	50℃	60℃	70℃	80℃	100℃
酸价 /(mg KOH/g)	1.16	1.19	1.21	1.43	1.60	1.81	2.34
过氧化值 /(meq/kg)	12.13	12.20	12.29	12.35	12.42	12.58	12.81

表5 放置时间对酸价、过氧化值的影响(时间2h)

指标	0 min	30 min	60 min	120 min
酸价/(mg KOH/g)	1.22	1.24	1.31	1.38
过氧化值/(meq/kg)	12.01	12.10	12.47	12.56

核桃油脂的酸败与核桃油脂的储存温度、时间有密切关系。储存的温度过高使脂肪酸的过氧化物加速分解产生挥发性的小分子化合物,加快核桃油脂的酸败,进而影响油脂的品质。因此,储存温度越低,核桃油脂的自动氧化程度就越低,氧化稳定性也越好,越有利于核桃油脂的保藏。

油脂在存放过程中,随着时间的延长、温度的提高、光照及微生物的作用,核桃中的不饱和脂肪酸与空气中的氧气反应生成过氧化物,再分解成易挥发并具有特殊臭味的醛类和醛酸类,使油脂的酸价和过氧化值升高。因此,为保证测定结果的可靠性,减少操作误差,样品称取后,应尽量避免高温及阳光直射,并尽快测定^[14]。

2.4 讨论

核桃素有“木本油料王”之称,其油脂含量在60%~70%之间。新疆薄皮核桃油脂含量为65%以上。核桃含油量的高低与产地、品种、收获期、施肥、灌溉等有关^[15]。

通过三种方法提取核桃油,测定薄皮核桃油的酸价和过氧化值。索氏提取油脂所用的溶剂为石油醚时对过氧化值、酸价的测定均无影响。因此,提取油脂时石油醚挥发不完全对测量结果影响不大,但石油醚挥发不完全对样品的称取有影响,从而造成

测量误差,在实验时,利用旋转蒸发仪挥发去其溶剂残留,但具有操作工艺流程长、工艺复杂和要求高等缺点。超临界 CO₂ 萃取技术具有无溶剂残留,惰性无氧,可常温下操作等优点,但是超临界 CO₂ 萃取法设备投资大、能耗高、生产成本昂贵,工艺条件不连续且萃取之前物料需要粉碎,操作流程复杂。冷榨法提取效率高、操作简单、安全性好,在工艺条件、操作时间等方面优于超临界 CO₂ 萃取法。超临界 CO₂ 萃取法的得油率高于冷榨法的得油率,冷榨法提取的油脂去除杂质后即满足食用油脂的要求,但冷榨法在氧化稳定性等方面略低于超临界 CO₂ 萃取法。

3 结论

综上所述,索氏抽提法只适用于实验室,无法实现工业化连续生产,冷榨法更适合用于新疆薄皮核桃油的提取,为新疆薄皮核桃的开发提供参考价值。在研究领域,超临界 CO₂ 萃取技术也可为新疆薄皮核桃油的提取提供技术基础。

参考文献:

- [1] 吴耕民. 中国温带果树分类学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1984: 284-286.
- [2] 段红喜, 张志华. 我国核桃生产概况、问题以及发展途径[J]. 果农之友, 2004(1): 4-5.
- [3] 郝荣庭, 张毅萍. 中国果树志: 核桃卷[M]. 北京: 中国林业出版社, 1996.
- [4] 陈炳卿. 营养与食品卫生学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1995: 20-35.
- [5] 刘力, 龚宁, 夏国华, 等. 山核桃种仁蛋白质及氨基酸成分含量的变异分析[J]. 林业科学研究, 2006, 19(3): 376-378.
- [6] 郝艳宾, 王淑兰, 王克建, 等. 核桃油和核桃蛋白饮料系列产品工艺的研究[J]. 食品科学, 2003, 24(2): 103.
- [7] 宋金华. 坚果食品中酸价和过氧化值测定方法的改进[J]. 现代预防医学, 2006, 33(4): 578-579.
- [8] 李书国, 薛文通. 食用油脂过氧化值分析检测方法研究进展[J]. 粮食与油脂, 2007(7): 35.
- [9] 齐玉堂, 许芙蓉, 祁鲲. 低温制油技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 271-271.
- [10] SAHENA F, ZAIDUL I S M, JINAP S. Application of supercritical CO₂ in lipid extraction[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 95(2): 240-253.
- [11] 忻耀年. 油料冷榨的概念和应用范围[J]. 中国油脂, 2005, 30(2): 20-22.
- [12] GB/T 5009.37-2003, 食用植物油卫生标准的分析方法[S].
- [13] 肖仁显, 陈中海, 陈秋平, 等. 冷榨法、超临界 CO₂ 萃取法和有机溶剂浸出法提取山核桃油比较[J]. 食品科学, 2012, 20(33): 51-55.
- [14] 黎元扶, 郑贵专. 不同条件滴定法对糕点中酸价及过氧化值测定影响因素的评价[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(18): 2729-2732.
- [15] 阎师杰, 吴彩娥. 提取方法对核桃油脂脂肪酸组含量及质量指标的影响[J]. 食品工业科技, 2002(4): 33-34. 完