

花椒籽仁油的超临界 CO₂ 萃取*

刘通¹, 殷钟意², 郑旭煦^{1,2}, 姚世勇¹, 刘荣¹, 王斐¹, 史闯¹

1(重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆, 400067)

2(重庆工商大学 催化与功能有机分子重庆市重点实验, 重庆, 400067)

摘要 以碱皂化后的花椒籽为原料, 以出油率为指标, 采用单因素实验和正交试验优化超临界 CO₂ 萃取花椒籽仁油的工艺条件。实验结果表明, 在物料粒度 40 目、物料含水率 10%、CO₂ 流量 80 L/h、萃取压力 35 MPa、萃取温度 35 ℃、萃取时间 2.5 h 的条件下, 花椒籽仁油的出油率达到 19.98%, 所得花椒籽仁油(毛油)各项质量指标达到花椒籽油 GB 22479-2008 的二级标准。

关键词 花椒籽仁油; 超临界 CO₂ 萃取; 出油率

花椒籽(又称椒目)为芸香科植物青椒或花椒的干燥成熟种子, 是花椒的副产物, 研究表明, 花椒籽表皮层含油量 10% 左右^[1], 该油脂酸价高, 品质差, 易层析, 可作为工业性用油; 花椒籽仁含混合油脂(花椒籽仁油)20% 左右, 其中以亚油酸和 α -亚麻酸为主的多不饱和脂肪酸含量在 70% 以上^[1], 该油脂不含芥酸、山萘酸等难以消化吸收的组分, 易于被人体吸收, 具有重要的药理作用^[2-4]。目前花椒籽仁油(*Zanthoxylum bungeanum* seed kernel oil, ZSKO)的制取方法主要有溶剂提取法、压榨法和超临界 CO₂ 萃取法^[5]。传统的溶剂提取法可能存在溶剂残留的问题, 传统的整籽压榨法存在制取的花椒籽油的酸价高、易结晶、色泽差等缺陷。近年来, 随着物质生活水平的提高, 人们对食品的质量和营养的要求越来越高, 使得花椒籽油的加工方法不断改进和提高^[1,6]。超临界 CO₂ 萃取法具有操作简便, 溶解能力强, 无毒、无残留污染、产品物性好、纯度高等优点, 因而特别适合于非极性天然成分的分离精制^[7-8]。尽管多位研究者开展了以花椒籽为原料的超临界 CO₂ 萃取花椒籽油的研究^[5,9], 但目前尚未见到以碱皂化后的花椒籽为原料的超临界 CO₂ 萃取花椒籽仁油的工艺研究, 本文在课题组前期采用碱皂化去除花椒籽表皮油脂^[6]的基础上, 重点研究花椒籽仁油的超临界 CO₂ 萃取工艺条件。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与试剂

实验原料: 花椒籽(陕西韩城大红袍花椒籽), 购于重庆市盘溪市场。

实验试剂: NaOH(分析纯), 天津鹏坤化工有限公司; 石油醚(30~60 ℃, 分析纯), 重庆川东化工集团有限公司; CO₂, 重庆市九龙坡区石坪桥天然气业务部提供。

1.2 实验仪器与设备

HA221-40(50)-(10+X), 南通市华安超临界萃取公司; D-37520 高速冷冻离心机, Biofuge Stratos D-37520 Osterode; JA3003 电子天平, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司; GZX-GF 电热恒温鼓风干燥箱, 上海龙跃仪器设备有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 工艺流程

首先利用浮力原理, 让含仁与不含仁的花椒籽在水中分离, 从而得到含仁率较高的花椒籽; 然后采用质量分数为 10% 的 NaOH 溶液加热皂化去除花椒籽表皮油脂^[6], 再用水洗至洗涤液呈中性, 得到色泽明亮的花椒籽; 将花椒籽晾干、粉碎, 最后进行超临界 CO₂ 萃取。其工艺流程见图 1。

1.3.2 萃取条件对萃取效果的影响

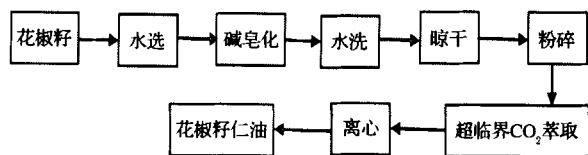
物料粒度对萃取效果的影响: 在物料含水率 10%、CO₂ 流量 60 L/h、萃取压力 35 MPa、萃取温度 40 ℃, 萃取时间 2 h 下, 测定物料粒度分别为 10 目、20 目、40 目、60 目时的出油率。

物料含水率对萃取效果的影响: 在物料粒度 40

第一作者: 硕士研究生(郑旭煦教授为通讯作者, E-mail: xuxu-zheng@ctbu.edu.cn)。

* 重庆市科技攻关项目(CSTC, 2011AB5007); 重庆高校创新团队建设计划(KJTD201020)

收稿日期: 2015-02-12, 改回日期: 2015-03-21

图1 超临界CO₂萃取花椒籽仁油工艺流程Fig. 1 Supercritical CO₂ extraction process of ZSKO

目、CO₂流量 60 L/h、萃取压力 35 MPa、萃取温度 40℃, 萃取时间 2 h 下, 测定物料含水率分别为 5%、8%、10%、12%、15%、18% 时的出油率。

萃取压力对萃取效果的影响: 在物料粒度 40 目、物料含水率 10%、CO₂流量 60 L/h、萃取温度 40℃ 和萃取时间 2 h 下, 测定萃取压力分别为 20、25、30、35、40 MPa 时的出油率。

萃取温度对萃取效果的影响: 在物料粒度 40 目、物料含水率 10%、萃取时间 2 h 下, 测定萃取温度分别为 30、35、40、45℃ 时的出油率。

萃取时间对萃取效果的影响: 在物料粒度 40 目、物料含水率 10%、CO₂流量 60 L/h、萃取压力 35 MPa、萃取温度 40℃ 下, 测定萃取时间分别为 30、60、90、120、150、180 min 时的出油率。

CO₂流量对萃取效果的影响: 在物料粒度 40 目、物料含水率 10%、萃取压力 35 MPa、萃取温度 40℃、萃取时间 2 h 下, 测定 CO₂流量分别为 50、60、70、80 L/h 时的出油率。

花椒籽仁油的出油率按下式计算:

$$\text{出油率}/\% = \frac{\text{分离器分离出油的重量}}{\text{花椒籽干重}} \times 100$$

1.3.3 正交试验

根据单因素实验结果, 选择萃取压力、萃取温度、萃取时间、CO₂流量 4 个主要影响因素进行正交试验, 采用 4 因素 3 水平的正交试验方案进行设计, 因素水平表见表 1。

表1 试验因素与水平正交表

Table 1 Factors and levels in the orthogonal array design

编号	A(萃取压力/ MPa)	B(萃取温度/ ℃)	C(萃取时间/ h)	D[CO ₂ 流量/ (L·h ⁻¹)]
1	30	35	1.5	60
2	35	40	2	70
3	40	45	2.5	80

1.3.4 花椒籽仁油产品质量检测

花椒籽仁油产品送中国轻工业联合会食品质量

监督检测重庆站检测, 即采用 GB6435 - 2006 测定花椒籽的含水率, 采用 GB22479 - 2008 分析方法测定花椒籽仁油的主要质量指标。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 物料粒度对出油率的影响

固体物料粒度会直接影响超临界流体在其中的渗透扩散速度。从图 2 可以看出, 粒度过大或过小, 出油率都会降低; 当物料粒度为 40 目时, 花椒籽仁油的出油率达到最高。这是因为当物料粒度过大, 在萃取压力固定时, 物料与流体的接触面积较小, 导致出油率较低; 当物料粒度过小时, 在受压情况下物料之间缝隙逐渐变小, 出现板结, 阻碍了流体的流通和扩散, 造成出油率降低。因此本实验选取适宜的物料粒度为 40 目。

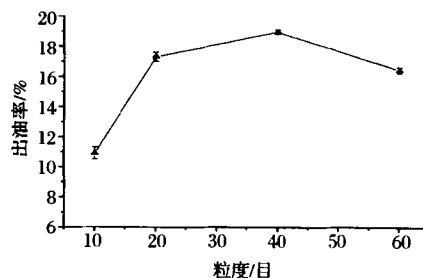


图2 物料粒度对出油率的影响

Fig. 2 The influence of material size on the oil extraction rate

2.1.2 物料含水率对出油率的影响

由图 3 可以看出, 随着物料含水率的逐渐增加, 出油率呈现先增大后降低的变化趋势; 当物料含水率为 10% 时, 出油率达到最高。这是因为当物料含水率低于 10% 时, 花椒籽在超临界 CO₂ 流体中的溶解度较小^[10], 造成出油率较低; 但当物料含水率过大 (超过 10%) 时, 水分容易在物料表面形成水膜, 促进受压物料出现板结, 导致出油率降低。因此本实验选取适宜的物料含水率为 10%。

2.1.3 萃取压力对出油率的影响

由图 4 可以看出, 随萃取压力的增大, 出油率逐渐增大, 但当萃取压力超过 35 MPa 时, 出油率趋于稳定。这是因为萃取初期随着萃取压力升高, 更多的 CO₂ 变成液体, 使得更多的组分被萃取出来, 所以出油率增加^[11]; 但当萃取压力增大到一定程度后, 液体 CO₂ 密度增大, 可压缩性减小, 致使压力增大对溶质的溶解度增加的影响变小, 而且由于在固定温度条件下

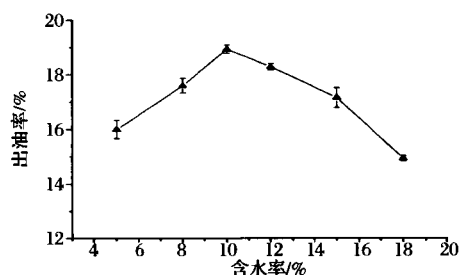


图3 物料含水率对出油率的影响

Fig. 3 The influence of material moisture content on the oil extraction rate

扩散系数与压力成反比^[12],也将减小溶质的扩散速率,所以当萃取压力增大到一定程度后,出油率趋于稳定。因此本实验选取适宜的萃取压力为 35 MPa。

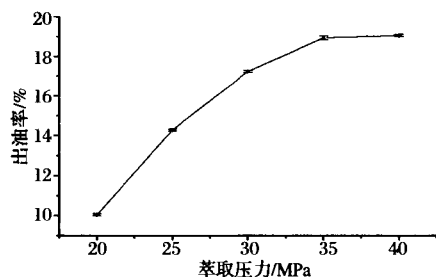


图4 萃取压力对出油率的影响

Fig. 4 The influence of pressure on the oil extraction rate

2.1.4 萃取温度对出油率的影响

由图5可知,随萃取温度的升高,出油率呈现先增大后略微减小的变化趋势;当萃取温度达到 40 ℃ 后,出油率达到最大。这是因为温度升高使溶质的挥发性和扩散速度增大,有利于油脂的萃取;但当萃取温度升高到一定程度时,温度再升高会导致 CO₂ 流体密度下降,致使 CO₂ 的溶解能力下降,所以出油率有所减小^[13]。因此本实验选取适宜的萃取温度为 40 ℃。

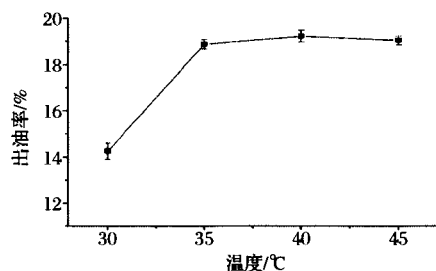


图5 萃取温度对出油率的影响

Fig. 5 The influence of temperature on the oil extraction rate

2.1.5 萃取时间对出油率的影响

由图6可知,随着萃取时间的增加,花椒籽仁油的出油率不断升高;但当萃取时间超过 2 h 后,出油率趋于平稳。这是因为随着萃取时间的增加,CO₂ 的累积流量增加,花椒籽仁油的出油率逐渐增加;但当萃取时间达到 2 h 后,萃取趋于平衡,出油率趋于稳定,因此本实验选取适宜的萃取时间为 2 h。

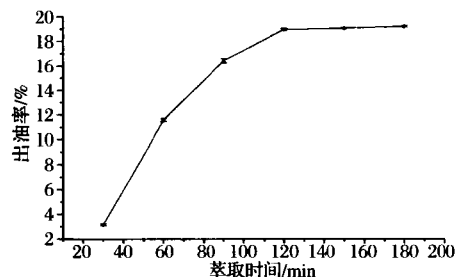


图6 萃取时间对出油率的影响

Fig. 6 The influence of extraction time on the oil extraction rate

2.1.6 CO₂ 流量对出油率的影响

从图7可以看出,随着 CO₂ 流量的增大,出油率呈现先增大后缓慢减小的变化趋势;当 CO₂ 流量达到 70 L/h 时,出油率达到最高。这是因为增加 CO₂ 流量,可增大单位时间内溶剂与物料的比例,使溶质的溶解速率加快;但当 CO₂ 流量过大(超过 70 L/h)时,溶剂流速过快,超过物料溶质向溶剂中的扩散速率^[14],导致花椒籽仁油出油率有所减小。本实验选取适宜的 CO₂ 流量为 70 L/h。

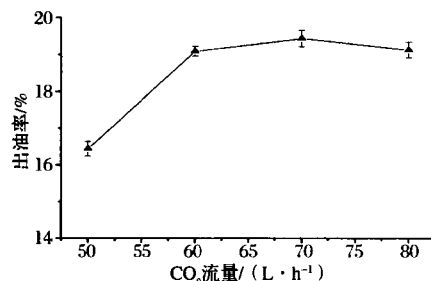
图7 CO₂ 流量对出油率的影响

Fig. 7 The influence of carbon dioxide flow on the oil extraction rate

2.2 正交试验

根据单因素实验结果,选取物料粒度为 40 目、物料含水率为 10%,按照表 1 进行正交试验设计,试验结果及极差分析分别见表 2。由表 2 和可知,在试验选择的因素水平范围内,3 个因素对花椒籽油出率的影响主次顺序依次为:萃取时间 > 萃取压力 > CO₂ 流量 > 萃取温度。该正交试验的最佳工艺条件为

A₂B₁C₃D₃,即萃取压力 35 MPa,萃取温度 35 ℃,萃取时间 2.5 h,CO₂ 流量 80 L/h。在该条件下,进行重复试验,出油率为 19.98%,因此,超临界 CO₂ 萃取方法提取花椒籽仁油的选取最优条件——物料粒度 40 目,物料含水率为 10%,萃取时间 2.5 h,CO₂ 流量 80

表 2 正交试验结果及极差分析

Table 2 The results of orthogonal orthogonal experimental and range analysis

实验 编号	A(萃取压力) MPa	B(萃取温度) ℃	C(萃取时间) h	D(CO ₂ 流量) (L·h ⁻¹)	出油率/ %
1	1(30)	1(35)	1(1.5)	1(60)	16.04
2	1	2(40)	2(2)	2(70)	17.23
3	1	3(45)	3(2.5)	3(80)	18.95
4	2(35)	1	2	3	19.32
5	2	2	3	1	19.85
6	2	3	1	2	18.05
7	3(40)	1	3	2	19.77
8	3	2	1	3	17.85
9	3	3	2	1	17.28
K ₁	17.41	18.38	17.31	17.72	
K ₂	19.07	18.31	17.94	18.35	
K ₃	18.30	18.09	19.52	18.71	
R	1.66	0.29	2.21	0.99	

L/h,萃取温度 35 ℃,萃取压力 35 MPa 进行花椒籽仁油的提取,所得的出油率可达 19.98%。

2.3 花椒籽仁油的产品质量

在最佳萃取条件下制得的花椒籽仁油(毛油)的脂肪酸组成和主要质量指标分别见表 3 和表 4。

由表 3 可知,花椒籽仁油中不饱和脂肪酸含量(油酸 19.8%、亚油酸 27.8%、α-亚麻酸 39.2%)接近 90%,不含芥酸、山嵛酸等难以消化吸收的组分。由表 4 可知,超临界 CO₂ 萃取的花椒籽仁油达到 GB 22479-2008 花椒籽油二级质量标准。刘雄^[8]等人以花椒籽为原料,采用超临界 CO₂ 萃取的花椒籽油的酸值为 2.1 (KOH)mg/g,而本实验以碱皂化后的花椒籽为原料,采用超临界 CO₂ 萃取的花椒籽油的酸值为 1.2 (KOH)mg/g;除该酸值指标略微高于一级标准(≤ 1.0 (KOH)mg/g)外,其余质量指标均达到 GB/T 22479-2008 花椒籽油一级标准。由此可知,本实验制取的花椒籽仁油稍加脱酸即可达到花椒籽油一级标准,无需采用脱蜡、脱色、脱臭等精炼工艺,为高品质花椒籽仁油的制取提供了可资借鉴的生产工艺。

表 3 花椒籽仁油中脂肪酸含量

Table 3 Fatty acid composition of zanthoxylum seeds kernel oil

样品	脂肪酸组成					
	豆蔻酸 C14:0/ [g · (100 g) ⁻¹]	棕榈酸 C16:0/ [g · (100 g) ⁻¹]	硬脂酸 C18:0/ [g · (100 g) ⁻¹]	油酸 C18:1/ [g · (100 g) ⁻¹]	亚油酸 C18:2/ [g · (100 g) ⁻¹]	亚麻酸 C18:3/ [g · (100 g) ⁻¹]
花椒籽仁油	ND	8.4	1.6	19.8	27.8	39.2

表 4 花椒籽仁油产品的主要质量指标

Table 4 The main quality indexes of Zan thoxylum seeds kernel oil product

测定项目	超临界萃取 CO ₂ 花椒籽仁油(毛油)	GB 22479-2008 花椒籽油一级标准	GB 22479-2008 花椒籽油二级标准
色泽	黄 15 红 1.5	≤黄 30 红 4.0	≤黄 70 红 7.0
气味、滋味	具有花椒籽油固有的气味和 滋味,无异味	具有花椒籽油固有的气味和 滋味,无异味	具有花椒籽油固有的气味和 滋味,无异味
透明度	清澈、透明	清澈、透明	清澈、透明
水分及挥发物/%	0.15	≤0.20	≤0.20
不溶性杂质/%	0.03	≤0.05	≤0.05
酸值(KOH)/(mg·g ⁻¹)	1.2	≤1.0	≤3.0
过氧化值/(mmol·kg ⁻¹)	2.87	≤6.0	≤6.0
溶剂残留量/(mg·kg ⁻¹)	/	≤50	≤50
含皂量/%	0.015	≤0.03	≤0.03
铁/(mg·kg ⁻¹)	/	≤1.5	≤1.5
铜/(mg·kg ⁻¹)	/	≤0.1	≤0.1

注:“/”表示未检出(低于检出限)。

3 结论

综上所述,超临界 CO₂ 萃取花椒籽仁油的最佳

工艺条件为:物料粒度 40 目,物料含水率为 10%,CO₂ 流量 80 L/h,萃取压力 35 MPa,萃取温度 35 ℃,萃取时间 2.5 h。在此条件下花椒籽仁油的出油率达

到 19.98%。

采用超临界 CO₂ 萃取的花椒籽仁油可达到 GB 22479-2008 花椒籽油二级标准, 稍加脱酸, 即可达到一级标准。因此本实验为超临界 CO₂ 萃取花椒油工业化生产提供了科学依据。

参 考 文 献

- [1] 郑旭煦, 殷钟意, 杜若愚, 等. 同种溶剂两步浸提法分离提取花椒籽皮油和仁油[J]. 食品科学, 2011, 31(22): 180-184.
- [2] 路纯明, 张小麟, 赵英杰, 等. 花椒挥发油提取方法及其组分研究[J]. 中国粮油学报, 1996, 11(4): 12-16
- [3] ZHUANG S H, LI M L. The ingredients analysis of the seeds oil of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. [J]. Acta Agriculture Boreali-occidentalis Sinica, 2002, 11(2): 43-45.
- [4] 杜丽君, 郑国华, 牛先前. 花椒属植物的药理研究进展与展望[J]. 热带作物学报, 2013, 34(5): 995-999.
- [5] 杨倩, 王四旺, 王剑波, 等. 椒目中提取仁油的 3 种方法比较研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2007, 13(3): 20-22.
- [6] 边凤霞, 郑旭煦, 殷钟意, 等. 压榨花椒籽仁油的制备及其氧化稳定性[J]. 食品科学, 2013, 34(16): 46-51.
- [7] 龚祝南, 弭向辉, 梁侨丽, 等. 超临界 CO₂ 萃取大红袍花椒挥发油的研究[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(2): 83-86.
- [8] 陈雪峰, 罗仑学, 周建山, 等. 超临界 CO₂ 萃取花椒挥发油的工艺研究[J]. 食品科学, 2002, 23(3): 84-86.
- [9] 刘雄, 阚建全, 陈宗道, 等. 超临界 CO₂ 提取与分离花椒油树脂的研究[J]. 中国食品学报, 2003, 18(4): 59-62, 68.
- [10] 许可永, 武彩娥, 李元瑞. 物料水分含量对油脂超临界 CO₂ 萃取的影响[J]. 第五届全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集, 2011(30): 146-149.
- [11] 邵荣, 钱仁渊, 秦金平, 等. 超临界 CO₂ 萃取技术在油脂和脂肪酸分离中的应用[J]. 中国油脂, 2001, 26(2): 9-12.
- [12] 符史良, 周江, 黄茂芳, 等. 温度压力对超临界 CO₂ 萃取香兰素的影响[J]. 香料香精化妆品, 2002, 2(3): 1-4.
- [13] 马海乐. 生物资源的超临界流体萃取[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 2000: 20-45.
- [14] 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, 31(10): 142-145.

Study on *Zanthoxylum bungeanum* seed kernel oil extracted by supercritical CO₂ technology

LIU Tong¹, YIN Zhong-yi², ZHENG Xu-xu^{1,2}, YAO Shi-yong¹,
LIU Rong¹, WANG Fei¹, SHI Chuang¹

1(Chongqing Key Lab of Catalysis & Functional Organic Molecules, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

2(Environmental and Biological Engineering Institute, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

ABSTRACT The supercritical CO₂ extraction technology of *Zanthoxylum bungeanum* seed kernel oil (ZSKO) was studied by using single factor and orthogonal array design method. The saponificated *Zanthoxylum bungeanum* seeds were used as raw material and the yield of ZSKO was used as the index. The results showed that the yield of ZSKO reached 19.73% ± 0.25% when the material granularity was 40 mesh, the moisture content was 10%, the CO₂ flow rate was 80 L/h, the extraction pressure was 35 MPa, the extraction temperature was 35 °C and the extraction time was 2.5 h. The quality indexes of ZSKO (crude oil) could reach to the second grade quality based on Chinese national standard (GB 22479-2008).

Key words *Zanthoxylum bungeanum* seed kernel oil (ZSKO); supercritical CO₂ extraction; yield of oil