

超临界 CO₂ 萃取薏苡仁糠油及重金属和脂肪酸组成分析

叶菲菲¹, 马龙利², 于海², 余德顺^{2*}

(1. 上海微谱化工技术服务有限公司, 上海 200438;

2. 中国科学院地球化学研究所超临界流体技术中心, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 采用超临界二氧化碳萃取技术, 从薏苡仁糠中提取薏苡仁糠油, 对得到的薏苡仁糠油中的脂肪酸组成以及糠油和糠粕中的重金属铅、砷、汞含量进行了分析测定。结果表明: 在一定萃取条件下, 超临界二氧化碳提取薏苡仁糠油的收率达到 24%; 糠油中饱和脂肪酸含量为 11.26%, 不饱和脂肪酸为 88.74%; 薏苡仁糠油中铅为 0.798 μg/kg、砷 < 0.01 μg/kg、汞为 1.8 μg/kg, 糠粕中铅为 52.98 μg/kg, 砷为 86.22 μg/kg, 汞为 11.00 μg/kg, 均低于食品安全国家标准, 薏苡仁糠油可作为高附加值食用植物油, 薏苡仁糠资源的综合利用有很大潜力。

关键词: 超临界二氧化碳萃取; 薏苡仁糠油; 重金属; 脂肪酸组成

中图分类号: O652.62 文献标识码: A 文章编号: 1674-7798(2016)06-0010-04

DOI:10.13391/j.cnki.issn.1674-7798.2016.06.003

Analysis of heavy metals and composition of fatty acids in pearl barley rice bran oil extracted by Supercritical CO₂

YE Fei-fei¹, MA Long-li², YU Hai², YU De-shun^{2*}

(1. Shanghai Microspectrum Chemical Technology Service Co., Ltd., Shanghai, 200438; 2. Center of Supercritical Fluid Technology, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou, 550081)

Abstract: In this research, we extract oil from pearl barley rice bran by applying Supercritical Carbon Dioxide Extraction technology. We also determine the fatty acid composition of pearl barley rice bran oil. The quantity of lead, arsenic and mercury is also investigated. Our result suggests that: under a certain extraction condition, yield of pearl barley rice bran oil by supercritical carbon dioxide extraction can reach 24%. The amounts of saturated fatty acid and of unsaturated fatty acids in the extracted oil are 11.26% and 88.74%, respectively. On the other hand, the amount of all heavy metals in the extracted oil is lower than the national food safety standard (i. e., lead is 0.798 μg/kg, arsenic < 0.01 μg/kg, mercury 1.8 μg/kg). Considering of the high economic values of pearl barley rice bran oil, there is high potential for developing and utilizing pearl barley rice bran resources comprehensively.

Key words: Supercritical carbon dioxide extraction; Pearl barley rice bran oil; Heavy metals; Fatty acid composition

薏苡 (Coix lacryma-jobi) 为禾本科薏苡属一年或多年生的草本植物, 主产于贵州、福建、河

收稿日期: 2016-04-02

基金项目: 2014年度贵州省社发攻关 黔科合 SY(2014)3080号。

作者简介: 叶菲菲(1987-), 女, 安徽合肥人, 硕士, 研究方向: 精细化工与资源综合利用。

* 通讯作者: 余德顺(1963-), 男, 贵州贵阳人, 中国科学院地球化学研究所研究员, 研究方向: 生物资源开发与精细化工。

北、辽宁等地^[1]。薏苡成熟的干燥种仁称为薏苡仁,又名薏米、苡仁、药玉米等,是我国古老的作物之一,是传统药食兼用作物^[2]。有关薏苡仁的药用价值最早记载于《神农本草经》,其性甘味淡凉,具有利水渗湿、健脾止泻、除痹、排脓、解毒散结的功效^[3]。现代药理学研究表明,薏苡仁及其化学活性成分具抗肿瘤、增强免疫、降血糖血钙、抗病毒及抑制胰蛋白酶、诱发排卵等作用^[4-5]。

薏苡仁糠,又称薏仁糠,薏仁米糠等,是薏仁米加工生产过程中产生的废弃物。薏仁米在加工成精米的过程中需去掉外壳和占总质量 10% 左右的种皮和胚,薏苡仁糠就是由废弃的种皮和胚加工制作而成^[6-7]。研究表明薏苡仁的种仁和非种仁部分均含有多种营养成分和功能性成分,不同部位的营养价值和药用价值都很高^[8-10]。目前,关于谷物糠的研究大多是在普及性农作物上,如水稻、小麦等,对薏苡仁糠的研究并不多,目前处理薏苡仁米糠的方法,实际过程都是直接当成一种饲料用于饲养蛋鸡等,或是一些研究中已经提出的用于提取油脂^[11-12]。贵州省作为薏苡栽培主产区之一,品种优良,栽培面积近 20 万亩,年产薏仁米 4 万余吨,在薏仁米加工后产生的薏苡仁糠数量很大^[13],高附加值地综合利用薏苡仁糠资源,将会非常有利于提高薏苡仁加工企业经济效益。

超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extraction, SFE)是近几十年来兴起的一种绿色提取分离技术,由于其具有能耗低、操作简单、提取率高、产品纯度高特点受到关注,在医药、食品、香料、化工等领域得到广泛的应用^[14]。本研究采用超临界 CO₂ 萃取技术从贵州薏苡仁糠中提取分离薏苡仁糠油,并对萃取得到的糠油及糠粕品质进行了分析测试,包括糠油和糠粕中铅、砷、汞重金属含量以及薏苡仁糠油的脂肪酸组成及含量。

1 实验材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

DK-8D 型恒温水浴槽(上海一恒科技有限公司);DGG-9246A 电热恒温古风干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司);HA-05-1A 超临界流体萃取设备(江苏南通华安超临界萃取有限公司);AA240Z 石墨炉原子吸收仪(美国瓦里安公司);微波消解仪(德国 CEM 公司);AFS-8230

原子荧光仪(北京吉天仪器有限公司);GC-2014(日本岛津公司)。

薏仁米糠自贵州兴仁薏苡仁加工厂购得,豆蔻酸甲酯等 11 种脂肪酸甲酯标准品购自美国 Sigma 公司,其余试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 薏苡仁糠油的提取

称取薏苡仁糠样品,电热恒温鼓风干燥箱(70℃)干燥至恒质量,用粉碎机粉碎过 40~60 目筛,密封保存,待用。准确称取 80 g 干燥后的薏仁米糠于萃取罐中,置入萃取釜中提取,实验条件为:萃取压力 30 MPa,萃取温度 50℃,分离压力 5 MPa,分离温度 45℃,CO₂ 流量 30 L/h,萃取时间 2 h。提取完成后从分离釜中得到薏苡仁糠油,从萃取釜中得到提完油后的薏苡仁糠粕,薏苡仁糠油密封避光保存,备用。薏苡仁糠油的出油率按公式(1)计算:

$$\text{出油率}(\%) = \frac{\text{超临界 CO}_2 \text{ 萃取薏苡仁糠油质量}(\text{g})}{\text{薏苡仁糠投料质量}(\text{g})} \times 100\% \quad (1)$$

1.2.2 薏苡仁糠油和糠粕中铅、砷、汞的测定

样品重金属测定参照文献[15]。铅的测定按 GB/T5009.12-2003《食品中铅的测定》石墨炉原子吸收光谱法;砷的测定按 GB/T5009.11-2003《食品中总砷及无机砷的测定》-原子荧光光度法;汞的测定按 GB/T5009.17-2003《食品中总汞及有机汞的测定》原子荧光光度法。总砷、总铅评价按 GB2762-2012《食品中污染物限量》中-油脂及其制品;总汞评价按 GB2762-2012《食品中污染物限量》中-谷物及其制品。

1.2.3 薏苡仁糠油脂肪酸组成的测定

样品前处理 准确取 30.00 mg 薏仁米糠油,置于 10 mL 试管中,加入 0.5 mol/L 的氢氧化钾-甲醇溶液 1 mL,60℃ 水浴上皂化 10 min(使反应液均匀),冷却后加入 12.5% 的 BF₃-MeOH 溶液 1 mL,于恒温水浴上酯化 2 min,冷却后加入无水乙醚 2 mL,摇晃,使脂肪酸甲酯转入无水乙醚层,再向管中加入一定量饱和的氯化钠溶液至刻度,静置分层后吸取上层溶液于另一试管中,加 0.5 g 无水硫酸钠去除痕量水,置于 4℃ 冰箱冷藏待分析。

样品 GC 测定 色谱条件:毛细管柱(30 m × 0.53 μm × 1 μm);载气为氮气,流速为

3.30 mL/min; FID 检测器; 柱温: 200℃ 保持 5 min, 以 5℃/min 升至 260℃; 进样口温度: 280℃; 检测器温度和汽化室温度: 280℃; 柱前压力, 空气: 60 kPa, 氢气: 50 kPa; 进样量 1.0 μL。脂肪酸甲酯标准品保留时间定性, 归一化法定量。

2 结果与讨论

2.1 薏苡仁糠油的超临界 CO₂ 萃取提取

植物油脂的超临界 CO₂ 萃取研究报道较多, 针对薏苡仁糠中油的超临界 CO₂ 萃取的两篇文章 [7, 12] 中, 其最佳萃取压力分别为 25 MPa 和 35 MPa, 最佳萃取温度分别为 45℃ 和 50℃, 其中萃取温度较为一致, 而萃取压力有较大差异。综合比较及结合之前的研究及经验^[16-17] 认为, 文献 [7] 及 [12] 的最佳萃取压力相差较大的问题在于: 超临界 CO₂ 在对萃取釜中植物原料进行油脂动态萃取时其过程既是一个热力学溶解度, 也是一个动力学溶解平衡的综合过程, 文献 [12] 中使用的最佳 CO₂ 流量 0.6 L/h 太小, 相当于溶剂量太小, 每次只能溶出很少的油脂, 文献 [7] 中 CO₂ 最佳流量 110 L/h 又太大, 植物油细胞中油脂与溶剂接触时间较短达不到较充分的溶解平衡状态, 溶出油脂量也较小, 因此两文献实验研究结果均显示需要较长时间才达到较为理想的收率状态。综合考虑及结合以前的实验研究, 本文采用了 1.2.1 中的实验条件, 在分离釜中得浅黄色油状液体, 三次平行实验, 平均收率为 24%, 高于已有研究报道 [7, 12], 且缩短了萃取时间。

2.2 薏苡仁糠油和糠粕中铅、砷、汞含量

薏苡仁糠油和糠粕中铅、砷、汞含量的测定结果如表 1 所示。

表 1 薏苡仁糠油和糠粕中铅、砷、汞含量

项目	薏苡仁糠油	薏苡仁糠粕	国标值(μg/kg)
铅(μg/kg)	0.798	52.98	<100
砷(μg/kg)	<0.01	86.22	<100
汞(μg/kg)	1.8	11	<20

(注: 每个样品测定两次, 取平均值)

从表 1 可看出, 薏苡仁糠油中铅、砷、汞含量均低于相关国家标准, 可以用作食用油。萃取后薏苡仁糠中的相关重金属主要存在于糠粕中, 也低于国家标准限量, 可以用于食品添加或饲料。

2.3 薏苡仁糠油脂肪酸的分析

薏苡仁糠油脂肪酸组成及含量分析如表 2 所示。

表 2 薏苡仁糠油中脂肪酸组成及含量

名称	脂肪酸类型	脂肪酸组成 (% 归一化法)	
豆蔻酸(C14:0)		0.03	
棕榈酸(C16:0)		8.82	
硬脂酸(C18:0)	饱和脂肪酸	1.82	11.26%
花生酸(C20:0)		0.43	
山梨酸(C22:0)		0.16	
棕榈油酸(C16:1)		0.04	
油酸(C18:1)		48.83	
亚油酸(C18:2)	不饱和脂肪酸	38.89	88.74%
亚麻酸(C18:3)		0.64	
花生烯酸(C20:1)		0.27	
芥酸(C22:1)		0.07	

由表 2 可以得到, 薏苡仁糠油中共检测到了 11 种脂肪酸, 包括 5 种饱和脂肪酸和 6 种不饱和脂肪酸, 饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸分别占总脂肪酸的 11.26% 和 88.74%。在饱和脂肪酸中, 棕榈酸含量最大, 为 8.82%; 不饱和脂肪酸中, 油酸和亚油酸含量最大, 分别为 48.83% 和 38.89%。不饱和脂肪酸具有明显的生理活性, 有助于保证细胞的正常生理功能^[18], 食用植物油作为不饱和脂肪酸的主要来源之一, 其营养价值较大程度是取决于它的脂肪酸组成及其配比, 其不饱和脂肪酸的含量对人体健康起到重要影响。本研究表明薏苡仁糠油含有丰富的不饱和脂肪酸功能成分, 有很高的营养价值。

3 结论

(1) 本次研究是以贵州薏苡仁糠为原料, 采用超临界 CO₂ 萃取技术提取得到薏苡仁糠油, 收率达到 24%, 表明贵州薏苡仁糠中含油量高, 可以用超临界 CO₂ 萃取工艺进行提取利用;

(2) 经分析检测, 超临界 CO₂ 萃取得到的薏苡仁糠油中铅、砷、汞含量很低, 萃取后薏苡仁糠中的相关重金属主要存在于糠粕中, 均低于国家相关标准限量要求;

(3) 脂肪酸组成分析表明, 超临界 CO₂ 萃取得到的薏苡仁糠油中含 11 种脂肪酸, 饱和脂肪酸

含量 11.26% ,以油酸、亚油酸为主的总不饱和脂肪酸含量高达 88.74% ,是一种极富营养价值的植物油。

(4) 用超临界 CO₂ 萃取技术从薏苡仁糠中提取薏苡仁糠油 ,不仅收率可观 ,而且提取的薏苡仁糠油重金属含量低 ,不饱和脂肪酸含量高 ,油营养品质好 ,提取油后的薏苡仁糠粕还可作动物饲料或有机肥料。贵州是薏苡仁的主要产地之一 ,从薏苡仁糠中提取薏苡仁糠油 ,资源高附加值综合利用前景良好。

参考文献:

- [1]肖开,苗明三. 薏苡仁现代研究分析[J]. 中医学报, 2014 29(9):1348-1350.
- [2]樊青玲,张平,任旻琼. 薏苡的化学成分、药理活性及应用研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27: 1831-1835.
- [3]巩晓杰,滕建业. 药食两用中药薏苡仁研究进展[J]. 亚太传统医药, 2013 9(8):74-75
- [4]林磊,朱建宇. 薏苡仁主治效用探析[J]. 上海中医药杂志, 2016 50(5):61-64.
- [5]国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 一部. 北京: 化学工业出版社, 2010: 353-354.
- [6]林莉,秦礼康,杨先龙,等. 不同热处理对薏米糠贮藏品质的影响[J]. 食品与机械, 2013 29(5):185-189.
- [7]华正根,王金亮,陈先娟,等. 薏苡仁糠的综合利用[J]. 油脂工程·技术, 2013 29(9):43-45.
- [8]毛午佳,贾宪生,赵丹艺. 薄层色谱扫描法测定薏苡种皮及糠中 3 种氨基酸的含量[J]. 微量元素与健康研究, 2012 29(3):42-44.
- [9]张明昶,麻秀萍,徐文芬,等. 贵州主产区薏苡仁及非种仁部位薏苡仁多糖的测定[J]. 光谱实验室, 2011, 28(3):1320-1323.
- [10]王颖,赵兴娥,王微,等. 薏苡不同部位营养成分分析及评价[J]. 食品科学, 2013 34(5):255-259.
- [11]李泽锋,郝云良. 薏苡营养成分及综合利用[J]. 农业科技与装备, 2012 (5):75-76.
- [12]蔡莹,汪岳刚,吴金鸿,等. 超临界 CO₂ 流体提取薏仁米糠油及其脂肪酸成分分析[J]. 食品与药品, 2012, 14(9):309-312.
- [13]陈旭. 浅谈制约兴仁县苡仁米发展的因素及其高产栽培技术[J]. 农技服务, 2008 25(6):13-18.
- [14]杨必成,杨义芳. 超临界流体萃取中药及天然产物的样品制备和预处理方法研究进展[J]. 中草药, 2010, 41(8):1391-1394.
- [15]胡朝友,袁华平. 昆山市 2014 年市售食品中铅砷汞检测结果分析[J]. 江苏预防医学, 2016 27(3):357-358.
- [16]文震,李谦,党志,等. 紫苏油在超临界 CO₂ 中溶解度的神经网络模型建立[J]. 化学工程, 2003 31(6):67-70.
- [17]叶菲菲,李岗,余德顺,等. 新疆尼勒克蜂胶超临界 CO₂ 萃取脱蜡及 GC-MS 分析[J]. 贵州师范大学学报: 自然科学版, 2012 30(2):75-78.
- [18]王海燕,李睿. 功能性不饱和脂肪酸研究进展[J]. 肉类研究, 2010 (12):14-17.

[责任编辑:袁向芬]