杏仁油脱色及其稳定性研究

权美平
（渭南师范学院化学与生命科学学院，陕西渭南 714000）

摘要：以苦杏仁为原料，本试验选用正己烷为溶剂提取杏仁油，并进行了脱色处理和稳定性试验。结果表明：苦杏仁中脂肪含量 49.58%；单因素试验证明：正己烷提取杏仁油的最佳参数为：浸提温度 65 ℃，浸提时间 5 h，料液比为 1:10 时，提取率达 92.0%；脱色剂（活性白土）的最佳参数为：用量 10%，处理条件：温度 70 ℃，脱色时间 55 min。稳定性试验表明：0.01% PG 作为抗氧化剂增强杏仁油稳定性效果明显。

关键词：杏仁油；稳定性；提取

文章篇号：1673-9078(2013)7-1683-1686

Decolorization and Stability of Bitter Almond Oil

QUAN Mei-ping
(College of chemistry and life science, Weinan Teachers University, Weinan 714000, China)

Abstract: Bitter almond oil was extracted by n-hexane and the decolorization of the achieved oil was investigated. The results showed that the fat content in bitter almond was 49.58%. The optimum extraction parameters with n-hexane were temperature 65 ℃, time 5h and solid/liquid ratio 1:10, under which the oil yield reached 92.0%. The optimum decolerization parameters with active white soil as decolorizer were: decolorizer dosage 10%, temperature 70℃and time 55min. The stability of the bitter almond oil showed that 0.01% PG as antioxidant significantly enhanced the oil stability.

Key words: almond oil; stability; extraction

苦杏仁（Almond）为蔷薇科（Rosebush）李属（Plum）植物山杏的成熟种子。苦杏仁中的杏仁油含有大量的油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸和苦杏仁苷等功效物质，是一种很好的保健食用油，其作为高级润滑油，化妆品的优质原料，和优质添加剂也有广泛的用途，但国内加工有限，所以杏仁油有着广泛的开发前景[1~2]。溶剂浸出法制油具有粕中含残油少，出油率高，加工成本低，油料资源得以充分利用等无可比拟的优点而在植物新型油资源中得以广泛应用。纯净的杏仁油是无色的，但浸提法提取的杏仁油因溶入了一些天然色素而通常是黄色或橙色，而油脂的颜色是油脂重要的感官指标，色泽指数的大小反映了油脂中 B-胡萝卜素、生育酚等成色物质在贮存过程中的变化情况[3]。所以常采取脱色处理，油脂脱色的方法很多，常用的是吸附脱色法、加热脱色法、氧化脱色法以及化学脱色法等[4~5]，以吸附脱色最为常用。杏仁油中不饱和脂肪酸含量为 95%左右[6]，而不饱和脂肪酸的富集使得杏仁油在加工、贮藏和销售过程中易发生氧化酸败而形成氢过氧化物，后分解为低级脂肪酸、醛类、酮类等小分子物质，从而产生臭味和异味，有的酸败产物还具有致癌作用[7]，导致油品质降低。本试验以陕北宇长苦杏仁为原料，探讨杏仁油提取及精致的工艺参数条件，以便为陕北苦杏仁的深加工提供必要的技术参数和理论依据。

收稿日期：2013-01-17

1 材料与方法

1.1 主要材料和试剂

苦杏仁：陕北子长产野生山杏仁；实验所用试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器与设备

旋转蒸发器 RSE-52AA，上海亚荣生化仪器厂；WSL-2 比较测色仪，罗维朋比色计，上海精密科学仪器有限公司；离心机，上海安亭科学仪器厂

1.3 试验方法

1.3.1 原料预处理

将苦杏仁挑选除杂，称取一定量杏仁以 0.8%煮沸的 NaOH 溶液去皮 2 min 后所得白色果仁备用。

1.3.2 原料苦杏仁脂肪含量的测定

脂肪含量的测定：索氏提取法[8]，进行三次平行测定试验，取平均值，得原料杏仁油含量为 49.58%。

1.3.3 浸提法提取杏仁油工艺流程

去皮杏仁（100 g）→干燥→粉碎→溶剂浸提→蒸发脱溶→杏仁毛油→脱色→杏仁油

操作要点：干燥温度 60 ℃，烘干杏仁含水量低至 3%~6%；粉碎后过 18 目筛网；溶剂浸提时控制浸提温度，以防溶剂的挥发、损失；浸提二次，合并两次提取的杏仁油。

杏仁油提取率/%=溶剂浸提出原料 100 g 苦杏仁中油质量/原料苦杏仁脂肪含量×100%。

1.3.4 杏仁油脱色工艺

称取一定量杏仁粗油，加入脱色剂，搅拌处理 10 min 后置于离心机中以 4000 r/min 离心 15 min，倒出上清液，在比较测色仪中测定色度。

1.3.5 抗氧化剂对杏仁油 POV 的影响

称取清洁干燥的杏仁油放入密闭容器中，加入抗氧化剂，放入 63 ℃恒温箱内，每隔一定时间测定过氧化值及感官评价。这种 Schaal 法[8]的一天相当于一月的货架寿命。

1.3.6 杏仁油的品质评价

组织状态，侧动装油的容器，观察油挂瓶壁及流向底部油的滞留时间来考察其粘稠程度；滋味评价，蘸少许油，用舌舔尝；另外两指标靠目测和嗅觉鉴定。杏仁油感官指标及评分标准见表 1。

1.3.7 苦杏仁脂肪含量及实验中相关指标的测定

脂肪含量的测定：索氏提取法[9]，进行三次平行测定试验，取平均值，得杏仁油含量为 49.58%。杏仁油的过氧化值（POV）的测定：碘量法（GB5009.37）。在酸性条件下，脂肪中的过氧化物与过量的 KI 反应生成 I_2，析出的 I_2 用硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3$）溶液滴定，根据硫代硫酸的用量来计算油脂的过氧化值[10]。

表 1 杏仁油感官评分标准

Table 1 Sensory evaluation standards of the almond oil

原则	色泽/3 分	状态/3 分	气味/2 分	滋味/2 分
≧9 分	浅黄或淡黄	澄清、透亮、滞留时间短	清新，杏仁特有香味	口感好，杏仁味浓
7~9 分	黄色泛红	较清亮，滞留时间稍长	有不悦的刺激气味	稍辛辣，口感欠佳
≦7 分	色较重，暗淡	混，粘滞性强	哈喇味	苦、麻、辛辣

2 结果与分析

2.1 单因素试验提取苦杏仁油的实验结果

2.1.1 不同的提取溶剂对实验结果的影响

以提取率为指标，分别以（乙醚、石油醚、丙酮、三氯甲烷、四氯化碳、异丙醇、丁酮、乙酸乙酯和正己烷）为提取溶剂，在一定溶剂浓度和温度，时间下提取，结果表 2。

表 2 不同溶剂浸提杏仁油的结果

Table 2 Effect of different solvents on extraction of almond oil

溶剂	乙醚	石油醚	丙酮	三氯甲烷	四氯化碳	异丙醇	丁酮	乙酸乙酯	正己烷
提取率/%	74.80	64.50	66.73	77.18	65.10	65.26	64.46	60.29	75.60

如表所示，乙醚、正己烷与三氯甲烷杏仁油提取率接近，但是鉴于正己烷低毒、高效且常用于植物油的提取剂，故本试验选择正己烷为提取剂。

2.1.2 不同的提取因素对实验结果的影响

表 3 浸提温度对杏仁油提取率的影响

Table 3 Effect of temperature on extraction efficiency of almond oil

浸提温度/℃	55	60	65	70	75
提取率/%	73.1	75.8	87.30	85.5	84.8

表 4 浸提时间对杏仁油提取率的影响

Table 4 Effect of time on extraction efficiency of almond oil

浸提时间/h	2	3	4	5	6
提取率/%	79.1	84.6	87.8	91.2	91.3

表 5 料液比对杏仁油提取率的影响

Table 5 Effect of solid/liquid ratio on extraction efficiency of almond oil

料液比/(g/mL)	1:7	1:8	1:9	1:10	1:11
提取率/%	83.2	89.6	90.2	92.1	91.5

以提取率为指标，以正己烷为提取剂，以温度（55 ℃、60 ℃、65 ℃、70 ℃、75 ℃）；时间（2 h、3 h、4 h、5 h、6 h）；料液比（1:7、1:8、1:9、1:10、1:11）为梯度进行试验，结果见下表 3~表 5。（以一个指标进行单因素试验时，别的参数保持一致）

由表 3~表 5 可知，随着温度升高，油料分子与溶剂分子活动加剧，加快了扩散速度，提取率增加，但温度过高，接近溶剂沸点，溶剂容易蒸发，提取率反而有所降低，故选择 65 ℃为最佳温度；随时间的延长，油料分子与溶剂分子完全接触，提取充分，所以提取率随时间的延长而增加，但渐渐会达到平衡，再延长时间，提取率增加不明显而且也会造成溶剂的挥发，所以选择 5 h 为最佳提取时间；随着溶剂的增加，两种物质之间产生浓度差，加快彼此的反应，之后浓度差逐渐趋于平衡，故合适的料液比即是保证油脂充分溶出的关键（两种分子充分接触）又能保证经济高效性，所以选择 1:10 为最佳料液比。以提取温度 65 ℃、提取时间 5 h 和料液比 1:10 进行验证试验，提取率可达 92.0%。

2.2 杏仁油脱色及稳定性实验结果

脱色处理前，对上述提取优化工艺所得杏仁油进行理化分析，杏仁油外观呈现橙黄色透明油状；色度测定为：黄 3.5；红 1.3；折光率为 1.5438，与一般常见植物油相比较高，一般来说，油脂中脂肪酸的分子量越大，不饱和程度越高，其折射率就越大[11]。理化检测结果表明组成杏仁油的双键较多、不饱和程度较大，容易被氧化，所以对提取的杏仁油进行脱色和稳定性处理。

2.2.1 脱色剂选择结果

分别以活性炭和活性白土为脱色剂处理毛油后的结果见表 6。

表 6 不同脱色剂对杏仁油的脱色效果

Table 6 Effect of different decolorizer on color of the oil

脱色剂	脱色前色度	脱色后色度
活性白土	黄 3.5 红 1.3	黄 1.1 红 0.4
活性碳	黄 3.5 红 1.3	黄 1.5 红 0.6

从表 6 可知：活性白土的脱色效果优于活性炭，所以试验选用活性白土。

2.2.2 单因素试验对杏仁油脱色结果

以色度为指标，以活性白土为脱色剂，以加入量（4%、6%、8%、10%、12%）；温度（25 ℃、40 ℃、55 ℃、70 ℃、85 ℃）；时间（10 min、25 min、40 min、55 min、70 min）为梯度进行试验，结果见表 7。（以一个指标进行单因素试验时，别的参数保持一致）

表 7 单因素试验对杏仁油脱色结果

Table 7 Decolorzing efficiency of the by single- factor test

加入量 (10^{-2}g/g)	脱色后色度	脱色温度/℃	脱色后色度	脱色时间/min	脱色后色度
4	黄 2.0 红 1.0	20	黄 1.1 红 1.2	10	黄 1.0 红 1.1
6	黄 1.4 红 0.8	40	黄 1.0 红 1.0	25	黄 0.9 红 0.9
8	黄 1.1 红 0.6	55	黄 0.9 红 0.8	40	黄 0.8 红 0.6
10	黄 1.1 红 0.4	70	黄 0.8 红 0.4	55	黄 0.7 红 0.4
12	黄 1.1 红 0.4	85	黄 0.8 红 0.4	70	黄 0.7 红 0.4

由表 7 可知，脱色处理前杏仁油色度黄 3.5 红 1.3，随着活性白土加入量增加，脱色效果明显，当加入量达到 10%以上时，吸附饱和，脱色效果趋于稳定，故确定添加量为 10%；随着温度升高，脱色效果明显，当温度达到 70 ℃时，脱色效果最佳，可见活性白土吸附色素需要在一定的温度下才能达到较好的效果；脱色时间少于 50 min 时，达不到最佳的脱色效果，脱色时间多于 55 min 脱色效果增加不明显，而且随着脱色时间的增长，油脂的过氧化值会增大，杏仁油品质下降。因而确定脱色时间为 55 min。

2.2.3 杏仁油的抗氧化研究结果

（1）温度、光线对杏仁油稳定性的影响

以过氧化值为指标，每隔（5 d、10 d、15 d、20 d、25 d）一定的时间分别测定这三组中杏仁油的过氧化值（POV）。第一组置于室温、避光的条件下；第二组放置于 60±1 ℃烘箱中、避光；第三组放置于室温、太阳光处。考察存放条件对于杏仁油影响结果见表 8。

表 8 温度、光线对杏仁油的影响

Table 8 Effects of temperature and light on POV and sensory quality of the almond oil

放置时间/d	第一组处理		第二组处理		第三组处理	
	POV	感官评分	POV	感官评分	POV	感官评分
0	0.1546	9.5	0.1546	9.5	0.1546	9.5
5	0.1638	9.5	0.2139	9.1	0.3568	8.6
10	0.1888	9.5	3.2506	7.5	9.0236	6.5
15	0.2012	9.2	4.3306	7.5	15.0322	5.5
20	0.2308	9.0	5.2638	7.3	17.6531	4.8
25	0.4338	8.5	6.0129	7.0	19.3362	4.0

由表 8 可知，光线对杏仁油的影响最大，杏仁油氧化明显；POV 值增加显著，感官指标上品质下降明显，5 d 就超过了 GB2716-2005 中的限值 0.25，光照对杏仁油品质降低较大；温度也对杏仁油的氧化也起着重要的作用，5 d 的 POV 接近 0.25。因此，低温、避光是杏仁油储存时防止氧化的条件。

（2）抗氧化剂对杏仁油稳定性的影响

根据 Schaal 法，以过氧化值为指标，加入抗氧化剂（没食子酸丙酯）0、50 ppm、100 ppm 然后将杏仁油置于 63 ℃的恒温干燥箱中，密闭保存，每隔一定的时间（5 d、10 d、15 d、20 d、25 d）测定 POV 值并感官评价，结果见下表 9。

表 9 抗氧化剂与杏仁油稳定性

Table 9 The stability of the almond added with antioxidant

处理	5 d		10 d		15 d		20 d		25 d	
	POV	感官评分	POV	感官评分	POV	感官评分	POV	感官评分	POV	感官评分
对照组	0.1638	9.5	2.6888	7.5	4.9812	7.0	5.8308	7.0	7.4338	6.8
0.005%PG	0.1866	9.3	0.8168	9.1	1.6991	7.8	3.2303	7.5	5.4019	7.0
0.01%PG	0.1760	9.4	0.1968	9.3	0.2356	9.0	0.2581	8.5	1.2351	8.0
0.02%PG	0.1752	9.4	0.1922	9.3	0.2266	9.1	0.2439	9.0	0.9869	8.8

由表 9 可知，随着各处理放置时间延长，POV 值都呈上升趋势，未添加抗氧化剂的一组，过氧化值升高明显，因为温度是影响化学反应速度的重要因素，杏仁油中富含不饱和脂肪酸，因而升高温度必将加快其氧化、水解酸败，从而引起品质下降。添加抗氧化剂的三组中，0.005% PG 组过氧化值明显升高较另两组 POV 值大，说明 PG 添加量不足，不足以提高抗氧化性能，0.01% PG 组与 0.02% PG（PG 的最大允许量）POV 值大相差不大，故选取 0.01% PG 为合适剂量。

3 结论

3.1 通过多种有机溶剂筛选试验，本研究确定正己烷为苦杏仁油的有效提取剂；正己烷溶剂浸提杏仁油的研究表明：浸提温度 65 ℃，浸提时间 5 h，料液比为 1:10 时，杏仁油提取率为 92.0%。

3.2 杏仁油脱色及稳定性结果表明：脱色剂活性白土效果良好，用量 10%，处理条件：温度 70 ℃，脱色时间 55 min。

3.3 杏仁油的稳定性试验表明：光线和温度对杏仁油的 POV 值及产品质量影响较大，杏仁油宜避光低温贮藏；抗氧化计剂没食子酸丙酯（PG）可以有效增强杏仁油的稳定性，其添加量为 0.01%。

参考文献

[1] 张华,于淼.仁用杏发展及综合利用现状与潜力[J].辽宁农业科学,2005,6:40-42

[2] 杨晓宇,陈锦屏.杏仁的营养保健功能及其在食品工业中的应用[J].食品科学,2005,26(9):629-631

[3] SUZANNE N.食品分析[M].杨严俊,等译.第二版.北京:中国轻工也出版社,2002

[4] 周瑞宝,花生加工技术[M]化学工业出版社,2003

[5] 刘大川,苏望懿,食用植物油与植物蛋白[M]化学工业出版社,2001

[6] 杨晓宇,陈锦屏.杏仁的营养保健功能及其在食品工业中的应用[J].食品科学,2005,26(9):629-631

[7] 邓鹏,程永强,薛文通.油脂氧化及其氧化稳定性测定方法[J].食品科学,2005,26(13):196-199

[8] 蔡君,宋欢.蜂胶提取物抗氧化活性研究[J].现代食品科技,2012,8:940-944

[9] 宁正祥编.食品成分分析手册[M].北京:中国轻工业出版社,1998

[10] 黄伟坤,食品检验与分析[M].北京:中国轻工业出版社,1997

[11] 吴谋成.食品分析与感官评定[M].北京:中国农业出版社,2002

现代食品科技