

油脂加工

酸热法提取山葡萄籽油工艺优化及油脂 脂肪酸组成分析

吕慧威¹, 郭航², 吴秋燕³, 王艳丹¹, 纪熠男¹, 宋金朔¹

(1. 吉林师范大学博达学院, 吉林四平 136000; 2. 吉林工程职业学院粮食与食品工程学院, 吉林四平 136000; 3. 长春百克生物科技股份公司, 长春 130000)

摘要:对酸热法提取山葡萄籽油工艺进行优化。以提油率为评价指标, 采用单因素实验研究了盐酸浓度、料液比、酸热时间、酸热温度和浸提时间对山葡萄籽油提取效果的影响, 并运用响应面法进行工艺优化。结果表明: 最佳提取工艺条件为料液比 1:6、盐酸浓度 4.09 mol/L、酸热时间 59.37 min、酸热温度 75.85 °C、浸提时间 1.99 h, 在此条件下, 提油率为 26.005%; 山葡萄籽油脂脂肪酸组成以亚油酸为主, 含量达到 70.59%, 其次为油酸(13.34%)、棕榈酸(8.63%)和硬脂酸(4.27%), 而花生酸、亚麻酸、棕榈油酸、豆蔻酸的含量相对较低。

关键词:山葡萄籽油; 酸热法; 工艺优化; 提油率; 脂肪酸

中图分类号: TS225.1; TS224 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)11-0005-05

Optimization of extraction of wild grape seed oil by acid – heating method and its fatty acid composition

LÜ Huiwei¹, GUO Hang², WU Qiuyan³, WANG Yandan¹,
JI Yinan¹, SONG Jinshuo¹

(1. Boda College of Jilin Normal University, Siping 136000, Jilin, China; 2. College of Grain and Food Engineering, Jilin Engineering Vocational College, Siping 136000, Jilin, China; 3. Changchun BCHT Biotechnology Co., Changchun 130000, China)

Abstract: The extraction process of wild grape seed oil by acid – heating method was optimized. With the oil extraction rate as the evaluation index, the influences of hydrochloric acid concentration, ratio of solid to liquid, acid – heating time, acid – heating temperature and extraction time on the extraction effect of wild grape seed oil were studied by single factor experiment, and the process conditions were optimized by response surface methodology. The results showed that the optimal conditions were obtained as follows: hydrochloric acid concentration 4.09 mol/L, ratio of solid to liquid 1:6, acid – heating time 59.37 min, acid – heating temperature 75.85 °C and extraction time 1.99 h. Under the optimal conditions, the oil extraction rate was 26.005%. The wild grape seed oil was mainly composed of linoleic acid, oleic acid, palmitic acid and stearic acid, and the corresponding contents were 70.59%, 13.34%, 8.63% and 4.27%, respectively, while the contents of arachidic acid, linolenic acid, palmitoleic acid and myristic acid were lower.

Key words: wild grape seed oil; acid – heating method; process optimization; oil extraction rate; fatty acid

收稿日期: 2018-03-01; 修回日期: 2018-08-20

基金项目: 吉林省教育厅“十三五”科学技术项目 (JJKH20171057KJ)

作者简介: 吕慧威(1982), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为微生物代谢控制发酵和酿造酒工艺 (E-mail) ty-lvhuiwei@163.com。

通信作者: 王艳丹, 讲师, 硕士 (E-mail) 18840859327@163.com。

山葡萄是东北地区葡萄酒工业的一种典型特色种质资源, 被用于酿酒原料^[1]。酿酒工业副产品山葡萄籽, 作为一种特殊的葡萄籽品种, 含有大量营养物质和活性成分, 包括原花青素、白藜芦醇、不饱和脂肪酸等^[2-3], 对免疫功能低下、癌症及心脑血管病患者具有显著疗效^[4-5]。山葡萄籽

的油脂含量达 14% ~ 20%^[6], 黄酮类物质含量达 12%, 是欧亚种的 4 ~ 8 倍^[7]。目前我国葡萄籽年产量约 1.35 万 t^[8], 但葡萄籽油的产量并不高, 尚未形成规模而靠进口, 究其原因, 还是葡萄籽利用技术与深度开发力度不够。在国外, 葡萄籽油已作为婴幼儿、飞行员的日常高级保健油, 在食品、药品、化妆品等行业均有广泛应用^[9]。为了缩小与国际先进水平的差距, 加大对葡萄籽油的深度开发力度任重而道远。

现阶段, 葡萄籽油的生产方式主要有压榨法^[10-11]、超声波辅助提取法^[12]、超临界 CO₂ 萃取法^[13]、有机溶剂提取法^[14]、水酶法^[15-16] 等。但压榨法出油率低, 且热榨法的高温会破坏营养成分, 影响油的品质; 超声法操作噪声大, 不适于工业生产; 而超临界 CO₂ 萃取法设备费用较高, 前期投入大; 有机溶剂提取法工艺流程烦杂, 耗时长; 水酶法存在用酶量大、成本较高及废水处理等问题。酸热法是参考胡萝卜素提取方法建立的一种油脂提取方法^[17]。相比而言, 该方法操作简便、快速, 单位时间内可处理大量样品, 且提油率高。其原理是利用盐酸破坏山葡萄籽细胞壁的紧密结构, 再用有机溶剂萃取出细胞中的油脂^[18], 该方法在微生物油脂提取上应用较多^[19], 但在葡萄籽油提取方面暂未见报道。本实验采用酸热法提取山葡萄籽油, 分别研究了盐酸浓度、料液比等 5 个因素对山葡萄籽油提取效果的影响, 运用响应面法进行最佳工艺研究, 并对山葡萄籽油脂脂肪酸组成进行分析, 为山葡萄籽油的深度开发和利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

山葡萄籽: 购自四平市某山葡萄酒庄园有限公司。

脂肪酸标准样品: 美国 Sigma 公司; 石油醚、正己烷、乙醚、甲醇、浓盐酸、无水 Na₂SO₄、NaCl: 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司。

1.1.2 仪器与设备

HZQ-QX 型全温振荡器; RE-3000 型旋转蒸发仪; Hitachi CF16RX 高速冷冻离心机, 日本日立 (Hitachi) 公司; DHG-9140A 型恒温鼓风干燥箱; GC 9790 型气相色谱仪, 浙江温岭福立分析仪器有限公司; 浙江大学 N 2000 色谱工作站, 浙江大学智能信息工程研究所; YSL-5 连续投料粉碎机, 燕山正德机械设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 酸热法提取山葡萄籽油

将山葡萄籽洗净、105 °C 烘至恒重, 粉碎至 80 目筛通过率大于 95%, 加入适量盐酸, 置于水浴处理一段时间; 冷却至室温后, 加入一定量石油醚, 充分振荡一段时间后, 8 000 r/min, 4 °C 离心 5 min, 取石油醚层, 剩余部分加入等体积的石油醚再次萃取、离心, 取石油醚层合并; 加入与合并石油醚层等体积、0.1% 的 NaCl 溶液, 混匀、离心, 取石油醚层, 然后用无水 Na₂SO₄ 干燥、过滤, 真空旋转蒸发除去石油醚, 油脂于 105 °C 烘至恒重, 得山葡萄籽油。按下式计算提油率。

$$\text{提油率} = \frac{\text{山葡萄籽油质量}}{\text{山葡萄籽粉质量}} \times 100\%$$

1.2.2 脂肪酸组成分析

准确称取山葡萄籽油样品 70 mg, 加入 5% 的 KOH-CH₃OH 溶液 0.5 mL, 65 °C 回流 50 min 后, 加入 BF₃-CH₃OH (体积比 4:10) 溶液 0.7 mL, 继续回流 10 min, 然后加入 0.5 mL 的正己烷和 0.5 mL 的去离子水充分混匀, 使脂肪酸甲酯被萃取进入正己烷层, 再用 0.5 mL 去离子水洗 2 遍正己烷层, 用于气相色谱分析。

气相色谱条件: FFAP 石英毛细管柱 (30 m × 0.32 mm × 0.4 μm); 进样口温度 250 °C; 升温程序为以 4 °C/min 速率由 80 °C 升温至 280 °C, 恒温 30 min; 检测器 (FID) 温度 280 °C; 进样量 0.2 μL; 载气 (N₂) 流速 41 mL/min, H₂ 流速 42 mL/min, 空气流速 150 mL/min; 分流进样, 柱前压 0.12 MPa。对照标准样品进行定性, 然后采用面积归一化法定量。

2 结果与分析

2.1 单因素实验

2.1.1 盐酸浓度对提油率的影响

在料液比 1:6、酸热时间 60 min、酸热温度 75 °C、浸提时间 1.5 h 的条件下, 盐酸浓度对提油率的影响如图 1 所示。

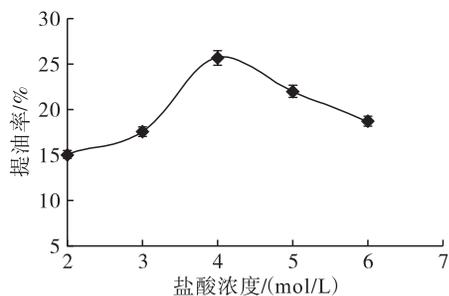


图 1 盐酸浓度对提油率的影响

由图 1 可知, 盐酸浓度小于 4 mol/L 时, 随着盐

酸浓度的增加,提油率增大,盐酸浓度低可能对细胞壁破坏较小,油脂不易被提出;当盐酸浓度超过 4 mol/L 时,提油率降低,是因为过高的盐酸浓度导致了部分油脂水解。因此,盐酸浓度为 4 mol/L 时较适宜,此时提油率可达 25.65%。

2.1.2 料液比对提油率的影响

在盐酸浓度 4 mol/L、酸热时间 60 min、酸热温度 75 °C、浸提时间 1.5 h 的条件下,料液比对提油率的影响如图 2 所示。

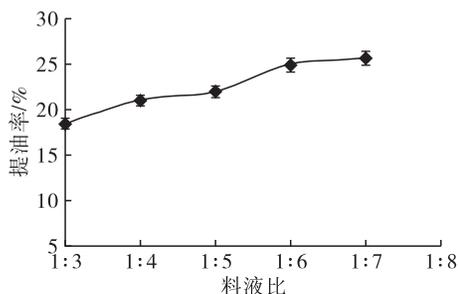


图 2 料液比对提油率的影响

当原料质量一定时,增加溶剂的用量,会增加原料与有机溶剂接触的概率,从而提高油脂向溶剂的扩散速度,提高出油率。由图 2 可知,随着料液比的增加,提油率缓慢增加,考虑到成本及溶剂的回收,本实验选用料液比 1:6 进行油脂提取。

2.1.3 酸热时间对提油率的影响

在盐酸浓度 4 mol/L、料液比 1:6、酸热温度 75 °C、浸提时间 1.5 h 的条件下,酸热时间对提油率的影响如图 3 所示。

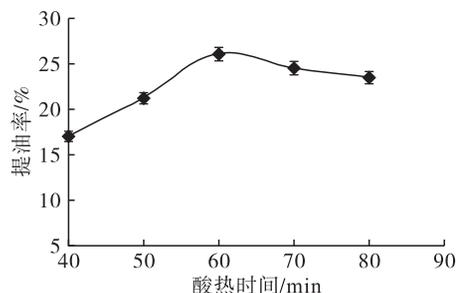


图 3 酸热时间对提油率的影响

酸热时间会直接影响山葡萄籽的破壁效果,从而影响提油率。由图 3 可知,提油率随着酸热时间的延长而增加,在 60 min 时达到最大;60 min 后随着酸热时间的延长,提油率反而降低,原因是酸热时间过长导致浸提出的油脂发生了分解等反应,酸热时间为 60 min 时,提油率最高,可达 26.06%。

2.1.4 酸热温度对提油率的影响

在盐酸浓度 4 mol/L、料液比 1:6、酸热时间 60 min、浸提时间 1.5 h 的条件下,酸热温度对提油率

的影响如图 4 所示。

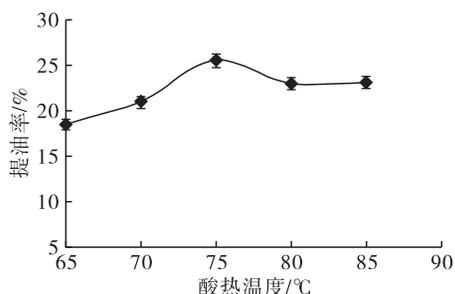


图 4 酸热温度对提油率的影响

由图 4 可知,酸热温度低于 75 °C 时,随着酸热温度的升高,提油率增加,当酸热温度达到 75 °C 时,提油率最大,可达 25.45%,当酸热温度继续升高时,盐酸挥发,导致盐酸浓度降低,破壁效果下降,提油率下降,因此酸热温度为 75 °C 时较适宜。

2.1.5 浸提时间对提油率的影响

在盐酸浓度 4 mol/L、料液比 1:6、酸热时间 60 min、酸热温度 75 °C 的条件下,浸提时间对提油率的影响如图 5 所示。

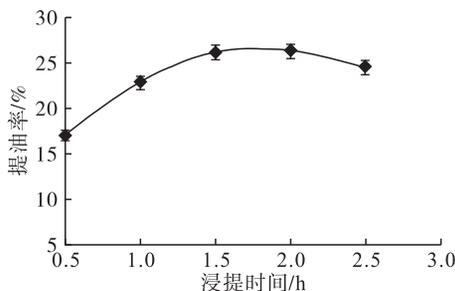


图 5 浸提时间对提油率的影响

由图 5 可知,随着浸提时间的延长提油率增加显著,但超过 1.5 h 提油率略有降低。因此,浸提时间为 1.5 h 时较适宜。

2.2 响应面优化实验

在单因素实验的基础上,根据 Box - Behnken 响应面设计原理,在料液比 1:6 时,选取盐酸浓度 (A)、酸热时间 (B)、酸热温度 (C)、浸提时间 (D) 为考察因素,以提油率为响应值,采用四因素三水平的响应面分析法进行工艺条件优化,响应面实验因素与水平见表 1,响应面实验设计及结果见表 2,方差分析见表 3。

表 1 响应面实验因素与水平

水平	盐酸浓度/(mol/L)	酸热时间/min	酸热温度/°C	浸提时间/h
-1	3	50	70	1.5
0	4	60	75	2.0
1	5	70	80	2.5

表2 响应面实验设计及结果

实验号	A	B	C	D	提油率/%
1	0	1	0	-1	19.25
2	0	1	1	0	17.87
3	1	-1	0	0	18.01
4	1	1	0	0	19.01
5	0	0	0	0	26.35
6	0	-1	-1	0	17.35
7	0	-1	0	-1	19.58
8	-1	0	-1	0	20.23
9	-1	0	0	-1	20.26
10	-1	0	0	1	18.25
11	-1	1	0	0	16.35
12	1	0	-1	0	18.99
13	0	1	0	1	18.24
14	0	0	1	-1	19.98
15	0	0	0	0	25.68
16	0	0	0	0	25.98
17	1	0	0	1	20.15
18	1	0	1	0	23.01
19	0	0	-1	-1	22.89
20	0	0	1	1	21.54
21	-1	-1	0	0	17.25
22	0	-1	0	1	18.95
23	1	0	0	-1	19.21
24	0	1	-1	0	22.34
25	-1	0	1	0	19.59
26	0	0	-1	1	19.14
27	0	0	0	0	25.69
28	0	-1	1	0	23.35
29	0	0	0	0	26.01

表3 方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	242.09	14	17.29	50.16	<0.000 1**
A	3.47	1	3.47	10.06	0.006 8**
B	0.17	1	0.17	0.49	0.493 5
C	1.61	1	1.61	4.68	0.048 3*
D	2.00	1	2.00	5.80	0.030 3*
AB	0.90	1	0.90	2.62	0.128 0
AC	5.43	1	5.43	15.75	0.001 4**
AD	2.18	1	2.18	6.31	0.024 9*
BC	27.41	1	27.41	79.49	<0.000 1**
BD	0.04	1	0.04	0.10	0.751 0
CD	7.05	1	7.05	20.45	0.000 5**
A ²	93.59	1	93.59	271.47	<0.000 1**
B ²	111.36	1	111.36	323.03	<0.000 1**
C ²	21.07	1	21.07	61.11	<0.000 1**
D ²	54.82	1	54.82	159.03	<0.000 1**
残差	4.83	14	0.34		
失拟项	4.52	10	0.45	5.94	0.050 4
纯误差	0.30	4	0.08		
总离差	246.91	28			

注: * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, 表示有统计学意义。

由表3可见,模型 F 值为 50.16, P 小于 0.01, 说明模型是成立的,有统计学意义。失拟项 F 值为 5.94, P 大于 0.05, 说明模型拟合良好,无需再引入更多的自变量。模型决定系数为 0.98, 说明响应值的变化 98.0% 来源于所选因素。模型变异系数为 2.84%, 说明模型的可信度高,实验数据合理,可重复性较好。信噪比值为 21.49, 说明模型具有足够高的精确度,能准确地反映实验结果。

A 、 AC 、 BC 、 CD 、 A^2 、 B^2 、 C^2 、 D^2 对提油率影响在 0.01 水平显著, C 、 D 、 AD 对提油率影响在 0.05 水平显著。说明实验因素对提取率的影响不是简单的线性关系,二次方的影响也存在,同时存在交互作用。对表2数据进行回归分析,得到回归模型:

$$\text{提油率} = 25.94 + 0.54A - 0.12B + 0.37C - 0.41D + 0.48AB + 1.17AC + 0.74AD - 2.62BC - 0.095BD + 1.33CD - 3.80A^2 - 4.14B^2 - 1.80C^2 - 2.91D^2$$

对二次方程进行求解,得出当盐酸浓度为 4.09 mol/L、酸热时间为 59.37 min、酸热温度为 75.85 °C、浸提时间为 1.99 h 时,提油率达最佳,理论预测值为 26.005%。

2.3 脂肪酸组成

对上述优化后的酸热法提取的山葡萄籽油进行脂肪酸组成分析,结果见表4。

表4 山葡萄籽油的主要脂肪酸组成及相对含量

脂肪酸	相对含量/%
豆蔻酸 C14:0	0.05
棕榈酸 C16:0	8.63
棕榈油酸 C16:1	0.07
硬脂酸 C18:0	4.27
油酸 C18:1	13.34
亚油酸 C18:2	70.59
亚麻酸 C18:3	0.39
花生酸 C20:0	0.13

由表4可见,酸热法提取的山葡萄籽油脂肪酸以亚油酸为主,含量达到 70.59%, 其次为油酸(13.34%)、棕榈酸(8.63%)和硬脂酸(4.27%), 而花生酸、亚麻酸、棕榈油酸、豆蔻酸的含量相对较低,4种酸的总和仅占 0.64%。该结果与娄婷婷等^[20]检测的市售山葡萄籽油脂肪酸相对含量十分接近。

3 结论

(1) 通过响应面实验优化,确定了酸热法提取山葡萄籽油最佳条件为:料液比 1:6, 盐酸浓度 4.09 mol/L, 酸热时间 59.37 min, 酸热温度 75.85 °C, 浸提时间 1.99 h。在最佳条件下,提油率达 26.005%。

(2)通过对山葡萄籽油脂脂肪酸组成进行分析得出,山葡萄籽油脂脂肪酸以亚油酸为主,含量达到70.59%,其次为油酸13.34%、棕榈酸8.63%和硬脂酸4.27%,而花生酸、亚麻酸、棕榈油酸、豆蔻酸的含量相对较低。

参考文献:

- [1] 崔长伟,刘丽媛,王华,等. 山葡萄综合开发利用研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(13): 276-282.
- [2] HOIKYUNG K, SANGGYUN K, YOUNGMIN C, et al. Changes in tocopherols, tocotrienols, and fatty acid contents in grape seed oils during oxidation[J]. J Am Oil Chem Soc, 2008, 85(5): 487-489.
- [3] 丁旭光,侯冬岩,李铁纯,等. 酿酒后山葡萄皮和籽中脂肪酸成分的GC/MS分析[J]. 鞍山师范学院学报, 2014, 16(6): 39-41.
- [4] 赵艳,娄红祥. 葡萄属植物化学成分与生物活性[J]. 国外医药(植物药分册), 2001(5): 185.
- [5] BAIL S, STUEBIGER G, KRIST S, et al. Characterisation of various grape seed oils by volatile compounds, triacylglycerol composition, total phenols and antioxidant capacity[J]. Food Chem, 2008, 108(3): 1122-1132.
- [6] 赵巍. 山葡萄籽油的提取及微胶囊化研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2008.
- [7] 文君,晓言. 山葡萄籽抗氧化天然保健食材新贵[N]. 中国食品报, 2004-02-09.
- [8] 张庆田,杨玉平,宋润刚,等. 山葡萄发酵酿酒皮渣中原花青素、白藜芦醇和葡萄籽油含量测定分析[J]. 北方园艺, 2011(18): 32-34.
- [9] 迟明梅. 葡萄籽的功能与应用[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(20): 221-224.
- [10] 柴佳,王华,杨继红,等. 冷榨法提取葡萄籽油的响应面优化[J]. 西北农业学报, 2013, 22(2): 141-147.
- [11] 任继波,李彦奎,张晶莹,等. 葡萄籽油的热榨法制备工艺研究与脂肪酸GC-MS分析[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2017(1): 27-30.
- [12] 胡滨,陈一资,苏赵. 超声波和微波辅助水酶法提取葡萄籽油的工艺研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(12): 12-17.
- [13] 赵巍,王军,沈育杰,等. 不同方法提取的山葡萄籽油理化指标和营养成分的对比[J]. 中国粮油学报, 2008, 23(6): 127-130.
- [14] 胡翠珍,李胜,马绍英,等. 响应面试验优化葡萄籽油提取工艺及其抗氧化性[J]. 食品科学, 2015, 36(20): 56-61.
- [15] CLAUDIA P P, YILMAZ S, CARLOS M S, et al. Enhancement of grapeseed oil extraction using a cell wall degrading enzyme cocktail[J]. Food Chem, 2009, 115(1): 48-53.
- [16] 荣辉,吴兵兵,杨贤庆,等. 水酶法提取生物油脂的研究进展[J]. 食品工业科技, 2017(2): 374-378.
- [17] 杨文,吉春明. 一种简单的胞壁破碎方法[J]. 微生物学通报, 1995, 22(1): 58-59.
- [18] 孔凡敏,赵祥颖,田延军. 酸热法提取酵母油脂条件的研究[J]. 中国酿造, 2010(5): 143-146.
- [19] 李植峰,张玲,沈晓京,等. 四种真菌油脂提取方法的比较研究[J]. 微生物学通报, 2001, 28(6): 72-75.
- [20] 娄婷婷,赵婷,王伟,等. 植物油中脂肪酸组成的GC-MS分析[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(21): 100-102.

· 广告 ·

上海久星导热油股份有限公司

上海股权托管交易中心挂牌 简称:久星股份 代码:E100341



久星导热油 导热永长久

二苄基甲苯化学合成导热油(沸点392℃)	Y-QQL第二代强力型清洗剂
单苄基化学合成导热油(纯度99%)	Y-XNJ导热油修复剂(黏度)
L-QC320合成导热油	LYM-225合成高温链条油
L-QC310导热油	LHM32、LHM46、LHM68抗磨液液压油
Y-QZX导热油在线清洗剂	C101合成电力电容器油

地址:上海茂兴路86号22D
 总机:021-58708588
 热线:4008-810-018
 13331833379
 网址:www.9xchem.com
 邮编:200127



久星官方微信 久星官方网站