

响应面优化栀子皮油和栀子肉油的提取工艺及品质分析

唐伟卓¹, 满海燕¹, 杨 涛¹, 缪芝硕¹, 祝廷辉¹, 邝 鼎², 陈建荣¹

(1. 长沙学院 生物与环境工程学院, 长沙 410022; 2. 湖南洋利农林科技有限责任公司, 湖南 岳阳 414400)

摘要:以“林海1号”栀子为研究对象,应用Box- Behnken实验设计和响应面分析法对栀子皮油和栀子肉油的回流提取工艺条件进行优化并进行理化性质及脂肪酸组成分析。结果表明:栀子皮油的最优提取工艺条件为回流时间60 min、回流温度75℃、料液比1:12;栀子肉油的最优提取工艺条件为回流时间60 min、回流温度75℃、料液比1:10。在最优工艺条件下,栀子皮油和栀子肉油得率分别为2.35%和20.4%。栀子皮油和栀子肉油理化性质接近,过氧化值和酸价较低,且均符合国家食用植物油卫生标准要求。GC-MS分析表明,栀子皮油和栀子肉油中脂肪酸种类和含量存在一定差异。栀子皮油中共测出18种脂肪酸,主要包括亚油酸(44.12%)、棕榈酸(21.86%)、二十碳烯酸(10.46%)、油酸(9.07%)和硬脂酸(5.68%)。栀子肉油中检出13种脂肪酸,主要包括亚油酸(53.06%)、油酸(21.88%)、棕榈酸(17.57%)、硬脂酸(3.85%)和二十三烷酸(1.33%)。

关键词:栀子皮油;栀子肉油;提取;响应面;理化性质;脂肪酸

中图分类号:TS224.4;TS225.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)08-0017-05

Optimization of extraction technologies of peel and pulp oils from *Gardenia jasminoides* by response surface methodology and their qualities analysis

TANG Weizhuo¹, MAN Haiyan¹, YANG Tao¹, MIAO Zhishuo¹,
ZHU Tinghui¹, KUANG Ding², CHEN Jianrong¹

(1. College of Biological and Environmental Engineering, Changsha University, Changsha 410022, China;

2. Hunan Yang-Li Agriculture and Forestry Sci-Tech Co., Ltd., Yueyang 414400, Hunan, China)

Abstract: With “Linhai No. 1” variety of *Gardenia jasminoides* as material, the reflux extraction technologies conditions of *G. jasminoides* peel and pulp oils were optimized by Box- Behnken design and response surface methodology, and the physicochemical property and fatty acid composition of the oils were studied. The results showed that the optimal extraction conditions of *G. jasminoides* peel oil were obtained as follows: extraction time 60 min, extraction temperature 75℃ and ratio of solid to liquid 1:12, whereas the optimal extraction conditions of *G. jasminoides* pulp oil were obtained as follows: extraction time 60 min, extraction temperature 75℃ and ratio of solid to liquid 1:10. Under the optimal conditions, the yields of *G. jasminoides* peel oil and *G. jasminoides* pulp oil were 2.35% and 20.4%, respectively. The physicochemical properties of *G. jasminoides* peel oil and *G. jasminoides* pulp oil were similar, and the

peroxide values and acid values of the oils were relatively low, which met the requirements of *Hygienic Standard for Edible Vegetable Oil*. GC-MS analysis showed that the fatty acid profiles and contents of *G. jasminoides* peel oil and *G. jasminoides* pulp oil were different. The dominant fatty acids in *G. jasminoides* peel oil were linoleic acid (44.12%), palmitic acid (21.86%), eicoseno-

收稿日期:2019-11-25;修回日期:2020-03-21

基金项目:湖南省自然科学基金(2018JJ3567);国家自然科学基金(41506149);湖南省教育厅优秀青年项目基金(18B407);湖南省重点研发计划项目(2018NK2041)子课题

作者简介:唐伟卓(1985),男,副教授,博士,研究方向为天然活性成分的开发与应用(E-mail)weizhuo@126.com。

通信作者:陈建荣,教授,博士(E-mail)z20080849@ccsu.edu.cn。

ic acid (10.46%), oleic acid (9.07%) and stearic acid (5.68%), while the main fatty acids in *G. jasminoides* pulp oil were linoleic acid (53.06%), oleic acid (21.88%), palmitic acid (17.57%), stearic acid (3.85%) and tricosanoic acid (1.33%).

Key words: *Gardenia jasminoides* peel oil; *Gardenia jasminoides* pulp oil; extraction; response surface methodology; physicochemical property; fatty acid

梔子(*Gardenia jasminoides* Ellis)是茜草科梔子属植物的干燥成熟果实,主产于江西、湖南等地。作为一种传统的中药材,梔子具有抗炎镇痛^[1]、保肝利胆^[2-3]、降低血糖^[4]等作用。文献报道,梔子成熟果实富含油脂,含油量在15%~20%^[5]。药理研究证实,梔子油具有抗氧化、抗炎、抗肿瘤、镇静等多种作用^[6-9]。值得一提的是,干燥成熟梔子果实的果皮、果肉容易分离,且在质地和外观上差异较大^[10]。民间和传统医书均有针对梔子果皮和果肉分开入药或炮制的用法。近年来,运用现代分析分离技术,阐释梔子果实不同部位的化学组成研究引起了较多关注^[11-13],主要涉及其中非油脂类成分,包括环烯醚萜类、有机酸类和色素类,而对于梔子果实不同部位中油脂的研究鲜有报道。

目前,文献报道了运用多种方法提取梔子油,如亚临界萃取法^[14]、超声提取法^[15]、超临界萃取法^[16]、索氏提取法^[17]等。然而,这些研究都是以梔子果实整体作为研究对象。从梔子皮和梔子肉不同部位角度,研究其油脂的回流提取工艺和脂肪酸组成尚未见报道。

本文以湖南岳阳的“林海1号”梔子品种为研究对象,应用响应面法对梔子皮和梔子肉中油脂的回流提取工艺进行优化。同时,对梔子皮油和梔子肉油的理化性质及脂肪酸组成和含量进行分析,以期为梔子油的综合利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

“林海1号”梔子果实,由湖南洋利农林科技有限责任公司提供,药材存放于长沙学院天然产物研究实验室(ZZ001)。正己烷,色谱纯,德国Merck公司;石油醚(60~90℃)、甲醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;脂肪酸标准品(纯度>98%),青岛科创质量检测有限公司。

1.1.2 仪器与设备

HWS-28型电热恒温水浴锅,上海恒科学仪器有限公司;101A-2B型电热鼓风干燥箱,上海实验仪器厂股份有限公司;103B型高速中药粉碎机,瑞

安市永利制药机械有限公司;TMT-3型电子天平,湖南湘仪天平仪器设备有限公司;RE-52AA型旋转蒸发器,上海荣生化仪器有限公司;SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵,巩义市英峪予华仪器厂;Thermo Fisher Trace 1310 ISQ气质联用仪,美国Thermo Fisher Scientific。

1.2 实验方法

1.2.1 梔子油的提取

成熟梔子果实于50℃烘箱烘干,按皮、肉分离后粉碎过60目筛。分别称取10.0 g干燥梔子皮/肉粉末,加入石油醚100 mL至圆底烧瓶回流提取60 min,过滤,滤液回收溶剂,烘干至恒重后,得梔子油。按下式计算梔子油得率。

$$y = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%$$

式中:y为梔子油得率;m₁为梔子油质量,g;m₂为原料质量,g。

1.2.2 梔子皮油、梔子肉油的理化性质测定

相对密度、折光指数、酸价、碘值、皂化值、过氧化值的测定分别参照GB/T 5518—2008、GB/T 5527—2010、GB 5009. 229—2016、GB/T 5532—2008、GB/T 5534—2008、GB 5009. 227—2016进行测定。

1.2.3 梔子皮油、梔子肉油的脂肪酸组成分析

样品甲酯化:称取1.0 g油脂样品于圆底烧瓶中,先加入2 mL乙醚-正己烷(2:1)溶液,再加入2 mL 5%氢氧化钾-甲醇溶液,摇匀,放置于40℃水浴中反应30 min。待反应完成后,冷却至室温,加入2 mL正己烷溶解,并转移到10 mL容量瓶中定容。静置24 h吸取上层有机相,经0.45 μm滤膜过滤,进气质联用仪测定。

气相色谱条件:TG-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气为高纯氦气(99.999%),载气流速2.0 mL/min;升温程序为初始温度80℃,保持1 min,然后以10℃/min的速率升温到200℃,继续以5℃/min升温到250℃,最后以2℃/min的速率升温到270℃,保持3 min;进样口温度290℃;进样量1 μL;不分流进样,开阀时间1 min。

质谱条件:采用 EI 离子源;离子源温度 280 ℃;溶剂延时 5 min;电子能量 70 eV;扫描范围 30 ~ 400;分辨率 1 000。

2 结果与讨论

2.1 桔子皮油、桔子肉油提取工艺的响应面优化实验

2.1.1 响应面优化实验

在前期单因素实验基础上,根据 Box – Behnken 实验设计原理,以桔子油得率(Y)为响应值,回流时间(A)、回流温度(B)、料液比(C)为自变量进行响应面优化实验。桔子皮油、桔子肉油提取响应面实验因素水平见表 1,桔子皮油、桔子肉油提取响应面实验设计及结果见表 2,回归模型方差分析见表 3。

表 1 桔子皮油、桔子肉油提取响应面实验因素水平

水平	A 回流时间/min	B 回流温度/℃	C 料液比
-1	50	70	1:8
0	60	75	1:10
1	70	80	1:12

表 2 桔子皮油、桔子肉油提取响应面实验设计及结果

实验号	A	B	C	桔子皮油得率/%	桔子肉油得率/%
1	-1	-1	0	1.98	17.07
2	1	-1	0	2.00	17.54
3	-1	1	0	2.03	17.58
4	1	1	0	2.07	17.67
5	-1	0	-1	2.04	17.70
6	1	0	-1	2.11	17.76
7	-1	0	1	2.12	17.81
8	1	0	1	2.13	18.04
9	0	-1	-1	2.05	18.13
10	0	1	-1	2.06	18.16
11	0	-1	1	2.08	18.21
12	0	1	1	2.14	18.30
13	0	0	0	2.27	19.84
14	0	0	0	2.30	20.13
15	0	0	0	2.34	20.55
16	0	0	0	2.37	20.60
17	0	0	0	2.40	20.90

表 3 桔子皮油、桔子肉油提取的响应面实验方差分析

方差来源	自由度	桔子皮油				桔子肉油			
		平方和	均方	F	P	平方和	均方	F	P
模型	9	0.28	0.03	19.47	0.000 4 **	24.7	2.74	25.77	0.000 1 **
A	1	0.09	0.09	2.80	0.257 6	0.002 5	0.002 5	0.85	0.387 7
B	1	0.072	0.072	1.52	0.318 4	0.004 5	0.004 5	0.68	0.437 4
C	1	0.047	0.047	3.42	0.107 0	0.005 5	0.005 5	0.44	0.529 8
AB	1	0.000 1	0.000 1	0.062	0.810 5	0.036	0.036	0.34	0.578 7
AC	1	0.007 2	0.007 2	0.56	0.479 5	0.000 9	0.000 9	0.068	0.802 0
BC	1	0.000 9	0.000 9	0.39	0.553 4	0.000 6	0.000 6	0.008 5	0.929 3
A^2	1	0.094	0.094	58.13	0.000 1 **	11.54	11.54	108.39	<0.000 1 **
B^2	1	6.93	6.93	72.56	<0.000 1 **	0.12	0.12	65.11	<0.000 1 **
C^2	1	0.032	0.032	19.64	0.000 1 **	3.57	3.57	33.52	0.000 1 **
残差	7	0.011	0.001 6			0.75	0.11		
失拟项	3	0.000 4	0.000 1	0.046	0.985 2	0.047	0.016	0.089	0.962 5
纯误差	4	0.011	0.002 7			0.7	0.17		
总误差	16	0.29				25.45	2.74		

注: ** 差异极显著, $P < 0.01$; * 差异显著, $P < 0.05$ 。

利用 Design Expert 8.0.6 软件对表 2 中的数据进行分析,计算各项回归系数,建立桔子皮油得率(Y_1)、桔子肉油得率(Y_2)分别与回流时间(A)、回流温度(B)及料液比(C)的二次多项回归方程为:

$$Y_1 = -42.38 + 0.18A + 0.99B + 0.40C + 1.0 \times 10^{-4}AB - 7.5 \times 10^{-4}AC + 1.3 \times 10^{-3}BC - 1.49 \times 10^{-3}A^2 - 6.67 \times 10^{-3}B^2 - 0.02C^2 (R^2 = 0.961 6)$$

$$Y_2 = -359.54 + 2.11A + 7.82B + 4.40C - 1.9 \times 10^{-3}AB + 2.13 \times 10^{-3}AC + 1.52 \times 10^{-3}BC - 0.02A^2 - 0.05B^2 - 0.23C^2 (R^2 = 0.970 7)$$

由表 3 可知,回归方程模型极显著($P < 0.01$),表明回归方程的因变量与自变量之间的相关关系显著。在所选取的各因素水平范围内, A^2 、 B^2 、 C^2 的 P 值均小于 0.01,表明各个实验因素与响应值不是简单的线性关系。另外,桔子皮油、桔子肉油的失拟项均不显著,说明回归模型拟合度好,误差小,能对桔子油的提取效果进行有效预测和分析。从 F 值可知:各因素对桔子皮油得率的影响顺序依次为 $C > A > B$,即料液比 > 回流时间 > 回流温度;对桔子肉油得率的影响顺序依次为 $A >$

$B > C$, 即回流时间 > 回流温度 > 料液比。进一步对回归方程进行可信度分析, 结果表明, 桃子肉油模型的决定系数(R^2)为 0.970 7, 经校正后 $R_{\text{Adj}}^2 = 0.933 0$, 表明该模型可以解释 93.30% 的响应值变化。桃子皮油模型 $R^2 = 0.961 6$, 经校正后 $R_{\text{Adj}}^2 = 0.912 2$, 表明该模型可以解释 91.22% 的响应值变化, 即回归模型预测值与实测值能较好的吻合。

令回归方程等于 0 并对方程中的自变量分别求偏导, 得到桃子皮油最优的回流提取工艺条件为回流时间 60.52 min、回流温度 75.39 °C、料液比 1:12.3, 桃子肉油最优的回流提取工艺条件为回流时间 60.31 min、回流温度 75.18 °C、料液比 1:10.08, 在最优提取工艺条件下, 桃子皮油、桃子肉油得率分别可达 2.340% 和 20.409%。

2.1.2 最佳工艺验证实验

为检验回流提取工艺条件的可靠性, 在最佳工艺条件下进行 3 次验证实验, 结果取平均值。考虑实际操作的方便和可行性, 将桃子皮油的提取工艺条件调整为回流时间 60 min、回流温度 75 °C、料液比 1:12, 将桃子肉油的提取工艺条件调整为回流时间 60 min、回流温度 75 °C、料液比 1:10。在上述工艺条件下进行验证实验, 结果显示, 桃子皮油和桃子肉油的得率分别可达 2.35% 和 20.4%, 与预测值接近, 说明运用响应面法优化得到的桃子油回流提取工艺条件可靠性较高。

2.2 桃子皮油、桃子肉油的理化性质(见表 4)

表 4 桃子皮油、桃子肉油的理化性质测定结果

项目	桃子皮油	桃子肉油
相对密度	0.930 5	0.930 6
折光指数	1.474 3	1.474 3
皂化值(KOH)/(mg/g)	160	159
碘值(I)/(g/100 g)	115	112
过氧化值/(g/100 g)	0.022	0.022
酸价(KOH)/(mg/g)	0.283	0.277

由表 4 可以看出, 桃子皮油和桃子肉油理化性质接近, 没有明显差异。桃子皮油和桃子肉油的酸价和过氧化值较低, 均符合国家食用植物油卫生标准的要求。

2.3 桃子皮油和桃子肉油的脂肪酸组成(见表 5)

由表 5 可以看出, 桃子皮油和桃子肉油脂肪酸组成和相对含量存在一定的差异。其中, 桃子皮油中共检出 18 种脂肪酸, 以棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和二十碳烯酸为主, 相对含量分别为 21.86%、5.68%、9.07%、44.12% 和 10.46%; 桃子肉油中共

检出 13 种脂肪酸, 主要含有棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和二十三烷酸, 相对含量分别为 17.57%、3.85%、21.88%、53.06% 和 1.33%。桃子皮油中不饱和脂肪酸含量比桃子肉油中的低, 桃子皮油中二十碳烯酸类和高碳数饱和脂肪酸的种类比桃子肉油多, 但是相对含量普遍较低。饱和脂肪酸中, 桃子皮油中棕榈酸含量高于桃子肉油。而不饱和脂肪酸中, 桃子皮油中油酸和亚油酸的含量均低于桃子肉油。

表 5 桃子皮油和桃子肉油主要脂肪酸组成及相对含量

脂肪酸	相对含量/%	
	桃子皮油	桃子肉油
十一烷酸	-	0.20
月桂酸	0.04	0.04
肉豆蔻酸	0.75	0.29
十五烷酸	0.08	-
棕榈酸	21.86	17.57
棕榈油酸	0.45	0.26
十七烷酸	0.39	0.08
硬脂酸	5.68	3.85
油酸	9.07	21.88
亚油酸	44.12	53.06
花生酸	1.38	0.35
二十碳烯酸	10.46	-
二十碳二烯酸	0.13	-
二十碳三烯酸	0.15	-
二十碳五烯酸	0.31	-
亚麻酸	-	0.91
花生四烯酸	-	0.14
二十一碳烯酸	0.08	-
二十二烷酸	0.25	-
二十三烷酸	0.17	1.33
二十四烷酸	0.27	-
饱和脂肪酸	30.87	23.71
不饱和脂肪酸	64.77	76.25

3 结论

以“林海 1 号”桃子为研究对象, 利用 Box-Behnken 响应面法优化回流提取桃子皮和果肉中油脂的工艺条件。结果表明: 桃子皮油回流提取的最优工艺条件为回流时间 60 min、回流温度 75 °C、料液比 1:12; 桃子肉油回流提取的最优工艺条件为回流时间 60 min、回流温度 75 °C、料液比 1:10。在最优工艺条件下, 桃子皮油和桃子肉油得率分别可达 2.35% 和 20.4%。桃子皮油和桃子肉油理化性质接近, 酸价和过氧化值均符合国家食用植物油卫生标准要求。GC-MS 分析结果显示, 桃子皮油和桃子肉油的脂肪酸组成类型和含量存在一定的差异:

梔子皮油主要以棕榈酸(21.86%)、硬脂酸(5.68%)、油酸(9.07%)、亚油酸(44.12%)、二十碳烯酸(10.46%)为主,梔子肉油主要含有棕榈酸(17.57%)、硬脂酸(3.85%)、油酸(21.88%)、亚油酸(53.06%)和二十三烷酸(1.33%)。

参考文献:

- [1] 朱江,蔡德海,芮菁.梔子的抗炎镇痛作用研究[J].中草药,2000,31(3):198-200.
- [2] 张海燕,邬伟魁,李芳,等.梔子保肝利胆作用及其肝毒性研究[J].中国中药杂志,2011,36(19):2610-2614.
- [3] 孙旭群,赵新民,杨旭.梔子苷利胆作用实验研究[J].安徽中医学院学报,2004,23(5):33-36.
- [4] 黄洪林,杨怀瑾,刘立超,等.梔子降血糖作用的实验研究[J].中药新药与临床药理,2006,17(1):1-3.
- [5] 李昊阳,王飞运,刘华敏,等.不同方法制备的梔子果油的理化性质比较[J].现代食品科技,2016,32(9):209-215.
- [6] 包亚妮,董建青,袁芳.超临界CO₂萃取工艺条件对梔子油脂肪酸组成及其抗氧化活性的影响[J].食品科学,2011,32(10):12-17.
- [7] 李宝莉,陈雅慧,杨煊,等.梔子油的提取和对中枢神经系统的作用[J].第四军医大学学报,2008,29(23):2152-2155.
- [8] 刘继平,许海,胡锐,等.梔子油对S180荷瘤小鼠肿瘤生长及胸腺、脾指数的影响[J].西北药学杂志,2010,25(2):112-114.
- [9] 陈雅慧,李宝莉,胡锐,等.复方酸枣仁油梔子油对小鼠的镇静、催眠和抗惊厥作用[J].南方医科大学学报,2008,28(9):1636-1639.
- [10] 吴敏,谷令彪,刘华敏,等.梔子果油及藏红花素的分步萃取研究[J].食品科技,2017,42(1):231-235.
- [11] 张村,肖永庆,李丽,等.梔子果实不同部位中环烯醚萜苷类成分的比较研究[J].中国中药杂志,2009,34(15):1949-1951.
- [12] 肖日传,罗光明,董丽华,等.基于多波长HPLC-DAD比较梔子不同部位化学成分差异[J].中国中药杂志,2017,42(23):200-204.
- [13] 何兵,田吉,李春红,等.不同成熟期和不同部位梔子中4种主要活性成分的含量变化[J].药物分析杂志,2010,30(5):801-805.
- [14] 张鹤.亚临界萃取梔子功能成分及活性研究[D].杭州:浙江农林大学,2015.
- [15] 袁源见,罗光明,魏春华,等.响应面法超声波提取梔子油脂工艺研究[J].世界科学技术-中医药现代化,2016,18(7):1206-1211.
- [16] 李宝莉,刘永仙,袁秉祥.超临界CO₂萃取梔子油的工艺研究[J].医学理论与实践,2008,21(2):113-114.
- [17] 张风波,罗光明,肖日传,等.响应面法优化梔子油提取工艺研究[J].中国油脂,2017,42(12):10-12.

(上接第16页)

- [3] 徐瀛华,王国敬,李春.酶法脱胶在植物油精炼中的应用进展[J].农业工程学报,2015,31(23):269-276.
- [4] 韩惠芳,崔英德,蔡立彬.油脂中胶质的去除[J].粮食加工与食品机械,2003(4):40-42.
- [5] 赵军.脱胶效果对油脂精炼影响[J].粮食与油脂,2002(6):40-42.
- [6] 杨继国,杨博,林炜铁.植物油物理精炼中的脱胶工艺[J].中国油脂,2004,29(2):7-10.
- [7] 刘宝庆,何锦林,蒋家羚.热法磷酸生产工艺与装备研究进展[J].无机盐工业,2005(10):4-6.
- [8] 刘一鸣,李萍.热法磷酸生产工艺改进[J].化学与生物工程,2004(3):50-51.
- [9] LEMBRIKOV V M, KONYAKHINA L V, VOLKOVA V V, et al. Interaction of tri-n-butyl phosphate, water, and phosphoric acid in purification of wet-process phos-
- phoric acid [J]. Russ J Appl Chem, 2004, 77(10):1606-1608.
- [10] 冯胜波,李白玉,何勇岗.湿法磷酸净化的研究现状[J].硫磷设计与粉体工程,2012(2):41-52.
- [11] 段利中,黄国虎,范宝安.湿法磷酸精制技术的研究及其工业化进展[J].化工矿物与加工,2013(5):35-38.
- [12] 张团慧,向鹏,李国斌,等.湿法磷酸净化技术的研究进展[J].材料导报,2015,29(8):117-121.
- [13] 张雯雯,明大增,李志祥,等.湿法磷酸净化研究近况[J].化学工程师,2013(12):44-46.
- [14] 王娜,庞世花,孟昭颂,等.湿法磷酸净化技术[J].山东化工,2016,45(17):60-62.
- [15] 李云雁,胡传荣.实验设计与数据处理[M].北京:化学工业出版社,2013:124-158.
- [16] 卢行芳,卢荣.天然磷脂产品的加工及应用[M].北京:化学工业出版社,2004:24-25.