

油脂加工

无患子种仁油的提取工艺优化及脂肪酸组成分析

秦 愉, 庞丽蓉, 符少团, 贺飞翔, 葛浩毅, 姚瑰玮

(海南医学院药学院, 海口 571199)

摘要:对无患子种仁油的提取工艺进行优化。采用单因素实验考察浸泡时间、提取时间、料液比及提取温度对无患子种仁油提取率的影响,并采用正交实验进行工艺优化。运用气相色谱分析无患子种仁油中脂肪酸组成。结果表明:最佳提取条件为浸泡时间6 h、提取时间8 h、料液比1:20、提取温度90℃,在此条件下,无患子种仁油平均提取率为43.31%;无患子种仁油的酸值(KOH)为4.132 mg/g,皂化值(KOH)为190.26 mg/g,碘值(I)为102.36 g/100 g;无患子种仁油主要含有13种脂肪酸,其不饱和脂肪酸含量高达84.63%。

关键词:无患子;种仁油;提取工艺;脂肪酸组成

中图分类号:TS225.1;TQ646.4 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)01-0013-04

Optimization of extraction of *Sapindus mulorossi* Gaertn. kernel oil and its fatty acid composition

QIN Yu, PANG Lirong, FU Shaotuan, HE Feixiang, GE Haoyi, YAO Guiwei

(College of Pharmacy, Hainan Medical University, Haikou 571199, China)

Abstract: To optimize the extraction technology of *Sapindus mulorossi* Gaertn. kernel oil, the effects of soaking time, extraction time, ratio of material to liquid and extraction temperature on the yield of *Sapindus mulorossi* Gaertn. kernel oil were studied by single factor experiment, and optimized by orthogonal experiment. Also the fatty acid composition of the oil was analyzed by gas chromatography. The results showed that the optimal extraction conditions were obtained as follows: soaking time 6 h, extraction time 8 h, ratio of material to liquid 1:20, extraction temperature 90℃. Under these conditions, the average yield of *Sapindus mulorossi* Gaertn. kernel oil was 43.31%. The acid value, saponification value and iodine value of *Sapindus mulorossi* Gaertn. kernel oil were 4.132 mgKOH/g, 190.26 mgKOH/g and 102.36 g/100 g, respectively. *Sapindus mulorossi* Gaertn. kernel oil contained thirteen kinds of fatty acids and the unsaturated fatty acid content was as high as 84.63%.

Key words: *Sapindus mulorossi* Gaertn.; kernel oil; extraction technology; fatty acid composition

无患子(*Sapindus mukorossi* Gaertn.)为无患子科(Sapindaceae)无患子属(*Sapindus*)落叶乔木,又名木患子、菩提子等^[1]。我国产4种,分布于长江以

南各省区,其中海南有1种,又名苦患树,常见于海南大部分地区的低海拔丛林中或旷野。无患子种仁含有油脂,可制作高级润肤剂和润滑油。有文献^[2-8]报道无患子种仁油脂脂肪酸组成及含量均符合生物柴油标准,具有生物能源研究价值。

本文采用溶剂浸出法提取海南无患子种仁油。以无患子种仁油提取率为评价指标,单因素实验考察浸泡时间、提取时间、料液比及提取温度对提取率的影响,确定各因素水平。再进行正交实验,建立最佳提取工艺,并用气相色谱分析测定无患子种仁油脂肪酸组成及含量^[9-11],以期为无患子种仁油的进

收稿日期:2017-04-14;修回日期:2017-09-14

基金项目:海南医学院大学生创新训练计划项目(HYCX2015026);国家级大学生创新训练计划项目(201611810081)

作者简介:秦愉(1995),在读本科,主要从事天然产物研究(E-mail)2524429773@qq.com。

通信作者:姚瑰玮,实验师,硕士(E-mail)827779194@qq.com。

一步开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

无患子种子采自海南省儋州市,经中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所张影波研究员鉴定为无患子(*Sapindus mukorossi* Gaertn.)种子。脂肪酸甲酯混合标准品, C12 ~ C24 (纯度 > 99%, 货号: ZS-LC-416-100, 上海甄准生物科技有限公司)。正己烷, 分析纯。

AE100 电子分析天平, DFT-200A 粉碎机, DHG-9075A 电热鼓风干燥箱, 250 mL 索氏提取器, HH-60 恒温数显水浴箱, SHZ-D(III) 循环水式真空泵, RE-52CS-2 旋转蒸发器, BCD-189S/A 电冰箱, GC6890N 气相色谱仪(美国安捷伦公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 无患子种子预处理

无患子种子 → 剥掉假种皮 → 洗净 → 80 °C 烘干 → 敲开种壳, 取出种仁 → 粉碎后烘干备用(含水量 3.06%, 含仁率 21.19%)。

1.2.2 无患子种仁油的提取

称取 10 g 无患子种仁粉末, 置于索氏提取器中, 加入正己烷浸泡一定时间后, 加热回流提取一定时间, 过滤, 减压蒸馏脱除溶剂, 于 105 °C 干燥至两次质量差小于 0.001 g, 得到黄色清亮油脂。油脂提取率 = 无患子种仁油质量/无患子种仁质量 × 100%。

1.2.3 无患子种仁油理化性质测定

水分及挥发物含量参照 GB/T 5528—1995 测定, 酸值参照 GB/T 5009.37—2003 测定, 皂化值参照 GB/T 5534—2008 测定, 碘值参照 Hanus 法测定^[12]。

1.2.4 无患子种仁油脂脂肪酸组成分析

甲酯化: 取 0.5 g 无患子种仁油, 加入 10 mL 甲醇, 再加入 0.25 mL 2 mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液, 回流 1 h, 加入 4 mL 正庚烷, 冷却后再加入 20 mL 饱和氯化钠溶液, 摇匀, 静置分层。取上层液, 经无水硫酸钠除水后过有机滤膜, 供气相色谱分析用。

气相色谱条件: HP-innowax 聚乙二醇毛细管色谱柱(30.0 m × 250 μm × 0.25 μm); 进样口温度 200 °C; FID 检测器, 检测器温度 200 °C; 柱流量 1.0 mL/min; 分流比 1:20; 柱温采取程序升温, 初始柱温 100 °C (1 min), 以 6 °C/min 的升温速率升到 240 °C (4 min); 尾吹流量 20 mL/min; 载气 N₂; 氢气流量 40 mL/min; 空气流量 450 mL/min; 进样量 1 μL。

2 结果与分析

2.1 单因素实验

2.1.1 不同浸泡时间对无患子种仁油提取率的影响

在料液比 1:20、提取温度 90 °C、提取时间 4 h 条件下, 考察浸泡时间对无患子种仁油提取率的影响, 结果见图 1。

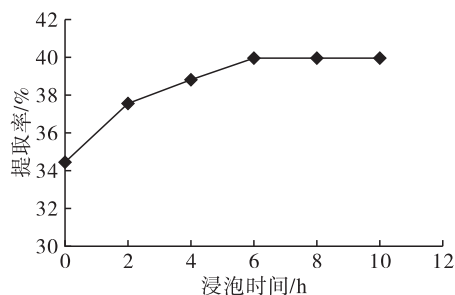


图 1 不同浸泡时间对无患子种仁油提取率的影响

由图 1 可看出, 随着浸泡时间的延长, 无患子种仁油提取率逐渐增大, 至 6 h 后趋于稳定。因此, 选择最佳浸泡时间为 6 h。

2.1.2 不同提取时间对无患子种仁油提取率的影响

在浸泡时间 6 h、料液比 1:20、提取温度 90 °C 条件下, 考察提取时间对无患子种仁油提取率的影响, 结果见图 2。

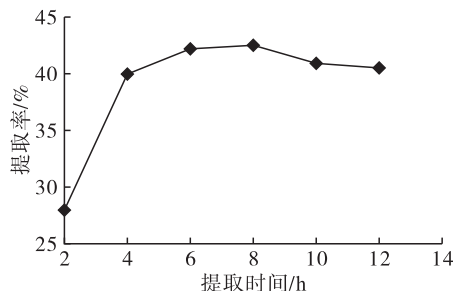


图 2 不同提取时间对无患子种仁油提取率的影响

由图 2 可看出, 随着提取时间的延长, 无患子种仁油提取率逐渐增大, 但 8 h 后略有下降。考虑能效, 选择最佳提取时间为 6 h。

2.1.3 不同料液比对无患子种仁油提取率的影响

在浸泡时间 6 h、提取时间 6 h、提取温度 90 °C 条件下, 考察料液比对无患子种仁油提取率的影响, 结果见图 3。

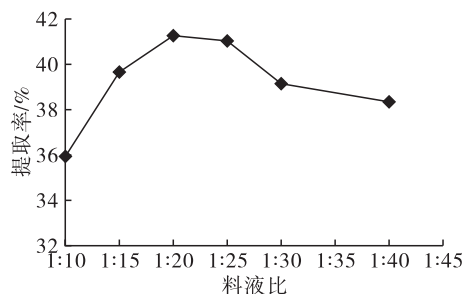


图 3 不同料液比对无患子种仁油提取率的影响

由图3可看出,随着料液比的增加,无患子种仁油提取率呈先增大后减小的趋势,料液比为1:20时提取率最高。因此,选择最佳料液比为1:20。

2.1.4 不同提取温度对无患子种仁油提取率的影响

在浸泡时间6 h、提取时间6 h、料液比1:20的条件下,考察提取温度对无患子种仁油提取率的影响,结果见图4。

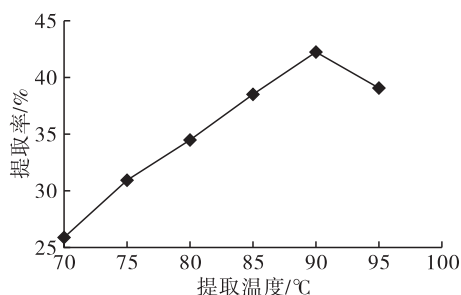


图4 不同提取温度对无患子种仁油提取率的影响

由图4可看出,随着提取温度的升高,无患子种仁油提取率呈先增大后减小的趋势,90°C时提取率最高。因此,选择最佳提取温度为90°C。

2.2 正交实验

为考察多因素综合效应,以浸泡时间(A)、提取时间(B)、料液比(C)、提取温度(D)为因素,以无患子种仁油提取率为指标,设计 $L_9(3^4)$ 正交实验。正交实验因素与水平见表1,正交实验设计与结果见表2。

表1 正交实验因素与水平

水平	浸泡时间/h	提取时间/h	料液比	提取温度/°C
1	4	4	1:15	80
2	6	6	1:20	85
3	8	8	1:25	90

表2 正交实验设计与结果

实验号	A	B	C	D	提取率/%
1	1	1	1	1	26.31
2	1	2	2	2	34.97
3	1	3	3	3	41.02
4	2	1	2	3	39.98
5	2	2	3	1	34.41
6	2	3	1	2	39.32
7	3	1	3	2	34.78
8	3	2	1	3	40.52
9	3	3	2	1	35.72
k_1	34.10	33.69	35.38	32.15	
k_2	37.90	36.63	36.89	36.36	
k_3	37.01	38.69	36.74	40.51	
R	3.80	5.00	1.51	8.36	

由表2可看出,各因素对无患子种仁油提取率

影响的主次顺序为 $D > B > A > C$,即提取温度 > 提取时间 > 浸泡时间 > 料液比,最佳提取因素水平组合为 $A_2B_3C_2D_3$,即浸泡时间6 h,提取时间8 h,料液比1:20,提取温度90°C。

按照最佳提取条件分别进行3次重复验证实验,无患子种仁油提取率分别为42.92%、43.24%、43.76%。无患子种仁油平均提取率为43.31%。

2.3 无患子种仁油主要理化指标

对无患子种仁油主要理化指标进行测定,结果见表3。

表3 无患子种仁油主要理化指标

项目	指标
水分及挥发物含量/%	0.325
酸值(KOH)/(mg/g)	4.132
皂化值(KOH)/(mg/g)	190.26
碘值(I)/(g/100 g)	102.36

2.4 无患子种仁油脂肪酸组成

从无患子种仁油中鉴定出13种脂肪酸,并根据峰面积计算各脂肪酸相对含量,结果见表4。

表4 无患子种仁油脂肪酸组成及相对含量 %

脂肪酸	相对含量	脂肪酸	相对含量
肉豆蔻酸	0.02	顺-11-二十碳烯酸	27.58
棕榈酸	3.95	顺-11,14-二十碳二烯酸	0.03
棕榈油酸	0.29	山萘酸	1.26
硬脂酸	0.82	芥酸	0.92
油酸	48.41	木蜡酸	0.14
亚油酸	6.37	饱和脂肪酸	15.32
亚麻酸	1.03	不饱和脂肪酸	84.63
花生酸	9.13		

3 结论

(1)采用溶剂浸出法提取无患子种仁油,经正交实验优化,得到最佳提取条件为:浸泡时间6 h,提取时间8 h,料液比1:20,提取温度90°C。在最佳提取条件下,无患子种仁油平均提取率为43.31%。各因素对无患子种仁油提取率影响的主次顺序为提取温度 > 提取时间 > 浸泡时间 > 料液比。

(2)无患子种仁油的酸值(KOH)为4.132 mg/g,皂化值(KOH)为190.26 mg/g,碘值(I)为102.36 g/100 g。

(3)无患子种仁油主要含有13种脂肪酸,其中不饱和脂肪酸含量高达84.63%,相对含量较高的为油酸(48.41%)、顺-11-二十碳烯酸(27.58%)、亚油酸(6.37%)等。

(下转第38页)

- [7] 王性炎. 化妆品工业的优质原料——元宝枫油[J]. 中国油脂, 2013, 38(7): 5-7.
- [8] 王性炎, 李艳菊, 王姝清. 食品蛋白新资源——元宝枫蛋白[J]. 中国油脂, 2007, 32(8): 30-33.
- [9] 巫森鑫, 邬国英, 韩瑛, 等. 6种食用植物油及其生物柴油中脂肪酸成分的比较研究[J]. 中国油脂, 2003, 28(12): 65-67.
- [10] 闫子鹏, 赵志远, 李芳威. 花生油氧化稳定性的研究[J]. 粮食与食品工业, 2016(1): 52-57, 62.
- [11] 于敏, 徐宏化, 王正加, 等. 薄壳山核桃油成分及抗氧化性研究[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(9): 86-90.
- [12] 姜波, 胡文忠, 刘长建, 等. 九种植物油中脂肪酸成分的比较研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(8): 108-113, 118.
- [13] 任传义, 张延平, 汤富彬, 等. 油茶籽油、橄榄油、核桃油、香榧油中主要化学成分分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2015(12): 5011-5016.
- [14] 王性炎, 王姝清. 神经酸新资源——元宝枫油[J]. 中国油脂, 2005, 30(9): 60-62.
- [15] 王性炎, 王姝清. 新资源食品——元宝枫籽油[J]. 中国油脂, 2011, 36(9): 56-59.
- [16] 陈亮, 王丽梅, 郭艳芬, 等. 核桃油、紫苏油、 α -亚麻酸、亚油酸对大鼠学习记忆的影响[J]. 中国油脂, 2011, 36(10): 33-37.
- [17] 盛平想, 杨鹏辉. 元宝枫种子榨油试验初报[J]. 陕西林业科技, 1998(1): 21-20.
- [18] 魏明, 廖成华. 绵阳元宝枫种仁油脂成分分析研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(2): 127-128.
- [19] 陈芳芳, 孙晓洋, 王兴国, 等. 超声波技术在油脂工业中的应用和研究进展[J]. 中国油脂, 2012, 37(10): 76-80.
- [20] 呼晓姝, 郝俊, 王建中. 超声波辅助提取元宝枫油的研究[J]. 中国粮油学报, 2007, 22(5): 98-100.
- [21] OLSEN H S, ADLER - NISSEN J. Industrial production and application of soluble enzymatic hydrolyzate of soy protein[J]. Process Biochem, 1981, 16(7): 6-11.
- [22] 徐丹. 水酶法提取元宝枫种仁油研究[D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2016.
- [23] 赵丹, 尹洁. 超临界流体萃取技术及其应用简介[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(15): 4772-4780.
- [24] 赵艳, 朱晶, 王向东. 高速逆流色谱纯化元宝枫神经酸的研究[J]. 食品科技, 2016(6): 251-254.
- [25] 李岱龙, 王鹏, 张伟, 等. 元宝枫籽油精炼工艺探究[J]. 山东工业技术, 2015(20): 9-10.
- [26] 王性炎, 王姝清. 神经酸研究现状及应用前景[J]. 中国油脂, 2010, 35(3): 1-5.
- [27] 史宣明, 陈燕, 张骊, 等. 从元宝枫油中提取神经酸并制备生物柴油的技术研究[J]. 中国油脂, 2013, 38(2): 61-65.
- [28] 张元, 侯相林. 元宝枫油中神经酸乙酯的分离提纯[J]. 中国油脂, 2010, 35(1): 28-31.
- [29] 樊金栓, 李晓明, 侯小蕊. 元宝枫油抗菌作用研究[M]//王性炎. 元宝枫开发利用研究. 西安: 陕西科学技术出版社, 1996: 93-96.
- [30] ZHU J, ZHAO Y, WANG X D. Effect of increasing load exhaustive exercise on oxidative stress of skeletal muscle in different parts of rat[J]. Sch Acad J Biosci, 2015, 3(8): 650-655.
- [31] ZHAO Y, ZHU J, LI L H, et al. Dynamic changes the content of luteolin in different parts of pennycress (*Thlaspi arvense* L.) during the growth period [J]. Sch Acad J Biosci, 2015, 3(12): 985-990.

(上接第15页)

参考文献:

- [1] 中国植物志编委会. 中国植物志: 第四十七卷 第一分册[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] 贾黎明, 孙操稳. 生物柴油树种无患子研究进展[J]. 中国农业大学学报, 2012, 17(6): 191-196.
- [3] 黄素梅, 王敬文, 杜孟浩, 等. 无患子的研究现状及其开发利用[J]. 林业科技开发, 2009, 23(6): 1-5.
- [4] 黄素梅, 王敬文, 杜孟浩, 等. 无患子籽油脂脂肪酸成分分析[J]. 中国油脂, 2009, 34(12): 74-76.
- [5] 徐凯节, 次旦扎西, 丁立生. 无患子属植物的化学成分及生物活性研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(2): 267-273.
- [6] 刘光斌, 赵晓霞, 胡冬南, 等. 无患子油脂的提取、理化性质及其制备生物柴油的研究[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(3): 59-64.
- [7] 王建章, 吴子斌. 无患子籽油成分分析与提取工艺研究[J]. 农业科学研究, 2010, 31(1): 48-50.
- [8] 罗艳, 刘梅. 开发木本油料植物作为生物柴油原料研究[J]. 中国生物工程杂志, 2007, 27(7): 68-74.
- [9] 罗建荣, 肖怀, 张成桂, 等. 两种药用蜚蠊油脂成分的GC-MS分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(11): 47-50.
- [10] 卢淑军, 杨燕云, 许亮, 等. 气相色谱测定牛蒡子脂肪油中3种脂肪酸含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(20): 56-60.
- [11] 谭超, 李俊杰, 赵福明. 油瓜种仁油提取工艺及理化成分分析[J]. 中国油脂, 2017, 42(2): 11-14.
- [12] 钟国清. 油脂碘值的测定方法研究[J]. 粮油食品科技, 2004, 12(1): 29-30.