

# 化妆品用改性山茶油制备工艺研究

张松松<sup>1</sup>, 苏良隽<sup>2</sup>, 吴阳<sup>1</sup>, 柯金炼<sup>2</sup>, 卢玉栋<sup>1</sup>

(1. 福建师范大学 化学与材料学院, 福建省先进材料化工基础重点实验室, 福州 350117; 2. 福建省林业科学研究院, 福州 350012)

**摘要:**以山茶油水解产物和聚乙二醇 600 (PEG600) 为原料, 在高温下进行酯化反应制备改性山茶油。考察了催化剂种类和用量、反应温度、投料比及反应时间对酯化反应的影响。根据单因素试验得出制备改性山茶油的最佳工艺条件为: 预热温度 80 °C, 预热时间 5 min, 4 Å 型分子筛为催化剂, 催化剂用量 0.4%, 反应温度 160 °C, 投料比 (PEG600 与山茶油水解产物摩尔比) 1:1.2, 反应时间 6.5 h。在最佳工艺条件下, 酯化率为 93.16%, 产物改性山茶油能与水以任意比例互溶。对产物分离纯化后, 经定性试验以及红外光谱和超高效液相色谱-质谱 (UPLC-MS) 分析, 发现改性山茶油的主要成分是聚乙二醇单、双酯。同时对产物的各项性能进行测试, 其含水率为 0.67%、皂化值 (KOH) 为 110.2 mg/g、过氧化值为 4.6 mmol/kg、临界胶束浓度为 1.5 g/L (此时表面张力为 32.01 mN/m)、HLB 值为 14、乳化最大分水时间为 9.8 min。

**关键词:** 改性山茶油; 化妆品; 山茶油水解产物; 酯化

中图分类号: TS225.1; TQ658 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2020)06-0045-06

## Preparation technology of modified camellia oil for cosmetics

ZHANG Songsong<sup>1</sup>, SU Liangquan<sup>2</sup>, WU Yang<sup>1</sup>, KE Jinlian<sup>2</sup>, LU Yudong<sup>1</sup>

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Advanced Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Materials, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China; 2. Fujian Academy of Forestry, Fuzhou 350012, China)

**Abstract:** The modified camellia oil was prepared by esterification reaction at high temperature using camellia oil hydrolyzate and polyethylene glycol 600 (PEG600) as raw materials. The effects of catalyst type and dosage, reaction temperature, feed ratio and reaction time on the esterification reaction were investigated. According to the single factor experiment, the optimal conditions for preparing modified camellia oil were obtained as follows: preheating temperature 80 °C, preheating time 5 min, 4 Å molecular sieve as catalyst, dosage 0.4%, reaction temperature 160 °C, feed ratio (molar ratio of PEG600 to camellia oil hydrolyzate) 1:1.2, reaction time 6.5 h. Under these conditions, the esterification rate was 93.16%, and the obtained product could be mutually soluble in water at any ratio. After separating and purifying the product, qualitative tests, infrared spectrum and ultra high performance liquid chromatography-mass spectrometry (UPLC-MS) analysis showed that the main components of the modified camellia oil were polyethylene glycol mono-esters and glycol di-esters. The properties of the product were tested and the water content was 0.67%, the saponification value was 110.2 mgKOH/g, the peroxide value was 4.6 mmol/kg, and the critical micelle concentration was 1.5 g/L (with the surface tension 32.01 mN/m), the HLB value

was 14, and the maximum water separating time of emulsification was 9.8 min.

**Key words:** modified camellia oil; cosmetics; camellia oil hydrolyzate; esterification

收稿日期: 2019-09-10; 修回日期: 2019-11-06

基金项目: 福建省科技厅产学研项目 (2017N5007); 福建省科技厅公益性项目 (2019R1009-8); 福建省林业厅项目 (闽林科 (2017)3 号)

作者简介: 张松松 (1995), 男, 硕士研究生, 研究方向为山茶油高值化利用 (E-mail) 244273636@qq.com。

通信作者: 卢玉栋, 副教授, 硕士生导师 (E-mail) luyudong97@163.com。

山茶油是由山茶籽经过提取<sup>[1]</sup>、精炼<sup>[2]</sup>等多道工序得到的一种高端食用油脂, 其富含不饱和脂肪酸<sup>[3]</sup>以及 V<sub>E</sub><sup>[4]</sup>、角鲨烯<sup>[5-6]</sup>、植物甾醇<sup>[7]</sup>、多酚<sup>[8]</sup>等

多种天然活性物质,具有较高的营养价值。不仅如此,山茶油因其天然,温和,无刺激,渗透性好,抗氧化能力强等安全特性成为化妆品用基础油之一<sup>[9]</sup>。在日本、法国和意大利等国家已经开发出多种以山茶油为原料的系列护肤产品<sup>[10]</sup>,并深受国际市场欢迎<sup>[11]</sup>。但由于山茶油的疏水性,使其只能应用在膏霜型化妆品中,而不能应用在水剂型化妆品中,在某种程度上限制了山茶油在化妆品中的发展。

为了解决上述问题,本文以聚乙二醇 600 (PEG600)和山茶油水解产物为原料,通过水解-酯化两步法制备改性山茶油,并对其各项性能指标进行评价,为山茶油在水剂型化妆品中的应用提供数据支持。改性山茶油的制备原理如图 1 所示。

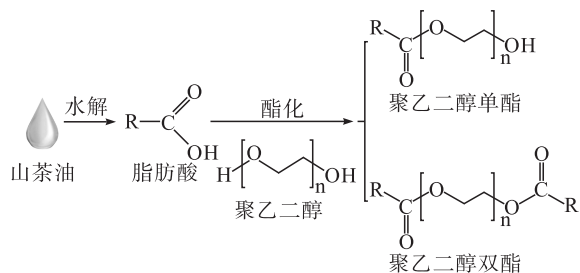


图 1 改性山茶油制备原理

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

山茶油,福建三状元生物科技有限公司提供;水溶性橄榄油(Olive 300),市售。PEG600、酚酞、无水乙醇、乙醚、邻苯二甲酸氢钾、对甲苯磺酸、4 Å 型分子筛、氧化铝、氢氧化钾等均为分析纯;甲醇为色谱纯;固体超强酸,购于江阴市南大合成。

傅里叶变换红外光谱仪, Thermo Scientific 超高效液相色谱串联质谱仪, JK99B 型全自动表面张力仪, HH-1 型数显恒温水浴锅, RE-52A 型旋转蒸发仪, JOAN LAB 数显恒温磁力加热套, DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱, 78-1 磁力加热搅拌器。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 山茶油的水解

山茶油的水解参考文献[12]。山茶油水解产物脂肪酸组成:棕榈酸 8.44%,硬脂酸 2.23%,油酸 81.10%,亚油酸 7.39%,亚麻酸 0.58%,花生烯酸 0.26%。山茶油水解产物酸价(KOH)为 204.89 mg/g。

#### 1.2.2 改性山茶油的制备

向 250 mL 的三颈烧瓶中加入一定摩尔比的 PEG600 和山茶油水解产物,置于数显恒温磁力加热套中,开启搅拌装置使反应物充分混合,同时设置预热温度为 80 °C,预热 5 min 后向反应体系中加入一定量的催化剂,慢慢升至反应温度,在反应温度下

充分反应一段时间。待反应结束后,冷却至室温,用干净的容器盛放,回收催化剂,然后用 50 mL 的乙酸乙酯饱和食盐水溶液分 3 次萃取产物,除去未完全反应的 PEG600 和山茶油水解产物,氮吹,干燥,测试产物的酸价,计算酯化率。

$$\text{酯化率} = (1 - \text{产物酸价} / \text{原料酸价}) \times 100\%$$

#### 1.2.3 改性山茶油成分分析

改性山茶油中聚乙二醇单、双酯定性试验:参照《化妆品原料技术标准》中规定对改性山茶油进行定性试验<sup>[13]</sup>。具体方法:取样品 0.1 g,加 2 mL 乙醇加热溶解后,加稀硫酸 5 mL,在水浴上加热 30 min 后冷却,观察是否有油滴生成,若有油滴生成便向其中加入 3 mL 乙醚,摇荡混合均匀,观察油滴是否溶解。

红外光谱测试条件:用 KBr 压片法处理样品,采用全反射光谱法测定,在 4 000 ~ 500  $\text{cm}^{-1}$  波段进行扫描。

UPLC-MS 测试条件: Accucore™ C18 色谱柱 (150 mm × 4.6 mm, 2.6  $\mu\text{m}$ );流动相为甲醇和水,流动相流速 1 mL/min;梯度洗脱,洗脱程序为 0 ~ 6 min, 65% 甲醇, 6 ~ 8 min, 85% 甲醇, 8 ~ 10 min, 90% 甲醇,保持 2 min;柱温 40 °C;电喷雾离子源(ESI);电喷雾电压 3 200 V;干燥气为氮气,流速 5 mL/min;干燥气温度 350 °C;正离子检测模式;质谱扫描范围 ( $m/z$ ) 0 ~ 2 000。

#### 1.2.4 改性山茶油理化指标测定

酸价测定参照 GB/T 5530—2005;含水率测定参照 GB/T 5528—2008;皂化值测定参照 GB/T 5534—2008;过氧化值测定参照 GB 5009.227—2016。

表面张力测试:利用全自动表面张力仪测试一系列质量浓度 (0、0.01、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 g/L) 的改性山茶油溶液的表面张力。

HLB 值测试:利用水数法测定改性山茶油的 HLB 值。具体步骤:用正丙醇配制质量分数为 10% 的改性山茶油溶液,并用去离子水滴定至溶液变浑浊为止,记录消耗的去离子水的体积,其 HLB 值按下式计算:  $HLB = 23.641lgw - 10.16$ 。式中:  $w$  为水数, mL。

乳化力测试:采用分水法对一系列质量浓度 (0.01、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 g/L) 的改性山茶油溶液和水溶性橄榄油 (Olive 300) 溶液进行测试,向 100 mL 的具塞量筒中加入 40 mL 配制好的溶液,同时按体积比 1:1 加入等量的液体石蜡,盖上塞子充分振荡,用秒表记录具塞量筒中析出 10 mL 改性山茶油或水溶性橄榄油 (Olive 300) 所需要的时间,重复 3 次,取误差在 10% 范围内的数据取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性山茶油制备的单因素试验

#### 2.1.1 催化剂种类对酯化反应的影响

在投料比(PEG600与山茶油水解产物摩尔比)1:1,预热温度80℃,预热时间5 min,反应温度120℃,反应时间8.5 h,催化剂种类分别为对甲苯磺酸、4 Å型分子筛、氧化铝以及固体超强酸粉末,用量均为0.4%条件下进行酯化反应。反应3.5 h后每隔1 h取样测试产物酸价,计算酯化率随时间的变化,结果如图2所示。

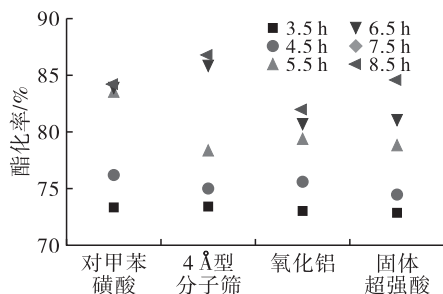


图2 催化剂种类对酯化反应的影响

由图2可知,在相同的工艺条件下4 Å型分子筛的催化效率高与其他催化剂。原因主要有两点:首先,4 Å型分子筛复杂的孔道结构性相比其他催化剂增加了催化反应面积,并且具有较高的活性和稳定性<sup>[14]</sup>;其次,由于试验过程没有进行分水处理,导致反应产生的水滞留在体系中,体系达到平衡,而4 Å型分子筛具有一定的吸水作用,可以使平衡向正反应方向移动,提高了酯化率。而且在试验后处理方面,4 Å型分子筛只需过滤处理,回收后还具有一定的催化活性,可以重复使用。综合考虑,最终选择4 Å型分子筛作为反应的催化剂。

#### 2.1.2 催化剂用量对酯化反应的影响

在投料比1:1,预热温度80℃,预热时间5 min,催化剂选择4 Å型分子筛,反应温度140℃,反应时间8.5 h,催化剂用量分别为0.2%、0.4%、0.8%、1.2%条件下进行酯化反应。反应3.5 h后每隔1 h取样测试产物酸价,计算酯化率随时间的变化,结果如图3所示。

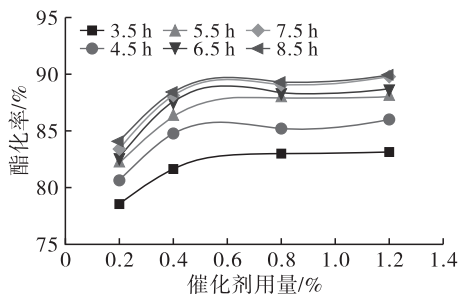


图3 催化剂用量对酯化反应的影响

由图3可知,随着4 Å型分子筛催化剂用量的增加,催化活性位点增加,反应速率也随之增加<sup>[15]</sup>,但是催化剂用量超过0.4%时,反应速率增加较少,而且最终的酯化率并没有太大的上升,这说明当催化剂用量增加到一定值时对反应结果影响较小。因此,催化剂用量取0.4%。

#### 2.1.3 反应温度对酯化反应的影响

在投料比1:1,预热温度80℃,预热时间5 min,0.4%的4 Å型分子筛催化剂,分别设定反应温度为120、140、160、180℃,反应时间8.5 h条件下进行酯化反应。反应3.5 h后每隔1 h取样测试产物酸价,计算酯化率随时间的变化,结果如图4所示。

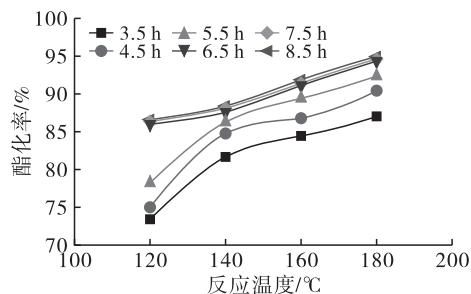


图4 反应温度对酯化反应的影响

由图4可知,随着反应温度升高,反应速率和酯化率也随之增加。这是因为酯化反应是吸热反应,温度升高反应向正反应方向进行,酯化率升高;同时温度升高加快了分子之间的布朗运动<sup>[16]</sup>,导致反应速率加快。反应温度在180℃时酯化率最高,但是产物颜色较深,这可能是因为温度太高导致部分油酸被氧化所致。因此,选择160℃作为反应温度。

#### 2.1.4 投料比对酯化反应的影响

在投料比分别取1:1、1:1.2、1:1.5,预热温度80℃,预热时间5 min,0.4%的4 Å型分子筛催化剂,反应温度180℃,反应时间8.5 h条件下进行酯化反应。反应3.5 h后每隔1 h取样测试产物酸价,计算酯化率随时间的变化,结果如图5所示。

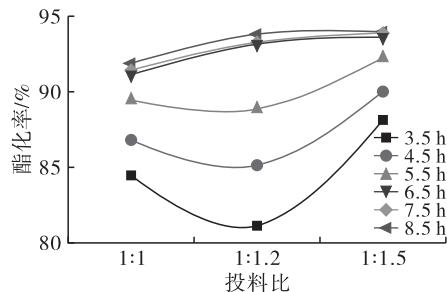


图5 投料比对酯化反应的影响

由图5可知,投料比为1:1.2,反应时间为8.5 h时,酯化率达到了93.82%,继续增大投料比对酯化率并没有太大影响。从理论上而言,在完全酯化

的情况下投料比应该是 1:2,但是考虑到 PEG600 单酯的水溶性比 PEG600 双酯的水溶性好,所以试验产物尽量以 PEG600 单酯为主,同时为了提高原料利用率以及产物的水溶性,综合考虑,投料比取 1:1.2。

### 2.1.5 反应时间对酯化反应的影响

在投料比 1:1.2,预热温度 80 °C,预热时间 5 min,0.4% 的 4 Å 型分子筛催化剂,反应温度 180 °C,反应时间总计 8.5 h 条件下进行酯化反应。反应 3.5 h 后每隔 1 h 取样测试产物酸价,计算酯化率随时间的变化,结果如图 6 所示。

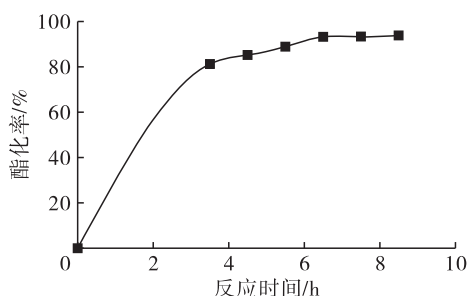


图 6 反应时间对酯化反应的影响

由图 6 可知,随着反应时间的延长,反应速率逐渐减慢,酯化率不断增加,当反应时间为 6.5 h 之后反应逐渐趋于平衡,继续延长反应时间对酯化率并没有很大的影响。继续延长反应时间不仅会增加产物被氧化的风险,而且还会造成资源浪费。综合考虑,选择反应时间为 6.5 h。

在 4 Å 型分子筛为催化剂、催化剂用量 0.4%、反应温度 160 °C、投料比 1:1.2、反应时间 6.5 h 条件下进行验证试验,酯化率为 93.16%,产物能与水以任意比例互溶。

## 2.2 改性山茶油的成分

### 2.2.1 改性山茶油红外光谱表征

用 50 mL 的乙酸乙酯饱和食盐水溶液分 3 次萃取产物,除去未完全反应的 PEG600 和山茶油水解产物,氮吹,干燥。对山茶油水解产物、PEG600 和改性山茶油分别进行红外性能表征,其红外光谱图如图 7 所示。

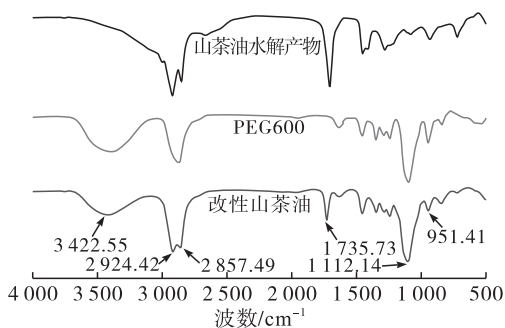


图 7 山茶油水解产物、PEG600、改性山茶油的红外光谱图

由图 7 可知,改性山茶油红外光谱图在 3 422.55  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为—OH 的伸缩振动吸收峰,2 924.42  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为—CH<sub>2</sub>—的不对称伸缩振动峰,2 857.49  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应的是一—CH<sub>2</sub>—对称伸缩振动峰,1 735.73  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应的是酯化反应中羰基的特征吸收峰,1 112.14  $\text{cm}^{-1}$  处对应的峰是 C—O—C 的不对称伸缩振动吸收峰,951.41  $\text{cm}^{-1}$  处所对应的峰是 C—O—C 的伸缩振动吸收峰。通过对谱图的解析,从改性山茶油的红外谱图中找到了羰基的特征吸收峰,因此可以推断 PEG600 和山茶油水解产物发生了酯化反应。

### 2.2.2 改性山茶油定性及 UPLC-MS 表征

参照《化妆品原料技术标准》中规定按 1.2.3 中的方法对改性山茶油进行定性试验,结果发现样品加乙醇加温溶解后,加稀硫酸 5 mL,在水浴上加热 30 min 后冷却,有油滴生成,同时向其中加入 3 mL 乙醚,摇荡混合均匀,油滴溶解,这在一定程度上可以说明改性山茶油的主要成分为 PEG600 单、双酯。同时参照 1.2.3 的方法对改性山茶油进行 UPLC-MS 分析,结果如图 8 所示。

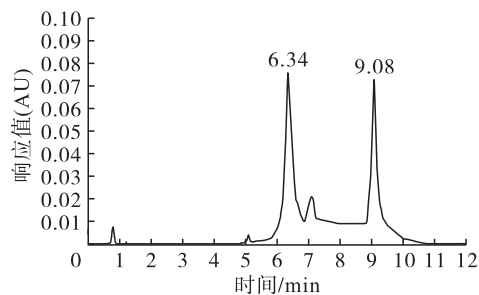


图 8 改性山茶油总离子流图

因为 Accucore™ C18 色谱柱为非极性毛细管柱,非极性柱的保留作用主要是色散力造成的,其出峰顺序一般符合沸点规律,沸点低的先出峰,沸点高的后出峰,所以 PEG600 单酯先出峰,PEG600 双酯后出峰。通过谱库检索发现,6.34 min 的峰主要是 PEG600 单酯,而 9.08 min 的峰主要是 PEG600 双酯,这也说明 PEG600 和山茶油的水解产物发生了酯化反应且改性山茶油的主要成分是 PEG600 单、双酯。

## 2.3 改性山茶油的理化特性

### 2.3.1 改性山茶油溶液的表面张力

对不同质量浓度的改性山茶油溶液进行表面张力测试,结果如图 9 所示。

由图 9 可知,随着改性山茶油溶液质量浓度的增加,表面张力逐渐降低,当改性山茶油溶液质量浓度超过 1.5 g/L 时,表面张力降到最低后基本保持稳定。从图中曲线转折点可以知道:改性山茶油的临界胶束浓度为 1.5 g/L,此时对应的表面张力为 32.01 mN/m。对于以喷洒、涂抹或其他类似方式作

用于人体表面的化妆品来说,液体表面张力越小,越容易在皮肤表面铺展,其润湿效率越高,所以将改性山茶油应用于化妆品中可有效增加化妆品的铺展面积和对皮肤表面的润湿效率。

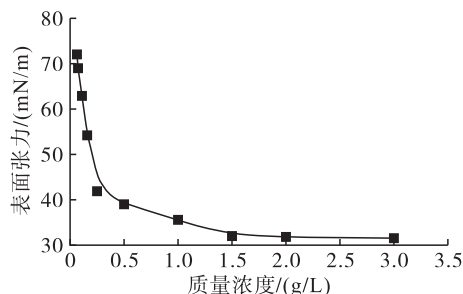


图9 不同质量浓度改性山茶油溶液表面张力曲线

表1 表面活性剂的用途与HLB值的关系

HLB 值范围	1~3	3~6	7~9	8~18	12~15	13~15	15~18
用途	消泡剂	W/O 型乳化剂	润湿剂	O/W 型乳化剂	润湿剂	去污剂	增溶剂

### 2.3.3 改性山茶油的乳化力

采用分水法对不同质量浓度的改性山茶油和水溶性橄榄油(Olive 300)进行乳化力测试,分水时间越长表明乳化性能越好,其结果如图10所示。

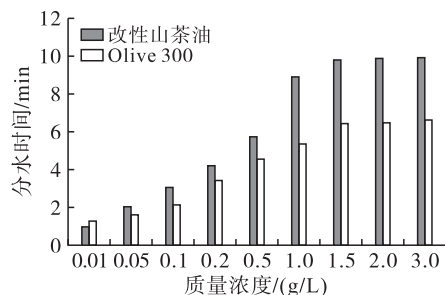


图10 不同质量浓度改性山茶油/水溶性橄榄油乳化力测试

由图10可知,质量浓度区间在0.01~1.5 g/L时,随着两种表面活性剂质量浓度的增加,分水时间也随之延长,说明其对液体石蜡的乳化能力也随之增加,但是当两种表面活性剂的质量浓度超过1.5 g/L之后,分水时间并没有明显的改变,两种表面活性剂质量浓度在1.5 g/L时基本上对液体石蜡的乳化力达到最大。此时,改性山茶油分水时间为9.8 min,而Olive 300的分水时间为6.3 min,说明改性山茶油对液体石蜡的乳化力强于Olive 300。

### 2.3.4 改性山茶油的性能指标

改性山茶油与水溶性橄榄油(Olive 300)的各项性能指标如表2所示。

经乙酸乙酯的饱和食盐水溶液分离纯化后的改性山茶油,其含水率为0.67%、酸价(KOH)为8.3 mg/g、皂化值(KOH)为110.2 mg/g、过氧化值为4.6 mmol/kg、HLB值为14、乳化最大分水时间为

### 2.3.2 改性山茶油的HLB值

HLB值可用来衡量表面活性剂的亲水亲油性的大小,HLB值越大代表亲水性越强,HLB值越小代表亲油性越强,HLB值的转折点为10,HLB值大于10一般为亲水性,HLB值小于10为亲油性,人们一般以HLB值为标准指导表面活性剂的实际应用(见表1)。

参照1.2.4中的方法测试改性山茶油的HLB值。经过测定,本试验制备的改性山茶油所消耗的去离子水的体积为10.7 mL,其HLB值经计算为14,说明改性山茶油具有良好的亲水性,可用作O/W型乳化剂、润湿剂和去污剂。

9.8 min,相比于市售的Olive 300,虽然酸价较高,但是符合《化妆品原料技术标准》规定(酸价(KOH)10 mg/g),同时改性山茶油的含水率更低,HLB值更高、亲水性更强,乳化最大分水时间更长,乳化性能更好。

表2 改性山茶油与水溶性橄榄油性能指标对比

项目	改性山茶油	Olive 300
外观(25℃)	琥珀色黏稠液体	浑浊油状液体
1%水溶液的pH	6.8	7.0
气味	轻微特征气味	轻微特征气味
含水率/%	0.67	<1
酸价(KOH)/(mg/g)	8.3	2
皂化值(KOH)/(mg/g)	110.2	90~100
过氧化值/(mmol/kg)	4.6	-
HLB值	14	11

## 3 结论

(1)根据单因素试验得出的改性山茶油的最佳制备工艺条件为:预热温度80℃,预热时间5 min,4 Å型分子筛作为催化剂,催化剂用量0.4%,反应温度160℃,投料比1:1.2,反应时间6.5 h。在最佳工艺条件下,酯化率为93.16%,产物能与水以任意比例互溶。

(2)通过对改性山茶油进行定性试验及红外光谱和超高效液相色谱-质谱(UPLC-MS)分析,发现其主要成分是PEG600单、双酯;同时对产物的各项性能进行测试,其含水率为0.67%、皂化值(KOH)为110.2 mg/g、过氧化值为4.6 mmol/kg、临界胶束浓度为1.5 g/L(此时表面张力为32.01 mN/m)、HLB值为14、乳化最大分水时间为9.8 min。

(下转第53页)

酸酯化反应中,采用单因素试验对酯化反应条件进行优化,得到离子液体[Asp]HSO<sub>4</sub>催化油酸酯化的最适条件为:催化剂用量为油酸质量的20%,醇酸物质的量比7:1,反应温度(85±2)℃,反应时间24h。在最适条件下,酯化率为97.72%。制备的离子液体[Asp]HSO<sub>4</sub>具有很好的重复使用性能,在重复使用4次后,酯化率仍可达96.93%。

#### 参考文献:

- [1] LEUNG D Y C, WU X, LEUNG M K H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification[J]. Appl Energy, 2010, 87(4): 1083 - 1095.
- [2] 张啸, 韩本勇, 张无敌, 等. 离子液体[H<sub>nbp</sub>]HSO<sub>4</sub>催化油酸酯化反应的工艺条件优化[J]. 粮油加工, 2015(5): 39 - 42.
- [3] KNOTHE G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters[J]. Fuel Process Technol, 2005, 86(10): 1059 - 1070.
- [4] 周映晴, 韩本勇, 张无敌, 等. 离子液体[H<sub>nmp</sub>]HSO<sub>4</sub>催化菜籽油制备生物柴油[J]. 云南师范大学学报(自然科学版), 2014, 34(3): 33 - 36.
- [5] 韩明汉, 陈和, 王金福. 生物柴油制备技术的研究进展[J]. 石油化工, 2006, 35(12): 1119 - 1124.
- [6] 王昌梅, 张无敌, 陈玉保, 等. 脂肪酶法制备生物柴油的

研究现状及展望[J]. 石油化工, 2011(8): 907 - 911.

- [7] 纪俊敏, 杨国龙, 毕艳兰, 等. 离子液体([BMIM]BF<sub>4</sub>)催化大豆油酯交换制备脂肪酸甲酯[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(10): 65 - 68.
- [8] 韩磊, 包桂蓉, 王华, 等. 碱性离子液体[Bmim]OH催化菜籽油制备生物柴油[J]. 中国油脂, 2010, 35(8): 47 - 51.
- [9] 周晓庆, 王昌梅, 张无敌, 等. 两步酯化法制备油酸甲酯的实验研究[J]. 云南师范大学学报(自然科学版), 2012, 32(3): 20 - 27.
- [10] 徐桂转. 脂肪酶催化植物油制取生物柴油的研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2006.
- [11] 邓欣, 曾虹燕, 冯波. 固定化脂肪酶催化制备生物柴油条件优化[J]. 天然产物研究与开发, 2008(20): 113 - 116.
- [12] 王素欣, 张桂彦, 扈士海. 离子液体催化剂合成及其在酯化反应中的应用[J]. 乙醛醋酸化工, 2017(7): 14 - 16.
- [13] 刘伟伟, 蒋平平, 陈昱, 等. Brønsted酸性离子液体催化合成油酸甲酯的研究[J]. 中国油脂, 2009, 34(7): 47 - 50.
- [14] 郑玉, 王继叶, 谈明传, 等. 催化合成柠檬酸三丁酯的新方法[J]. 工业催化, 2004, 12(4): 35 - 37.

(上接第49页)

#### 参考文献:

- [1] 葛杭丽, 彭丽, 孟祥河, 等. 不同提取方法所得山茶油的品质比较[J]. 浙江农业学报, 2017, 29(7): 1195 - 1200.
- [2] 胡凤翔. 制取高品质山茶油精炼技术研究[J]. 科技风, 2017(5): 222.
- [3] ZHU M T, SHI T, CHEN Y, et al. Prediction of fatty acid composition in camellia oil by <sup>1</sup>H NMR combined with PLS regression[J]. Food Chem, 2019, 279(1): 339 - 346.
- [4] 施堂红, 刘晓政, 严晓丽, 等. 不同加工工艺对山茶油中α-维生素E含量的影响[J]. 中国油脂, 2014, 39(5): 19 - 22.
- [5] ZENG F K, YANG B, WANG Y H, et al. Enzymatic production of monoacylglycerols with camellia oil by the glycerolysis reaction[J]. J Am Oil Chem Soc, 2010, 87: 531 - 537.
- [6] SHI T, ZHU M T, ZHOU X Y, et al. <sup>1</sup>H NMR combined with PLS for the rapid determination of squalene and sterols in vegetable oils[J]. Food Chem, 2019, 287(1): 46 - 54.
- [7] ZHANG L X, WANG S J, YANG R N, et al. Simultaneous determination of tocopherols, carotenoids and phytosterols in edible vegetable oil by ultrasound - assisted saponification,

LLE and LC - MS/MS[J]. Food Chem, 2019, 289: 313 - 319.

- [8] 谭传波, 田华, 赖琼玮, 等. 不同工艺山茶油中生物活性物质含量的比较[J]. 中国油脂, 2018, 43(12): 41 - 44.
- [9] 李波. 红花山茶油护肤功效研究进展[J]. 香料香精化妆品, 2017(4): 56 - 58.
- [10] 李志钢, 马力, 陈永忠, 等. 我国油茶籽的综合利用现状概述[J]. 绿色科技, 2018(6): 191 - 194.
- [11] 杨选, 罗凡, 李伟荣, 等. 化妆品级山茶油研究进展[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(3): 15 - 17.
- [12] 张松松, 苏良佳, 吴阳, 等. 山茶油碱催化水解工艺研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2019, 35(4): 44 - 49.
- [13] 宋国艾, 杨根源, 陈勉哉. 化妆品原料技术标准[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994: 32 - 33.
- [14] 乌友奎. 银基多级孔道4A分子筛复合催化剂的构筑及其催化苯乙烯反应性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2018.
- [15] 唐晓东, 王豪, 汪芳. 工业催化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 58 - 62.
- [16] 何文东, 陈文麟. 油脂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 180 - 183.