

文冠果籽油的微波辅助提取工艺优化及组成分析

邓 红, 吉生铎, 李招娣, 范雪层

(陕西师范大学食品工程系, 陕西西安, 710062)

摘 要 以文冠果籽为原料, 研究了微波辅助提取文冠果籽油的工艺条件, 通过单因素试验和正交试验, 探讨了溶剂种类、微波功率、提取时间、温度、料液比对文冠果籽油提取率的影响; 并采用气相色谱-质谱联用方法分析了文冠果籽油的组成。结果表明: 最佳提取剂为石油醚(沸程 60~90℃), 最佳料液比 1:16(g:mL)、提取时间 20min、提取温度 85℃、微波功率 100W; 文冠果籽油的主要组成成分为亚油酸、油酸、棕榈酸、二十二烯酸、11-二十烯酸、硬脂酸、二十四碳烯酸等。采用微波辅助提取时间短, 效率高, 微波萃取是一种高效省时的文冠果籽油提取方法。

关键词 文冠果, 微波, 提取, 组成

文冠果(*Xanthoceras sorbifolia* Bunge)原产中国北方干旱寒冷地区, 是我国特有的在“三北”地区分布很广的木本油料树种^[1,2]。文冠果种子含油率在 40%~50%, 种仁含油率为 50%~70%, 且多为不饱和脂肪酸, 还有二十碳烯酸、棕榈酸、亚麻酸等成分^[3,4], 目前文冠果被国家列为木本燃料油能源主要树种, 其选育推广受到国家高度重视, 大力发展种植文冠果势在必行^[1,2]。

笔者通过微波萃取的正交实验, 考察影响文冠果籽油提取主要因素的变化规律, 寻求理想提取工艺条件, 并采用气相色谱-质谱联用方法分析文冠果籽油的组成, 为更好地开发利用我国特有的文冠果资源及微波技术在工业上的应用提供实验基础。

1 材料与方法

1.1 材料、主要仪器、试剂

文冠果籽, 购自陕西省志丹县特种作物研究所, 挑选种型完整饱满、新鲜, 无虫害的文冠果籽, 去壳粉碎成粉末状(30~40 目)作为试验样品。

石油醚(沸程 30~60℃及 60~90℃)、正己烷、无水乙醇、乙酸乙酯等均为分析纯。

QP2010 型气相色谱-质谱仪: 日本岛津公司, 色谱柱为 30 m×0.25 mm×0.25 μm 的毛细管柱, 内涂 SE-54; 索氏抽提器: 西安秦川玻璃仪器厂; NJC03-2 型微波提取器: 南京杰全微波设备有限公司; KDF-2311 型多功能食品粉碎机: 天津市康达电器公司; RE-52AA 型旋转蒸发器: 上海亚荣生化仪器厂; DFY-5L/40 型低温反应浴: 巩义市予华仪器有限公

司; SHB-III 型循环水式多用真空泵: 郑州长城科工贸有限公司; 101 型电热鼓风干燥箱: 北京科伟永兴仪器有限公司; JA1203 型电子天平: 上海精科天平厂。

1.2 试验方法

1.2.1 工艺流程

文冠果籽→清洗、烘干→破碎→壳仁分离→种仁粉碎→微波浸提→料液分离→减压蒸发、溶剂回收→文冠果籽油

1.2.2 操作要点

1.2.2.1 原料的制备

挑选种型完整饱满、新鲜, 无虫害的文冠果籽, 将其放入水盆中, 用手搓洗 4~5 次之后, 再用清水冲洗 2~3 次, 仔细的剔除杂物和石子等; 清洗完毕后, 把文冠果籽分装到铁筛中, 放到 30~35℃ 的烘箱中, 0.5~1 h 取出冷却至室温; 用铁锤手工破壳, 分离种壳和种仁, 尽可能分离出完整的种仁, 以避免原料损失。壳仁分离后, 分别用塑料袋装起来; 将文冠果种仁放入多功能食品粉碎机当中, 将果仁粉碎到一定的粒度后倒出, 用干净的塑料袋包装好, 放入冰箱。

1.2.2.2 提取方法

用电子天平精确称量一定量的 40 目左右的文冠果仁粉, 置于微波提取器的反应罐中, 加入一定体积的溶剂, 盖上橡胶塞, 打开微波提取器的电源, 调节好各项参数, 依次打开搅拌开关和微波开关进行提取操作, 到设定时间后微波提取仪自动关闭微波。关闭搅拌开关和电源后, 将混合液从反应罐中倒入到洗净干燥的烧杯中, 静置 0.5 h 后抽滤, 除去果渣, 用所选有机溶剂洗涤残渣 2~3 次, 将所有溶液过滤到烧瓶中, 得到澄清的淡黄色溶液, 最后进行旋转蒸发回收溶剂后即可得到文冠果仁油。

第一作者: 博士研究生, 副教授。

收稿日期: 2007-03-15, 改回日期: 2007-05-22

1.3 文冠果籽油的 GC- MS 分析方法

1.3.1 甲酯化方法^[5]

称取约 100mg 油样,置于具塞试管中,加入 1~2 mL 石油醚(30~60℃)与苯(体积比 1:1)的混合液,振摇使油脂溶解后,加入 1~2 mL,0.4 mol/L 的 KOH-甲醇溶液,混匀后在室温下静置 5~10 min,再加入 12mL 水,振摇静置取上层溶液,进行色谱分析。

1.3.2 气相色谱条件

GC 条件:RTX-5MS 型弹性石英毛细管(30 m, 0.25 mm, 0.25 μm);载气为高纯度氦气(99.999%);柱前压为 109.8 kPa,分流比为 20:1;柱内载气流量 1.30 mL/min;程序升温:150℃
10℃/min→220℃,220℃
5℃/min→280℃,280℃保持 3min;汽化室温度为 250℃;进样量为 1 μL。

1.3.3 质谱条键

EI 源,离子源温度 200℃;接口温度 270℃;电子能量 70 eV;倍增器电压 0.9 kV;溶剂延时 3.5

min;分辨率 800,扫描范围 40~450 amu。

1.4 试验设计^[6,7]

1.4.1 单因素试验设计

根据相关资料^[8,9],影响微波提取的主要因素有溶剂种类、物料与溶剂的比例、微波萃取辐射时间及温度、微波功率等。本试验分别选取正己烷、石油醚(沸程 30~60℃及 60~90℃)、无水乙醇、乙酸乙酯等作为提取剂,用索氏提取器提取文冠果油,根据得率的高低选出最佳溶剂;再分别选取料液比 1:5、1:8、1:12、1:16(g:mL),微波提取辐射时间 3、5、10、15、20 min,温度 30、45、60、75、90℃,微波功率 50、100、150、200、250 W 进行单因素试验,试验重复 2 次,完全随机安排,试验设计如表 1~表 4 所示(表 1~表 4 中的数字表示随机试验顺序)。

文冠果油得率/%=
$$\frac{\text{文冠果籽油的质量(g)}}{\text{文冠果仁粉的质量(g)}} \times 100$$

表 1 料液比完全随机化单因素试验设计方案

水平	A1 (1:5)	A2 (1:8)	A3 (1:12)	A4 (1:16)	A5 (1:20)
重复	(40g+200 mL)	(25 g+200 mL)	(18 g+216 mL)	(15g+240 mL)	(11g+220 mL)
1	76(7)	64(6)	23(1)	41(4)	61(5)
2	84(8)	91(9)	98(10)	30(2)	32(3)

注:其他试验条件:时间 10 min,温度 60℃,微波功率 50 W。

表 2 微波提取时间完全随机化单因素试验设计方案

水平	B1	B2	B3	B4	B5
重复	3 min	5 min	10 min	15 min	20 min
1	52(5)	74(7)	13(2)	91(10)	88(9)
2	17(3)	60(6)	03(1)	42(4)	78(8)

注:其他试验条件:料液比 1:16 g/mL,温度 60℃,微波功率 50W。

表 3 提取温度完全随机化单因素试验设计方案

水平	C1	C2	C3	C4	C5
重复	30℃	45℃	60℃	75℃	90℃
1	12(1)	44(4)	90(8)	49(5)	71(7)
2	98(10)	36(3)	93(9)	30(2)	58(6)

注:其他试验条件:时间 10 min,料液比 1:16 g/mL,微波功率 50 W。

表 4 微波功率完全随机化单因素试验设计方案

水平	D1	D2	D3	D4	D5
重复	50 W	100 W	150 W	200 W	250 W
1	78(8)	19(4)	88(9)	67(7)	55(6)
2	97(10)	18(3)	14(2)	46(5)	00(1)

注:其他试验条件:时间 10min,温度 60℃,料液比 1:16(g:mL)。

1.4.2 正交试验设计

根据单因素试验结果,选择微波萃取时间、温度、微波功率和料液比四因素进行四因素三水平正交试验,共做 9 个处理,每 1 个处理重复 2 次,按正交表中

所设计的各因素组合,精确称取所用的原料和所用的溶剂,加入到微波反应罐中进行提取,L₉(3⁴)正交试验设计表如表 5 所示。

表 5 L₉(3⁴) 正交试验因素水平表

水平	因 素			
	A(料液比) (g:mL)	B(提取时间) /min	C (温度)/℃	D(微波功率) /W
1	1:12	10	65	100
2	1:16	15	75	150
3	1:20	20	85	200

2 结果与分析

2.1 溶剂的选择

由于微波辅助提取文冠果籽油的实质仍然是液固萃取,因而采取索氏回流提取 8h,进行最佳溶剂的选择试验,同时还可获得文冠果种仁实际的含油量,结果如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,沸程 60~90℃的石油醚提取的文冠果籽油得率最高,其次是无水乙醇,正己烷、乙酸乙酯、沸程 30~60℃的石油醚这 3 种溶剂的文冠果油得率差异不显著。从文冠果油的得率考虑,选

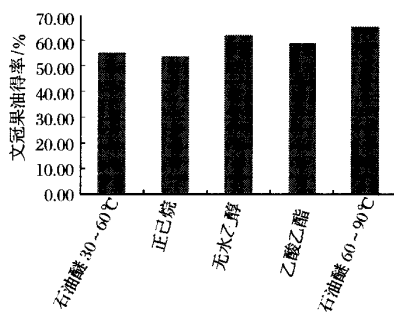


图1 不同溶剂提取对文冠果籽油得率的影响

择沸程 60~90℃ 石油醚作为微波萃取溶剂(即得文冠果种仁实际的含油量为 65.08%)。

2.2 单因素试验

2.2.1 料液比对文冠果籽油得率的影响

在固定反应时间 10 min, 温度 60℃, 微波功率 50 W 不变的条件下, 料液比分别取 1:5 g/mL、1:8 g/mL、1:12 g/mL、1:16 g/mL、1:20 g/mL 进行试验, 结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, 在料液比 1:5~1:16 之间, 油得率随料液比的增大呈明显上升的趋势, 料液比大于 1:16 则文冠果油得率增加很少, 这是由于对于一定质量的文冠果来说, 溶剂用量的增加, 降低了溶剂中油的浓度, 增加了固液接触面的浓度差, 从而提高了传质速率, 在一定时间内出油率增大, 当溶剂用量增大到一定程度后, 文冠果中的油大部分已被提取出来, 再增加溶剂用量, 出油率增加缓慢, 从经济角度考虑, 选择料液比 1:16 g/mL 适宜。

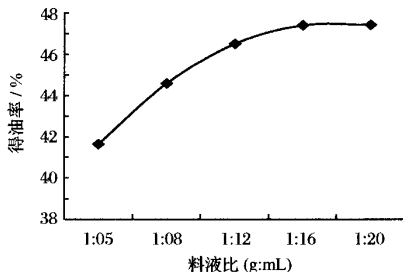


图2 料液比对文冠果油得率的影响

2.2.2 提取时间对文冠果油得率的影响

在固定反应温度 60℃, 微波功率 50 W, 料液比 1:16 (g:mL) 不变的条件下, 反应时间分别取 3、5、10、15、20 min 进行试验, 结果如图 3 所示。

从图 3 可以明显的看出, 提取时间 < 15 min 时, 油得率随着时间的增加而增加, 提取时间 > 15 min, 文冠果油得率增加很少, 这是因为 15 min 已将文冠果中绝大部分的油提取出了, 从节约时间的角度考

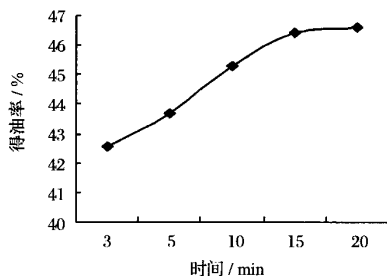


图3 提取时间对文冠果油得率的影响

虑, 选择提取时间 15 min 为宜。

2.2.3 提取温度对文冠果油得率的影响

在固定反应时间 10 min, 微波功率 50 W, 料液比 1:16 (g:mL) 不变的条件下, 反应温度分别取 30、45、60、75、90℃, 进行试验, 结果如图 4 所示。

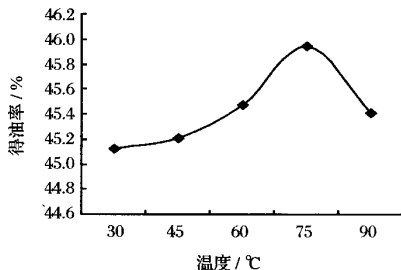


图4 提取温度对文冠果油的得率的影响

从图 4 中可以看出, 温度 < 75℃ 时, 油得率随着温度的上升而增加, 75℃ 时文冠果籽油的得率达到了最高, 温度 > 75℃ 时, 得率反而减小, 说明温度过高加快了溶剂的挥发, 从而影响油的得率, 所以提取温度选择 75℃ 为宜。

2.2.4 微波功率对文冠果油得率的影响

在固定反应时间 10 min, 反应温度 60℃, 料液比 1:16 (g:mL) 不变的条件下, 微波功率分别取 50、100、150、200、250 W 进行试验, 结果如图 5 所示。

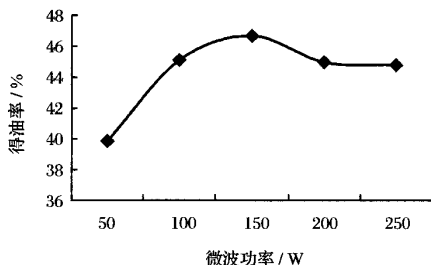


图5 微波功率对文冠果油得率的影响

从图 5 中可以看出, 微波功率对文冠果油得率的影响较大, 功率 < 150 W 时, 油得率随着功率的增大

而增加,150W 时文冠果油的得率达到了最大;功率 >150W 时,得率随着功率的增大反而减小,出现了下降的趋势,这可能是由于特定的物料都有一个微波作用效果最好的功率,因此本试验中微波功率选择 150W 为宜。

2.3 正交试验结果与分析

在单因素试验的基础上,采用正交试验对微波提取工艺条件进行优化,试验结果见表 6,极差分析、方差分析结果见表 7 和表 8。

表 6 L₉(3⁴) 正交试验结果

实验号	A	B	C	D	文冠果油得率/%
1	1	1	1	1	45.68
2	1	2	2	2	43.65
3	1	3	3	3	45.97
4	2	1	2	3	45.33
5	2	2	3	1	45.74
6	2	3	1	2	46.63
7	3	1	3	2	46.34
8	3	2	1	3	45.41
9	3	3	2	1	45.70

表 7 正交试验极差分析

项 目	A	B	C	D	
K ₁	135.30	137.35	137.72	137.12	Sum Σ = 410.79
K ₂	137.70	134.80	134.68	136.62	
K ₃	137.45	138.30	138.05	136.71	
K _{1/3}	45.10	45.78	45.91	45.71	
K _{2/3}	45.90	44.93	44.89	45.54	
K _{3/3}	45.82	46.10	46.02	45.57	
优水平	A ₂	B ₃	C ₃	D ₁	
R j	0.80	1.17	1.13	0.17	
主次顺序	B > C > A > D				

表 8 正交试验方差分析

方差来源	偏差平方和	自由度	方差	F 值	显著性
A	2.32111	2	1.60560	30.02244	*
B	4.38481	2	2.19241	40.99495	*
C	4.60388	2	2.30194	43.04300	*
D	0.09808	2	0.04904	0.91698	
误差 e	0.48135	9	0.05348		
总 和	11.88923	8	1.48615		

注:F_{0.05(2,2)} = 19, F_{0.01(2,2)} = 99

由方差分析结果可知,因素 A、B、C 对文冠果籽油得率的影响都为显著,因素 D 不显著,且因素 C 的 F 值因素大于 B,说明因素 C 的大于因素 B,因而各因素影响作用的主次顺序是:C、B、A、D。由极差分析结果可知,各影响因素的最优水平分别是 A₂B₃C₃D₁,本试验的最优水平组合为:A₂B₃C₃D₁,即料液比 1 : 16、时间 20min、温度 85℃、微波功率 100W。

采用 A₂B₃C₃D₁ 工艺条件进行微波辅助一次萃取文冠果油试验,重复 3 次,文冠果油得率分别为 47.57%、47.62%、47.58%,平均值为 47.59。在最佳条件组合条件下进行了不同提取次数的试验,结果如表 9 所示。

表 9 最佳条件组合不同提取次数试验结果

提取次数	文冠果油得率/%
1	47.59
2	50.65
3	52.68
4	53.27

由表 9 可知,在最佳工艺条件下提取 4 次数,文冠果籽油得率提高了近 5%。

2.4 文冠果籽油的组成分析结果

采用微波辅助方法提取的文冠果籽油的 GC-MS 分析图谱如图 6 所示,成分分析结果见表 10。

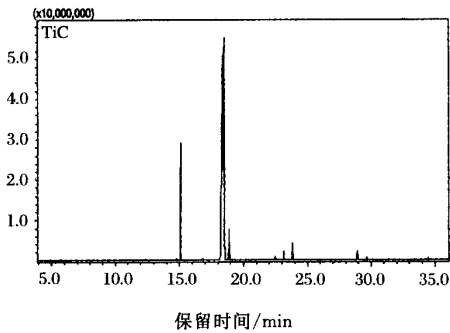


图 6 微波提取文冠果籽油的色谱图

表 10 微波提取文冠果油成分分析结果

峰号	保留时间/min	相对含量/%	分子式	化合物名称
1	7.58	7.12	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	hexadecanoic acid, 十六烷酸、棕榈酸
2	9.442	38.62	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	9,12-octadecadienoic acid, 亚油酸
3	9.497	25.34	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	9-octadecanoic acid, 油酸
4	9.708	3.25	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	octadecanoic acid, 硬脂酸
5	11.837	9.61	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	11-eicosenoic acid, 11-二十烯酸
6	12.113	0.42	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	eicosanoic acid, 花生酸
7	14.420	10.77	C ₂₃ H ₄₄ O ₂	13-docosanoic acid, 二十二烯酸
8	14.7	0.72	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	docosanoic acid, 二十二烷酸
9	17.053	3.73	C ₂₅ H ₄₈ O ₂	15-tetracosenoic acid, 二十四碳烯酸
10	17.334	0.42		heneicosanoic acid, 二十一烷酸

通过 GC-MS 分析所得文冠果籽油组分的质谱图,并参照标准谱图和质谱的裂解规律进行鉴定,微波提取的油鉴定出 10 种成分,其中亚油酸、油酸含量分别为 25.34%、38.62%。

2.5 讨论

微波辅助萃取文冠果油试验时间短,仅 20 min,该方法是一种高效省时的提取方法;但文冠果籽油的得率仅为 53.27%,提取率不高约 82%,还有待于一步研究探讨。

3 结论

(1)对微波辅助提取文冠果籽油的工艺条件进行了研究,通过单因素试验及正交试验确定了微波提取最佳工艺参数为:料液比 1:16(g:mL)、时间 20min、温度 85℃、微波功率 100W。在此条件下提取 4 次文冠果籽油的得率为 53.27%。

(2)文冠果籽油的化学成分较复杂,采用微波辅助方法鉴定出 10 种成分,分别为亚油酸、油酸、棕榈酸、二十二烯酸、11-二十烯酸、硬脂酸、二十四碳烯酸、二十二烷酸、花生酸、二十一烷酸,含量分别为 38.62%、25.34%、7.12%、10.77%、9.61%、3.25%、3.73%、0.72%、0.42%、0.42%。

参考文献

1 高述民,马 凯,杜希华,等. 文冠果(*Xanthoceras sorbi-*

folia Bunge)研究进展[J]. 植物学通报, 2002,19(3):296~301

- 2 叶玉彩,李现生,陈鲜霞. 木本燃料油能源树木文冠果生态特性及栽培技术[J]. 河南林业科技, 2005(2):55~56
- 3 黄玉广,乔荣群,赵 军. 文冠果营养及综合加工[J]. 食品研究与开发, 2004(3):73~76
- 4 朱 丹,胡 群,李霞冰. 文冠果化学成分预测与综合利用的研究[J]. 国土与自然资源研究, 1997(1):69~71
- 5 余珠花. 气相色谱法中油脂脂肪酸衍生化方法及其选择[J]. 粮食加工, 2004(6):64~66
- 6 林维宣主编. 试验设计方法[M]. 大连:大连海事大学出版社, 1995. 105~110,128~134
- 7 刘魁英主编. 食品研究与数据分析[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2005. 89~101
- 8 陈志慧. 微波辐射法萃取姜花挥发油的研究[J]. 时珍国医国药, 2005(3):613~614
- 9 Youn Yuen Shu, Ming Yu Ko, Yuan Shiun Chang. Microwave-assisted extraction of ginsenosides from ginseng root[J]. Microchemical Journal, 2003, 74:131~139
- 10 王 琴,关建山,刘文根. 微波法萃取芝麻油的工艺研究[J]. 中国油脂, 2002(4):11~12
- 11 ágnes Kovács, Katalin Ganzler, Livia Simon-Sarkadi. Microwave-assisted extraction of free amino acids from foods[J]. Springer-Verlag, 1998, 207:26~30
- 12 邵 海,李丽华,宫晓杰,等. 微波萃取核桃油工艺[J]. 辽宁石油化工大学学报. 2005(6):13~16

Optimization Condition for Extraction *Xanthoceras sorbifolia* Bunge Seeds Oil by Microwave Assistant and Its Composition Analysis

Deng Hong, Ji Shengduo, Li Zhaodi, Fan Xueceng

(Department of Food Engineering, Shaanxi Normal University, xi'an, 710062)

ABSTRACT The technical conditions for extracting oil from *Xanthoceras sorbifolia* Bunge seeds by microwave were studied. The effects of solvent types, microwave power, extracting time and temperature, ratio of material to solvent were discussed through single factor and orthogonal experiments. The compound of the oil from *Xanthoceras sorbifolia* Bunge seeds was analyzed by Gas chromatography—Mass spectrometry. The experimental results show that the optimal solvent was ligarine (60~90℃), the optimal conditions were as follows: ratio of material to solvent 1:16, reaction time 20 minutes, at 75℃, microwave power 100W. The main composition of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge oil were 9,12-Octadecadienoic acid, 9-Octadecanoic acid, Hexadecanoic acid, Octadecanoic acid, 11-Eicosenoic acid, 13-Docosanoic acid, 15-Tetracosenoic acid, etc. It showed that the microwave extraction was an efficient and economic.

Key words *Xanthoceras sorbifolia* Bunge, microwave, extracting, compound