

文冠果籽油的不同提取工艺及其组成成分比较<sup>1)</sup>

邓红 孙俊 范雪层 温焕斌

(陕西师范大学,西安,710062)

**摘要** 以文冠果籽为原料,通过比较文冠果籽油的冷榨提取、微波和超声波辅助提取试验结果及油品的组成成分,考查影响提取的主要因素,寻求最佳萃取方法。冷榨提取的较佳工艺条件为:压力(55±2)MPa, *m*(仁):*m*(壳)=9:1,压榨时间8h,常温(20~25℃),冷榨油得率为40.44%。微波提取的最佳工艺条件为:料(g):液(mL)=1:16,提取时间20min,提取温度85℃、微波功率100W,重复提取4次文冠果油的得率为53.27%。超声波辅助提取的最佳工艺条件为:料(g):液(mL)=1:10,提取温度60℃,提取时间35min,超声波频率60kHz,在该工艺条件下重复提取3次的最高得油率达60.18%。3种方法提取的文冠果油的化学成分有差异,共有成分为油酸、亚油酸等8种;超声波提取的油成分最多为11种,含有4.08%的丙丁酚。超声波萃取提取率高,工艺简单,是较理想的提取文冠果籽油的方法。

**关键词** 文冠果;冷榨;微波萃取;超声波萃取

**分类号** Q949.755.4

**Comparison of Different Extraction Technologies for Seed Oil of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge/Deng Hong, Sun Jun, Fan Xueceng, Wen Huanbin** (Department of Food Engineering, Shanxi Normal University, Xi'an 710062, P. R. China)//Journal of Northeast Forestry University. -2007,35(10). -39~41

Three kinds of extraction methods, cold pressing extraction, microwave-assisted extraction and ultrasound-assisted extraction, were used to extract the seed oil of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge. The components of the extracted oil were compared aiming to determine the optimum extraction method. The optimum extraction conditions for cold pressing method were obtained as pressure (55±2) MPa, ratio of Kernel to husk 9:1, pressing time 8 hours, temperature 20~25 degree C, and oil yielding ratio 40.44%. The optimal technological parameters for microwave extraction were obtained as solid/liquid ratio 1:16 (mass/volume), extraction time 20 minutes, temperature 85 degree C, microwave power 100 W, and oil yielding ratio 53.27%. The suitable conditions of ultrasound extraction were obtained as solid/liquid ratio 1:10 (mass/volume), ultrasonic frequency 60 kHz, temperature 60 degree C and extraction time 35 minutes, and oil yielding ratio 60.18%. The chemical components of *X. sorbifolia* seed oil extracted by the three methods are different, and the common components of fatty acid are linoleic acid, oleic acid, palmitic acid, octadecanoic acid, and ect. The seed oil extracted by ultrasonic-assisted extraction method contains 11 kinds of components and 4.08% of probutols. Therefore, ultrasonic-assisted extraction is the best method for *X. sorbifolia* seed oil extraction in terms of its high extraction ratio and simple processing means.

**Key words** *Xanthoceras sorbifolia*; Cold pressing; Microwave extraction; Ultrasonic extraction

文冠果(*Xanthoceras sorbifolia* Bunge)又称文官果、木瓜、文光果、僧灯木道等,属无患子科文冠果属落叶乔木或大灌木。文冠果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,有“北方油茶”之称<sup>[1-2]</sup>。文冠果种子含油率在40%~50%,种仁含油率为55%~70%,且多为不饱和脂肪酸,其中油酸30.0%、亚油酸42.9%,还有二十碳烯酸、棕榈酸、亚麻酸等成分,营养极其丰富<sup>[3]</sup>。文冠果结实早,产量高,一般栽植3a即开始结实,7~8a产量迅速增加,其抗寒、抗旱能力及适应性极强,是我国北方地区很有发展前途的木本油料和水土保持树种,亦是优良的园林绿化美化观赏树木<sup>[4]</sup>。文冠果在陕西、山西、内蒙古、河南、宁夏、新疆、甘肃、东北各省及华北北部均有分布,全国现有文冠果栽培面积约5.33万hm<sup>2</sup>,年产种子在100万kg以上<sup>[5]</sup>。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,开发文冠果这种生物质能源已引起广泛关注,大力发展文冠果种植业势在必行;且开发木本油料资源已经成为增加燃油能源,解决世界燃料油严重不足的新的有效途径。有关文冠果种仁、种壳、文冠果油的组成分析目前已有一些报道<sup>[6-8]</sup>,但对文冠果油提取工艺的研究尚属空白。笔者通过冷榨、微波及超声波辅助萃取陕西志丹

文冠果籽油,考查影响文冠果油提取主要因素的变化规律,寻求最佳提取工艺条件,并用气相色谱—质谱法对提取的文冠果籽油成分进行分析对比,为更好地开发利用我国特有的文冠果资源提供基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料、仪器设备、试剂

**原料。**文冠果籽购自陕西省志丹县特种作物研究所,挑选完整、饱满、无虫害的文冠果籽作为试验原料。

**主要仪器。**CARVER LABORATORY PRESS(静压式榨油机);FREDS. CARVER. INC公司;JY98-3D型超声波细胞粉碎仪;宁波新芝生物科技股份有限公司;NJC03-2型微波提取器;南京杰全微波设备有限公司;QP2010型气相色谱—质谱仪;日本岛津公司,色谱柱为30m×0.25mm×0.25μm的毛细管柱,内涂SE-54;DFY-5L/40型低温反应浴;巩义市予华仪器有限公司;KE-52AA型旋转蒸发器;上海亚荣生化仪器;JA2003N型电子天平;上海精密科学仪器有限公司;KDF-2311型康达多功能食品破碎机;天津市达康电器有限公司;玻璃仪器气流烘于器;郑州长城科工贸有限公司;电热恒温水浴锅;北京科伟永鑫实验仪器设备厂等。

**试验试剂。**石油醚(分析纯,沸程60~90℃);天津市富宇精细化工有限公司;冰醋酸、氢氧化钾、乙醚、氯仿均为国产(分析纯)。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 文冠果籽油提取工艺流程

1) 陕西师范大学开放实验室项目。

第一作者简介:邓红,女,1967年1月生,陕西师范大学食品工程系,副教授。

收稿日期:2006年11月25日。

责任编辑:戴芳天。

文冠果→清洗、烘干→整果破碎→壳仁分离→  
果壳粉碎→配比混合→冷榨→文冠果籽油→组成分析

↑  
种仁粉碎→{微波萃取→料液分离(抽滤)→  
                  {超声波浸  
旋转蒸发→文冠果油→组成分析。

↓  
回收溶剂

### 1.2.2 冷榨提取文冠果油

采用静压式机械压榨制备文冠果油,每次加料 500 g,采用不同的仁壳比,温度为室温(20~25℃)<sup>[9]</sup>,操作要点如下:

①清洗、烘干。挑选出有虫害的、干瘪的文冠果籽,用自来水清洗,去除黏附在表面的杂质,低温烘干或自然晾干。②手工整果破碎。③混合配比。仁壳比分别为 6:4、7:3、8:2、9:1 及 10:0。④压榨。初始压力约在 10 MPa 左右开始出油,缓慢升压,最终压力保持在(55±2)MPa,维持压力 6~8 h。

### 1.2.3 超声波辅助提取

将 30 g 文冠果仁粉(40 目)样品装入 500 mL 烧瓶中,按一定的液料比加入沸程 60~90℃的石油醚。在一定的超声频率和温度下,放入超声波反应器中萃取数分钟,取出冷却至室温后小心倒出溶液。用 300 mL 石油醚分次洗涤烧瓶残渣,将所提溶液过滤到烧瓶中,减压蒸馏后得到文冠果油,用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥 24 h 称质量,重复 3 次计算油得率<sup>[10-11]</sup>。

试验设计:料液比、超声时间、超声频率和提取温度 4 因素为变量,采用二次回归旋转组合设计法安排试验<sup>[12-13]</sup>,试验因素和水平见表 1,共做 32 个处理,统计分析软件:DPS v3.0 专业版。

表 1 超声波辅助提取试验因素和水平

水平	料液比 (g:L)(X <sub>1</sub> )	提取温度 (X <sub>2</sub> )/℃	提取时间 (X <sub>3</sub> )/min	超声波频率 (X <sub>4</sub> )/kHz
-2	1:7	55	20	20
-1	1:8	60	25	40
0	1:9	65	30	60
1	1:10	70	35	80
2	1:11	75	40	100

### 1.2.4 微波辅助萃取

准确称取 20 g(40 目)文冠果样品放入微波提取器中,按一定的液料比加入沸程 60~90℃的石油醚,在一定的提取温度和微波功率下进行微波萃取数分钟,重复 3 次。将所提溶液过滤到烧瓶中,用 300 mL 石油醚分次洗涤烧瓶残渣,收集滤液,减压蒸馏后得到文冠果油,用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥 24 h 称质量,计算得率<sup>[14-15]</sup>。

试验设计:选择微波萃取时间、温度、微波功率和料液比 4 因素进行 4 因素 3 水平正交试验,共做 9 个处理。按正交表中设计的各因素组合,精确称取所用的原料和溶剂,加入到微波反应罐中进行提取,L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交试验设计表如表 2 所示。

文冠果油得率=(文冠果油的质量/文冠果仁粉的质量)×100%。

表 2 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)微波辅助萃取正交试验因素水平表

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

## 1.3 文冠果油组成成分的 GC-MS 分析

### 1.3.1 甲酯化方法

称取约 100 mg 油样,置于具塞试管中,加入 1~2 mL 石油醚(30~60℃)与苯(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 12 mL 水,振摇静置取上层溶液,进行色谱分析<sup>[16]</sup>。

### 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:150~220℃(以 10℃/min 的速度),220~280℃(以 5℃/min 的速度),280℃保持 3 min,汽化室温度为 250℃,进样量为 1 μL。

### 1.3.3 质谱条件

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 u。

## 2 结果与讨论

### 2.1 文冠果油冷榨提取试验结果

由于本试验所用的冷榨机可调节的参数非常有限,且使用压力基本固定,为 55~60 MPa,因而只进行了简单的冷榨试验,油得率与仁壳比、压榨时间的结果见表 3。

表 3 文冠果油的冷榨提取试验结果

试验号	m(仁):m(壳)	压榨时间/h	油得率/%
1	6:4	6	28.74
2	6:4	8	29.13
3	7:3	6	30.88
4	7:3	8	31.07
5	8:2	6	32.75
6	9:1	6	39.09
7	9:1	8	40.44
8	10:0	8	38.36

由表 3 可知,仁壳比对文冠果油得率的影响大于压榨时间,仁壳比越大混合物料中的种壳就越少,被种壳吸附的油量就越少,提取率越高。但完全用种仁进行压榨,由于物料被压实,失去了油的通道,文冠果油的得率反而下降,所以 m(仁):m(壳)=9:1 较好。同时由表 3 也可知,延长压榨时间对提高出油率有一定作用,但不明显,压榨时间以 8 h 为宜。

### 2.2 微波辅助萃取文冠果油正交试验结果与分析

采用正交试验对微波提取工艺条件进行优化,试验结果分析见表 4,极差、方差分析结果见表 5。

表 4 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交试验结果与分析

试验号	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
K <sub>1</sub>	135.30	137.35	137.72	137.12	总计 410.79
K <sub>2</sub>	137.70	134.80	134.68	136.62	
K <sub>3</sub>	137.45	138.30	138.05	136.71	
K <sub>1/3</sub>	45.10	45.78	45.91	45.71	
K <sub>2/3</sub>	45.90	44.93	44.89	45.54	
K <sub>3/3</sub>	45.82	46.10	46.02	45.57	
优水平	A <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	
R <sub>j</sub>	0.80	1.17	1.13	0.17	
主次顺序	B > C > A > D				最佳组合 A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub> D <sub>1</sub>

由方差分析结果可知,因素 A、B、C 对文冠果油得率的影响都为显著,因素 D 不显著,且因素 C 的 F 值大于因素 B 的,说明因素 C 的影响大于因素 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 A<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、C<sub>3</sub>、D<sub>1</sub>,本试验的最优水平组合为:A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>1</sub>,即料(g):液(mL)=1:16、时间 20 min、温度 85℃、微波功率 100 W。在该工艺

条件下,重复提取 4 次最高得油率可达 53.27%。

表 5 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	2.321 11	2	1.605 60	30.022 44	*
B	4.384 81	2	2.192 41	40.994 95	*
C	4.603 88	2	2.301 94	43.043 00	*
D	0.098 08	2	0.049 04	0.916 98	
误差	0.481 35	9	0.053 48		
总和	11.889 23	8	1.486 15		

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

### 2.3 超声波辅助浸提文冠果籽油试验的结果与分析

选用 4 因素的 2 次正交旋转组合设计表进行试验,优化文冠果油提取的工艺条件,试验结果方差分析见表 6。

表 6 试验结果方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	比值 F	显著水平 p
$X_1$	20.221 7	1	20.221 7	10.261 56	0.004 27
$X_2$	18.603 2	1	18.603 2	9.440 25	0.005 78
$X_3$	38.430 7	1	38.430 7	19.501 78	0.000 24
$X_4$	11.523 2	1	11.523 2	5.847 48	0.024 77
$X_1^2$	25.353 1	1	25.353 1	12.865 52	0.001 74
$X_2^2$	8.204 6	1	8.204 6	4.163 46	0.054 08
$X_3^2$	9.120 0	1	9.120 0	4.627 98	0.043 25
$X_4^2$	12.454 2	1	12.454 2	6.319 93	0.020 16
$X_1X_2$	0.146 3	1	0.146 3	0.074 24	0.787 92
$X_1X_3$	0.493 5	1	0.493 5	0.250 43	0.621 98
$X_1X_4$	3.394 8	1	3.394 8	1.722 70	0.203 51
$X_2X_3$	1.237 7	1	1.237 7	0.628 05	0.436 93
$X_2X_4$	7.466 6	1	7.466 6	3.788 93	0.065 09
$X_3X_4$	0.082 7	1	0.082 7	0.041 94	0.839 70
回归	156.732 3	14	11.195 2	$F_2 = 5.681$	0.000 85
剩余	41.383 1	21	1.970 6		
失拟	13.680 0	10	1.368 0	$F_1 = 0.543$	0.840 08
误差	27.703 1	11	2.518 5		
总和	198.115 4	35			

对回归系数进行显著性检验,在  $\alpha = 0.10$  显著水平上剔除不显著项,得到优化后的回归方程为:

$$Y = 51.125 00 + 0.917 92X_1 - 0.880 42X_2 + 1.265 42X_3 - 0.692 92X_4 - 0.890 10X_1^2 - 0.506 35X_2^2 - 0.533 85X_3^2 - 0.623 85X_4^2 - 0.683 13X_2X_4。$$

运用 DPS 软件对试验的最优工艺参数进行统计分析,得出出油率最高的各个因素组合为:料(g):液(mL) = 1:10、提取温度为 60℃、超声时间为 35 min、超声波频率为 60 kHz。在该工艺条件下,一次出油率可达 52.26%,重复提取 3 次最高出油率可达 60.18%,提取率高达 92.47%。

### 2.4 不同方法提取文冠果籽油的组成成分比较

不同方法提取的文冠果籽油的组成成分 GC-MS 分析结果如表 7 所示。

表 7 不同方法提取文冠果籽油的质量分数 %

化合物名称	冷榨提取	超声波提取	微波提取
棕榈酸(Hexadecanoic acid)	10.04	9.02	7.12
亚油酸(9,12-Octadecadienoic acid)	42.36	38.75	38.62
油酸(8-Octadecanoic acid)	31.81	23.56	25.34
硬脂酸(Octadecanoic acid)	2.60	3.35	3.25
11-二十碳烯酸(11-Eicosenoic acid)	6.08	8.59	9.61
花生酸(Eicosanoic acid)	—	0.34	0.42
二十二碳烯酸(13-Docosanoic acid)	5.29	8.68	10.77
二十二烷酸(Docosanoic acid)	0.38	0.49	0.72
二十四碳烯酸(15-Tetracosenoic acid)	1.44	2.81	3.73
二十四烷酸(Tetracosanoic acid)	—	0.33	—
二十一烷酸(Heneicosanoic acid)	—	—	0.42
丙丁酚(Probucol)	—	4.08	—

由表 7 可知,文冠果油化学成分较复杂,冷榨提取、超声波提取、微波提取的油分别有 8、11、10 种成分,3 种方法提取的文冠果

油有 8 种相同成分,超声波提取与微波提取的油有 9 种相同成分,共被鉴定出 12 种成分。冷榨、超声波、微波 3 种方法萃取的文冠果油主要化学成分为亚油酸、油酸、棕榈酸、二十烯酸,3 种萃取方法的 4 种成分的总量分别为 90.29%、79.92%、80.69%。

超声波萃取的文冠果油成分较多,其中包含 4.08% 的丙丁酚,丙丁酚具有调节血脂及抗动脉硬化、抗氧化等作用,在医药领域有重要用途。

### 2.5 讨论

不同工艺方法提取文冠果油的最佳条件不同,文冠果油的萃取率不同,不同提取方法所提取的文冠果油的化学成分也有差异。超声波萃取的油得率最高,微波萃取时间最短,冷榨提取的亚油酸、油酸质量分数高,3 种方法各有特点,3 种工艺方法提取文冠果油均是可行的。

### 3 结论

冷榨提取的较佳工艺条件为:压力(55±2)MPa,  $m(\text{仁}):m(\text{壳}) = 9:1$ ,压榨时间 8 h,温度 20~25℃,冷榨油得率为 40.44%。

微波辅助提取的最佳工艺条件为:料(g):液(mL) = 1:16、提取时间 20 min、提取温度 85℃、微波功率 100 W,重复提取 4 次文冠果油的得率为 53.27%。

超声波辅助提取的最佳工艺条件为:料(g):液(mL) = 1:10,提取温度 60℃,提取时间 35 min,超声波频率 60 kHz,在该工艺条件下重复提取 3 次得油率为 60.18%。

利用冷榨提取、超声波、微波辅助 3 种方法提取的文冠果籽油,共有成分为油酸、亚油酸、棕榈酸、硬脂酸等 8 种,其中超声波萃取的文冠果籽油成分较多为 11 种,还含有 4.08% 的丙丁酚,超声萃取的油品质稳定,萃取率高达 92.47%,是提取文冠果油的较理想方法。冷榨萃取的文冠果油成分较少,萃取率低,但亚油酸、油酸含量高,适合做高品质的食用油。

### 参 考 文 献

- [1] 高启明,侯江涛,李阳.文冠果的栽培利用及开发前景[J].中国林副特产,2005,75(4):56-57.
- [2] 高述民,马凯,杜希华,等.文冠果研究进展[J].植物学通报,2002,19(3):296-301.
- [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,2004,25(3):73-76.
- [4] 郑立文,宋福林,孙明远,等.木本油料树种——文冠果[J].落叶果树,2006(2):12-13.
- [5] 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,2005,25(2):55-56.
- [6] 朱丹,胡群,李霞冰.文冠果化学成分预试与综合利用的研究[J].国土与自然资源研究,1997(1):69-71.
- [7] 王红斗.文冠果的化学成分及综合利用研究进展[J].中国野生植物资源,1998,17(1):13-16.
- [8] 李军,李霞冰,姚家彪.文冠果油中脂肪酸成分的色—谱法鉴定[J].植物资源与环境,1993(2):28-32.
- [9] 朱文鑫,胡群亮,相海,等.油菜籽直接冷榨制油工艺的研究与应用[J].中国油脂,2005,30(3):16-18.
- [10] Pan Xuejun, Niu Guoguang, Liu Huizhou. Microwave-assisted extraction of tea polyphenols and tea caffeine from green tea leaves[J]. Chemical Engineering and Processing, 2003,42(2):129-133.
- [11] Gong Shengzhao, Cheng Jiang, Yang Zhuoru. Microwave-assisted extraction of essential oil from citrus grandis peel[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2005,25(4):67-70.
- [12] 林维宣.试验设计方法[M].大连:大连海事大学出版社,1995:267-281.
- [13] 刘魁英.食品研究与数据分析[M].北京:中国轻工业出版社,2005:182-191.
- [14] Zhang Ying, Wang Zhenyu, Chen Xiaoqiang. Ultrasound-associated extraction of seed oil of Korean pine[J]. Journal of Forestry Research, 2005,16(2):140-142.
- [15] Li H Z, Lester P, Jochen W. High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans[J]. Food Research International, 2004,37(7):731-738.
- [16] 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.