

溶剂法提取花椒籽油的研究

黄文捷¹, 苏印泉^{1*}, 杨芳霞¹, 李秀红¹, 薛刚¹, 小林昭雄²

(1. 西北农林科技大学 林学院, 陕西 杨陵 712100; 2. 日本大阪大学, 日本 大阪府 565-0871)

摘要:首先采用不同溶剂提取花椒油, 确定石油醚为最佳提取溶剂。在此基础上, 通过正交试验对花椒籽油的提取工艺进行了优化, 结果得出最佳的工艺条件为: 以石油醚为提取溶剂, 在料液比 1:13, 提取温度 60℃ 下, 提取 2 次, 每次 2 h。在此工艺条件下, 花椒籽油的提取率达到 90% 以上。同时利用气相色谱对花椒籽油的脂肪酸组成进行了测定, 结果表明, 花椒籽油中以油酸和亚油酸含量最高, 最少为棕榈油酸。

关键词:溶剂提取; 花椒籽油; 气相色谱

中图分类号: S789.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-7461(2008)04-0149-03

A Study on Extracting Prickly Ash Seed Oil with Organic Solvent

HUANG Wen-jie¹, SU Yin-quan¹, YANG Fang-xia¹, LI Xiu-hong¹, XUE Gang¹, KOBAYASHI Akio²

(1. College of Forestry, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2. Osaka University, Osaka 565-0871, Japan)

Abstract: Prickly ash seed oil was first extracted by different solvents to determine the optimal one, and the result showed that petroleum ether was the best. After that, on the basis of single factor experiment, the orthogonal test was used in optimization of technological parameters. The optimum technological condition was that prickly ash seed was extracted by petroleum ether at the ratio of 1 (material) : 13 (petroleum ether) and 60℃ for 2 times and 2 hours per time, under which the extracted rate could be as high as 90%. Determined by the GC, the result showed that oleic acid and linoleic acid content were high, while palmitoleic was low.

Key words: solvent extraction; prickly ash seed oil; GC

花椒 (*Zanthoxylum bungeagum* Maxim) 属芸香科多年生灌木或小乔木, 在我国有 2600 a 多的栽培历史。我国是花椒的第一大生产国, 目前的栽培面积达 80 万 km² 多, 主要分布在陕西 (韩城、宜川、凤县)、河北、四川、山西、山东等地。花椒籽是花椒果皮生产中的主要副产物, 其产量占花椒果实的一半^[1,2]。

花椒籽油含丰富的多不饱和脂肪酸^[3], 如 α -亚麻酸 (17.37%~24.13%)、亚油酸 (25.27%~32.64%) 和油酸 (25.27%~31.37%), 其中 α -亚麻酸是人体必需的脂肪酸和人体细胞的重要成分, 又是维系人体发育和保持身体健康的必要脂肪酸, 在

人体内参与磷脂的合成和代谢, 进而转化为人体必需的生命活性因子 EPA (二十碳五烯酸) 和 DHA (二十二碳六烯酸)^[4], α -亚麻酸具有的降血脂、降血压、降血糖、预防和抑制心脑血管疾病、抑制癌症的发生和转移、抑制衰老、保护视力、增强智力等八大功效^[5], 已被国际医学界、营养界所公认, 且无任何毒副作用, 保健和治疗效果显著。花椒籽油碘值较高, 在空气中易氧化聚合形成坚硬膜层, 可作为工业用油, 用来生产涂料、肥皂、磺化油、润滑油等化工产品^[6]。另外, 花椒籽油还可作为生产生物柴油的原料^[7,8]。因此, 花椒籽油具有不可忽视的经济价值。

本文对溶剂提取法制取花椒籽油进行了研究,

收稿日期: 2007-11-03 修回日期: 2007-12-24

基金项目: 中日 NEDO 合作项目 (160109)。

作者简介: 黄文捷, 男, 在读硕士研究生, 主要从事林产化学研究。

* 通讯作者: 苏印泉, 男, 教授, 主要研究野生植物开发利用。E-mail: syq009@126.com.

在单因素实验的基础上,利用正交实验结合方差分析对花椒籽油的提取工艺进行了优化,并用气相色谱测定了其脂肪酸组成。

1 材料与方法

1.1 实验材料及仪器

花椒籽(去壳),石油醚(60~90℃),正己烷,乙醚均为国产分析纯(西安化学试剂厂),Agilent GC6890 气相色谱仪,SENCO R 系列 旋转蒸发器(上海申生科技有限公司),DK-98-1 型电热恒温水浴锅(天津市泰斯特仪器有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 原料预处理 将花椒籽中残余的壳和枝拣出,随后放入真空干燥箱,40℃下干燥 24 h,取出后粉碎,备用。

1.2.2 花椒籽脂肪的测定 索氏提取法^[9]。

1.2.3 溶剂提取的单因素考察

1.2.3.1 不同溶剂提取对花椒籽油提取率的影响 称取 5 g 左右的花椒籽放入圆底烧瓶,分别用乙醚,石油醚和正己烷作溶剂,料液比 1:13,提取 2 h,过滤,浓缩回收溶剂,然后将花椒籽油放入 40℃真空干燥箱内,干燥一定时间后,取出称重,计算花椒籽油提取率,确定最佳提取溶剂。

1.2.3.2 料液比对花椒籽油提取率的影响 称取 5 g 左右的花椒籽放入圆底烧瓶,用石油醚作溶剂,在 60℃下分别按料液比 1:7,1:9,1:11,1:13,1:15 提取 2 h,然后按照 1.2.3.1 的步骤,计算提取率,确定最佳料液比。

1.2.3.3 提取温度对花椒籽油提取率的影响 称取 5 g 左右的花椒籽放入圆底烧瓶,用石油醚作溶剂,料液比 1:13,分别在 30℃,40℃,50℃,60℃,70℃下提取 2 h,然后按照 1.2.3.1 的步骤,计算提取率,确定最佳提取温度。

1.2.3.4 提取时间对花椒籽油提取率的影响 称取 5 g 左右的花椒籽放入圆底烧瓶,用石油醚作溶剂,料液比 1:13,在 60℃下分别提取 30 min,1 h,2 h,3 h,4 h,然后按照 1.2.3.1 的步骤,计算提取率,确定最佳提取时间。

1.2.4 设计正交试验优化提取工艺 在单因素试验结果的基础上,采用 L₉(3⁴)正交表排列进行正交试验,优化花椒籽油的提取工艺条件。

1.2.5 提取率的计算

花椒籽油提取率(%) = 提取的花椒籽油量 / (原料重 × 脂肪含量) × 100%

1.2.6 花椒籽油成分的气相色谱分析 采用快速

甲酯化法^[10,11]结合内标法对其成分进行分析。色谱条件:柱温:采取程序升温方式,150℃保持 0.5 min;25℃/min,140~190℃,保持 1 min;4℃/min,190~225℃,保持 1 min;2℃/min,225~240℃,保持 3 min。分流比 100:1,氮气流速 1 mL/min,进样量为 1 μL。

2 结果与讨论

2.1 花椒籽脂肪的测定结果

花椒籽脂肪含量为 25.16%。

2.2 单因素试验结果

2.2.1 提取溶剂对花椒籽油提取率的影响

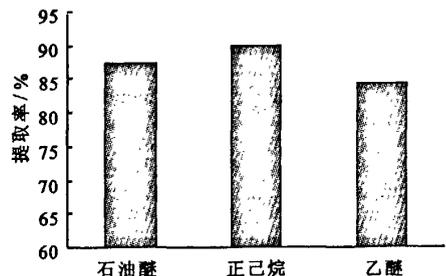


图 1 提取溶剂对提取率的影响

Fig. 1 The effect of different solvents on the extraction

由图 1 可以看出,3 种不同溶剂提取花椒籽油的结果为:正己烷>石油醚>乙醚,但从经济角度考虑,本研究选用石油醚作为提取溶剂。

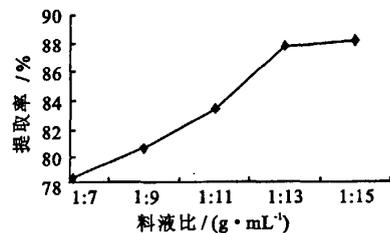


图 2 料液比对提取率的影响

Fig. 2 The effect of solvent volume on the extraction

2.2.2 料液比对提取率的影响 从测定结果可知,随着溶剂用量的增大,提取率在增大,在 1:13 和 1:15 之间提取率已变化不大。对于一定质量的原料来说,溶剂用量的增加,会降低溶剂中花椒籽油的浓度,增加了花椒籽原料与溶剂接触界面处的浓度差,从而提高了传质速率,在一定时间内提油率增大。当溶剂用量增大一定程度后,由于花椒籽中的油大部分已被提取出来,再增加溶剂用量,提取率基本保持不变。从经济角度考虑,溶剂用量也不应太大。因此,选择 1:13 为适宜的料液比。

2.2.3 提取温度对提取率的影响 由图 2 可以看出,随着温度的增加,花椒籽油提取率基本呈现上升

的趋势,温度达到 60℃时,提取率达到最大,到 70℃时提取率略有下降,可能是因为温度超过了石油醚的沸程,石油醚挥发过快,导致料液比降低,从而影响提取率,因此将提取温度定在 60℃为宜。

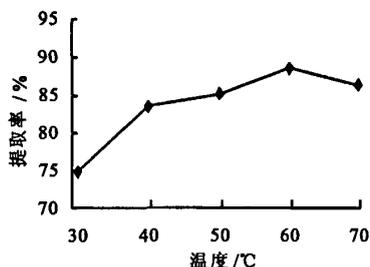


图 3 提取温度对提取率的影响

Fig. 3 The effect of temperature on the extraction

2.2.4 提取时间对提取率的影响 由图 4 可以看出,提取效果随着提取时间延长而增加,提取时间过短,花椒籽油不完全,提取 2 h 后,花椒籽油提取率已变化不大,因此提取时间选用 2 h 为宜。

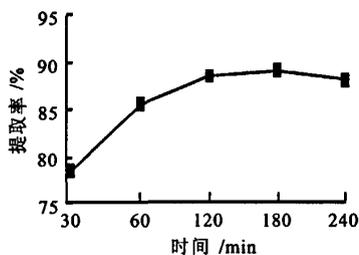


图 4 提取时间对提取率的影响

Fig. 4 The effect of time on the extraction

表 1 试验因素水平表

Table 1 Factors and levels of the extraction

水平	A 温度/°C	B 料液比/g, mL	C 时间/h
1	40	1:12	1
2	50	1:13	2
3	60	1:14	3

2.3 正交试验优化花椒籽油提取工艺

由表 2 可知,A 因素对花椒籽油提取率的影响最大,其次分别是 C,B。从表 3 也可看出,A 因素对花椒油提取率的影响达到显著水平,C,B 因素对花椒油提取率的影响也达到较显著水平。因此,得出花椒油最佳提取工艺组合为 A₃B₂C₂,即石油醚在料液比 1:13,温度 60℃下,提取 2 h。

2.4 提取次数对提取率的影响

由表 4 可知,随着提取次数的增加,提取率也在增加,但当提取次数大于 2 时,提取率增加变得缓慢,说明经过 2 次提取时,花椒籽油已基本提取完全,故提取次数定为 2 次。故综合上述结果,花椒籽油的最佳提取工艺为:石油醚在料液比 1:13,温度 60℃下,提取 2 次,每次 2 h。

表 2 正交试验结果与分析

Table 2 The result and analysis of the orthogonal experiment

序号	A 温度	B 料液比	C 时间	D 空列	花椒籽油得率
1	1	1	1	1	0.683 9
2	1	2	2	2	0.851 2
3	1	3	3	3	0.748 7
4	2	1	2	3	0.802 9
5	2	2	3	1	0.780 4
6	2	3	1	2	0.839 2
7	3	1	3	2	0.833 4
8	3	2	1	3	0.890 1
9	3	3	2	1	0.922 0
K ₁	2.283	2.319	2.412	2.385	
K ₂	2.421	2.523	2.577	2.523	
K ₃	2.646	2.511	2.364	2.442	T=7.353
k ₁	0.761	0.773	0.804		
k ₂	0.807	0.841	0.859		
k ₃	0.882	0.837	0.788		
极差 R	0.121	0.068	0.071		

表 3 方差分析结果

Table 3 Results of analysis of variance

方差来源	离差平方和	自由度	F 值	P 值
A	0.022 38	2	22.16	<0.05
B	0.013 63	2	13.50	<0.1
C	0.013 22	2	13.09	<0.1
D(误差)	0.001 01	2		
总和	0.050 24	8		

注: F_{0.1}(2,2)=9.00, F_{0.05}(2,2)=19.00, F_{0.01}(2,2)=99.00

表 4 提取次数的影响

Table 4 The effect of extraction times on the extraction

次数	1	2	3
得率	86.52	91.35	92.47

2.5 最佳工艺验证试验

在得出的最佳工艺条件下,进行了三次重复试验(见表 5),花椒籽油的平均提取率达到了 91.52%。

表 5 验证试验结果

Table 5 Results of experimental verifications

试验号	1	2	3	平均提取率
花椒籽油提取率/%	91.37	92.45	90.72	91.52

2.6 气相色谱分析结果

由气相色谱测定结果显示,溶剂提取的花椒籽油中脂肪酸甲酯主要有棕榈酸甲酯、棕榈油酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、硬脂酸甲酯。由内标法分析计算,花椒籽油脂肪酸甲酯中以油酸甲酯含量最高,其次亚油酸甲酯,最少为棕榈油酸甲酯。由此,测得花椒籽油主要脂肪酸组成如表 6,这与庄世宏等^[3]研究的结果相近。

(下转第 159 页)

部分与低分子量部分所占比例往往并不一致,诸多的因素导致了外源激素对分子量及分布影响的多样性。

参考文献:

[1] 李芳东,杜红岩.杜仲[M].北京:中国中医药出版社,2001,260-280.

[2] 杜红岩,赵戈,卢绪奎.论我国杜仲产业化与培育技术的发展[J].林业科学研究,2000,13(5):554-561.

[3] 任宪威.树木学[M].北京:中国林业出版社,1997.

[4] 严瑞芳.一种古老而又年轻的天然高分子-杜仲胶[J].高分子通报,1989,2(2):39-44.

[5] 温海波.凝胶渗透色谱法测定顺丁橡胶分子量分布[J].炼油与化工,2004,15(3):19-30.

[6] 赵光贤.橡胶结构和性能的关系[J].特种橡胶制品,2005(5):39-45.

[7] 张乔.杜仲橡胶的开发与利用[J].橡胶工业,1996,43(11):690-693.

[8] 杜红岩,谢碧霞,邵松梅.杜仲胶的研究进展与发展前景[J].中

南林学院学报,2003,23(4):95-99.

[9] 杨振堂,臧埔,胡桂珍,等.杜仲组织培养中培养基与含胶量关系的研究[J].特产研究,1999(1):6-9.

[10] 杨振堂,臧埔,胡桂珍,等.杜仲组织培养中培养基与含胶量关系的研究[J].特产研究,1991(1):1-4.

[11] 崔玲华,王会文,陈新宇.提高杜仲叶含胶量化控技术研究[J].林业科技通讯,1995(1):31-32.

[12] 马小军译.2-二乙氨基乙基-3,4-双氯苯基醚对杜仲生长和杜仲胶含量的影响[J].国外医药.植物药分册,1995,10(2):71-73.

[13] 岳杰,苏印泉,李雪红,等.杜仲不同无性系叶中杜仲胶含量及相对分子量研究[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2006,34(4):51-54.

[14] 潘瑞熾.植物生理学[M].北京:高等教育出版社,2004.

[15] Quinlan D J, Weaver R J. Influence of benzyl adenine leaf darkening and ringening on movement of 14c-labeled of *vikiis vinifero* L. [J]. Plant physiol, 1969,44:1247.

(上接第 151 页)

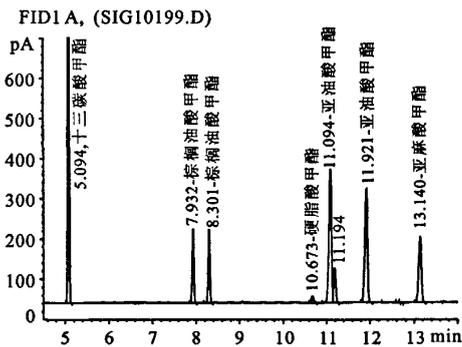


图 5 花椒籽油的脂肪酸甲酯组成气相色谱图

Fig. 5 GC graph of composition of methyl esters in Chinese prickly ash seed oil

表 6 花椒籽油脂肪酸组成

Table 6 Fatty acid composition of Chinese prickly ash seed oil

棕榈酸	硬脂酸	棕榈油酸	油酸	亚油酸	亚麻酸
C18:0	C18:0	C16:1	C18:1	C18:2	C18:3
10.354	1.089	10.849	35.888	24.845	15.870

3 结论

石油醚是提取花椒籽油比较理想的溶剂,提取花椒籽油的适宜工艺为:石油醚在料液比 1:13,温度 60℃下,提取 2 次,每次 2 h,在此工艺下,花椒籽油的提取率达到 91.52%。

由气相色谱分析可知,花椒籽油中不饱和脂肪酸高达 89%,其中人体必需的油酸、亚油酸、亚麻酸

达到 76%,对促进人体健康具有重要意义。而且花椒籽对于花椒果皮生产来说是副产品,含油率高,因此极具开发价值。

参考文献:

[1] 张余,阙健全.花椒籽的研究进展[J].西部粮油科技,2003(6):44-46.

[2] 王志勇,周洪.花椒籽的开发应用[J].北京教育学院学报:自然科学版,2007,3(6):15-19.

[3] 庄世宏,李孟楼.花椒籽油的成分分析[J].西北农业学报,2002,11(2):43-45.

[4] 周虎子.α-亚麻酸的现状和前景[J].配料,2003,5(6):33.

[5] 崔凯.α-亚麻酸与健康[J].食品与生活,1999(1):22.

[6] 唐宝奎.花椒籽—一种亟待开发的油脂资源[J].中国野生植物,1992(2):24-26.

[7] 杨芳霞,苏印泉,李秀红,等.催化剂浓度对花椒油酯化产物酸值的影响[J].西北林学院学报,2006,21(6):166-169.

[8] 巨炎武.陕西花椒—21 世纪新型生物能源的希望[J].陕西林业,2007(4):16

[9] 大连轻工业学院.食品分析[M].北京:中国轻工业出版社,1994.

[10] Dmytryshyn S L, Dalai A K, Chaudhari S T. Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters; evalration for their diesel additive properties[J]. Resource Technology, 2004, 92:55-64.

[11] 李福星,张彬,周武,等.几种植物种子油脂的脂肪酸组成研究[J].中国油脂,2005(10):74-75.

[12] 王蓝,马柏林,张康健,等.杜仲籽油提取工艺[J].西北林学院学报,2003,18(4):123-125.

溶剂法提取花椒籽油的研究

作者: [黄文捷](#), [苏印泉](#), [杨芳霞](#), [李秀红](#), [薛刚](#), [小林昭雄](#)
 作者单位: [黄文捷, 苏印泉, 杨芳霞, 李秀红, 薛刚 \(西北农林科技大学, 林学院, 陕西, 杨陵, 712100\)](#), [小林昭雄 \(日本大阪大学, 日本, 大阪府, 565-0871\)](#)
 刊名: [西北林学院学报](#) **ISTIC PKU**
 英文刊名: [JOURNAL OF NORTHWEST FORESTRY UNIVERSITY](#)
 年, 卷(期): 2008, 23(4)
 引用次数: 0次

相似文献(1条)

1. 学位论文 [黄文捷](#) 花椒籽油制备生物柴油的工艺研究 2008

生物柴油作为可再生的替代性生物燃料, 正受到越来越多国家的重视。我国的生物柴油行业正处于起步阶段, 目前面临的最大问题就是原料的供应。利用廉价林业资源生产生物柴油具有重要意义。花椒籽是花椒种植后得到的副产物, 来源广泛、廉价易得, 将其作为生物柴油的原料, 具有广阔的前景。本研究以花椒籽为原料, 对碱催化法制备花椒籽油生物柴油进行了研究, 研究结果如下:

1. 首先对花椒籽油的提取方法进行了研究, 结果如下: 不同溶剂提取花椒籽油的提取率为: 正己烷>石油醚>乙醚。但是从经济角度考虑, 石油醚是比较合适的提取溶剂。从单因素试验和正交试验对溶剂提取法进行了研究, 得出花椒籽油的最佳提取工艺为: 石油醚在料液比1: 13, 温度60℃下, 提取2次, 每次2小时, 在此工艺下, 花椒籽油的提取率达到91.52%。

对不同提取方法进行了比较, 花椒籽油的提取率为: 超声波提取法>溶剂提取法>冷浸法。从工业成本角度考虑, 溶剂提取法更适合工业化生产。

2. 研究了制备生物柴油前原料预处理工艺, 采用脱胶-萃取降酸-酯化降酸。经过萃取降酸后, 花椒毛油的酸值从67.16 mgKOH/g降到了33.57mgKOH/g, 然后再进行酯化降酸, 最终毛油的酸值降到了2 mgKOH. g⁻¹以下。通过响应曲面分析对酯化降酸的工艺进行了研究, 得出了酯化降酸的数学模型为: 得出最优酯化降酸的工艺为: 浓H₂SO₄浓度2.1%, 醇油比21:1, 反应时间1.75h, 反应温度58℃。在此工艺下, 测得酸值为1.92, 与预测值仅差2.67%。

3. 进一步研究了碱催化法制备生物柴油的最佳工艺, 在单因素试验的基础上, 通过响应面分析对酯交换工艺进行了优化, 得出了碱催化法制备生物柴油的数学模型为: 得出最佳的酯交换工艺为: KOH浓度1.07%, 醇油比6.4: 1, 反应时间93min, 反应温度59℃。在此最佳工艺下, 测得脂肪酸甲酯含量为95.98%, 与预测值相对误差仅0.83%。

4. 对生物柴油的后续水洗工艺进行了初步研究, 得出理想的后续处理工艺为: 先用硫酸溶液洗, 再用饱和食盐水洗。在该工艺下, 生物柴油中残余的甘油含量达到了生物柴油的标准。

5. 通过放大试验, 得出1000g毛油在最佳工艺下, 可以得到934.62g生物柴油。

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_xblxyxb200804035.aspx

下载时间: 2009年9月24日