

doi:103969/j. issn. 0490-6756. 2016. 01. 030

山桐子油的提取分离及理化性质研究

华 婉, 叶 扬, 王 战 国, 唐 琳

(四川大学生命科学学院, 成都 610064)

摘 要: 对桐子油的提取方法、提取试剂、脱色处理及油脂理化性质等对比与分析, 并利用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分析山桐子油的脂肪酸组成和相对含量, 同时, 对山桐子油中多酚类物质的含量进行测定. 结果显示, 索氏提取法比传统压榨法的提取率更高, 达 35% 以上, 压榨法的提取率为 21%, 在索氏提取法中, 对乙醚、石油醚和正己烷做了比较, 利用石油醚提取, 所得提取率均高于乙醚和正己烷, 通过对油脂的提取, 确定山桐子油的含油量大约为 35%, 经过对索提的山桐子油进行脱色处理, 发现脱色率随着脱色温度的升高而增高, 当脱色温度为 80℃, 脱色率已达 45% 左右, 经鉴定山桐子油主要含有的脂肪酸有棕榈油酸、棕榈酸、亚油酸、油酸及硬脂酸, 其中亚油酸含量最高, 可达 60% 以上. 结论, 山桐子含油量高, 油脂中富含亚油酸, 营养价值高, 说明山桐子油具有可观的开发利用前景.

关键词: 山桐子; 脱色; 脂肪酸; 多酚类; GC-MS

中图分类号: Q949.93 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2016)01-0181-06

Extraction and physicochemical properties of *Idesia polycarpa Maxim* oil

HUA Wan, YE Yang, WANG Zhan-Guo, TANG Lin

(College of Life Sciences, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: In this study, extraction method and decolorization as well as grease physical of the oil from the fruit of *Idesia polycarpa* were analyzed. The chemical compounds of the oil were separated and identified by capillary GC-MS method. Meanwhile, the content of polyphenols from *Idesia polycarpa* oil were determined to provide the basis for the future development of the *Idesia polycarpa Maxim*. The results showed that the extraction rate by Soxhlet extraction was higher than the traditional press law, extraction rate reached 35%, while the traditional press law was 21%. Among diethyl ether, petroleum ether and n-hexane, the extraction rate by using petroleum ether with Soxhlet extraction was the highest. Through the extraction of oil, oil content of *Idesia polycarpa* was about 35%. Results also indicated that decolorization rate increased with the rise of the temperature, it has reached 45% while bleaching temperature up to 80℃. The main components of the oil were palmitoleic acid, palmitic acid, linoleic acid, oleic acid and stearic acid, the content of linoleic acid was the highest, up to 60%. In general, *Idesia polycarpa* has high oil content, and rich in linoleic acid in the oil, the results showed that *Idesia polycarpa* oil has considerable prospects for the development.

Key words: *Idesia polycarpa*; Decolorization; Fatty acid; Polyphenols; GC-MS

收稿日期: 2014-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(81173492); 四川省科技支撑计划(2011JZ0002)

作者简介: 华婉(1990-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为植物学天然产物, E-mail: sky_huawan@163.com

通讯作者: 唐琳. E-mail: tangl66@sina.com

1 引言

山桐子(*Idesia polycarpa* Maxim), 是我国一种大风子科(Flacourtiaceae)落叶乔木植物, 产甘肃、陕西、山西、河南、台湾和西南三省、中南二省、华东五省、华南二省等 17 个省区^[1]. 山桐子是一种多用途植物, 除了作为庭荫树、行道树应用及防风保持水土外, 最大的价值在于油脂的利用, 山桐子果实和种子含丰富油脂, 油中富含维生素 E 和亚油酸, 经提炼后可制成优良的食用油, 同时能以山桐子果实精炼油为原料, 通过甲酯交换反应成功制备生物柴油^[2], 说明山桐子油制备的生物柴油可代替传统柴油, 在市场上具有巨大的发展潜力.

国外对山桐子的研究报道甚少, 国内对各地不同种源的山桐子研究较多, 主要集中于陕西、湖南等地, 不同种源的山桐子油含油率及脂肪酸组成含量均有差异. 王艳梅等^[3]以河南、湖南、江西、四川、江苏和贵州六个地区的山桐子为研究对象, 表明不同种源的山桐子含油率相差较大, 河南产的种子含油率较高, 为 26.54%, 其他依次为四川、湖南、江西、江苏和贵州. 目前的研究表明, 山桐子油中富含亚油酸, 含量在 60% 以上, 龚榜初等^[4]对浙江奉化、安徽黄山和陕西宁强这三个产地的山桐子果实和种子的脂肪酸组成差异进行探讨, 结果说明果实中的亚油酸含量比种子中的高, 其中以奉化种源的果实亚油酸含量最高, 达 76.28%, 种子亚油酸含量种源间差异小, 以陕西宁强县种源含量最高, 可达 63.19%. 陈福民等^[5]也对陕西佛坪的山桐子油脂肪酸进行研究, 测定结果显示种子中亚油酸含量为 80.34%, 高于果肉中的亚油酸含量(67.51%). 陈福北等^[5]以四川青川县山桐子为材料, 测定酸值、碘值和皂化值以及脂肪酸含量, 亚油酸含量达 59.54%. 此外, 叶扬等^[7]用 GC-MS 分离鉴定出山桐子果实挥发油含有超过 50 个组分, 共 38 种化合物, 其中主要成分为亚油酸、棕榈酸、油酸、角鲨烯、椰子醛和 γ -维生素 E 等.

目前四川广元地区的山桐子研究缺乏一些基础的数据. 较之以往单一的研究山桐子油的脂肪酸含量及酸值、碘值等理化指标的检测, 本实验还关注油脂中脂肪酸以外的物质, 包括总酚含量和不皂化物的分析, 并且对油脂进行脱色处理, 优化油脂颜色, 比较脱色前后油脂脂肪酸组成含量, 为山桐子油的开发利用提供更充足的理论依据.

2 材料与方法

2.1 材料

四川广元市的山桐子样品于 2011 年 10 月份采集, 经阴干后于种子室保存. 正己烷、石油醚、乙醚均为分析纯(购自 sigma); 溢康源家用微型小型全自动榨油机 YKY-6YL-550(福建龙岩中农业机械制造有限公司); 旋转蒸发仪 RE-52AA(上海亚荣生化仪器厂); AE240 电子天平; QP2010 型气象色谱-质谱联用色谱仪(日本津岛公司), RTX-5MS 5% diphenyl-95% dimethyl polysiloxane 型弹性适应毛细管(0.25mm \times 30mm, 0.25 μ m).

2.2 试验方法

2.2.1 山桐子油提取方法比较 选用三种溶剂正己烷、乙醚及石油醚分别采用索氏提取法对山桐子油进行提取.

2.2.2 山桐子油的脱色研究 称取油脂 5g, 脱色剂量 5%, 接触时间 20min^[8], 分别设置五个实验温度, 即 60 $^{\circ}$ C、70 $^{\circ}$ C、80 $^{\circ}$ C、90 $^{\circ}$ C、100 $^{\circ}$ C, 对山桐子油进行脱色, 然后用紫外分光光度计在预实验探索出的 410nm 检测光吸收值, 并且检测未脱色的山桐子油的光吸收值, 计算脱色率.

2.2.3 山桐子油理化指标检测 将索氏提取法与压榨法得到的山桐子油进行脱色(80 $^{\circ}$ C)后, 根据我国动植物油脂指标检测标准^[9-11]对山桐子油进行酸值、水分、皂化值、碘值等指标的测定, 比较这两种方法所得山桐子油的质量差异.

2.2.4 山桐子油的脂肪酸组成测定 分别对索氏提取法提取油和压榨油脱色前后的脂肪酸组成变化进行对比. 油脂样品甲酯化处理采用氢氧化钾-甲醇溶液直接皂化法, 质谱分析条件为 GC 条件: RTX-5MS 5% diphenyl-95% dimethyl polysiloxane 型弹性适应毛细管(0.25mm \times 30mm, 0.25 μ m); 柱前压 99.8kPa; 载气为高纯度氦气(99.999%); 柱内载气流量 1.46mL/min, 分流比为 20:1, 升温程序: 从 80 $^{\circ}$ C 开始, 先以 15 $^{\circ}$ C/min 升至 200 $^{\circ}$ C, 再以 3 $^{\circ}$ C/min 升至 200 $^{\circ}$ C, 最后以 1 $^{\circ}$ C/min 升至 215 $^{\circ}$ C, 进样量为 1 微升^[12]. MS 条件: EI 源, 离子源温度 200 $^{\circ}$ C; 接口温度 250 $^{\circ}$ C, 电子能量 70eV; 倍增电压 0.9kV; 溶剂延时 4min 扫描范围 40~600aum^[12].

2.2.5 山桐子油多酚含量测定 山桐子油中, 含有少量的多酚类物质, 多酚具有抗氧化作用, 可用于农业上刺激生根、化妆品美白等^[13].

利用甲醇提取多酚物质后^[14], 以没食子酸作为标准品建立标准曲线, 采用紫外分光光度法测定样品油脂中总酚含量。

因为石油醚与甲醇可以相溶, 多酚存在于甲醇相中, 当用石油醚萃取油脂后, 部分甲醇也与石油醚相溶, 造成多酚的损失, 因此设计优化实验, 不用石油醚萃取油脂, 而是提取多酚后, 直接进行检测。

2.2.6 山桐子油不皂化物成分分析 通过对索氏提取法所得山桐子油做皂化处理, 利用正己烷提取不皂化物成分^[15,16], 经 GC-MS 分析油脂不皂化物成分, 质谱分析条件为 GC 条件: 色谱柱 HP-5MS 毛细管柱 (30m×0.25mm×0.25 μ m), 载气为氦气, 载气流速每 min 1mL, 程序升温: 初始 200 $^{\circ}$ C, 保持 2min, 再以每 min 10 $^{\circ}$ C 升至 300 $^{\circ}$ C, 保持 20min. MS 条件: 电离源为 EI 电离, 电压为 70eV, 质谱质量扫描范围为 20~550amu, 进样量 1 μ L, 分流比 20:1。

3 结果与分析

3.1 提取方法结果比较及优化处理

索氏提取法得到的山桐子粗油脂呈亮黄色, 清澈透明, 具有特殊气味, 压榨法得到的山桐子油脂含有较多杂质, 包括粉状果实外壳, 颜色呈深棕色。表 1 显示索氏提取法提取效率明显优于传统压榨法, 相同质量的山桐子果实能得到更多油脂。从图 1 可知, 广元市山桐子的含油量在 35% 左右, 三种常用试剂中极性大小为正己烷 > 乙醚 > 石油醚, 提取率最高的是石油醚, 高达 39.809%。

表 1 索氏提取法与压榨法结果比较

Tab.1 Compared with the results between Soxhlet extraction and the press law

方法	提取率 (%)	含油量 (%)
索氏提取法	38.67	34.27
传统压榨法	20.939	—

3.2 油脂脱色结果与分析

经索氏提取法得到的山桐子油呈透明橙黄色, 影响脱色效果的因素很多, 其中吸附剂是最关键的因素, 不同吸附剂由于具有不同特性, 对同一种油脂或不同种类的油脂的脱色效果也会有所不同^[17]。从图 2 中可知, 脱色温度越高脱色率越高, 80 $^{\circ}$ C 时脱色率可达 45% 左右, 100 $^{\circ}$ C 时脱色率最高, 为 54.

87%, 经过比较脱色前后山桐子油的颜色可发现, 脱色后的山桐子油颜色浅于脱色前的油脂。

3.3 山桐子油理化指标检测

从测定结果可看出, 索氏提取法得到的山桐子油的各项指标均稍高于压榨法得到的山桐子油。

其中酸值是检测油脂酸败程度的指标, 两种样品的制备时间和存储条件相同, 但压榨法所得油脂含较多杂质, 可能是导致压榨法油脂比索氏提取法油脂更易酸败的原因。根据碘值大小, 可以判定油脂的不饱和程度, 山桐子油碘值高达 120, 说明油脂中不饱和脂肪酸含量较高, 有较高的营养价值, 并且根据山桐子油的高酸值和高碘值可说明该油脂容易被氧化而引起油脂的酸败变质, 可转化为生物柴油。由此看来, 山桐子含油率高, 油质好, 虽为干性油。

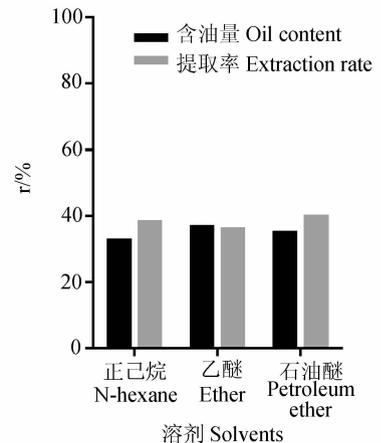


图 1 含油量的测定及不同溶剂的提取率
Fig.1 Determination of oil content and different solvents in oil rate

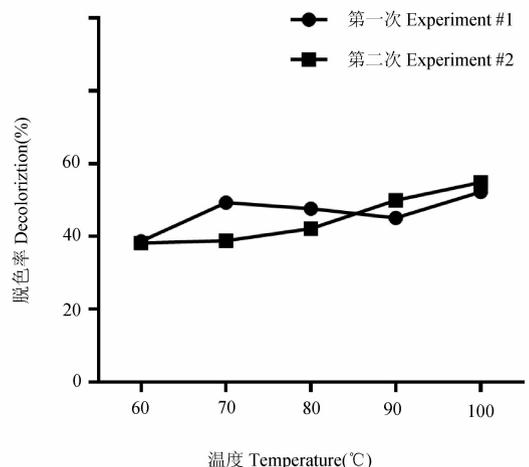


图 2 山桐子油在不同温度条件下的脱色率
Fig.2 Decolorization rate at different temperatures

表 2 索氏提取法与压榨法的各项指标比较.

Tab. 2 Physicochemical constants of the oil from soxhlet extraction and press law.

	酸值 AV(mg/g)	皂化值 SV(mg/g)	碘值 IV(g/100g)	水分含量 WC %
索提山桐子油	4.279	208.883	125	0.185%
压榨山桐子油	7.377	201.708	122	0.142%

3.4 山桐子油的脂肪酸组成检测

从山桐子油里主要检测出五种脂肪酸,从含量上看,亚油酸>棕榈酸>油酸>棕榈油酸>硬脂酸,其中亚油酸含量最高,可达 60%,不饱和脂肪酸含量超过 75%. 不饱和脂肪酸尤其是人体不能合成的亚油酸,其含量是食用油品质衡量的重要指标,一般食用油比如花生油亚油酸含量为 37.

6%左右,菜籽油亚油酸含量 12%~24%,芝麻油亚油酸含量大约为 37.7%~48.4%,因此,山桐子油作为食用植物油进行开发具有广阔前景,这也为山桐子油作为食用油开发提供了有利依据. 比较脱色前后的脂肪酸组成及含量后发现,脱色并未影响油脂中的脂肪酸成分,营养成分没有受到破坏.

表 3 山桐子油的脂肪酸组成(压榨法脱色前)

Tab. 3 Fatty acid composition in *Idesia polycarpa*

编号	保留时间	相似度	化学名	含量	化学式	分子量
1	18.001	93	棕榈油酸	3.14%	C17H32O2	268
2	18.599	97	棕榈酸	14.21%	C17H34O2	270
3	23.688	95	亚油酸	58.74%	C19H34O2	294
4	23.853	88	油酸	5.04%	C19H36O2	296
5	24.759	89	硬脂酸	0.87%	C19H38O2	298

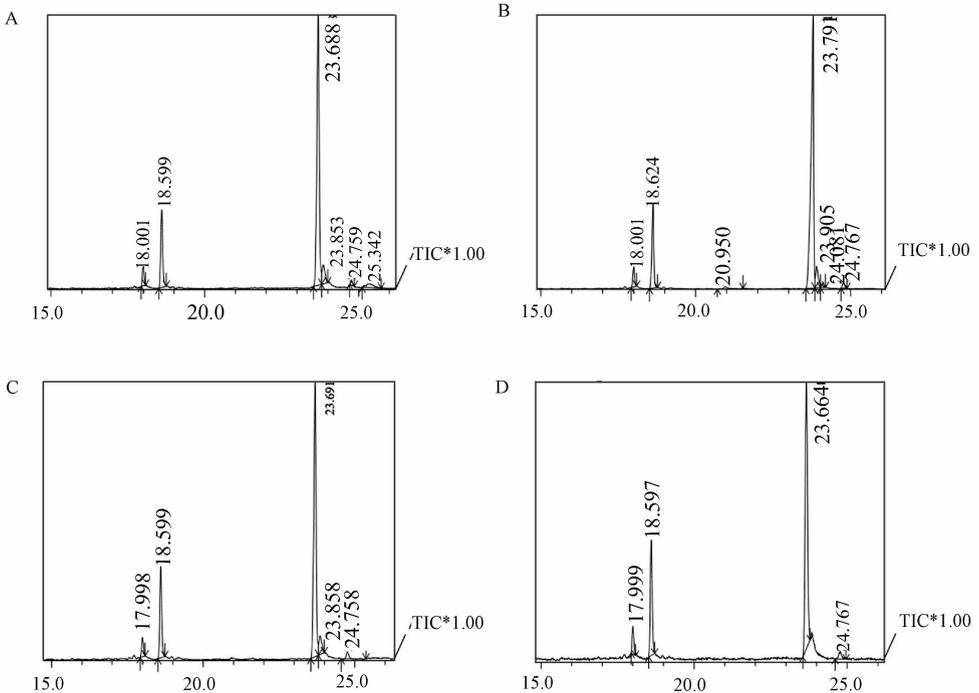


图 3 山桐子油脂肪酸的总离子流色谱图

A: 压榨法脱色前; B: 压榨法脱色后; C: 索提法脱色前; D: 索提法脱色后

Fig. 3 TIC of chemical constituents of fatty oil ingredients of *Idesia polycarpa*

表 4 山桐子油的脂肪酸组成(压榨法脱色后)

Tab. 4 Fatty acid composition in *Idesia polycarpa*

编号	保留时间	相似度	化学名	含量(%)	化学式	分子量
1	18.001	94	棕榈油酸	3.30	C17H32O2	268
2	18.624	97	棕榈酸	14.43	C17H34O2	270
3	23.791	95	亚油酸	67.31	C19H34O2	294
4	23.905	92	油酸	5.18	C19H36O2	296
5	24.767	96	硬脂酸	1.16	C19H38O2	298

表 5 山桐子油的脂肪酸组成(索提脱色前)

Tab. 5 Fatty acid composition in *Idesia polycarpa*

编号	保留时间	相似度	化学名	含量(%)	化学式	分子量
1	17.998	94	棕榈油酸	3.32	C17H32O2	268
2	18.599	97	棕榈酸	16.38	C17H34O2	270
3	23.691	94	亚油酸	61.19	C19H34O2	294
4	23.858	91	油酸	5.04	C19H36O2	296
5	24.758	94	硬脂酸	1.55	C19H38O2	298

表 6 山桐子油的脂肪酸组成(索提脱色后)

Tab. 6 Fatty acid composition in *Idesia polycarpa*

编号	保留时间	相似度	化学名	含量(%)	化学式	分子量
1	17.999	93	棕榈油酸	3.68	C17H32O2	268
2	18.597	97	棕榈酸	17.50	C17H34O2	270
3	23.664	95	亚油酸	48.57	C19H34O2	294
4	24.767	90	硬脂酸	1.75	C19H38O2	298

3.5 山桐子油的总酚含量检测

得到总酚粗品后, 甲醇稀释, 用 1% 三氯化铁甲醇溶液以 1:1 的比例检测粗品, 呈暗绿色, 说明含多酚。根据 FC 测定的不同没食子酸浓度的光吸收值, 绘制出标准曲线, 并进行回归分析。

1g 样品中多酚类物质的含量(以没食子酸计, mg/g)。样品中多酚物质含量(以没食子酸计, mg/g) $GAE = X \times V_1 \times V_2 / W$ 式中, X 为根据标准曲线求得的样品浓度值(mg/mL); V_1 为样品液稀释倍数; V_2 为样品液总体积(mL); W 为原料重量(g)。

计算得出总酚含量 $GAE = 0.263 \text{ mg/g}$; 经过优化后, 不用石油醚萃取油脂, 根据 $GAE = X \times V_1 \times V_2 / W$ 计算出多酚的含量, 得到 $GAE = 2.886 \text{ mg/g}$ 。

3.6 山桐子油的不皂化物成分分析

对山桐子油进行皂化物处理得到不皂化物, 尝试不同 GC-MS 条件后, 没有得到有效的不皂化物成分, 得到的结论是可能山桐子油中不皂化物含量太低, 以致检测不出。

4 讨论

目前山桐子主要是野生资源分布, 国家已经开始对山桐子产区进行了大力扶持, 四川多为山地和丘陵, 广种山桐子, 不仅具有绿化荒山, 防止水土流失, 改善生态环境和农林牧生产条件, 维护生态平衡等作用^[18], 还可以提高当地农民的收入, 改善民生条件。

四川广元朝天区的山桐子含油率高^[19], 达 30% 以上, 高于贵州、江苏及江西等地^[3], 并且富含亚油酸而亚油酸是人体不能合成, 或是合成的量远不能满足需要的脂肪酸, 研究发现, 胆固醇必须与亚油酸结合后, 才能在体内进行正常的运转和代谢。经过方法优化后, 发现山桐子油中多酚类化合物含量高达 2.886 mg/g , 多酚是一种具有抗氧化、强化血管壁、促进肠胃消化作用, 山桐子油也具有独特的优点, 研究测定出每克山桐子油中保健食用的维生素 E 含量高达 111.75 mg ^[20], 并且山桐子种子油对心血管有明显的保健作用, 对高血压、冠心病等疗效较好, 是制造“益寿宁”、

“脉通”等药物的主要原料^[21]。此外,山桐子中含有山桐子苦味素,导致味道很怪,但经四川省工业卫生研究所急性毒性试验,证明属于无毒范围,去除苦味素后,山桐子油的营养价值与橄榄油、核桃油不差上下,再次证明山桐子具有广阔的高档食用油开发前景。因此,对于山桐子油开发作为食用油,还有待进一步研究。

参考文献

- [1] 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 2013, 52(1).
- [2] Yang F X, Su Y Q, X H, *et al.* Preparation of biodiesel from *Idesia polycarpa* var. *vestita* fruit oil [J]. *Ind Crops & Prod*, 2009(29): 625.
- [3] 王艳梅, 王东洪, 刘震, 王玲, 等. 6 个种源山桐子种子含油率和脂肪酸 GC/MS 分析[J]. *河南农业大学学报*, 2011, 45(5): 531.
- [4] 龚榜初, 李大伟, 江锡兵, 等. 不同种源山桐子果实脂肪酸组成变异分析[J]. *植物生理学报*, 2012, 48(5): 507.
- [5] 陈福民. 山桐子脂肪酸提取及成分分析[J]. *江苏科技信息*, 2013(16): 74.
- [6] 陈福北, 陈少东. 毛叶山桐子油中脂肪酸组成分析[J]. *化工技术与开发*, 2013, 42(1): 33.
- [7] 叶扬, 王晓萌, 卜贵鲜, 等. 不同提取方法对山桐子果实挥发油成分的影响[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2013, 50(1): 179.
- [8] 杨守洁. 水冬瓜油精炼中脱色问题[J]. *粮油食品科技*, 1998, 3: 15.
- [9] GB/T5530-2005 动植物油脂酸值和酸度测定[R].
- [10] GB/T5534-2008 动植物油脂皂化值的测定[R].
- [11] GB/T5532-2008 动植物油脂碘值的测定[R].
- [12] 陈福民. 山桐子脂肪酸提取与成分分析[D]. 陕西师范大学, 2009: 6.
- [13] Kevin B, Hicks Robert A. Phytosterols and phytostanols; functional food cholesterol busters [J]. *Food Technol*, 2001, 55(1): 64.
- [14] 魏决, 曾晓娟. 燕麦油中多酚类物质提取溶剂的比较[J]. *成都大学学报*, 2009, 28(4): 298.
- [15] 钱俊青, 王文涛, 麦波. 五谷虫油不皂化物的提取工艺研究[J]. *氨基酸和生物资源*, 2012, 34(2): 48.
- [16] 陶海荣, 高修库, 肖吾开提, 等. 红花籽油中不皂化物成分的分析[J]. *中国油料作物学报*, 2000, 22(4): 42.
- [17] 刘元法, 王兴国, 金青哲, 等. 油脂脱色过程中吸附剂对色素及微量成分的影响[J]. *中国油脂*, 2005, 30(2): 26.
- [18] 王晓春, 王晓光, 李东, 等. 辽宁省木本能源植物资源的开发利用[J]. *防护林科技*, 2008(3): 87.
- [19] 周桂香, 吴方全, 李成焰, 等. 四川省广元市毛叶山桐子资源的开发利用[J]. *四川林业科技*, 2009, 30(3): 72.
- [20] 吴发旺, 刘春雷. 响应面优化冷榨法制取山桐子油工艺的研究[J]. *食品工业科技*, 2012(11): 278.
- [21] 罗韧. 适宜重庆地区生长的新树种介绍(四)[J]. *重庆林业科技*, 2003, 65(4): 57.