

# 山核桃油提取工艺优化及脂肪酸组成分析

余兆硕<sup>1</sup>, 丁宏武<sup>1</sup>, 唐琦<sup>1</sup>, 沈旭<sup>1</sup>, 蒲灵操<sup>1</sup>, \*麻成金<sup>1,2</sup>

(1. 吉首大学 植物资源保护与利用湖南省高校重点实验室, 湖南 吉首 416000;

2. 吉首大学 食品科学研究所, 湖南 吉首 416000)

**摘要:** 以山核桃为原料、正己烷为溶剂, 研究超声波辅助提取山核桃油工艺条件。考察了提取时间、提取温度、料液比和超声波功率对山核桃油提取效果的影响。结果表明, 提取山核桃油的优化工艺条件为提取时间 40 min, 提取温度 35 ℃, 料液比 1:7.8, 超声功率 370 W; 在此条件下, 山核桃油的平均得率达到 67.63%。对提取所得山核桃油进行 GC-MS 分析可知, 其主要不饱和脂肪酸有油酸 (67.62%)、亚油酸 (23.75%)、 $\alpha$ -亚麻酸 (1.53%) 等。

**关键词:** 山核桃油; 超声波辅助提取; 响应面法; 脂肪酸组成

中图分类号: TS224.3

文献标志码: A

doi: 10.16693/j.cnki.1671-9646(X).2016.01.035

## Optimization of Extraction Process of *Carya Cathayensis* Oil and Analysis of Fatty Acid Composition

YU Zhaoshuo<sup>1</sup>, DING Hongwu<sup>1</sup>, TANG Qi<sup>1</sup>, SHEN Xu<sup>1</sup>, PU Lingcao<sup>1</sup>, MA Chengjin<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Plant Resources Conservation and Utilization College of Hunan Province, Jishou University, Jishou, Hu'nan 416000, China; 2. Institute of Food Science, Jishou University, Jishou, Hu'nan 416000, China)

**Abstract:** Extraction of *Carya cathayensis* oil from *Carya hunanensis* assisted by ultrasound and n-hexane is studied. Effects of extraction time, extraction temperature, ratio of solid to liquid and ultrasonic power on the extraction rate are explored. The result show that the optimum extraction condition is obtained as follows: extraction time 40 min, extraction temperature 35 ℃, ratio of solid to liquid 1:7.8, ultrasonic power 370 W. Under the optimal conditions, the extraction rate of *Carya cathayensis* oil is up to 67.63%. GC-MS is employed to analyze the components of fatty acid of the oil. The main components of *Carya cathayensis* oil are linoleic acid 67.62%, oleic acid 23.75%, linolenic acid 1.53%.

**Key words:** *Carya cathayensis* Oil; ultrasonic-assisted extraction; RSM; fatty acid composition

## 0 引言

山核桃 (*Carya cathayensis* Sarg) 为胡桃科山核桃属植物果实, 又叫核桃楸、胡桃楸, 属高档坚果, 主要分布在我国湖南、贵州、江西、浙江等省的山区<sup>[1]</sup>。山核桃仁含有丰富的蛋白质、脂肪、总糖、粗纤维等营养成分, 其中粗脂肪含量在 59%~72%。山核桃油中含有丰富的不饱和脂肪酸, 具有预防冠心病、降低血脂等多种功效<sup>[2-4]</sup>。

目前, 山核桃油脂的提取主要采用压榨法、有机溶剂浸提法、水酶法、超临界流体萃取等方法, 尤其是超声波、微波等辅助技术的应用, 有助于提高油脂得率和产品的品质<sup>[5-8]</sup>。本试验以湘西山区的山核桃为研究对象, 对山核桃油的提取工艺条件、理化性质及脂肪酸组成进行分析, 并采用响应面法

优化山核桃油的超声波辅助提取工艺参数, 旨在为山核桃油的进一步开发利用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

山核桃, 购于湖南古丈县农贸市场, 经测定其粗脂肪含量为 68.85%。

正己烷、无水硫酸镁、氢氧化钾, 均为国产分析纯; 甲醇、正己烷, 均为国产色谱纯。

### 1.2 仪器与设备

7890A-5975C 型气相色谱-质谱联用仪, 美国安捷伦公司产品; JY92-IIDN 型超声波细胞粉碎机, 宁波新芝生物科技公司产品; FW100 型高速万能粉碎机, 天津市泰斯特仪器有限公司产品; FA2004 型电子天平, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司产品;

收稿日期: 2015-10-21

基金项目: 吉首大学食品与生物类专业大学生创新训练中心资助项目 (JDCX2013-02)。

作者简介: 余兆硕 (1995—), 男, 在读本科, 研究方向为食物资源研究与利用。

\*通讯作者: 麻成金 (1963—), 男, 硕士, 教授, 研究方向为食物资源研究与利用。

LXJ-II B型台式离心机，上海安亭科学仪器厂产品；101-2AB型电热鼓风干燥箱，天津市泰斯特仪器公司产品；HHW21.420-2B型精密恒温水浴锅，上海科恒实业发展有限公司产品。

### 1.3 研究方法

#### 1.3.1 山核桃预处理

将去壳烘干后的山核桃仁进行粉碎，过40目筛，密封保存备用。

#### 1.3.2 工艺流程

山核桃仁→干燥→粉碎→过筛→超声波辅助提取→离心分离→过滤→溶剂回收→干燥→山核桃毛油。

#### 1.3.3 操作要点

准确称取10 g (精确到0.000 1 g) 山核桃粉，置于250 mL烧杯中，以正己烷(68.7 °C)为浸提剂，在预设温度下，超声波辅助处理，提取结束后，离心、过滤、分离混合油与残渣，少量正己烷洗涤残渣1~2次，合并滤液(混合油)，蒸馏回收有机溶剂，得到山核桃毛油在105 °C烘箱中干燥至恒质量，称质量并计算山核桃油得率。每组试验重复3次，取平均值。

#### 1.3.4 山核桃粗脂肪含量测定

山核桃粗脂肪含量测定参照GB/T 14772—2008。

#### 1.3.5 山核桃油得率计算

$$\text{山核桃油得率} = \frac{\text{核桃仁质量 (g)}}{\text{山核桃油质量 (g)}} \times 100\%$$

#### 1.3.6 单因素试验

在其他条件相同的情况下，分别研究提取时间(20, 30, 40, 50, 60 min)、提取温度(30, 35, 40, 45, 50 °C)、料液比(1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9)和超声功率(300, 360, 420, 480, 540 W)对山核桃油得率的影响。

#### 1.3.7 优化试验

在单因素试验基础上，应用Design Expert 8.0.5.0软件，对提取时间、提取温度、料液比和超声功率4个因素进行Box-Behnken中心组合试验设计，以山核桃油得率为响应值，根据试验结果建立数学模型并进行响应面分析和工艺条件优化，最后进行验证性试验<sup>[9-10]</sup>。

#### 1.3.8 山核桃油脂肪酸组成GC-MS分析

山核桃油甲酯化：称取1 g油样，置于具塞锥形瓶中，加入0.5 mol/L的KOH-甲醇溶液10 mL，混匀后置于70 °C下水浴超声波辅助处理1 h，冷却至室温，用20 mL色谱纯正己烷萃取，静置分层取上层液，用蒸馏水洗涤2~3次，加入无水硫酸镁干燥脱水，最后以转速4 500 r/min离心10 min，取上层清液置于瓶中待测。

GC条件：HP-5MSAgilent 190191S-433型石英毛细管柱(325 °C, 30 m×250 μm)；载气为高纯氮

气(99.999%)，柱前压69.8 kPa，柱内载气流量2 mL/min；80 °C开始保持2 min，以10 °C/min升温到160 °C，保持2 min，再以5 °C/min升温到250 °C，保持5 min；样品进样量1 μL；分流比80:1。

MS条件：四级杆温度150 °C，EI离子源温度230 °C，溶剂延时4 min，电子能量70 eV，扫描范围30~500 u。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素试验

#### 2.1.1 提取时间对山核桃油得率的影响

固定提取温度35 °C，料液比1:8，超声功率360 W，探讨不同提取时间对山核桃油得率的影响。不同提取时间对山核桃油得率的影响见图1。

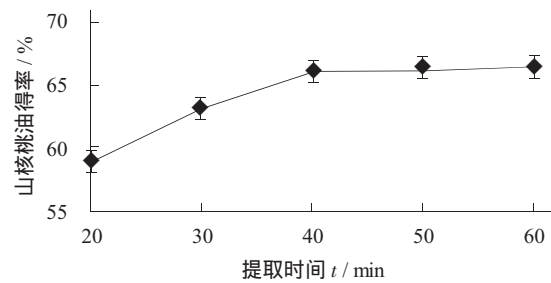


图1 不同提取时间对山核桃油得率的影响

由图1可知，提取时间小于40 min时，山核桃油得率随提取时间的延长呈增加趋势；当提取时间超过40 min时，山核桃油得率趋于稳定。因此，提取时间以40 min左右为宜。

#### 2.1.2 提取温度对山核桃油得率的影响

固定提取时间40 min，料液比1:8，超声功率360 W，探讨不同提取温度对山核桃油得率的影响。不同提取温度对山核桃油得率的影响见图2。

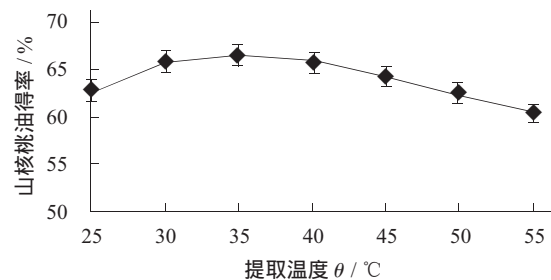


图2 不同提取温度对山核桃油得率的影响

由图2可知，不同提取温度对山核桃油得率有一定的影响。提取温度小于35 °C时，山核桃油得率逐渐增大；当提取温度超过35 °C时，山核桃油得率开始降低，这是由于溶剂挥发所致。因此，提取温度选择35 °C左右为宜。

#### 2.1.3 料液比对山核桃油得率的影响

固定提取时间40 min，提取温度35 °C，超声功率360 W，探讨不同料液比对山核桃油得率的影响。

不同料液比对山核桃油得率的影响见图3。

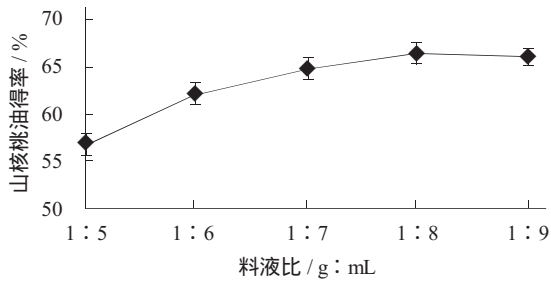


图3 不同料液比对山核桃油得率的影响

由图3可知,在所设置的料液比范围内,随着提取剂用量的增加,山核桃油得率明显增大;当料液比超过1:8时,由于溶剂的稀释作用,山核桃油得率趋于平稳。从经济角度考虑,料液比选择在1:8比较适宜。

#### 2.1.4 超声功率对山核桃油得率的影响

固定提取时间40 min,提取温度35℃,料液比1:8,研究不同超声功率对山核桃油得率的影响。

不同超声功率对山核桃油得率的影响见图4。

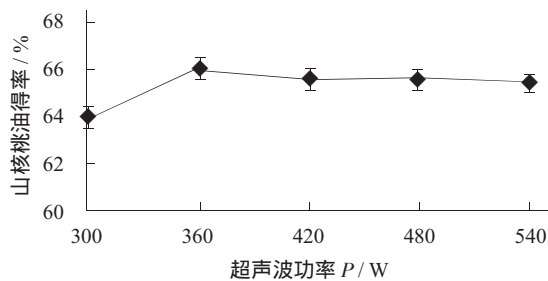


图4 不同超声功率对山核桃油得率的影响

由图4可知,当超声功率小于360 W,山核桃油得率随超声功率的增大而提高,这主要是因为超声功率越大,空化作用和机械作用越强烈,分子扩散速度越大,油脂渗出越快;在超声功率超过360 W之后,随着超声功率的增大,山核桃油得率趋于稳定。因此,较适宜的超声功率为360 W。

## 2.2 响应面优化提取工艺参数试验

### 2.2.1 山核桃油提取 Box- Behnken 中心组合试验及结果分析

根据 Box- Behnken 中心组合试验设计原理,综合单因素试验结果,以山核桃油得率  $Y$  为响应值,提取时间 ( $A$ )、提取温度 ( $B$ )、料液比 ( $C$ )、超声功率 ( $D$ ) 为自变量,进行 Box- Behnken 中心组合试验及响应面分析,并以自变量的编码值 1, 0, -1 分别代表自变量的高、中、低水平,对自变量进行编码。

中心组合试验设计水平编码见表1,中心组合响应面试验设计及试验结果见表2。

对表2中试验数据进行多元回归拟合,得二次多元回归模型方程为:

表1 中心组合试验设计水平编码

水平	A 提取时间 $t / \text{min}$	B 提取温度 $\theta / ^\circ\text{C}$	C 料液比 $/ \text{g} : \text{mL}$	D 超声功率 $P / \text{W}$
-1	30	30	1:7	300
0	40	35	1:8	360
1	50	40	1:9	420

表2 中心组合响应面试验设计及试验结果

试验号	A	B	C	D	响应值 $Y / \%$
1	-1	0	1	0	61.72
2	0	-1	0	1	60.78
3	1	0	0	-1	60.35
4	0	0	0	0	67.41
5	1	0	1	0	60.14
6	0	0	1	1	59.87
7	1	1	0	0	61.51
8	0	-1	1	0	59.43
9	0	1	0	-1	59.74
10	0	0	-1	-1	60.78
11	-1	1	0	0	62.21
12	0	1	-1	0	60.45
13	0	0	0	0	66.96
14	-1	-1	0	0	62.34
15	0	0	0	0	67.58
16	-1	0	-1	0	62.65
17	-1	0	0	1	61.91
18	0	0	1	-1	62.05
19	0	-1	-1	0	61.56
20	0	1	0	1	60.87
21	0	0	0	0	67.45
22	0	0	-1	1	65.25
23	1	0	-1	0	63.87
24	0	0	0	0	67.38
25	0	1	1	0	63.34
26	-1	0	0	-1	62.45
27	1	-1	0	0	61.83
28	1	0	0	1	63.45
29	0	-1	0	-1	60.58

$$Y=72.34-0.18A+0.13B-0.67C+0.52D-0.047AB-0.7AC+0.91AD+1.25BC+0.23BD-1.66CD-2.25A^2-3.47B^2-2.66C^2-3.04D^2.$$

### 2.2.2 超声辅助提取山核桃油工艺模型方差分析及其显著性检验

方差分析结果见表3,回归方程系数显著性检验见表4。

由表3和表4可知,模型极显著 ( $p < 0.0001$ ),相关系数  $R^2=0.9567$ ,模型调整确定系数  $R^2_{\text{Adj}}=0.9134$ ,失拟项不显著 ( $p > 0.05$ ),说明本试验所得二次回归方程高度显著.该模型对试验数据能进行较好地拟合,能很好地对响应值进行预测,其影响因素主次顺序

表3 方差分析结果

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	p值
模型	173.62	14	12.400	19.75	<0.000 1
残差	8.79	14	0.630		
失拟	8.58	10	0.860	16.29	0.008 1
纯误差	0.21	4	0.053		
总和	182.41	28			

注：模型的确定系数  $R^2=0.9567$ ，模型的调整确定系数  $R^2_{adj}=0.9134$

表4 回归方程系数显著性检验

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	p值	显著性
A	0.38	1	0.38	0.60	0.450 7	
B	0.21	1	0.21	0.34	0.569 3	*
C	5.35	1	5.35	8.51	0.011 2	*
D	3.18	1	3.18	5.07	0.041 0	
AB	$9.03 \times 10^{-3}$	1	$9.03 \times 10^{-3}$	0.014	0.906 3	
AC	1.96	1	1.96	3.12	0.099 1	*
AD	3.31	1	3.31	5.27	0.037 6	**
BC	6.30	1	6.30	10.03	0.006 9	
BD	0.22	1	0.22	0.34	0.566 7	**
CD	11.06	1	11.06	17.61	0.000 9	**
A <sup>2</sup>	32.80	1	32.80	52.23	<0.000 1	**
B <sup>2</sup>	78.21	1	78.21	124.54	<0.000 1	**
C <sup>2</sup>	46.02	1	46.02	73.29	<0.000 1	**
D <sup>2</sup>	60.04	1	60.04	95.61	<0.000 1	**

注：\*\*表示极显著 ( $p<0.01$ ), \*表示显著 ( $0.01<p<0.05$ )

为料液比 > 超声功率 > 提取时间 > 提取温度。删除不显著交互项，二次多元回归模型方程可简化为：

$$Y=72.34-0.18A+0.13B-0.67C+0.52D+0.91AD+1.25BC-1.66CD-2.25A^2-3.47B^2-2.66C^2-3.04D^2.$$

2.2.3 响应面分析和参数优化

AD 因素交互作用的响应面及等高线见图 5，BC 因素交互作用的响应面及等高线见图 6，CD 因素交互作用的响应面及等高线见图 7。

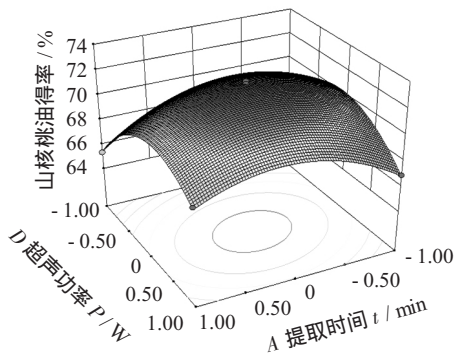


图5 AD 因素交互作用的响应面及等高线

由图 5 可知，提取时间与超声功率交互作用显著。在提取时间一定时，山核桃油得率随超声功率的增加而先增加后减少；在提取时间延长时，随着提取时间的推移，山核桃油得率增加幅度较大；但

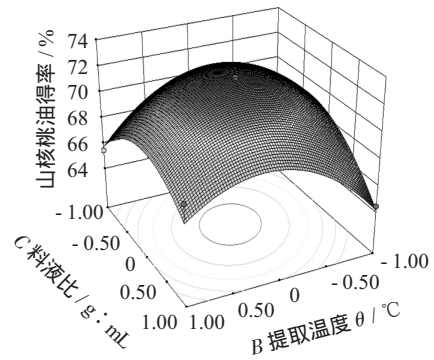


图6 BC 因素交互作用的响应面及等高线

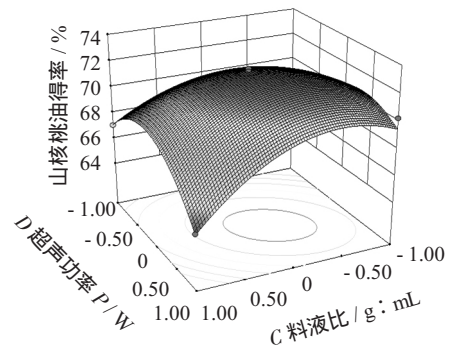


图7 CD 因素交互作用的响应面及等高线

提取时间过长、超声功率过大时，山核桃油得率反而降低。

由图 6 可知，山核桃油的得率随提取温度和料液比的增加，山核桃油得率呈现先明显增大，后缓慢下降的趋势。

由图 7 可知，料液比与超声功率交互作用显著。在料液比一定时，山核桃油得率随超声功率的增加而缓慢增加后减少；当超声功率一定时也是如此。

为进一步确定最佳点，再对数学回归模型求一阶偏导，计算得出优化条件为提取时间 40.1 min，提取温度 34.95 °C，料液比 1：7.83，超声功率 367.8 W，山核桃油脂得率理论预测值为 67.95%。考虑到实际可操作性，工艺参数调整为提取时间 40 min，提取温度 35 °C，料液比 1：7.8，超声功率 370 W。在此优化条件下进行 3 组验证性试验，山核桃油脂得率平均值为 67.63%。

2.3 山核桃油脂脂肪酸组成的 GC-MS 分析

山核桃油经甲酯化处理后进行 GC-MS 分析，形成的色谱峰通过 NIST 05 标准谱库逐个进行检索，解析出各峰相应的质谱图，并利用不做校正的峰面积归一法确定各组分的相对含量。

山核桃油中脂肪酸组分及相对含量见表 5。

由表 5 可知，山核桃油中主要含有棕榈酸、亚油酸、油酸、α-亚麻酸、硬脂酸等 7 种脂肪酸，其中饱和脂肪酸 6.8%，不饱和脂肪酸 92.98% (单不饱

表5 山核桃油中脂肪酸组分及相对含量

脂肪酸名称	分子式	分子量	相对含量 / %
棕榈酸 Palmitic acid	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	256	4.35
棕榈油酸 Palmitoleic acid	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> COOH	254	0.08
硬脂酸 Stearic acid	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	284	2.45
油酸 9-Octadecenoic acid	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	282	67.62
亚油酸 9,12-Octadecadienoic acid	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	280	23.75
亚麻酸 9,12,15-Linolenic acid	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> COOH	278	1.53
顺-11-二十烯酸 cis-11-Eicosenoic acid	C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> COOH	311	0.13

和脂肪酸为 67.7%，多不饱和脂肪酸为 25.28%。

### 3 结论

采用山核桃仁为原料，测定粗脂肪含量平均值为 68.85%；以正己烷为浸提溶剂，运用超声波辅助方法提取山核桃油。在单因素试验基础上，采用响应面分析法进行工艺条件优化，得到回归模型方程：

$$Y=72.34-0.18A+0.13B-0.67C+0.52D+0.91AD+1.25BC-1.66CD-2.25A^2-3.47B^2-2.66C^2-3.04D^2.$$

确定最佳提取工艺参数为提取时间 40 min，提取温度 35 °C，料液比 1:7.8，超声功率 370 W，此时山核桃油得率可达 67.63%。所得山核桃油带有淡淡香味，色泽透明，品质较高。山核桃油经 GC-MS 分析，其主要成分为油酸、亚油酸、棕榈酸、α-亚麻酸，不饱和脂肪酸含量高达 92.98%，具有较高的应用价值。

(上接第 18 页)

表5 不同金属离子对玉米黄色素稳定性的影响

金属离子	时间 t / h			玉米黄色素保存率 / %
	6	12	24	
Cu <sup>2+</sup>	0.588	0.547	0.509	92.0
Fe <sup>3+</sup>	0.161	0.161	0.094	29.5
Fe <sup>2+</sup>	0.553	0.554	0.540	96.7
Ca <sup>2+</sup>	0.551	0.554	0.546	97.6
Zn <sup>2+</sup>	0.588	0.557	0.544	97.3
Na <sup>+</sup>	0.559	0.561	0.556	99.1
K <sup>+</sup>	0.566	0.565	0.557	99.2
对照	0.562	0.562	0.562	100

影响。所以，在玉米黄色素的制取与使用过程中，应该尽量避免铁器。

### 3 结论

(1) 玉米蛋白粉为原料，乙醇体积分数 90%，固液比 1:15，萃取温度 50 °C，萃取时间 5 h 效果最好；以转速 2 000 r/min 离心 12 min，产品纯度较高；然后将制品在 45 °C 条件下干燥 8 h 可得到成品。用乙醇法得到制品的提取率为 89.6%，纯度为

### 参考文献：

- [1] 彭湘莲,付红军,聂小松. 野生湖南山核桃的成分分析及营养评价 [J]. 食品工业, 2012, 33 (5): 136-138.
- [2] 赵志刚. 山核桃仁油中脂肪酸组成的分析及评价 [J]. 安徽农业科学, 2009, 37 (6): 2 473-2 474.
- [3] 俞春莲,王正加,夏国华,等. 10 个不同品种的薄壳山核桃脂肪含量及脂肪酸组成分析 [J]. 浙江农林大学学报, 2013, 30 (5): 714-718.
- [4] 于敏,徐宏化,王正加,等. 6 个薄壳山核桃品种的形态及营养成分分析 [J]. 中国粮油学报, 2013, 28 (12): 74-77.
- [5] 肖仁显,陈中海,陈秋平,等. 冷榨法、超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法和有机溶剂浸出法提取山核桃油比较 [J]. 食品科学, 2012, 33 (20): 51-55.
- [6] 项方献,洪松虎,崔书成,等. 超声波辅助酶法制备山核桃油的工艺研究 [J]. 中国酿造, 2013, 32 (12): 97-100.
- [7] 王文琼,包怡红,蔡秋红,等. 超声波辅助法提取山核桃油的研究 [J]. 中国粮油学报, 2012, 27 (12): 47-53.
- [8] 宁宇,蔺立杰,王丰俊. 超声波辅助提取核桃油及其脂肪酸分析 [J]. 食品科技, 2014, 39 (10): 184-188.
- [9] 张丽,陈计峦,宋丽军,等. 响应面法优化超声波提取核桃油工艺的研究 [J]. 农产品加工 (学刊), 2009 (11): 17-20.
- [10] 张丽,李雅雯,侯旭杰. 响应面法优化水酶法提取核桃油工艺及其细胞形态研究 [J]. 食品工业, 2015, 36 (2): 88-93. ◇

84.3%。

(2) 萃取醇溶蛋白剩下的滤液，经浓缩和干燥得到玉米黄色素提取物，提取率为 0.159 4 mg/g，提取物中玉米黄色素的质量分数为 0.189%，大孔树脂精制后的质量分数为 0.308%。

(3) 玉米黄色素随着柠檬酸质量浓度变化稳定性变化不大；光照时间和温度对玉米黄色素的影响很大，所以应该低温暗处保存色素；玉米黄色素对金属离子 Fe<sup>3+</sup> 不稳定，抗氧化性能很好。

### 参考文献：

- [1] 王缈,赵战利. 超声提取玉米黄色素与醇溶蛋白的工艺优化 [J]. 食品工业, 2014, 35 (8): 14-19.
- [2] 杜悦,陈野,王冠禹,等. 玉米醇溶蛋白的提取及其应用 [J]. 农产品加工, 2008 (7): 23-26.
- [3] 李勇,赵杰文. 玉米黄色素的提取纯化研究 [J]. 中国粮油学报, 2006, 21 (3): 74-77.
- [4] 罗晶,涂瑾,黄婷玉,等. 玉米醇溶蛋白的磷酸化修饰及结构研究 [J]. 现代食品科技, 2015 (8): 88-94.
- [5] 姚艾东. 玉米黄色素的提取及应用研究 [J]. 食品工业科技, 2001, 22 (4): 32-34. ◇