

• 制剂工艺 •

椒目中提取仁油的 3 种方法比较研究

杨倩¹, 王四旺^{1*}, 王剑波¹, 谢艳华¹, 王捷频¹, 颜联祥², 苗青¹

(1. 第四军医大学药理学系药物研究所, 陕西 西安 710032; 2. 韩城市科技局, 陕西 韩城 715400)

[摘要] 目的: 采用三种不同的方法, 即压榨、超临界 CO₂ 流体萃取和化学法提取椒目仁油, 比较和选择最佳工艺, 评价适于工业化生产的可能途径和较理想的方法。方法: 采用传统压榨技术、超临界 CO₂ 流体萃取仪和化学试剂(石油醚、甲醇、乙醚、丙酮等)萃取等提取椒目仁油, 观测各方法提油的收油率、 α -亚麻酸含量等指标。结果: ①传统压榨法简便易行, 适于工业化生产, 压榨工艺生产的椒目仁油符合 Q/HZCY001-1999 企业标准。②该混合油脂的出油率达到 25%; 其中饱和脂肪酸约占 10%, 不饱和脂肪酸 80% (α -亚麻酸和亚油酸各约占 30% 左右), 不饱和脂肪酸的转移率达到 20%, 其他成分占 10%, 且不含芥酸。③经比较研究证实适于工业化生产椒目仁油的方法依次是压榨 > 超临界 CO₂ 流体萃取 > 化学萃取法。结论: 椒目的确可用作新的木本油脂资源, 压榨技术是其较理想的工业化生产方法。油脂中 α -亚麻酸等不饱和脂肪酸的含量高达 80%, 对于进一步开发新型食用保健植物油, 特别是精制 α -亚麻酸和亚油酸等人体必需营养素和研制保健或治疗新药具有重要实际意义。

[关键词] 椒目; α -亚麻酸; 椒目仁油; 不饱和脂肪酸

[中图分类号] R284.2 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2007)03-0020-03

Comparative Study of Three Methods of the Extract Olein from Bunge Pricklyash Seed

YANG Qian¹, WANG Si-wang^{1*}, WANG Jian-bo¹, XIE Yan-hua¹, WANG Jie-pin¹, YAN Lian-xiang², MIAO Qing¹

(1. Institute of Pharmaceutical Research of the Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China;

2. Technology Department of Hancheng city, Hancheng 715400, China)

[Abstract] **Objective:** Use three different methods: squeeze, SFE-CO₂ and chemical method extract olein from bunge pricklyash seed, to compare and choose the best technology, evaluation the possible way and more ideal method for industrialization. **Methods:** Extract olein from bunge pricklyash seed by traditional squeeze method, SFE-CO₂ method and chemical method (DAB-6, methanol, aether, acetone etc, observation the indicatrix as the yield of oil, the content of α -Linolenic Acid etc. **Results:** ①Traditional squeeze method is convenient, suitable for industrialization, and the product of the squeeze method consistent with enterprise's standard Q/HZCY001-1999. ②The yield of oil reaches 25%, saturated fatty acid is about 10%, unsaturated fatty acid is near 80% (the content of α -Linolenic Acid and α -Linolenic Acid is about 30%), the other ingredient is about 10%, not contain erucic acid. ③Through comparative study, the suitable way of the industrialization of extract the olein from bunge pricklyash seed in rank is squeeze method > SFE-CO₂ method > chemical method. **Conclusion:** ①Bunge pricklyash seed can be new resource of aetio-olein, and the technology of squeeze is the suitable method of industrialization. ②The unsaturated fatty acid as the α -Linolenic Acid etc, the content can reaches 80% in the olein. It have important and practice significance for exploitation edible health protection vegetable oil, especial for

[收稿日期] 2006-07-17

[基金项目] 陕西省中医药管理局资助项目(2005079)

[通讯作者] * 王四旺, Tel: (029) 84774748; E-mail: wangsiw@fmmu.edu.cn

develop the constitutional or curative new drugs and the exquisite and depurate the α -Linolenic Acid, linoleic acid etc, which are the essential nutrient of human.

[**Key words**] bunge pricklyash seed; α -Linolenic Acid; oil of the kernel of bunge pricklyash seed; unsaturated fatty acid

椒目为芸香科植物青椒 (*Zanthoxylum schinifolium* Sieb. et Zucc) 或花椒 (*Zanthoxylum bungeanum* Maxim) 的干燥成熟种子^[1]。90 年代对椒目(俗称花椒籽)的研究发现其仁油中含 α 亚麻酸 17%~24%, 成为 α 亚麻酸开发的新来自资源^[2,3]。椒目是《山东省中药材标准》收录的标准中药材, 其仁中富含混合油脂(椒目仁油)约 10%。椒目仁油经我所分析发现其中 α 亚麻酸含量约占 28%~33%。而我国每年约有 12 万吨新增资源被废弃。对椒目进行合理开发可最大限度地利用自然废弃资源。本文系采用压榨法、超临界流体萃取法和化学法三种不同类型的提取技术, 比较研究了适于工业化生产椒目仁油的工艺路线及可行方法。

1 材料

1.1 主要仪器 Waters 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); 2996 型二极管阵列检测器(美国 Waters 公司); 低温反应器(上海)。FY221-50-06 型超临界 CO₂ 流体萃取仪(Supercritical Fluid Extraction; SFE-CO₂), 南通市飞宇石油科技发展有限公司出品。压榨油脂提取设备(韩城市芝川油脂加工厂)。

1.2 试验药材与试剂 椒目, 购自陕西省韩城市, 经陕西省药检所鉴定符合《山东省中药材标准》1995 年版第 181 页椒目项下有关规定; 药材净制后粗粉碎。通过一号筛, 备用。 α 亚麻酸标准品(美国 Sigma 公司); 乙腈, 色谱纯(TEDIA); 硫酸、氢氧化钠、石油醚、乙醚、丙酮、甲醇、乙醇等均为分析纯。

2 α -亚麻酸含量测定方法

采用高效液相色谱法测定 α 亚麻酸含量。色谱条件: 固定相为 C₁₈ 柱(4.6 mm × 200 mm, 5 μ m); 流动相为乙腈: 1% 醋酸溶液(90: 10); 检测波长为 205 nm; 流速为 1.0 mL/min; 柱温 25 $^{\circ}$ C; 进样量 20 μ L。标准曲线 $y = 61\ 175.4c + 10\ 342.45$, $r = 0.999\ 7$ 。

3 椒目仁油的提取

3.1 压榨法 工艺路线主要是 2 步。首先是将椒目(新鲜或当年的较佳)进行挤撞处理, 使其外皮层破损, 外皮层油腺渗出油脂, 油脂可保护椒目内壳避免破碎, 随即形成粘结体, 在螺旋辊的推进中, 籽粒

在油泥中摩擦, 并持续受螺旋辊和罐体碰擦, 不仅使外皮层完全脱离内壳, 连内壳表面凹凸不平部分也基本被磨光, 转入油脂萃取设备, 萃取皮油后。籽粒根据密度进行水洗, 收取实仁裸籽, 粉碎, 蒸炒, 榨取等获得椒目仁油毛油。第二步是采用低温层析, 过滤, 酸炼, 水洗, 碱炼, 水洗, 脱水, 脱色, 过滤, 真空除臭后得到精制椒目仁油。

按照 Q/HZCY001-1999 标准检验为合格产品。其总出油率达 25%, 饱和脂肪酸约占 10%, 不饱和脂肪酸含量 80% (α 亚麻酸和亚油酸各约占 30% 左右), 其他成分占 10%, 且不含芥酸, 是一种新型食用保健植物油。结果见表 1。

表 1 压榨法提取椒目仁油及样品中 α 亚麻酸含量

Table 1 Extract the oil of the kernel of the bunge pricklyash seed by expression and the content of the α -Linolenic Acid in the specimen

实验列号	1	2	3
萃取药材总量(kg)	1 000.0	1 000.0	1 000.0
出油总量(kg)	258.5	251.5	250.7
收油率(%)	25.9	25.2	25.1
称取油量(mg)	15.3	15.0	15.5
α 麻酸含量(%)	30.64	29.97	31.08

3.2 SFE-CO₂ 法 选择提取温度、提取压力及药材粒度三因素, 应用 L₉(3⁴) 正交表实施方案^[4], 优选出本工艺的最佳条件是: 萃取釜压力 40 MPa/35 $^{\circ}$ C; 分离 I: 8 MPa/35 $^{\circ}$ C; 分离 II: 6 MPa/35 $^{\circ}$ C, 药材粒度为粗粉碎, 可通过一号筛。根据正交实验优选条件, 将原处方量扩大 20 倍投料进行中试。平均收油率为 13.7%, α 亚麻酸平均含量为 30.01%。见表 2。

3.3 化学法

3.3.1 碱煮法 500 g 椒目粗粉加入 5% 的氢氧化钠水溶液 1 000 mL, 65 $^{\circ}$ C 加热 1 h, 加适量乙醇, 继续加热, 共计 3 h, 过滤出煎煮液, 同法操作 2 次, 合并煎煮液, 缓缓滴入 1: 1 的硫酸, 调节溶液 pH 值至 2, 分离出上层油液, 用水冲洗至中性即得椒目仁混合脂肪酸。

3.3.2 石油醚法 500 g 椒目粗粉加入 1 000 mL 石油醚, 密闭浸泡 3 h, 过滤, 取滤液, 回收石油醚得椒

目粗提油脂,以 1:1 的比例与 20% 氢氧化钠水溶液混合,65 °C 加热 1 h 后,加适量乙醇,继续加热,共计 3 h,缓缓滴入 1:1 的硫酸等操作同 3.3.1。

3.3.3 乙醚法 500 g 椒目粗粉加入 1 000 mL 乙醚,密闭浸泡 3 h,过滤,取滤液,回收乙醚得椒目粗提油脂,以 1:1 的比例与 20% 氢氧化钠水溶液混合等操作同 3.3.2。

3.3.4 丙酮法 500 g 椒目粗粉加入 1 000 mL 丙酮等操作同 3.3.2。

表 2 SFE-CO₂ 萃取椒目仁油及样品中 α -亚麻酸含量

Table 2 Extract the oil of the kernel of the bunge pricklyash seed by SFE-CO₂ and the content of the α -Linolenic Acid in the specimen

实验列号	1	2	3
萃取药材总量(kg)	100.0	100.0	100.0
出油总量(kg)	17.9	18.0	18.0
收油率(%)	17.9	18.0	18.0
称取油量(mg)	13.5	14.0	13.5
α 亚麻酸含量(%)	29.36	29.59	31.08

3.3.5 甲醇法 500 g 椒目粗粉加入 1 000 mL 甲醇等操作同 3.3.2。

上述不同溶剂提取的结果见表 3。

表 3 化学法提取椒目仁混合脂肪酸

Table 3 Exact the mixed fatty acid from the kernel of the bunge pricklyash seed by chemical method

溶剂	碱水	石油醚	乙醚	丙酮	甲醇
投药材总量(g)	500	500	500	500	500
出油总量(g)	75	40	80	75	10
收油率(%)	15.0	8.0	16.0	15.0	2.0
α 亚麻酸含量(%)	26.93	30.81	35.90	32.93	30.24

4 讨论

椒目中天然富含挥发油约 25%,特别是椒目仁油中较高富含 α -亚麻酸和亚油酸等不饱和脂肪酸,而近年来备受国内外医药卫生界的广泛关注。 α -亚麻酸作为人体必需的不饱和脂肪酸。具有重要生理活性:国际医学和营养学界的大量基础研究、流行病学调查、动物试验及临床观察表明, α -亚麻酸具有以下多方面的生理功效,即预防心脑血管病、抑制癌症的发生和转移、抑制过敏反应和抗炎作用、抑制衰老、增强智力和保护视力等功能;所以,椒目不仅是

一种新的木本油脂资源,还是一种 α -亚麻酸和亚油酸等人体生命与健康必须营养物质的重要原料资源。由于椒目原料来源广泛,价格低廉,因此,探讨和研究椒目中油脂提取的最有效且经济的绿色工艺技术,对于指导不饱和脂肪酸,特别是精制 α -亚麻酸和亚油酸等具有重要实际意义。

压榨法是油脂加工著名的传统工艺,在椒目仁油的提取过程中,对部分工艺进行了改进,故能将椒目的外皮和内仁有效地分离和压榨及分浸,从而改变了传统榨制时椒目仁油出现的高酸价、易结晶、口感差、色泽(黑褐色)差等缺陷,其工艺具有明显改进与创新;榨出的油脂品质优良,不仅可供作食用或保健食品(不含芥酸),而且因其 α -亚麻酸和亚油酸的含量较高亦可提纯用作医药原料;该压榨法工艺的优点是较容易实现工业化生产,缺点是工序较为复杂。

SFE-CO₂ 法重现性好,简便、易行,无环境污染(即绿色工艺技术),提取的椒目仁油中 α -亚麻酸含量较高,但实现工业化生产的一次性成本投入相对较高。

化学法及主要以化学溶剂提取为主的方法,其中碱煮法最简单易行,成本低廉;但提取的椒目仁油色泽、气味均不尽人意;乙醚法无论收油率还是 α -亚麻酸含量均最佳,但乙醚属易燃易爆之品,不能用于工业化生产,故仅限于实验室研究或 α -亚麻酸等相关标准物质的制备时使用。丙酮、石油醚和甲醇虽也能提取油脂,但由于收油率或溶剂本身的特征等因素均不适用于工业生产。

[参考文献]

[1] 姚廷芝. 山东省中药材标准[S]. 山东: 山东卫生厅, 1995. 181-182.

[2] 李桂华, 付黎敏, 薛开发. 花椒种籽化学成分分析研究[J]. 郑州粮食学院学报, 1994, 15(4): 21-23.

[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] 王捷频, 王四旺, 蒋永培, 等. 超临界 CO₂ 流体萃取椒目仁油的工艺研究[J]. 中草药, 2004, 9(35): 997-999.