

# 云南夏威夷果油脂的提取及其理化性质分析

张 玲<sup>1</sup>, 李雅美<sup>1</sup>, 钟罗宝<sup>2</sup>, 张 钟<sup>1</sup>

(1. 广东石油化工学院化学与生命科学学院, 广东 茂名 525000; 2. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640)

**摘 要:** 以云南产夏威夷果为原料, 采用溶剂浸提法提取其油脂, 确定最佳提取工艺条件, 并对产物的几项重要理化性质及脂肪酸组成进行检测分析。结果表明, 夏威夷果油脂提取的最佳工艺条件为以沸程 60~90℃ 的石油醚作为提取剂、液料比 16:1(mL/g)、提取时间 6h, 可得油脂最大提取率为 72.83%; 对油脂进行理化性质分析, 相对密度(20℃)为 0.9108、折射率 1.4661、酸价 1.603mg KOH/g、碘价 79g I<sub>2</sub>/100g、皂化值为 198.22mg KOH/g; 并采用 GC-MS 法检测油脂的脂肪酸组成和含量。结果表明, 夏威夷果油脂的性质稳定, 含有丰富的不饱和脂肪酸, 有较高的营养价值。

**关键词:** 夏威夷果; 油脂; 提取; 理化性质

## Extraction and Physicochemical Properties of Oil from Fruits of *Macadamia integrifolia* (Macadamia Nut) Grown in Yunnan

ZHANG Ling<sup>1</sup>, LI Ya-mei<sup>1</sup>, ZHONG Luo-bao<sup>2</sup>, ZHANG Zhong<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Life Science, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China;

2. College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Solvent extraction was used for the extraction of volatile oil from Macadamia nut from Yunnan in this study, and extraction conditions such as solvent type, the boiling range of petroleum ether, liquid/material ratio, extraction time were optimized by single factor and orthogonal array design methods. The optimum extraction conditions were as follows: extraction solvent, petroleum ether of boiling range of 60 to 90 °C; extraction time, 6 h; and liquid/material ratio, 16:1 (mL/g), and the maximum oil yield was up to 72.83% under the optimized conditions. The oil obtained was determined to have 0.9108 relative density (20 °C), 1.4661 refractive index, 1.603 mg KOH/g acid value, 198.22 mg KOH/g saponification value. The GC-MS fatty acid composition analysis showed that Macadamia nut oil was stable and contained abundant amounts of unsaturated fatty acids and consequently had high nutritional value.

**Key words:** Macadamia nuts; oil; extraction; physicochemical property

中图分类号: TS224.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)08-0151-04

夏威夷果又名澳洲坚果(*Macadamia integrifolia*), 属山龙眼科澳洲坚果属<sup>[1]</sup>, 原产于澳大利亚东海岸布里斯班地区的天然林中<sup>[2]</sup>, 我国从 1979 年开始引进种植, 现在主要分布于云南、广西和广东等省区, 面积达 4000hm<sup>2</sup><sup>[3]</sup>。夏威夷果果仁营养丰富, 蛋白质含有 17 种氨基酸, 含有人体必需的 8 种氨基酸<sup>[4]</sup>; 其含油量为 70%~80%, 是木本坚果中唯一含有棕榈油酸(palmitoleic acid, POA)的一种<sup>[5]</sup>; 此外, 其果仁还含有丰富的钙、磷、铁、B 族维生素和抗糙皮的烟酸等<sup>[6]</sup>。夏威夷果具有调节血脂、提高记忆力等保健功能<sup>[7]</sup>, 因此被认为是世界上最好的桌上坚果之一<sup>[8]</sup>。目前, 夏威夷果主要供鲜食, 国内外关于其油脂的研究和开发还较少<sup>[9-11]</sup>。本实验以云南产夏威夷果为原料, 采用溶剂浸提法提取夏

威夷果的油脂, 研究石油醚的沸程、提取时间、液料比对夏威夷果油脂提取率的影响, 通过正交试验优化油脂的提取工艺; 并对产物进行相对密度、折射率等几项重要理化性质的分析; 通过气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法测定油脂的脂肪酸组成和含量。旨在为夏威夷果的综合开发和产业化研究提供一些具有参考价值的依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

夏威夷果(云南产, 为真空包装的鲜果) 佛山市南海区九江太和果仁加工厂。

收稿日期: 2010-06-22

作者简介: 张玲(1979—), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为农产品加工与保藏。E-mail: mmzh11130@126.com

乙酸乙酯、石油醚、乙醇、乙醚、高锰酸钾、硫代硫酸钠、重铬酸钾、草酸、氢氧化钾、草酸钠、亚硫酸钠溶液、碘化钾、可溶性淀粉、邻苯二甲酸氢钾、无水碳酸钠、硫酸、冰乙酸、盐酸等均为分析纯。

## 1.2 仪器与设备

BS124S 型分析天平(0.0001g) 上海台之衡电子衡器有限责任公司; DKS-24 电热恒温水浴锅 上海精宏实验设备有限公司; SHZ-D(III)循环水式真空泵 巩义市英峪予华仪器厂; 101A-2B 电热鼓风干燥箱 上海实验仪器厂有限公司; RE-52 旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂; BM-2WAJ 阿贝折射仪 上海精密实验设备有限公司; GCMSD5975 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS) 美国安捷伦科技有限公司; 25mL 附温比重瓶 上海信谊仪器厂。

## 1.3 方法

### 1.3.1 夏威夷果油脂提取工艺流程

无壳夏威夷鲜果→粉碎机中粉碎→于干燥箱中烘干→索氏抽提油脂→分离油脂→产品

### 1.3.2 油脂提取率的计算<sup>[12]</sup>

$$\text{脂肪提取率} / \% = \frac{m_1 - m_0}{m_2} \times 100$$

式中:  $m_1$  为脂肪接受瓶和脂肪的质量/g;  $m_0$  为脂肪接受瓶的质量/g;  $m_2$  为样品质量(如是测定水分后的样品, 按测定水分前的质量计)/g。

### 1.3.3 夏威夷果油脂理化性质的分析

相对密度: 参照 GB/T 5526—1985《植物油脂检测比重测定法》; 折射率: 参照 GB/T 614—2006《化学试剂折光率测定通用方法》; 酸价: 参照 GB/T 5530—2005《动植物油脂酸值和酸度测定》; 碘价: 参照 GB/T 5532—1995《植物油碘价测定》; 皂化值: 参照 GB/T 5534—1995《动植物油脂皂化值的测定》。

### 1.3.4 夏威夷果油脂的脂肪酸组成的分析<sup>[13]</sup>

采用 GC-MS 对油脂产品进行分析。各色谱峰相应的质谱图经 NIST05 谱库检索并经过分析, 采用面积归一化法计算出各成分的相对含量。样品制备: 取 100  $\mu$ L 提取的夏威夷果油脂于 10mL 容量瓶中, 先加入 1mL 石油醚-苯混合液(体积比 1:1), 再加入 1mL 0.4mol/L 氢氧化钠-甲醇溶液, 摇匀后再加入 4mL 乙酸乙酯, 用水定容后摇匀, 静置, 取上层液做 GC-MS 分析。色谱条件: Agilent 122-2332 毛细管柱(30m  $\times$  0.25mm), 载气高纯氮气(99.999%), 流速 1.0mL/min, 分流比 30:1, 进样量 1  $\mu$ L, 进样口温度 250℃; 程序升温: 起始温度 140℃, 3℃/min 升至 220℃, 5℃/min 升至 230℃, 保持 1min。质谱条件: 电子轰击离子源(EI), 离子源温度 230℃,

接口温度 250℃, 电子能量 70eV; 扫描质量范围 33~400u。

## 1.3.5 单因素试验

选择石油醚的沸程、提取时间、浸提液料比作为考察因素, 以夏威夷果的油脂的提取率为指标。每组试验重复 3 次, 取平均值。

## 1.3.6 正交试验优化

根据单因素试验结果, 以石油醚的不同沸程、浸提时间及不同料液比为因素, 按照三因素三水平做正交试验, 以确定最佳提取工艺条件。正交试验因素水平选择见表 1。每组试验重复 3 次, 取平均值。

表 1 夏威夷果油脂提取正交试验因素水平表  
Table 1 Factors and levels in orthogonal array design

水平	因素		
	A 石油醚沸程/℃	B 提取时间/h	C 液料比(mL/g)
1	30~60	4	12
2	60~90	5	14
3	90~120	6	16

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素试验

#### 2.1.1 提取溶剂的选择

常见溶剂的亲脂强弱顺序为石油醚>苯>氯仿>乙醚>乙酸乙酯>甲醇<sup>[14]</sup>。又知, 乙醚浸提效果较差, 不宜作浸提剂; 乙醚挥发性较强, 且提取的油较混浊。经预实验可知, 无水乙醇、丙酮提取物其中既含油脂又含杂质, 所得产物仍需分离。石油醚在较低的温度条件下能溶解油脂, 其化学性质稳定, 在蒸发、冷却、回收等情况下化学性质均不发生变化, 而且毒性小、沸程低、价格便宜、几乎可完全回收再利用。因此, 综合考虑, 本实验选石油醚作为提取剂。

#### 2.1.2 不同沸程石油醚对夏威夷果油脂提取效果的影响

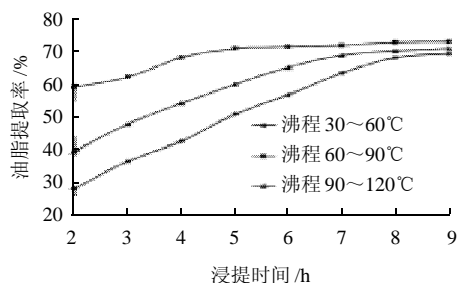


图 1 不同沸程的石油醚对夏威夷果油脂提取效果的影响  
Fig.1 Effect of boiling range of petroleum on the yield of oil

称取约 5.0g 夏威夷果粉碎物, 分别用沸程为 30~60、60~90、90~120℃的石油醚作为提取剂, 研究沸程对油脂提取率的影响。

由图 1 可知, 不同沸程的石油醚对油脂的提取效果

有明显影响。对油脂的提取速度来讲, 沸程 60~90℃ 的石油醚>沸程 90~120℃ 的石油醚>沸程 30~60℃ 的石油醚。用沸程 60~90℃ 的石油醚时, 提取时间超过 6h 后提取率的增加有所减缓, 用沸程 90~120℃ 的石油醚时, 提取时间超过 7h 后提取率的增加有所减缓, 用沸程 30~60℃ 的石油醚时, 提取时间超过 8h 后提取率的增加有所减缓; 但对于油脂的总提取率来讲, 3 种沸程的石油醚没有明显差别, 均在 70% 左右。之所以会出现这样的现象, 是因为油脂的提取速度与提取温度及溶剂的回流速度有关, 提取剂的温度越高, 其提取速度也越快; 提取剂回流速度越快, 其提取速度也越快。比较 3 种石油醚, 其中沸程 60~90℃ 的石油醚提取时温度较高, 回流速度也较快, 所以对油脂的提取速度也是最快的。综合考虑, 选择沸程 60~90℃ 的石油醚作为提取剂。

### 2.1.3 不同提取时间对提取率的影响

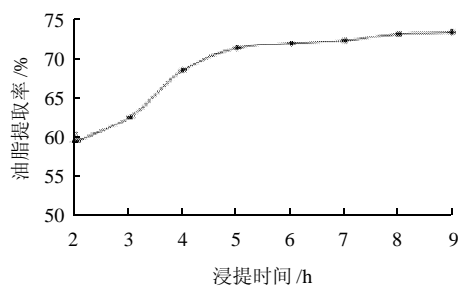


图2 不同浸提时间对油脂提取率的影响  
Fig.2 Effect of extraction time on the yield of oil

称取约 5.0g 夏威夷果粉碎物, 加入沸程为 60~90℃ 的石油醚作为提取剂, 在 95℃ 水浴提取, 分别研究提取时间 2、3、4、5、6、7、8、9h 时油脂的提取量。

由图 2 所示, 浸提时间越长, 油脂提取率就越高, 所以适当延长浸提时间可以提高夏威夷果油脂的提取率。当提取时间在 4~6h 之间时, 粗油提取率增加较快, 但当时间超过 6h 后提取率的增加有所减缓。这说明当提取时间超过 6h 之后, 提取时间的延长对粗油提取率的增加贡献不大。因此, 本实验油脂浸提时间选择 4~6h。

### 2.1.4 不同液料比对提取率的影响

分别称取 5.0g 左右的夏威夷果粉碎物, 按液料比 6:1、8:1、10:1、12:1、14:1、16:1、18:1、20:1(mL/g) 加入相应体积的沸程为 60~90℃ 的石油醚, 在 95℃ 水浴提取 5h, 比较不同液料比对油脂提取率的影响。

如图 3 所示, 随着提取剂比例增大, 油脂浸提率增大, 在液料比为 6:1~16:1(mL/g) 范围内油脂的提取率显著增加, 在 16:1~20:1(mL/g) 之间提取率的增幅不大。

可见液料比对夏威夷果粗油的提取率影响比较大。分析其原因可能是, 当液料比太小时, 提取剂不能充分提取原料中的油脂, 而液料比过大时, 提取率增加不大, 会造成提取剂的浪费。因此, 选择液料比在 12:1~16:1 (mL/g) 为宜。

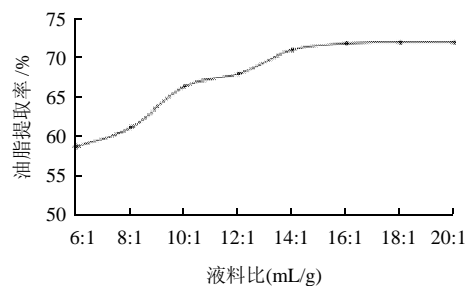


图3 不同液料比对油脂提取率的影响  
Fig.3 Effect of liquid-to-material ratio on the yield of oil

## 2.2 正交试验结果

表2 夏威夷果油脂提取正交试验设计及结果  
Table 2 Orthogonal array design arrangement and corresponding results

实验号	A 石油醚沸程/℃	B 提取时间/h	C 液料比(mL/g)	油脂提取率/%
1	30~60	4	12:1	66.07
2	30~60	5	14:1	67.38
3	30~60	6	16:1	69.05
4	60~90	4	14:1	70.10
5	60~90	5	16:1	71.59
6	60~90	6	12:1	70.03
7	90~120	4	16:1	68.48
8	90~120	5	12:1	68.93
9	90~120	6	14:1	70.23
$k_1$	67.500	68.217	69.297	
$k_2$	70.573	69.633	68.630	
$k_3$	69.547	69.770	69.693	
$R$	3.073	1.553	1.030	
较好水平	$A_2$	$B_3$	$C_3$	

由表 2 分析可知,  $R_A > R_B > R_C$ , 故影响油脂提取率大小的因素依次为石油醚沸程>提取时间>液料比。油脂的最佳提取工艺组合为  $A_2B_3C_3$  即当石油醚的沸程 60~90℃、提取时间 6h、液料比 16:1(mL/g) 时, 油脂的提取率最大。但该组合在上述 9 组试验中未出现, 进一步实验验证, 将该组合与已知的最佳 9 号组合结果进行比较, 结果表明, 这一组合得到的油脂提取率最高, 为 72.83%。此工艺油脂提取率符合原料油脂含量的报道范围, 虽未将原料中的油脂提尽, 但从节约成本和提高生产效率来讲, 是合理的。因此, 优选出最佳提取工艺条件为石油醚沸程 60~90℃、提取时间 6h、液料比 16:1(mL/g)。

## 2.3 夏威夷果油脂的理化性质的鉴定

表3 夏威夷果油脂及其他植物油性质的比较

Table 3 Comparisons of physicochemical properties of Macadamia nut oil and other vegetable oils

名称	夏威夷果油	大豆油 <sup>[15]</sup>	芝麻油 <sup>[15]</sup>	花生油 <sup>[15]</sup>	棉籽油 <sup>[15]</sup>
相对密度(20℃)	0.9108	0.9250	0.9215	0.9175	0.9250
折射率	1.4661	1.4770	1.4750	1.4720	1.4750
酸价/(mg KOH/g)	1.603	≤4	≤4	≤4	≤4
碘价/(g I <sub>2</sub> /100g)	79	114~138	103~118	92~106	88~121
皂化值/(mg KOH/g)	198.22	190~195	188~195	188~195	186~198

夏威夷果油脂性质测定结果见表3,表3中夏威夷果油脂性质的数据均为平行测定3次后的平均值。

夏威夷果油与其他油脂相比,碘值较低,属于不干性油;而皂化值较高,皂化值愈高,说明脂肪酸分子量愈小,亲水性较强。

#### 2.4 夏威夷果油脂的脂肪酸组成的分析

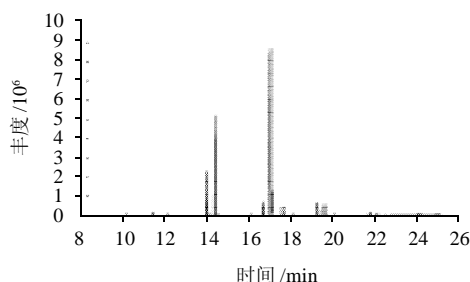


图4 脂肪酸甲酯的总离子流图

Fig.4 Total ion current chromatogram of fatty acid methyl esters from Macadamia nut oil

采用GC-MS检测夏威夷果油中的脂肪酸含量,其脂肪酸甲酯的总离子流图见图4。

表4 夏威夷果油脂脂肪酸种类和含量

Table 4 Fatty acids and their contents in Macadamia nut oil

编号	保留时间/min	相对含量/%	化合物	脂肪酸	相似度/%
1	8.892	0.059	十二烷酸甲酯	月桂酸	95
2	11.216	0.622	十四烷酸甲酯	肉豆蔻酸	95
3	13.828	8.875	十六烷酸甲酯	棕榈酸	98
4	14.232	22.567	(Z)-9-十六碳烯酸甲酯	棕榈油酸	99
5	16.526	7.612	十八烷酸甲酯	硬脂酸	99
6	16.875	52.449	(Z)-9-十八碳烯酸甲酯	油酸	99
7	17.469	1.663	十八碳二烯酸	亚油酸	99
8	18.286	0.087	十八碳三烯酸	$\alpha$ -亚麻酸	92
9	19.134	2.657	二十烷酸甲酯	花生酸	99
10	21.630	0.899	二十二烷酸甲酯	山嵛酸	99
11	23.971	0.235	二十四烷酸甲酯	木焦油酸	98
12	19.444	2.274	11-二十碳烯酸	11-二十碳烯酸	99

由表4可以看出,夏威夷果油中含有12种脂肪酸,总含量达到99.99%。其中饱和脂肪酸7种,总含量

20.959%,分别是月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、木焦油酸和山嵛酸;不饱和脂肪酸5种,分别是棕榈油酸、油酸、亚油酸、11-二十烯酸和 $\alpha$ -亚麻酸,总含量79.04%。其中油酸达到52.449%,在脂肪酸中含量最高,其次为棕榈油酸,达到22.567%,第3种为棕榈酸,达到8.875%。

### 3 结论

本实验优选出夏威夷果油脂的最佳提取工艺条件:按液料比16:1(mL/g)的比例加入沸程为60~90℃的石油醚,95℃索氏提取6h。该工艺得到油脂的最大提取率为72.83%。理化性质和脂肪酸的组成成分分析结果表明:相对密度(20℃)为0.9108、折射率为1.4661、酸价为1.603mg KOH/g、碘价为79g I<sub>2</sub>/100g。夏威夷果油含有大量丰富的不饱和脂肪酸,主要有油酸、棕榈油酸和11-二十烯酸,其中油酸含量达到58.60%,因此具有较高的营养价值。

### 参考文献:

- [1] 张兴旺. 干果皇后: 澳洲坚果[J]. 农家之友, 2004(6): 11.
- [2] 刘晓, 陈健. 澳洲坚果的起源, 栽培史及国内外发展现状[J]. 西南园艺, 1999, 27(2): 18-20.
- [3] 杜丽清, 曾辉, 邹明宏, 等. 澳洲坚果果仁中粗脂肪与脂肪酸含量的变异分析[J]. 经济林研究, 2009, 27(4): 92-95.
- [4] 刘明举. 赴澳大利亚澳洲坚果考察报告及广西发展澳洲坚果生产前景[J]. 广西热作科技, 1991, 14(1): 2-6.
- [5] 莫善文. 世界澳洲坚果业之现状与前景[J]. 云南热作科技, 1999, 22(2): 26-30.
- [6] STEPHENSON R A, TROCHOULIAS T. Macadamia[M]//SCHAFFER B, ANDERSON P C. Handbook of environmental physiology of fruit crops. Volume II: Subtropical and tropical crops. New York: CRC Press, 1994: 147-163.
- [7] WILLS J M. The Queensland nut[J]. Queensland Agr, 1939, 52(21): 163-178.
- [8] WANG Chunhui, ZHANG Liangchi, MAI Y W. Deformation and fracture of Macadamia nuts[J]. International Journal of Fracture, 1994, 69(1): 51-65.
- [9] 杜丽清, 陆超忠, 张秀梅. 我国澳洲坚果发展现状, 前景及其存在的问题[J]. 柑桔与亚热带果树信息, 2004, 20(12): 1-2.
- [10] 刘建福, 黄莉. 澳洲坚果的营养价值及其开发利用[J]. 中国食物与营养, 2005(2): 25-26.
- [11] GARG M L, BLAKE R J, WILLS R B H, et al. Macadamia nut consumption modulates favourably risk factors for coronary artery disease in hypercholesterolemic subjects[J]. Lipids, 2007, 42(10): 583-587.
- [12] 宁正祥. 食品成分分析手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [13] 魏长宾, 刘胜辉, 臧小平, 等. 澳洲坚果油脂脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2008, 33(9): 75-76.
- [14] 吴立军. 天然药物化学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2007.
- [15] 方健, 苏小建, 李明月, 等. 八角籽仁油脂理化性质及微波催化制备生物柴油的研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(32): 14243-14244.