

刀豆油脂提取工艺优化与脂肪酸成分分析

Optimal extraction and fatty acid analysis of oil from *Canavalia gladiata*

韩小存

HAN Xiao-cun

(郑州旅游职业学院, 河南 郑州 450009)

(Zhengzhou Tourism College, Zhengzhou, Henan 450009, China)

摘要:目的: 弥补中国有关刀豆油脂提取技术, 脂肪酸组成、理化性质研究不足的问题, 为刀豆油脂的开发利用提供技术支持。方法: 优化了正己烷萃取刀豆油脂的工艺参数, 采用气相色谱—质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析测定了刀豆油脂的脂肪酸种类和含量。结果: 刀豆油脂最佳提取参数为液料比 25 : 1 (mL/g)、提取温度 70 °C、提取时间 2 h, 刀豆油脂提取率为 3.12%。刀豆油脂由 9 种脂肪酸组成, 主要有棕榈油酸、油酸和亚油酸 3 种, 占总脂肪酸 85.29%。刀豆油脂中饱和脂肪酸相对含量为 10.88%, 不饱和脂肪酸相对含量为 89.12%, 其中单不饱和脂肪酸相对含量为 72.53%, 二不饱和脂肪酸相对含量为 12.76%, 三不饱和脂肪酸相对含量为 3.83%。结论: 刀豆油脂以不饱和脂肪酸为主, 油酸含量最高, 脂肪酸种类与大豆油相似, 但比例不同, 理化性质与常见花生油、大豆油比较接近。

关键词: 刀豆油脂; 正己烷萃取; 脂肪酸; 气相色谱—质谱法

Abstract: **Objective:** To make up for the lack of research on the extraction technology, fatty acid composition, and physical and chemical properties of *Canavalia gladiata* oil in China, and provide technical support for the development and utilization of *Canavalia gladiata* oil. **Methods:** The process parameters of extracting *Canavalia gladiata* oil with n-hexane were optimized. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to analyze and determine the type and content of fatty acids in *Canavalia gladiata* oil. **Results:** The best extraction conditions for the *Canavalia gladiata* oil were as follows: the ratio of liquid-to-material was 25 : 1 (mL/g), the temperature for extracting was 70 °C, the time for extracting was 2 h. Under these extraction conditions, the extraction rate of the *Canavalia gladiata* oil was 3.12%. 9 kinds of fatty acids were analyzed and deter-

mined by GC-MS method, of which 3 kinds of fatty acids were mainly palmitic acid, oleic acid and linoleic acid, which accounted for about 85.29% of the total fatty acids, and unsaturated fatty acids were 89.12%. The content of saturated fatty acid was 10.88%, the content of monounsaturated fatty acid was 72.53%, the content of diunsaturated fatty acid was 12.76%, and the content of triunsaturated fatty acid was 3.83%. **Conclusion:** *Canavalia gladiata* oil was dominated by unsaturated fatty acids, oleic acid content was the highest, The types of fatty acids were similar to soybean oil, but the ratio was different, and the physical and chemical properties were similar to common peanut oil and soybean oil.

Keywords: *Canavalia gladiata* oil; extraction with n-hexane; fatty acids; gas chromatography-mass spectrometry

刀豆为豆科缠绕草质藤本植物的成熟种子^[1], 世界各地被普遍种植, 在中国以华中、华南地区最多, 是一种重要的食物资源^[2]。刀豆为药食同源类食物^[3], 富含优质蛋白、不饱和脂肪酸、矿物质和维生素^[4-5], 具有温中下气、利肠胃、益肾补元等作用, 对于肾虚腰痛、风湿腰痛、小儿疝气等症有一定疗效^[6]。2020 年中国刀豆种植面积为 65 901 hm², 产量 164 239 t^[7]。目前, 中国刀豆主要以烹饪菜肴为主, 少量刀豆加工成腌制品和刀豆酱。

目前, 对刀豆油脂及相关豆类的油脂含量已有文献^{[8]36}报道, 但对刀豆油脂正己烷萃取技术、脂肪酸组成与成分分析研究、理化性质及其应用研究尚未报道。试验拟以干刀豆为原料, 对刀豆油脂正己烷萃取工艺参数进行优化, 并对其脂肪酸组成与理化性质进行研究, 以期对刀豆油脂的开发利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 主要材料

干刀豆: 产地河南漯河;

无水乙醚、氢氧化钾、碘化钾、甲醇、正己烷: 分析纯, 河南天成化学试剂有限公司。

作者简介: 韩小存(1987—), 女, 郑州旅游职业学院讲师, 硕士。
E-mail: Han56055606@163.com
收稿日期: 2021-08-04

1.2 主要仪器

手提式磨粉机:DXF-04D 型,广州市大祥电子机械设备有限公司;

马弗炉:F48000 型,苏州柏兆科学仪器有限公司;

索氏抽提器:SXT-06 型,上海洪纪仪器设备有限公司;

恒温水浴锅:BLH-S2 型,上海标隆仪器有限公司;

旋转蒸发仪:RE20V2 型,上海标隆仪器有限公司;

电热恒温干燥箱:202A 型,南京莱步科技实业有限公司;

分光光度计:100Conc 型,美国安捷伦公司;

气质色谱仪:SQ456-GC 型,美国布鲁克公司。

1.3 试验方法

1.3.1 刀豆营养成分分析 参考文献[9]。

1.3.2 刀豆油脂的提取^[10] 将刀豆粉碎过 40 目筛,称取一定量的刀豆粉,将其倒入三角烧瓶中,加入一定体积的正己烷溶剂,放在恒温振荡水浴锅中提取,振荡速度为 120 r/min,提取次数为 1 次。当提取温度超过正己烷沸点(69 ℃)时,在三角烧瓶中放置几块沸石,防止暴沸。提取完成后对溶液进行抽滤,滤液经真空旋转蒸发即得刀豆油脂。按式(1)计算刀豆油脂提取率。

$$R = \frac{M_1}{M_0 \times (1 - W)} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

R ——刀豆油脂提取率,%;

M_1 ——刀豆油脂质量,g;

M_0 ——刀豆粉质量,g;

W ——水分质量百分含量,%。

1.3.3 刀豆油脂提取工艺优化 采用正己烷萃取刀豆油脂的主要影响因素为提取温度、提取时间、液料比^[11]。以

刀豆油脂提取率为指标,考察单因素适宜范围及正交工艺最佳因素水平组合。单因素和正交试验设计如下:

(1) 提取温度:在提取时间为 2 h,提取液料比为 20 : 1 (mL/g) 的条件下,考察提取温度(40,50,60,70,80 ℃)对刀豆油脂提取率的影响。

(2) 提取时间:在提取温度为 70 ℃,液料比为 20 : 1 (mL/g) 的条件下,考察提取时间(1.0,1.5,2.0,2.5,3.0 h)对刀豆油脂提取率的影响。

(3) 液料比:在提取温度为 70 ℃,提取时间为 2.5 h 的条件下,考察液料比[10 : 1,15 : 1,20 : 1,25 : 1,30 : 1 (mL/g)]对刀豆油脂提取率的影响。

(4) 正交试验:通过单因素试验,确定最佳单因素的水平范围,然后采用三因素三水平正交试验表,优化刀豆油脂提取参数最佳因素水平组合。

1.3.4 刀豆油脂脂肪酸组成分析 按 GB 5009.168—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》第一法(内标法)执行。

1.3.5 刀豆油脂理化指标测定 参考文献[12]。

1.4 数据分析

运用 Office Excel 软件进行绘图,并计算标准差。运用正交设计软件 V3.1 开展 $L_9(3^4)$ 正交试验设计与分析^[13]。

2 结果与分析

2.1 刀豆基本营养成分

刀豆的基本营养成分见表 1。

由表 1 可知,刀豆营养成分中,含量较高的有粗蛋白、碳水化合物、粗纤维、粗脂肪、灰分的含量相对较低。刀豆中粗脂肪含量较低,可以通过育种技术提高刀豆中油脂含量,从而提高刀豆的综合利用价值。

表 1 刀豆营养成分

Table 1 Nutrient composition of *Canavalia gladiata* %

粗蛋白	粗脂肪	粗纤维	水分	碳水化合物	灰分
15.31±2.05	3.46±0.25	8.16±0.94	8.57±0.85	57.34±6.86	4.13±0.51

2.2 刀豆油脂提取工艺参数确定

2.2.1 提取温度对刀豆油脂提取率的影响 由图 1 可知,在 40~70 ℃ 范围内提取率逐渐增大,超过 70 ℃ 之后提取率降低。正己烷溶剂温度增高时,分子热运动增加,萃取效果增加^{[8]246-247}。但是,正己烷沸点为 69 ℃,超过此温度时,会造成溶剂的挥发损失,提取效果反而会下降。因此,综合考虑,刀豆油脂的适宜提取温度为 70 ℃。

2.2.2 提取时间对刀豆油脂提取率的影响 由图 2 可知,在 1.0~2.5 h 内提取率增加幅度较大,超过 2.5 h 后增加幅度较小,此时刀豆油脂残油率非常低,或接近极限^[14],如果再延长提取时间,油脂提取率增加微乎其微,

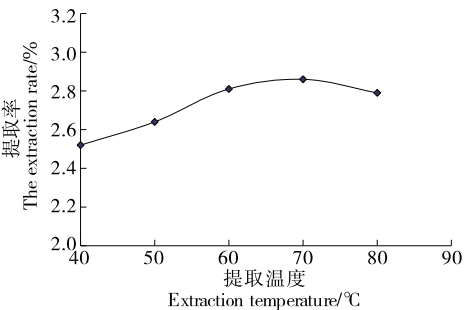


图 1 提取温度对刀豆油脂提取率的影响

Figure 1 The effect of temperature on the extraction rate of *Canavalia gladiata* oil

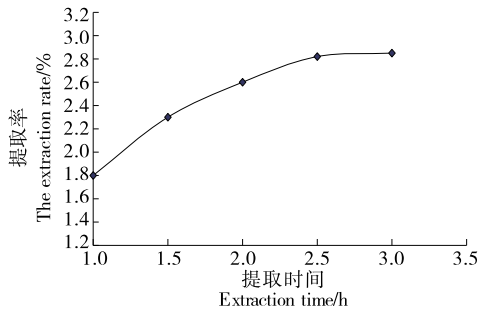


图 2 提取时间对刀豆油脂提取率的影响

Figure 2 The effect of time on the extraction rate of *Canavalia gladiata* oil

降低提取效率。因此,综合考虑,刀豆油脂的适宜提取时间为 2.5 h。

2.2.3 液料比对刀豆油脂提取率的影响 由图 3 可知,刀豆油脂提取率随液料比的增加呈先增加后趋稳的趋势,当液料比达到 25 : 1 (mL/g)后刀豆油脂提取率增加幅度较小。随着液料比的增加,刀豆内部和外部油脂浓度差增大,会增加油脂的萃取速率和提取率^[15]。但是,当液料比达到一定比例,油脂的萃取速率和提取率达到极限。因此,综合考虑,提取刀豆油脂的适宜液料比为 25 : 1 (mL/g)。

2.2.4 正交试验优化刀豆油脂提取参数 根据单因素试验,得到适宜的 $L_9(3^1)$ 正交试验因素和水平见表 2,试验结果与分析见表 3、表 4。

由表 3 可知,液料比对提取率影响最大,其次是提取时间,最后是提取温度,最佳的因素水平为液料比 25 : 1 (mL/g)、提取温度 70 ℃、提取时间 2 h。在此提取条件

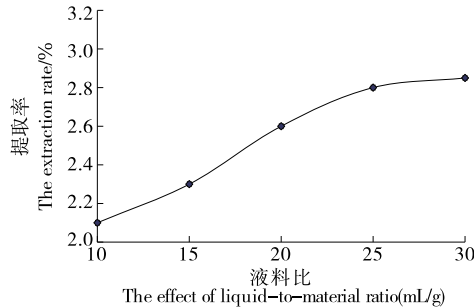


图 3 液料比对刀豆油脂提取率的影响

Figure 3 The effect of liquid-to-material ratio on the extraction rate of *Canavalia gladiata* oil

表 2 正交试验因素和水平

Table 2 Factors and levels of orthogonal test

水平	A 提取温度/℃	B 提取时间/h	C 液料比(mL/g)
1	60	2.0	20 : 1
2	70	2.5	25 : 1
3	80	3.0	30 : 1

表 3 刀豆油脂提取正交试验结果及分析

Table 3 Orthogonal test results and analysis of *Canavalia gladiata* oil extraction

试验号	A	B	C	空白	提取率/%
1	1	1	1	1	2.34
2	1	2	2	2	2.55
3	1	3	3	3	2.50
4	2	1	2	3	3.12
5	2	2	3	1	2.75
6	2	3	1	2	2.55
7	3	1	3	2	2.62
8	3	2	1	3	2.48
9	3	3	2	1	2.69
k_1	2.477	2.693	2.437	2.593	
k_2	2.807	2.573	2.787	2.573	
k_3	2.577	2.593	2.637	2.693	
R	0.330	0.120	0.350	0.120	

下,刀豆油脂提取率为 3.12%。

2.3 刀豆油脂脂肪酸组成

由表 4 可知,刀豆油脂的脂肪酸共有 9 种,其中棕榈油酸由于双键位置不同而有两种,亚油酸有顺反式 2 种。该 9 种脂肪酸中,主要是棕榈油酸、油酸和亚油酸,含量约占总脂肪酸的 85.29%。刀豆油脂脂肪酸种类和大豆油脂脂肪酸类似,但是比例相差较大。刀豆油中主要脂肪酸硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸含量分别为 5.06%, 56.33%, 12.76%, 3.83%,而大豆油主要脂肪酸硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸含量分别为 3.5%, 21.0%, 53.0%, 10.0%。说明刀豆和大豆油脂中油酸和亚油酸的含量差异显著($P<0.01$),尽管刀豆和大豆为豆类植物,但其脂肪酸种类和含量却不同。刀豆油脂不饱和脂肪酸含量为 89.12%,大豆油脂不饱和脂肪酸含量为 85.0%,说明不饱

表 4 刀豆油脂的脂肪酸组成

Table 4 Fatty acid composition and content of *Canavalia gladiata* oil

脂肪酸	相对含量/%	脂肪酸	相对含量/%
月桂酸	0.35	亚油酸	12.76
肉豆蔻酸	0.88	亚麻酸	3.83
棕榈酸	3.04	花生酸	1.55
棕榈油酸(顺式)	15.10	饱和脂肪酸	10.88
棕榈油酸(反式)	1.10	单不饱和脂肪酸	72.53
硬脂酸	5.06	二不饱和脂肪酸	12.76
油酸(反式)	4.21	三不饱和脂肪酸	3.83
油酸(顺式)	52.12		

和脂肪酸含量比较接近。因此,在脂肪酸组成上,刀豆油脂和大豆油有类似之处,但也有不同之处。

刀豆油脂脂肪酸类别组成中,主要是单不饱和脂肪酸,其次是饱和脂肪酸与二不饱和脂肪酸,三不饱和脂肪酸最低。亚油酸和亚麻酸为必需脂肪酸^[16-17],在刀豆油脂中亚麻酸含量较低,仅为3.83%。因此,在饮食中,刀豆油脂需要复配含高亚麻酸的油脂,以提高三不饱和脂肪酸的含量,达到脂肪酸比例的营养均衡,如添加亚麻籽油(亚麻酸含量为54.19%)^[18]。

2.4 刀豆油脂的理化指标

试验测定结果显示,刀豆油脂呈浅黄色,说明含有植物黄色色素^[19]。折光指数和碘价随脂肪酸不饱和程度的增大而增加^[20],刀豆油脂折光指数为1.46,碘价为117.8 g/100 g,说明刀豆油脂不饱和度较高。刀豆油脂熔点是13.0℃,说明刀豆油在常温下为液体。酸价反映了脂肪酸含量的高低,刀豆油脂酸价为0.86 mg KOH/g,说明尚未精炼的刀豆油脂酸价相对较高。刀豆油脂皂化值为188 mg KOH/g,接近常见的花生油、大豆油,说明它们之间油脂脂肪酸平均分子量的大小比较接近。过氧化值反映了油脂的氧化酸败程度,刀豆油脂过氧化值为2.61 mmol/kg,说明刀豆油脂中过氧化物较少,未发生氧化酸败现象。因此,该刀豆油脂与常见的植物油理化性质比较接近。

3 结论

采用正己烷萃取法提取刀豆油脂的最佳工艺条件为液料比25:1(mL/g)、提取温度70℃、提取时间2 h,刀豆油脂提取率为3.12%。刀豆油脂有9种脂肪酸,主要是棕榈油酸、油酸和亚油酸,含量约占总脂肪酸的85.29%,亚麻酸含量相对较低,需要补充亚麻酸,以提高刀豆油脂的营养价值。试验尚未研究刀豆油脂的食用安全性,以及油脂的功能性质诸如起酥性、融合性、乳化性、吸水性等,后续工作中将继续开展进行。

参考文献

- [1] 高艳, 张小林, 胡延雷, 等. L-刀豆氨酸的研究进展[J]. 化工中间体, 2006(3): 5-7.
GAO Y, ZHANG X L, HU Y L, et al. Research progress of L-canavanine[J]. Chem Inte, 2006(3): 5-7.
- [2] 李锦鸿, 彭葵, 李育军, 等. 华南地区刀豆的栽培技术与应用价值[J]. 长江蔬菜, 2019(18): 41-43.
LI J H, PENG K, LI Y J, et al. Cultivation technology and application value of Canavalia in south China[J]. Yangtze River Veget, 2019(18): 41-43.
- [3] 陈瑞生, 陈相银, 贾王俊. 药食同源的代表——刀豆[J]. 首都食品与医药, 2016, 23(7): 65.
CHEN R S, CHEN X Y, JIA W J. The representative of the same medicine and food—Canavalia[J]. Capital Food Med, 2016, 23(7): 65.

- [4] 林忠平. 豆科油料种子的成分与营养[J]. 中国油脂, 1986(3): 24-28.
LIN Z P. The composition and nutrition of legume oil seeds[J]. China Oils Fats, 1986(3): 24-28.
- [5] 李宁, 李锐, 冯志国, 等. 刀豆的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(11): 676-678.
LI N, LI X, FENG Z G, et al. Chemical constituents of Concanavalia[J]. J Shenyang Pharm Univ, 2007, 24(11): 676-678.
- [6] 彭海鹏. 防癌食品——刀豆[J]. 特种经济动植物, 2001, 4(3): 27.
PENG H P. Anti-cancer food—Canavalia[J]. Special Economic Animals and Plants, 2001, 4(3): 27.
- [7] 国统调查报告网. 2016—2021 年中国刀豆市场分析与发展策略研究预测报告[EB/OL]. (2016-07-15) [2021-07-15]. <https://www.gtdebw.com/index/show/bid/10/id/478876.html>.
Guotong Statistics Survey Report Network. 2016—2021 China Concanavali Market Analysis and Development Strategy Research Forecast[EB/OL]. (2016-07-15) [2021-07-15]. <https://www.gtdebw.com/index/show/bid/10/id/478876.html>.
- [8] 刘玉兰. 油脂制取与加工工艺学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
LIU Y L. Production and processing technology of oil[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [9] 陈霞, 王静, 李红敏, 等. 巴楚蘑菇的基本成分及营养价值[J]. 农产品加工, 2015(9): 46-48.
CHEN X, WANG J, LI H M, et al. The basic components and nutritional value of Bachu mushrooms[J]. Agricultural Products Processing, 2015(9): 46-48.
- [10] 王晔洋, 刘杨春, 刘觉天, 等. 油茶籽饼提取油茶籽油工艺研究[J]. 浙江林业科技, 2021, 41(2): 53-56.
WANG Y Y, LIU Y C, LIU J T, et al. Study on the extraction of camellia seed oil from camellia seed cake[J]. Zhejiang Forestry Science and Technology, 2021, 41(2): 53-56.
- [11] 金丽梅, 宋丽娜, 吴天法, 等. 溶剂法提取万寿菊籽油的工艺研究[J]. 化学与生物工程, 2005(12): 26-28.
JIN L M, SONG L N, WU F T, et al. Study on the process of extraction of marigold seed oil by solvent [J]. Chemical and Biological Engineering, 2005(12): 26-28.
- [12] 豆康宁, 白春启. 甘草油脂提取工艺优化与脂肪酸成分分析[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(1): 102-106.
DOU K N, BAI C Q. Optimization of extraction technology of licorice oil and analysis of fatty acid composition[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2018, 33(1): 102-106.
- [13] 章银良. 食品与生物试验设计与数据分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010: 75-100.
ZHANG Y L. Food and biological experiment design and data analysis[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2010: 75-100.
- [14] 马力, 陈永忠, 彭邵锋, 等. 油茶饼粕品质研究及残油提取工艺优化[J]. 中国农学通报, 2014, 30(1): 73-76.
MA L, CHEN Y Z, PENG S F, et al. Research on the quality of Camellia oleifera cake and optimization of residual oil extraction process[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2014, 30(1): 73-76.

(下转第 209 页)