

doi:10.3969/j.issn.1673-5854.2022.02.009

综述评论——生物质天然活性成分

木本油料脂肪酸组成、提纯及其应用研究进展

蒋霞¹, 赵佳平¹, 刘朋¹, 王奎¹, 徐俊明^{1,2*}, 蒋剑春^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院 林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业和草原局林产化学工程重点实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏 南京 210042; 2. 南京林业大学 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏 南京 210037)

摘 要: 木本油料是我国传统工业油料, 应用领域广泛, 可作为优质的食用植物油的来源, 也可作为生产生物柴油的原料, 并且还被用于饲料添加剂和化妆品行业。木本油料中 C12 ~ C18 不饱和脂肪酸含量高, 易被人体吸收, 不同提取技术(压榨法、水酶法、超声波辅助法、浸出法等)对木本油料的脂肪酸组成及含量的影响较小。本文对橡胶籽油、核桃油、椰子油、山苍子核仁油、牡丹籽油、油茶籽油和棕榈油等 7 种木本油料的资源量、应用情况做了简单介绍, 并综述了 7 种木本油料的脂肪酸组成及其提取纯化技术, 重点介绍了木本油料中的中长碳链不饱和脂肪酸的提纯技术, 并对提纯后的月桂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸的应用进行了综述和展望。

关键词: 木本油料; 应用; 脂肪酸组成; 提取技术

中图分类号: TQ35

文献标志码: A

文章编号: 1673-5854(2022)02-0060-09

引文格式: 蒋霞, 赵佳平, 刘朋, 等. 木本油料脂肪酸组成、提纯及其应用研究进展[J]. 生物质化学工程, 2022, 56(2): 60-68.

Research Progress of Fatty Acid Composition, Purification and Application of Woody Oil

JIANG Xia¹, ZHAO Jiaping¹, LIU Peng¹, WANG Kui¹, XU Junming^{1,2}, JIANG Jianchun^{1,2}

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key Lab. of Chemical Engineering of Forest Products, National Forestry and Grassland Administration; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China; 2. Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Woody oil is a traditional industrial oil in China, which has a wide range of industrial applications. It can be used as a source of high-quality edible vegetable oil, and also as a raw material for biodiesel production. It is widely used in feed additives and cosmetics industry. The content of C12 – C18 unsaturated fatty acids in woody oil is high, which is easily absorbed by the human body. Different extraction technologies (pressing method, water enzymatic method, ultrasonic assisted method, leaching method, etc.) have little effect on the fatty acid composition and content of woody oilseeds. This article firstly briefly introduced the resources and applications of 7 woody oils, including rubber seed oil, walnut oil, coconut oil, *Litsea cubeba* kernel oil, peony seed oil, camellia seed oil and palm oil. The fatty acid composition of seven woody oils and their extraction and purification technology were summarized, and the extraction technologies of medium and long carbon chain unsaturated fatty acids in woody oils were emphatically introduced, and the applications of purified lauric acid, oleic acid, linoleic acid, and linolenic acid were reviewed and prospected.

Key word: woody oil; applications; fatty acid composition; extraction technology

木本油料是木本植物的果实或者种子的总称。木本油料适应性较强, 可以在山区和高原地区生长

收稿日期: 2021-02-02

基金项目: 中国林科院林业新技术所基本科研业务费专项资金项目(CAFYBB2018SZ011)

作者简介: 蒋霞(1996—), 女, 四川宜宾人, 硕士生, 研究方向为废弃油脂脱硫并制备低冷滤点生物燃油

* 通讯作者: 徐俊明, 研究员, 博士生导师, 研究领域: 生物质热化学转化; E-mail: lang811023@163.com。

和繁殖,其种植不会与民争粮,单产也较高。目前,世界上主要的木本油料有椰子油、油茶、棕榈油等,近年来牡丹籽油被批准为一种新的木本油料。中国是木本油料传统种植国家,历史悠久,资源丰富。近 10 年来,在国家政策的鼓励下,我国木本油料迅速发展。

木本油料提取工艺主要有压榨法、溶剂浸出法、水酶法、超临界二氧化碳萃取法等,但不同提取工艺对制得的木本油料的脂肪酸组成及含量影响较小。马来西亚和印度尼西亚是全球脂肪酸的主要生产中心。脂肪酸广泛用于各类消费品,如肥皂、洗涤剂、塑料、个人护理产品以及食品、调味品,还可以用于香料、润滑剂、纺织、油漆和橡胶的工业应用。例如,中国已进入减抗、限抗时代,将从木本油料中所提纯的中链脂肪酸月桂酸加入到牲畜日粮中可以减少抗生素的使用^[1]。木本油料脂肪酸的提纯工艺有很多,包括分子蒸馏法、尿素包合法、减压蒸馏法、溶剂分离法等。本文阐述了 7 种木本油料的脂肪酸组成,综述了中链脂肪酸和长链脂肪酸的作用及其应用,以期为促进我国木本油料产业的健康发展提供理论依据。

1 木本油料的脂肪酸组成分析

1.1 橡胶籽油

橡胶树起源于南美的亚马逊雨林,主要作为工业作物种植,橡胶籽是橡胶种植业的副产品,国内橡胶树主要集中在海南、广东、广西、云南、福建和台湾等 6 个省份,每年橡胶籽产量可超 100 万吨。橡胶籽油具有很高的饱和度,其脂肪酸组成主要为亚油酸、亚麻酸、油酸、硬脂酸、棕榈酸等,多价不饱和脂肪酸占 50% 以上,其中亚油酸量高达 40% 以上,亚麻酸占 20% 左右(见表 1)。

橡胶籽油的提取技术有压榨法、浸出法、超声波辅助法、水酶法等。尽管机械压榨法的油产量低,但由于初始和运行成本低,非常适合农村地区。黄小雪等^[2]采用浸出法、压榨法、超声波辅助法和水酶法 4 种提取工艺制备橡胶籽油并比较其脂肪酸组成,结果显示:4 种方法得到的橡胶籽油的脂肪酸组成基本相同,其中亚油酸 GC 含量最高为 40% 左右,其次为亚麻酸和油酸,两者 GC 含量均在 20% 左右。

目前,橡胶籽油在工业上的应用主要是生产肥皂、作为醇酸树脂的原料、环氧化后作为增塑剂、制备金属皂等。在新能源领域橡胶籽油可作为制备生物柴油的原料,橡胶籽油富含亚麻酸和亚油酸等人体必须的脂肪酸,具有降低胆固醇和预防动脉粥样硬化等作用,是一种高品质的功能性保健油脂。我国橡胶的加工仍然以粗加工为主,产品结构单一,且存在加工工艺落后和效益低下等问题,提取技术的落后是制约橡胶籽油产业化发展的主要因素。但在国家政策的支持下科研投入加大,橡胶籽油产业化体系将会被不断完善。

1.2 椰子油

椰子是重要的木本油料作物,东南亚国家是椰子油的主要产地。我国椰子集中种植在海南地区,且在该地区种植面积和产量均达到全国 90% 以上,但中国自产椰子油远不能满足国内市场需求,每年需大量进口。椰子油是唯一由中链脂肪酸组成的油脂,其组成主要为月桂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、硬脂酸、油酸等(见表 1)。椰子油中 75% 以上为月桂酸和豆蔻酸^[9],其中月桂酸占脂肪酸总量的 45% 左右^[10]。

椰子油的提取方法有水酶法、压榨法、有机溶剂浸提法等。李光辉等^[11]研究了椰子油在湿磨加工、干法加工、热处理法、酶解法等提取方法下的理化特性,并得出:这 4 种方法提取的椰子油中饱和脂肪酸的量均达 90% 左右,且都富含月桂酸。

Yandeau-Nelson 等^[12]研究发现 C8、C14 和 C16 的脂肪酸合成是由 Fat B1 基因决定,Fat B2 基因主要针对 C14 和 C16 的脂肪酸合成,而中链脂肪酸 C12 和 C14 的产生是由 Fat B3 决定。周丽霞等^[13]探索椰子果实 4 个发育阶段 Fat B1、Fat B2 及 Fat B3 基因的表达量与脂肪酸成分含量之间的变化趋势,发现椰子果实发育的第 6 个月,C16 与 C18 脂肪酸含量最高,此时 Fat B1 表达量最高;第 7、8、9 个月 Fat B2 和 Fat B3 表达量逐渐增加,C12 和 C14 的含量达到最高。

近年来椰子油被广泛用于日用品中,在护发中使用,能预防头发分叉,保持头发的光泽;椰子油具

有强抗氧化性,可用于美容护肤,也可直接作为按摩油使用;椰子油因含有丰富的中长链脂肪酸,具有降低胆固醇、抗病毒、抗菌、预防疾病等功效,逐渐成为人们生活中的保健食品。椰子油也是制备生物柴油的良好原料,由椰子油制备的生物柴油比柴油更加环保。然而中国椰子产业面临品种单一、新品种推广力度不够,椰农栽培管理意识不强,椰子油产量不足,缺少规模化生产椰子油的企业,椰子油的生产远不能满足国内市场需求等诸多问题。

1.3 油茶籽油

作为木本油料的代表作物,油茶(*Camellia oleifera* Abel.)在中国已有 2000 多年的种植历史,其主要分布在我国长江流域到华南地区,油茶现已在东亚和东南亚地区广泛种植。近 10 年来油茶发展速度喜人,目前,我国油茶种植面积达到 446.67 万公顷,茶油产量从 2007 年的 93.9 万吨提高到 2018 年的 250 万吨^[14]。油茶籽油因其含有较高的不饱和脂肪酸、多酚、维生素 E 和胡萝卜素,被粮农组织建议用作保健植物油。

油茶籽油主要的脂肪酸为油酸、亚油酸、软脂酸(棕榈酸)和硬脂酸等,其中油酸的量可达 80% (见表 1)。油茶籽油的提取技术有压榨法(热榨法和冷榨法)、浸出法和水酶法等。李志晓等^[15]以油茶籽为原料,对比研究冷榨法、浸出法、水酶法和热榨法对油茶籽油脂脂肪酸组成的影响,实验结果显示:4 种提取技术对脂肪酸组成无太大影响。张海凤^[16]用二氧化碳超临界萃取法提取油茶籽油,并用 GC-MS 对油茶籽油中脂肪酸的种类及含量进行测定,结果表明:油茶籽油中主要化学成分为油酸,其 GC 含量为 84.16%,棕榈酸 10.78%,亚油酸 3.65%,硬脂酸 1.41%。张乃燕等^[17]研究了不同地区油茶籽油脂脂肪酸组成,结果显示:温度低、温差大的区域有利于油茶籽油中油酸含量的积累。原姣姣等^[18]对从广西、云南、江西省采集的 132 种油茶籽采用 GC 分析其脂肪酸组成,结果显示:油茶籽油中油酸 GC 含量范围为 70.33% ~ 86.21%;亚油酸 3.25% ~ 17.18%;软脂酸 7.03% ~ 13.85%;硬脂酸 1.35% ~ 5.49%。

油茶籽油是一种天然的护肤品原料,具有调节皮肤水油平衡、改善皮肤老化、增强皮肤抵抗力等功能,是化妆品生产中的常用植物油之一;油茶籽油还被用于重度烫伤患者的治疗,帮助患者伤处修复和再生;油茶籽油是一种高档的植物油,具有预防心血管疾病、调节机体免疫力、解毒消炎、调节肠胃等保健功效。但我国现今油茶籽油生产阶段还存在诸多的问题,如油茶籽油的加工缺乏先进的加工技术、高效的利用能力和大规模的生产能力。

表 1 7 种木本油料主要脂肪酸组成

Table 1 Fatty acid composition of seven woody oils

脂肪酸 fatty acid	油酸 oleic acid	亚油酸 linoleic acid	亚麻酸 linolenic acid	月桂酸 lauric acid	月桂烯酸 myrcenoic acid	肉豆蔻酸 myristic acid	棕榈酸 hexadecanoic acid	硬脂酸 stearic acid	癩酸 capric acid	参考 文献 ref.
橡胶籽油 rubber seed oil	23.04	41.11	20.12	—	—	0.09	8.20	6.35	—	[2]
椰子油 coconut oil	4.70	0.75	—	50.11	—	14.22	15.57	5.23	—	[3]
油茶籽油 camellia seed oil	80.55	8.11	0.31	—	—	—	8.26	2.16	—	[4]
山苍子核仁油 Litsea cubeba kernel oil	13.84	6.90	—	49.53	4.38	2.48	6.76	—	13.69	[5]
核桃油 walnut oil	18.66	59.99	11.28	—	—	—	6.68	3.00	—	[6]
牡丹籽油 peony seed oil	23.20	23.72	45.74	—	—	—	5.10	1.86	—	[7]
棕榈油 palm oil	35.31	14.22	0.40	—	—	—	40.96	0.50	—	[8]

1.4 山苍子核仁油

山苍子(*Litsea cubeba* (Lour.) Pers.)别名山鸡椒,是一种常绿的热带灌木,被称为中国胡椒,原产于中国和东亚其他地区。在我国,山苍子主要分布于南方地区以及西藏和台湾地区,种植总面积1.44万公顷,山苍子年产量超过14万吨,总产值达9.76亿元。山苍子在中医中被用于许多疾病的治疗已经有数千年的历史。现今山苍子通过提油工艺可获得山苍子油(山苍子挥发油)和山苍子核仁油。山苍子油和山苍子核仁油的提取工艺在我国已经成熟,但山苍子种植缺乏系统管理技术,采摘方式传统且效率低下,没有健全的产品标准,产品质量参差不齐,出口的山苍子油主要为初级产品,缺乏有影响力的品牌和以山苍子油为原料的深加工产品。

山苍子核仁油是以山苍子提取精油后所得副产物山苍子核仁为原料提取的,提取方法有索氏提取法和超临界萃取法等。山苍子核仁油的脂肪酸组成与椰子油相似,其中月桂酸的量最高可达50%左右(见表1)。山苍子核仁油在饲料、生物液体燃料油和表面活性剂等行业中得到应用。此外,山苍子核仁油及其主要成分月桂酸还被应用于化工、日用化学、医药、农药、电子工业等^[19]。李湘洲等^[5]研究了山苍子核仁油的化学成分,研究表明:山苍子核仁油含中长链脂肪酸(C10~C12)达68.18%。刘汝宽等^[20]以山苍子核仁为原料,采用不同的提取方法对核仁油脂肪酸组成的影响进行了研究,实验结果显示:压榨法所得的核仁油中含月桂酸量最高为46.39%,而采用浸渍法制得的核仁油中含月桂酸量较低为34.83%,但浸渍法能获得更多的山苍子核仁油。

近年来,山苍子核仁油被开发利用,其被用作绿色饲料添加剂,可减少抗生素的使用,促进牲畜的生长,改善动物的消化功能;由于山苍子核仁油主要为中链脂肪酸且含油率高,因此,山苍子核仁油是生产生物柴油的理想原料,而且精制后的山苍子核仁油也被用作合成表面活性剂,在化工和医药等方面都有重要的应用。

1.5 核桃油

核桃(*Juglans regia* L.)被认为是世界上最古老的干果之一,目前我国核桃种植面积超300万公顷,分布于我国的26个省份,核桃产量在400万吨左右。大多数坚果富含不饱和脂肪酸,核桃也富含亚油酸和 α -亚麻酸2种不饱和脂肪酸(见表1)。核桃仁的含油率约为52%~75%,含油量取决于核桃树的品种、栽培和灌溉,在脂肪酸组成方面,油酸、亚油酸和亚麻酸等不饱和酸占主导地位。核桃油中含有丰富的黄酮、植物甾醇、磷脂、鱼肝油萜、多酚类化合物等,具有降低血脂和胆固醇^[21]、增强免疫力、增强机体抗氧化能力、促进大脑和视网膜发育^[22]的作用。

提取核桃油的提取方法有压榨法(热榨法、冷榨法)、溶剂浸出法、超临界二氧化碳流体萃取法^[23]、预榨浸出法^[24]、水代法^[25]、水酶法^[26]等。超临界二氧化碳流体萃取法提取核桃油,核桃油的提取率能达到93.98%,但在工厂生产上应用非常局限,目前此方法仅限于实验室。压榨法提取核桃油操作工艺简单,但出油率较低且能耗大。溶剂浸出法适合于大批量生产,但提取后油中含有有机溶剂,对人体造成损害。预榨浸出法是将压榨法和溶剂法结合,保留了两点优点而避免了各自缺点,故此工艺被广泛应用。季泽峰等^[27]探究不同提取工艺(水酶法、有机溶剂提取法、螺旋压榨法和液压法)对山核桃油脂肪酸组成及含量的影响,实验结果表明:不同提取工艺对山核桃油的脂肪酸组成和含量无显著影响。

耿鹏飞等^[6]对来自云南、甘肃、贵州等8个产地的冷榨核桃油脂肪酸组成进行分析,发现核桃油中含量较高的为油酸和亚油酸,含油酸量平均值为18.66%,含亚油酸量平均值为59.99%,其中贵州核桃油含油酸量为31.68%,高于其他7个地区。周张涛等^[28]对我国西南、西北和东部三大产区核桃油脂肪酸组成进行测定,结果表明:不同产地的核桃油脂肪酸组成主要为亚油酸(51.21%~68.97%),油酸(12.56%~39.47%)和亚麻酸(6.82%~15.01%)。

近年来,核桃油得到了很好的开发利用,如将核桃油制成能满足不同食品领域加工需求的粉末核桃油,具有良好的稳定性,可替代牛奶脂肪和部分乳蛋白;将核桃油加工制成核桃油软胶囊,此方法可将核桃油加工成即食食品,方便携带;将核桃油制成核桃油脂肪乳注射液,具有降血糖和为人体提供能量等功效^[29]。核桃油市场前景广阔,但核桃专业科技人才缺乏,核桃油的提取还只限于试验阶段,大

规模高质量的工业生产难以实现,核桃油的工业提取工艺还需完善,核桃油的深加工产品还需探究。

1.6 牡丹籽油

牡丹(*Paeonia suffruticosa* Andr.)是木本落叶灌木,原产于中国,在中国已经有 2 000 年的栽培历史,目前已经正式成为我国的食物油种新资源之一^[30]。我国油用牡丹种植面积在 10.67 万公顷左右,牡丹籽年产量 24 万吨,牡丹籽油加工能力可达 2 万吨。众所周知,牡丹由于其药用特性以及种子高含油量在世界范围内被广泛种植。牡丹籽油中富含 90% 以上不饱和脂肪酸,其中含亚麻酸最高,约为 45% (见表 1),远高于其他植物油,且对人体和健康特别有益,这使得牡丹籽油市场需求量不断增加,种植规模不断扩大。

提取牡丹籽油常见的提取技术有压榨法(热榨法、冷榨法)、超临界二氧化碳萃取法、亚临界萃取法、水酶法、浸出法、超声波辅助萃取法、微波辅助萃取法等^[31-32]。王青等^[33]利用气相色谱法对牡丹籽油的脂肪酸组成进行了研究,结果显示:牡丹籽油中含不饱和脂肪酸量达 91.73%,其中含亚麻酸量 42.21%,亚油酸 26.69%,油酸 22.83%。冯贞等^[34]比较了 3 种提取方法(低温压榨法、浸出法和超声波辅助提取法)对牡丹籽油脂肪酸组成及含量的影响,实验显示:3 种提取方法对脂肪酸组成和含量的影响较小,牡丹籽油中亚麻酸的量最高,达 42.58%~44.17%。

牡丹籽油中不饱和脂肪酸含量高,可作为新的食用油和高档营养保健油;牡丹籽油具有较好的防晒、预防青春痘和平衡皮脂分泌等功效,还可添加到化妆品中。但牡丹籽油与其他类似植物油相比,价格偏高,这是制约牡丹籽油发展的重要影响因素之一。目前,我国牡丹籽油的发展还处于初级阶段,产品单一,产量低下,参与研究的相关技术人才稀缺,牡丹籽油保质期短,并且产品优点没有得到更好的宣传。

1.7 棕榈油

棕榈油是全球第一大植物油,与大豆油、菜籽油并称为“世界三大植物油”^[35]。棕榈油产量增长较快,目前全球棕榈油产量约为 2.34 亿吨,主要产自马来西亚和印度尼西亚。我国是棕榈油消费大国,年消费量 560 万吨左右,绝大部分依靠进口。李静等^[36]将棕榈油与生活中常见的 6 种食用油进行了脂肪酸组成的分析比较,结果显示:棕榈油中棕榈酸含量最高,占脂肪酸总量的 40.96%,其次为油酸 35.31% (见表 1)。刘东风^[37]将棕榈油甲酯化处理后,利用 GC-MS 分析棕榈油的脂肪酸组成,结果显示:棕榈油中脂肪酸主要由肉豆蔻酸、棕榈酸、亚油酸、油酸、硬脂酸组成,其中亚油酸、油酸总量近 50%。

作为全球第一大产量的植物油,棕榈油在生活中应用广泛,被广泛应用于日常食品中,比如应用于绿豆糕、鱼罐头、月饼馅、膨化食品、巧克力和面粉熟食等休闲食品中;棕榈油价格低廉且具有优良的煎炸性能和氧化稳定性,被认为是理想的深度煎炸油;在动物饲料中棕榈油也得到了应用,能为反刍动物提供能量,提高产奶量,作为狗粮的原料,可以改善宠物狗的健康和毛色;棕榈油在表面活性剂和洗涤剂中也得到了广泛应用。

2 木本油料脂肪酸的提纯

2.1 月桂酸的提纯

月桂酸提取的主要原料油来自于月桂酸含量较高的椰子油和山苍子核仁油。现今大部分提纯椰子油技术主要针对月桂酸及其衍生物。张莹^[38]采用尿素包埋法联合分子蒸馏富集椰子油中的月桂酸,优化工艺后,富集椰子油含月桂酸量提高到了 71.28%。黄宏飞等^[39]以椰子油为原料采用尿素包埋法富集月桂酸,通过实验得出影响包埋效果的因素主次关系为水浴温度>包埋时间>尿素与混合脂肪酸质量比>水浴时间>尿素与甲醇质量比>包埋温度,优化后,富集椰子油含月桂酸量为 60.05%。刘辉等^[40]利用分子蒸馏法富集椰子油中的月桂酸,富集后椰子油中月桂酸的量为 65.58%。南阳等^[41]用尿素包埋法富集椰子油中月桂酸甲酯,实验表明在最佳条件即液料比 4.5:1,包埋温度 8.5℃,包埋时间 12.5 h 下,包埋后椰子油脂肪酸甲酯中月桂酸甲酯的量达 63.26%,中链脂肪酸甲酯

的量(C8~C14)提高到91.95%。

以山苍子核仁油为原料制备月桂酸的相关报道较少。李湘洲等^[42]发明了一种从山苍子核仁油中提纯月桂酸的工艺,该工艺依次包括酸炼、水解、精馏(简单精馏)、冷冻溶剂结晶、抽滤和干燥,提纯后月桂酸纯度可达98%以上。周军等^[43]以山苍子核仁油为原料制备高纯度月桂酸,依次采用酸炼、皂化、酸化水解、减压精馏和混合溶剂结晶纯化,并对溶剂结晶纯化月桂酸的工艺进行了优化,实验表明在最优条件下,月桂酸的纯度可达98%以上。

2.2 油酸的提纯

油茶籽油中脂肪酸的提纯主要为油酸。许明塔等^[44]采用溶剂法分离及尿素包合法对油茶籽油中的油酸进行纯化,利用溶剂法纯化油酸,油酸的纯度为86%;采用尿素包合法纯化,油酸纯度可达92%。胡伟等^[45]以油酸含量、回收率为响应值,利用响应面法优化了尿素包合法富集油茶籽油中油酸的工艺,结果表明:在结晶温度-3℃,结晶时间11.3 h,尿素与混合脂肪酸比为1.6:1时所得油酸纯度可达92.9%。路光辉等^[46]用尿素包合法提纯油酸甲酯,在最佳条件下油酸甲酯纯度提高到了93.53%。赵俊^[47]先以茶油作为原料制备油酸甲酯,然后利用二氧化硒和叔丁基过氧化氢作为催化剂制备共轭亚油酸甲酯,再用层析柱对共轭亚油酸甲酯进行纯化,在最佳条件下茶油共轭亚油酸甲酯纯度可达90.4%。

棕榈油也可作为原料油纯化制备油酸,安腾奇等^[48]以精炼棕榈油为原料联合使用高压水解、溶剂结晶和尿素包合法的方法提纯油酸,实验结果显示:在最佳工艺条件下得到的产物油酸的纯度可达87.56%,产物得率为38.65%。

2.3 亚油酸的提纯

提取亚油酸的主要原料为核桃油。核桃油中不饱和脂肪酸分离纯化方法有分子蒸馏法^[49]、尿素包合法、冷冻结晶法^[50]等,其中尿素包合法因具有所需仪器设备简单、溶剂可回收、可在低温下进行、对其不饱和脂肪酸的结构和理化性质影响小等优点,被广泛应用于核桃油中不饱和脂肪酸的提取纯化。

王华等^[51]通过尿素包合法分离了核桃油中的亚油酸,并对亚油酸的含量进行了测定,实验结果显示:在最佳的包合条件下亚油酸的纯度可达67.17%,得率为87.61%。戚登斐等^[52]用尿素包合法分离纯化冷榨核桃油中的亚油酸,实验结果显示:在最佳的包合条件下纯化后产品中亚油酸的纯度为80.21%。

2.4 亚麻酸的提纯

因 α -亚麻酸具有强热敏性,所以分离纯化时要注意避免氧化、光照、加热等作用的影响。橡胶籽油与牡丹籽油中亚麻酸含量较高,是提取亚麻酸的理想原料。

张卫民等^[53]首先利用尿素包合法将冷榨核桃油中亚麻酸的纯度提高到19.5%,再将其加入到硝酸银硅胶柱中洗脱,洗脱完毕后洗脱液中亚麻酸纯度高达95.8%。雍梁敏等^[54]采用二次双溶剂冷冻结晶法分离纯化橡胶籽油中 α -亚麻酸,以乙腈和丙酮为混合溶剂,橡胶籽油中 α -亚麻酸的量达到45.41%,为纯化 α -亚麻酸提供了一种新方法。张桂梅等^[55]以橡胶籽油为原料采用尿素包合法富集亚麻酸,在包合温度70℃,时间12 h,脂肪酸和尿素比例1:4条件下,亚麻酸纯度从20.74%提高到38.9%。

纯化牡丹籽油中 α -亚麻酸的方法主要有尿素包合法、 β -环糊精包合法、膜分离法等。董秀婷等^[56]采用尿素包合法通过正交试验得出:在尿素与乙醇体积比3:9、包合时间和温度分别为15 h和0℃条件下, α -亚麻酸的纯度从45.46%提高至64.95%。李汶罡^[57]采用 β -环糊精包合法与溶剂提取法对牡丹籽油中的 α -亚麻酸进行纯化,在单因素试验基础上采用Box-Behnken模型对纯化过程进行了系统优化,结果表明:在包合时间3.75 h,温度56.5℃,乙醇用量为游离脂肪酸乙酯(FAEE)的3.2倍、FAEE与 β -环糊精的物质的量比值为0.31的优化条件下, α -亚麻酸纯度可达76.04%。Chen等^[58]在施加磁

场的情况下制备银磁氨基硅酮胶黏剂颗粒($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2@\text{Ag}$)并用于纯化牡丹籽油中的亚麻酸,结果显示:在负载量 20:1 $\mu\text{L/g}$,流量 0.5 mL/min 和磁场强度 4 116.5 A/m 的最佳条件下, α -亚麻酸的纯度可达 94%,回收率为 74%。

3 脂肪酸的应用

3.1 月桂酸

有机酸具有控制细菌污染的抗微生物活性以及促进动物生产的能力,因此有机酸是具有应用前景的抗生素替代品。具有中等碳链长度的直链饱和酸,即己酸($\text{C}_{6:0}$)、辛酸($\text{C}_{8:0}$)、癸酸($\text{C}_{10:0}$)和月桂酸($\text{C}_{12:0}$)是一组天然存在的抗菌剂^[59]。这些脂肪酸对包括革兰氏阳性细菌在内的多种病原体均表现出抗菌特性。中链脂肪酸经常出现在热带和亚热带地区的棕榈油中,椰子油中也富含月桂酸。月桂酸在体内具有抗菌、抗病毒能力,且具有防龋和抗蚀斑效果,因其具有抗菌和抗病毒的功能,月桂酸被广泛应用于饲料等行业^[1]。

月桂酸单甘酯作为中碳链脂肪酸单甘酯也具有抗菌和抗病毒能力。月桂酸单甘酯是一种优良的食品乳化剂、高效的抑菌剂和安全环保的添加剂,如今已被广泛用于牲畜生产行业。Fortuoso 等^[60]研究表明:在饲料中添加少量的月桂酸单甘酯既可以显著降低肉鸡感染球虫和细菌的概率,同时又可显著改善饲料转化效率和肉质。由此可见,月桂酸单甘酯在抗生素减量或替代中具有优异的潜在应用价值,优化制造工艺、开发方便使用的剂型将会成为未来的研究方向。

月桂酸具有强烈刺激的气味,梁准成等^[61]利用三聚甘油和月桂酸进行酯化反应生产了一种月桂酸衍生物即聚甘油月桂酸单甘酯,此月桂酸衍生物既去除了月桂酸的强烈气味,又保留了月桂酸单甘酯(GML)的抑菌活性和乳化特性。

3.2 油酸和亚油酸

油酸属于单不饱和酸,也称十八烯酸,化学式 $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$,其具有高氧化稳定性,为顺反异构体,但是天然油酸大部分为顺式结构。油酸是重要的精细化工产品,被广泛应用于化工、机械、医药和日化等行业。作为人类饮食中常见的脂肪酸,油酸具有软化血管功效,越来越多的研究表明,食用富含单不饱和的油酸的产品可以助于肥胖的控制和预防^[62]。

亚油酸是人体必需脂肪酸,直接参与人体代谢过程,但在人体内无法合成,只能依靠从外界摄取。亚油酸具有降低血脂血压、降低胆固醇、预防动脉粥样硬化作用,亚油酸也是人类表皮中含量最多的脂肪酸,可用于治疗皮肤疾病,还可以抑制皮肤色素沉着,具有美白保湿功效^[63]。亚油酸的次生衍生物为共轭亚油酸(CLA),具有顺式或反式共轭双键。共轭亚油酸一般以亚油酸为原料,利用化学合成法、微生物合成法、光催化合成法通过异构化反应合成^[64]。共轭亚油酸具有抗癌、抗肿瘤^[65]、预防心血管病、预防糖尿病和防止肥胖等生物学功效。研究表明:对不同动物品种施用 0.5% ~ 1.5% CLA 剂量(以总膳食脂肪的质量计)可以减少体内脂肪,一项对人体试验的分析得出每人每天服用 3.2 g CLA 可以减少体内脂肪量^[66]。共轭亚油酸也可作为饲料添加剂应用于牲畜行业,在动物日粮中经常添加 CLA,可以减少牛奶中脂肪和葡萄糖的产生,从而更有效地提高牛奶产量、改善牛奶质量。

3.3 亚麻酸

亚麻酸(LA)是人体必需脂肪酸,分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$,但在人体内无法合成,需要从外界摄取。常见的亚麻酸是 α -亚麻酸和 γ -亚麻酸,其中 α -亚麻酸,全称为全顺式 9,12,15-十八碳三烯酸,是人类必需的亚麻酸,属于 ω -3 系多不饱和脂肪酸,其结构属于非共轭立体构型。1978 年联合国粮农组织将 α -亚麻酸规定为人类日常饮食的一种必需营养成分。 ω -3 系多不饱和脂肪酸常用于术后患者的治疗^[67],也被应用于饲料行业,在动物日粮中广泛存在。如在奶牛日粮中添加一定量的亚麻酸可提高产奶量,并提高瘤胃内挥发性脂肪酸(VFA)比例,对瘤胃内微生物有较好的调控作用^[68]。 α -亚麻酸可通过调节胰岛素介导的下游信号转导分子 IRS-1/Akt 信号途径的活性,从而改善血管的舒张和收缩功能^[69]。多项

研究表明, α -亚麻酸可以降低发炎、癌症、心血管病病发的可能性,增强免疫力,保护视力,提高记忆力,预防糖尿病和高血压风险^[70-72]。

4 结语

本文系统综述了橡胶籽油、椰子油、油茶籽油、牡丹籽油、棕榈油、核桃油、山苍子核仁油等7种木本油料的资料量、应用情况,围绕7种木本油料的脂肪酸组成及其提取技术进行阐述,重点介绍了中长碳链不饱和脂肪酸的提纯技术,并对提纯后的月桂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸的应用进行了概述和展望,为木本油料中脂肪酸的提纯及应用提供了思路和借鉴。

参考文献:

- [1]薛永强,黄志威,雷志伟,等.中短链脂肪酸在无抗饲料中的应用[J].饲料研究,2020,43(3):133-136.
- [2]黄小雪,曾仕林,郭雄,等.4种提取工艺橡胶籽油的品质比较研究[J].油脂加工,2019,44(6):6-13.
- [3]杨春英,刘学铭,陈智毅.15种食用植物油脂肪酸的气相色谱-质谱分析[J].食品科学,2013,34(6):211-214.
- [4]陈振超,倪张林,莫润宏,等.7种木本油料油脂品质综合评价[J].油料资源,2018,43(11):80-85.
- [5]李湘洲,周军,任腾,等.山苍子核仁油的提取及其化学成分分析[J].林业工程学报,2016,1(2):54-58.
- [6]耿鹏飞,彭吟雪,胡传荣,等.八大核桃产地的核桃理化性质及油脂特性对比研究[J].油料资源,2018,43(9):116-120.
- [7]张东,薛雅琳,段章群,等.牡丹籽油和亚麻籽油化学组成分析与比较[J].中国油脂,2017,42(10):34-38.
- [8]涂行浩,杜丽清,魏芳.我国7种典型热带木本油料加工研究现状[J].热带农业科学,2019,39(4):114-122.
- [9]KRISHNAMOORTHY G, NARAYANA A, PERALAM P Y, et al. To study the effect of Cocos nucifera oil when incorporated into tissue conditioner on its tensile strength and antifungal activity: An *in vitro* study[J]. The Journal of Indian Prosthodontic Society, 2019, 19(3): 225-232.
- [10]武林贺,白新鹏,张云竹,等.真空微波-超声波辅助酶法提取原生态椰子油的研究[J].中国油脂,2016,41(8):5-10.
- [11]李光辉,FEILIANA T,陈佳子,等.原生态椰子油不同提取方法下理化特性比较研究[J].中国油脂,2017,48(8):1-5.
- [12]YANDEAU-NELSON M D, NIKOLAU B J, CHIPMAN J P, et al. Phylogenetic and experimental characterization of an acyl-ACP thioesterase family reveals significant diversity in enzymatic specificity and activity[J]. BMC Biochemistry, 2011, 12(1): 44-51.
- [13]周丽霞,吴翼,杨耀东.椰子脂肪酸积累及与FatB基因表达关系研究[J].广西植物,2021,41(7):1165-1172.
- [14]王瑞元.我国木本油料产业发展现状、问题及建议[J].中国油脂,2020,45(2):1-2,20.
- [15]李志晓,金青哲,叶小飞,等.制油工艺对油茶籽油品质的影响[J].中国油脂,2015,40(4):47-51.
- [16]张海凤.油茶籽中有效成分的分离、鉴定及综合利用研究[D].上海:上海交通大学,2008.
- [17]张乃燕,黄开顺,覃毓,等.主要地理气候因子对油茶籽脂肪酸组成的影响[J].中国油脂,2013,38(11):78-80.
- [18]原姣姣,王成章,陈虹霞,等.不同品种油茶籽的含油率和脂肪酸组成分析研究[J].中国油脂,2012,37(1):75-79.
- [19]陈海燕,潘波,钟昌勇.山苍子核仁油的提取及其应用[J].广西林业科学,2010,39(3):152-153.
- [20]刘汝宽,唐松,肖志红,等.制油工艺对山苍子核仁油组分含量的影响[J].湖南林业科技,2017,44(4):68-71.
- [21]赵声兰,陈朝银,葛锋,等.核桃油的功效成分研究进展[J].云南中医学院学报,2010,33(6):71-74.
- [22]代增英,高克栋,冯建岭,等.核桃油的研究进展[J].江苏调味副食品,2014(1):6-8.
- [23]刘大群,郇海燕,房祥军,等.核桃油的超临界CO₂流体萃取及其脂肪酸成分分析[J].中国粮油学报,2012,27(9):49-52.
- [24]管伟举,陈钊,谷克仁.核桃油研究进展[J].粮食与油脂,2010(5):40-41.
- [25]刘森,裴爱泳,苗卓,等.水合法制取核桃油工艺的研究及有效成分分析[J].中国油脂,2004,29(3):13-16.
- [26]温风亮,龚琴,胡兵.水酶法提取核桃油工艺[J].食品研究与开发,2010,31(10):104-106.
- [27]季泽峰,方学智,宋丽丽,等.不同制油工艺对山核桃脂肪酸及内源抗氧化物影响[J].食品工艺,2019,40(11):92-95.
- [28]周张海,高盼,章景志,等.我国不同产区核桃油组成成分与氧化稳定性研究[J].粮油食品科技,2020,28(1):17-22.
- [29]史鹏,常月梅.核桃油的质量评价及综合开发利用[J].山西林业科技,2015,44(1):37-40.
- [30]SU J H, WANG H X, MA C Y, et al. Anti-diabetic activity of peony seed oil, a new resource food in STZ-induced diabetic mice[J]. Food & Function, 2015, 6(9): 2930-2938.
- [31]郭乃妮,王天瑞,刘榜迪.牡丹籽油的提取及应用研究进展[J].油脂加工,2019,27(3):20-23.
- [32]王聪慧.牡丹籽油的提取方法及其抗氧化活性分析[J].现代农村科技,2019(9):98,83.
- [33]王青,刘超,郭淑,等.牡丹籽脂肪酸成分分析及其抗氧化性能研究[J].食品研究与开发,2017,38(2):166-169.
- [34]冯贞,芳晓璞,任春明,等.不同提取方法牡丹籽油品质和微量活性成分的影响[J].中国油脂,2018,43(10):17-19.
- [35]左青.棕榈油的现状与展望[J].中国油脂,2009,34(6):11-15.

- [36]李静,王永,杨耀东,等.棕榈油与常见食用油脂脂肪酸组成的比较分析[J].南方农业学报,2016,47(12):2124-2128.
- [37]刘东风.棕榈油中脂肪酸组成的气相色谱-质谱分析[J].福建轻纺,2018(1):47-50.
- [38]张莹.椰子油制备及富集月桂酸的研究[D].武汉:武汉轻工大学,2018.
- [39]黄宏飞,马开创,张莹,等.尿素包埋法富集椰子油中月桂酸工艺条件优化[J].中国油脂,2019,44(5):99-103.
- [40]刘辉,董家和,张莹,等.分子蒸馏法富集椰子油中月桂酸工艺条件的优化研究[J].中国油脂,2019,44(4):50-53.
- [41]南阳,张华,刘国琴.尿素包埋法富集椰子油中月桂酸甲酯[J].中国油脂,2016,41(3):26-29.
- [42]李湘洲,周军,杨国恩,等.一种利用山苍子核仁油制备月桂酸的工艺:CN104073364A[P].2014-10-01.
- [43]周军,任腾,李湘洲,等.基于山苍子核油的高纯度月桂酸的制备[J].中国油脂,2016,41(6):64-67.
- [44]许明塔,陈剑锋.油茶籽油中油酸的分离纯化研究[C]//国家林业局、广西壮族自治区人民政府、中国林学会.第二届中国林业学术大会—S9 木本粮油产业化论文集.南宁:中国林学会,2009:6.
- [45]胡伟,李湘洲,吴志平,等.响应面法优化尿素包含油菜籽油中油酸工艺研究[J].中国油脂,2011,36(1):17-21.
- [46]路光辉,刘伟.尿素包合法制备高纯度油酸甲酯的研究[J].粮食与油脂,2017,30(6):45-49.
- [47]赵俊.茶油制备共轭亚油酸及其抗氧化活性的研究[D].广州:华南理工大学,2019.
- [48]安腾奇,成取林,余成山,等.溶剂结晶和尿素包合法提高油酸纯度的研究[J].中国油脂,2016,41(9):64-68.
- [49]吴琼,邹险峰,陈丽娜,等.分子蒸馏法富集葵花油中的亚油酸[J].粮食与油脂,2015(10):28-30.
- [50]雍梁敏,王丽蓉,刘石生,等.冷冻结晶法分离橡胶籽油中多不饱和脂肪酸的研究[J].食品工业,2014,35(7):189-192.
- [51]王华,王莹,詹长娟.核桃油中亚油酸分离工艺研究[J].应用化工,2016,45(10):1934-1937.
- [52]戚登斐,张润光,韩海涛,等.核桃油中亚油酸分离纯化技术研究及其降低血脂功能评价[J].油脂营养,2019,44(2):104-108.
- [53]张卫民,翟元春,杨红军,等.硝酸银-硅胶柱层析法分离纯化核桃油中亚麻酸工艺研究[J].食品工业技术,2015,36(10):229-232.
- [54]雍梁敏,刘石生.二次双溶剂冷冻结晶法分离纯化橡胶籽油中 α -亚麻酸的研究[J].海峡科技与产业,2017(4):163-164.
- [55]张桂梅,何美莹,邹建云.尿素包合法富集橡胶籽油亚麻酸的工艺试验[J].热带农业科技,2008,31(1):1-3.
- [56]董秀婷,杨国恩,王秋敏,等.尿素包合法分离油用牡丹籽油的不饱和脂肪酸工艺优化研究[J].中国油脂,2018,43(8):39-46.
- [57]李汶昱.牡丹种子油的提取与高值化产品加工技术及原理研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2016.
- [58]CHEN F L, YANG X Y, MA Y B, et al. Synthesis and application of novel silver magnetic amino silicone adhesive particles for preparation of high purity α -linolenic acid from tree peony seed oil under applied magnetic field[J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1610:1-12.
- [59]刘翠,吴元,朱丽可,等.中链脂肪酸的研究进展[J].广东化工,2021,48(4):60-61,54.
- [60]FORTUOSO B F, DOSREIS J H, GEBERT R R, et al. Glycerol monolaurate in the diet of broiler chickens replacing conventional antimicrobials: Impact on health, performance and meat quality[J]. Microbial Pathogenesis, 2019, 129:161-167.
- [61]梁准成,杨继国,刘东薪,等.月桂酸衍生物的合成与抑菌性的比较研究[J].现代食品科技,2015,31(3):84-90.
- [62]LIU X, KRIS-ETHERTON P M, WEST S G, et al. Effects of canola and high-oleic acid canola oils on abdominal fat mass in individuals with central obesity[J]. Obesity (Silver Spring), 2016, 24(11):2261-2268.
- [63]姚翊羽,罗阳,姚煦,等.亚油酸对角质形成细胞屏障相关蛋白表达影响[J].中国麻风皮肤病杂志,2019,35(10):584-596.
- [64]王美艳.共轭亚油酸在畜牧生产中的研究和应用[J].广东饲料添加剂,2019,28(1):29-32.
- [65]FUKE G, NORNBERG J L. Systematic evaluation on the effectiveness of conjugated linoleic acid in human health[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2017, 57(1):1-7.
- [66]MARTÍN-GONZÁLEZ M Z, PALACIOS H, RODRÍGUEZ M A, et al. Beneficial effects of a low-dose of conjugated linoleic acid on body weight gain and other cardiometabolic risk factors in cafeteria diet-fed rats[J/OL]. Nutrients, 2020, 12(2):408[2021-01-20]. <https://doi.org/10.3390/nu/2020408>.
- [67]王武豪,李叶宁. ω -3 多不饱和脂肪酸在结直肠癌术后并脓毒症休克患者肠外营养支持中的应用效果分析[J].中国肛肠病杂志, 2020, 40(5):17-19.
- [68]杨静,常蕊. α -亚麻酸的研究进展[J].农业工程,2011,1(1):72-76.
- [69]王旭东,邵丽霞,李东平,等.亚麻酸在奶牛生产上的应用研究进展[J].饲料研究,2017(22):6-9.
- [70]吴俏槿,杜冰,蔡尤林,等. α -亚麻酸的生理功能及开发研究进展[J].食品工业科技,2016,37(10):386-390.
- [71]周端,王晓宇,李道明,等. α -亚麻酸不同富集纯化方法的比较[J].中国油脂,2013,38(2):77-80.
- [72]邱鹏程,王四旺,王剑波,等. α -亚麻酸的资源研究及其应用前景[J].时珍国医国药,2010,21(3):760-762.