

金柚柚子籽油的制备及理化性质研究

刘祎帆, 刘芯如, 黄妙如, 王 琴, 马路凯

(仲恺农业工程学院 轻工食品学院, 广州 510000)

摘要:以广东梅州金柚柚子籽为研究对象,采用有机溶剂浸提法对柚子籽中的油脂进行提取,分析其脂肪酸组成、酸价、过氧化值等理化指标,并采用顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱(HS-SPME-GC-MS)对柚子籽油的挥发性成分进行研究,同时对柚子籽粕中多肽、多糖、多酚和黄酮含量进行了测定。结果表明:柚子籽油得率为 $(55.74 \pm 1.25)\%$,柚子籽油不饱和脂肪酸含量高达 68.43% ,主要是亚油酸 $(40.45 \pm 0.05)\%$ 和油酸 $(23.08 \pm 0.03)\%$;柚子籽油中生育酚和角鲨烯的含量分别为 $(56.04 \pm 0.36) \mu\text{g/g}$ 和 $(4.22 \pm 0.22) \mu\text{g/g}$,酸价(KOH) $(0.86 \pm 0.16) \text{mg/g}$ 、过氧化值 $(0.63 \pm 0.14) \text{mmol/kg}$ 均较低,且在国标限量范围内;柚子籽油共鉴定出57种挥发性成分,包括烃、醇、酸、酯、醛酮、酚和含氮类化合物,赋予了柚子籽油独特的柚子香味;柚子籽粕中多肽和多糖含量较高,分别为 3.50% 和 3.90% ,柚子籽粕中多酚和黄酮含量较低。

关键词:柚子籽油;制备;不饱和脂肪酸;理化性质;生育酚;角鲨烯;挥发性成分

中图分类号:TS225.1;TQ646 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)04-0014-04

Preparation and physicochemical properties of pomelo seed oil

LIU Huifan, LIU Xinru, HUANG Miaoru, WANG Qin, MA Lukai

(College of Light Industry and Food Sciences, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510000, China)

Abstract: Pomelo seed from Meizhou, Guangdong was used as raw material, pomelo seed oil was extracted with organic solvent. The fatty acid composition, acid value, peroxide value of the pomelo seed oil were determined. The volatile components of the oil were also detected by headspace-solid phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry. In addition, the contents of polysaccharides, polypeptides, flavones and polyphenols in the pomelo seed meal were determined. The results showed that the yield of pomelo seed oil was $(55.74 \pm 1.25)\%$, and the oil contained 68.43% unsaturated fatty acid, mainly comprising $(40.45 \pm 0.05)\%$ linoleic acid and $(23.08 \pm 0.03)\%$ oleic acid. The tocopherol and squalene contents in pomelo seed oil were $(56.04 \pm 0.36) \mu\text{g/g}$ and $(4.22 \pm 0.22) \mu\text{g/g}$, respectively. The acid value and peroxide value were $(0.86 \pm 0.16) \text{mgKOH/g}$ and $(0.63 \pm 0.14) \text{mmol/kg}$, respectively, which accorded with the limitation of the national standard. There were 57 volatile compounds identified in the pomelo seed oil, including hydrocarbons, alcohols, acids, esters, aldehydes, ketones, phenols and nitrogen compounds, which made the pomelo seed oil possessed special pomelo-like smell. The contents of polypeptides and polysaccharides in the pomelo seed meal were 3.50% and 3.90% , respectively. The pomelo seed meal contained trace flavones and polyphenols.

Key words: pomelo seed oil; preparation; unsaturated fatty acid; physicochemical property; tocopherol; squalene; volatile component

收稿日期:2019-07-09;修回日期:2019-11-27

基金项目:广东省重点研发项目(2019B020212001);浙江省重点研发项目(2019C02075);国家自然科学基金(31771895)

作者简介:刘祎帆(1991),女,副教授,博士,研究方向为农产品加工和副产物的综合利用(E-mail)m1991lk@163.com。

通信作者:马路凯,副教授(E-mail)m1991lk@163.com。

金柚是我国岭南地区的一种特色水果,广东梅州有“中国金柚之乡”的美誉,具有较为悠久的栽培

历史,现已拥有全国最大的沙田柚种植基地。如今,全国柚类种植面积已经逐渐饱和,导致柚类市场竞争激烈,时有丰年贱卖的情况,为了最大程度地开发利用柚子,科研人员越来越注重柚子全果的综合利用^[1]。

柚子籽,又名柚子核、柚核(中药名),为芸香科柑橘属植物柚(*Citrus maxima* (Burm.) Merr.)成熟果实的核(种子),富含油脂,质地较硬,破开外壳后内有一种仁,子叶乳白色,有油质^[2]。民间素有去壳去皮后食用柚子籽的习惯,以期能够达到降“三高”的功效。

谢贞建等^[3]研究表明柚子籽中脂肪含量为44.94%,柚子籽粕富含蛋白质及矿物元素等。本研究采取有机溶剂浸提法提取柚子籽油,探究柚子籽油的理化性质、有益成分和挥发性成分,以及柚子籽粕的营养成分,以期对柚子籽的加工应用提供参考,实现柚子加工副产物的高值化利用。

1 材料与方法

1.1 实验材料

市售金柚(沙田柚)的柚子籽,产自广东梅州,洗净后自然风干,置于阴凉干燥处待用。正己烷、异辛烷、氢氧化钾-甲醇溶液、硫酸氢钠、甲醇、石油醚、无水乙醇、酚酞、氢氧化钠、三氯甲烷、冰乙酸、碘化钾、硫代硫酸钠、无水碳酸钠、酒石酸钾钠、硫酸铜、福林酚试剂、三氯乙酸、葡萄糖、苯酚、浓硫酸、碳酸钠、亚硝酸钠、硝酸铝等均为分析纯;水为超纯水; α -、 γ -、 δ -生育酚标品, Sigma公司;角鲨烯,阿拉丁公司;没食子酸, Sigma公司;芦丁,上海源叶生物科技有限公司。

高速多功能粉碎机; SC-3610 低速离心机; ETS-D5 磁力搅拌机; RV 10 IKA 旋转蒸发器; SHZ-D(III) 循环水式多用真空泵; L600 台式低速自动平衡离心机; LC-20A 高效液相色谱仪, 日本岛津公司; YL-040S 超声波清洗机; 7890B 气相色谱仪, 安捷伦科技有限公司; Agilent GC 7890-MSD 5977 气相色谱质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; MPS2 自动进样装置, 德国 Gerstel 公司; SPME 系列萃取头, 美国 Supelco 公司; HH-2 数显恒温水浴锅; 磁力搅拌水浴锅; TU-1900 型双光束紫外可见分光光度计; DW-86L388A 超低温保存箱, 青岛海尔特种电器有限公司; FD-1A-50 真空冷冻干燥机; Milli-Q 超纯水系统, 美国 Millipore 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 柚子籽油的制备

对柚子籽进行筛选,除去外壳,粉碎处理后,在室温条件下用正己烷按照1:5的料液比浸提20 min,反复浸提5次,离心(3 000 r/min, 20 min)、旋转蒸发后得到柚子籽油。柚子籽油避光储存于4℃冰箱中,并于两周内完成后续指标检测。

1.2.2 柚子籽油脂肪酸组成分析

称取60.0 mg 柚子籽油至具塞试管中,精确至0.1 mg。加入4 mL 异辛烷溶解油样,必要时可以微热使油样溶解后加入200 μ L 氢氧化钾-甲醇溶液,盖上玻璃塞猛烈振摇30 s后静置至澄清。加入约1 g 硫酸氢钠,猛烈振摇,中和氢氧化钾。待盐沉淀后,将上层溶液移至上机瓶中,过0.22 μ m 有机微孔滤膜,待气相色谱分析^[4]。

气相色谱条件: Supelco SP-2560 柱(100 m \times 0.25 mm \times 0.2 μ m); 升温程序为140℃保持5 min,以1.8℃/min 升温至220℃,保持30 min; 进样口温度220℃; FID 检测器温度220℃; 进样量1 μ L; 载气为氮气,流速1 mL/min; 分流比50:1; 氢气流速30 mL/min; 空气流速400 mL/min; 尾吹氮气流速25 mL/min。

1.2.3 柚子籽油生育酚含量的测定^[5]

称取1 g 油样(精确至0.000 1 g)于15 mL 离心管中,加入8 mL 正己烷,旋涡振荡后超声(40 kHz, 200 W)30 min,用正己烷定容至10 mL,过0.45 μ m 有机微孔滤膜,待高效液相色谱分析。

高效液相色谱条件: Nova-Pak 反相 C18 柱(150 mm \times 3.9 mm \times 4 μ m); 流动相为甲醇,0.9 mL/min 等度洗脱; 紫外检测波长294 nm; 柱温40℃; 进样量10 μ L。

1.2.4 柚子籽油角鲨烯含量的测定

称取油样约0.1 g,用正己烷定容至1 mL,过0.45 μ m 有机微孔滤膜,待气相色谱-质谱分析。

气相色谱条件: Agilent 19091S-433 色谱柱(30 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m); 升温程序为60℃保持1 min,以20℃/min 升温至180℃,以5℃/min 升温至300℃,保持10 min; 进样口温度300℃; FID 检测器温度220℃; 进样量1 μ L,不分流进样; 载气为氮气,流速3 mL/min。质谱条件: EI 离子源,离子源温度230℃,四级杆温度150℃; 电子能量-70 eV; m/z 采集136.9、94.9、80.9、68.9,其中定量离子 m/z 68.9,驻留时间均为80 ms。经 NIST 谱库检索匹配,

外标法定量,单点强制过原点。

1.2.5 柚子籽油基本理化指标的测定

酸价参照 GB 5009.229—2016 中冷溶指示剂滴定法测定,过氧化值参照 GB 5009.227—2016 中滴定法测定。

1.2.6 顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱(HS-SPME-GC-MS)测定柚子籽油挥发性成分

1.2.6.1 挥发性成分的收集和浓缩

将 8.0 mL 样品加入 20 mL 顶空进样瓶中,加氯化钠至饱和,用瓶盖密封。45 °C 下保持平衡 5 min 后,插入 SPME 萃取头(强极性萃取头 50/30 μm DVB/CAR/PDMS),在 45 °C 下萃取 45 min,萃取过程中保持振摇,萃取结束在气相色谱进样口(250 °C)解吸 5 min^[6]。

1.2.6.2 挥发性成分的测定

气相色谱条件:DB-FFAP 毛细管柱(60 m \times 0.25 mm,0.25 μm);载气为氦气(99.999%);进样口温度 250 °C,程序升温条件为初始温度 40 °C,以 5 °C/min 升至 80 °C,保持 5 min,以 2 °C/min 升至 180 °C,保持 5 min,再以 6 °C/min 升至 240 °C,保持 5 min;不分流进样。质谱条件:EI 离子源,电子能量 70 eV,离子源温度 230 °C,四级杆温度 150 °C,溶剂不延迟,扫描模式为全扫描,质量扫描范围(m/z) 35~450。

1.2.7 柚子籽粕营养成分的测定

1.2.7.1 柚子籽粕水提物和醇提物的制备

柚子籽粕水提物:将 1.2.1 提油后的柚子籽粕粉在通风橱里摊开,待其中的正己烷全部挥发后,收集样品于带盖的玻璃瓶中,盖紧,在室温下保存。称取样品 5 g,按 1:20 的料液比加入水 100 mL,于 60 °C 水浴中磁力搅拌 3 h,然后在 3 000 r/min 下离心 20 min,抽滤后置于 -40 °C 冰箱冷藏 12 h 后冻干,得到柚子籽粕水提物。

柚子籽粕醇提物:将柚子籽粕水提抽滤后的滤渣,按 1:20 的料液比加入 70% 乙醇 100 mL,其余操作与柚子籽粕水提物处理过程一致。

1.2.7.2 柚子籽粕水提物和醇提物中多肽、多糖、多酚和黄酮含量的测定

分别参照文献[7]、文献[8-9]、文献[10]、文献[11]测定柚子籽粕水提物和醇提物中多肽、多糖、多酚和黄酮含量,并换算成粕中的含量。

2 结果与分析

2.1 柚子籽油得率

实验发现柚子籽油色泽金黄,清亮透明。在本

文实验条件下,柚子籽油得率高达(55.74 \pm 1.25)%。这与万益群等^[12]采用索氏抽提柚子种子的得率 51.04% 及郑敏燕等^[13]采用酸水解法提取柚子籽油收率 53.90% 比较接近,同时比常见的食用油如大豆油(21.15%)、玉米油(3.68%)^[14]的粗脂肪含量高。

2.2 柚子籽油的脂肪酸组成及相对含量(见表 1)

表 1 柚子籽油的脂肪酸组成及相对含量

脂肪酸	相对含量/%
棕榈酸(C16:0)	27.42 \pm 0.02
硬脂酸(C18:0)	3.55 \pm 0.02
油酸(C18:1)	23.08 \pm 0.03
亚油酸(C18:2)	40.45 \pm 0.05
α -亚麻酸(C18:3)	4.90 \pm 0.01

由表 1 可知,柚子籽油中主要含有 5 种脂肪酸,亚油酸、棕榈酸、油酸为其主要组分,其次为 α -亚麻酸、硬脂酸,其中不饱和脂肪酸含量为 68.43%。与耿薇等^[15]研究的柚子籽油中不饱和脂肪酸含量为 67.42% 比较接近。

2.3 柚子籽油中生育酚和角鲨烯的含量

实验测得柚子籽油中生育酚仅有 α -生育酚,含量为(56.04 \pm 0.36) $\mu\text{g/g}$,角鲨烯含量为(4.22 \pm 0.22) $\mu\text{g/g}$ 。

2.4 柚子籽油的基本理化指标

实验测得柚子籽油的酸价(KOH)和过氧化值分别为(0.86 \pm 0.16) mg/g 和(0.63 \pm 0.14) mmol/kg。与 GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》中植物原油的理化指标进行对照发现,柚子籽油的酸价和过氧化值均在标准范围内。

2.5 柚子籽油的挥发性成分(见表 2)

由表 2 可知,柚子籽油中共鉴定出 57 种挥发性成分,包括 30 种烃类化合物、4 种醇类化合物、3 种酸类化合物、11 种酯类化合物、4 种醛酮类化合物、2 种酚类化合物、2 种含氮类化合物以及 1 种其他类化合物,共同赋予了柚子籽油的固有气味和滋味,使其带有柚子的独特香气。植物油的香气重要贡献者来自油脂的氧化挥发物、不同植物油原料种子中天然存在的芳香物、加工过程中产生的风味物质等^[16]。柚子籽油的风味通过不同香气特征的多种成分协同作用,并不是单纯地由一种或几种化合物反映出来的。

2.6 柚子籽粕的营养成分(见表 3)

表 3 可以看出,柚子籽粕中多肽和多糖含量较高,分别为 3.50% 和 3.90%。

表2 柚子籽油的挥发性成分组成

序号	化合物	序号	化合物	序号	化合物
1	正己烷	20	邻二甲苯	39	环丙烷
2	2-甲基己烷(异庚烷)	21	(-)-柠檬烯(S)-1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己烯	40	1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl ester
3	3-甲基己烷	22	丙基苯	41	己酸己酯
4	庚烷	23	2-乙基甲苯	42	4-羟基丁酸乙酰酯
5	2,5-二甲基己烷	24	3-乙基甲苯	43	癸酸乙酯
6	3,3-二甲基己烷	25	正己酸乙酯	44	3-呋喃甲醇
7	2-甲基庚烷	26	1,2,4-三甲基苯	45	γ -己内酯
8	3-甲基庚烷	27	苯乙烯	46	萘
9	正辛烷	28	1,3,5-三甲基苯	47	δ -己内酯
10	1,2-二甲基环乙烷	29	环己酮	48	6-己内酯
11	反-1,2-二甲基环己烷	30	N,N-二甲基甲酰胺	49	己酸
12	顺-1,4-二甲基环己烷	31	己基过氧化物	50	苯甲醇
13	环戊烷	32	2-甲基苯乙烯	51	3-苯丙酸乙酯
14	正壬烷	33	1,3-二叔丁基苯	52	苯乙醇
15	乙醇	34	辛酸乙酯	53	苯酚
16	苯	35	冰醋酸	54	DL-泛酰内酯
17	甲苯	36	糠醛	55	2-吡咯烷酮
18	乙基苯	37	左旋樟脑(酮)	56	辛酸
19	对二甲苯	38	苯甲醛	57	2,6-二叔丁基苯酚

表3 柚子籽粕的营养成分及含量 %

多肽	多糖	多酚	黄酮
3.50	3.90	0.02	0.22

3 结论

采用有机溶剂浸提法提取梅州金柚柚子籽油,得率为 $(55.74 \pm 1.25)\%$,且富含不饱和脂肪酸 (68.43%) ,主要为亚油酸 $(40.45 \pm 0.05\%)$ 和油酸 $(23.08 \pm 0.03\%)$,还含有少量的 α -亚麻酸 $(4.90 \pm 0.01\%)$ 。柚子籽油的挥发性成分中存在烃、醇、酸、酯、醛酮、酚和含氮类化合物,有30种烃类及11种酯类物质,结合其他挥发性成分共同赋予柚子籽油固有气味和滋味,使其带有柚子的独特香气。柚子籽油色泽金黄,清亮透明,富含生育酚和角鲨烯,含量分别为 $(56.04 \pm 0.36) \mu\text{g/g}$ 和 $(4.22 \pm 0.22) \mu\text{g/g}$,其酸价(KOH) $(0.86 \pm 0.16) \text{mg/g}$ 与过氧化值 $(0.63 \pm 0.14) \text{mmol/kg}$ 均在国标限量范围内。柚子籽粕中多肽和多糖含量较高,分别为3.50%和3.90%。

参考文献:

- [1] 孙慧慧,余元善,吴继军,等.沙田柚的加工和综合利用研究[J].食品研究与开发,2018,39(6):209-214.
- [2] 中科院“中国植物志”编辑委员会.中国植物志[M].北京:科学出版社,2013.
- [3] 谢贞建,焦士蓉,李燕平.柑橘籽粉中化学组成的分析[J].西华大学学报,2007,26(2):43-44,95.
- [4] 刘金龙,郑小江,郑威,等.油桐品种五爪桐含油量及桐

油质量研究[J].湖北农业科学,2011,50(10):2031-2035.

- [5] 李淑莹,刘国琴.发芽提高花生中主要脂溶性营养物质的含量[J].现代食品科技,2018,34(4):30-38.
- [6] 郑杨.芝麻香型白酒关键香气成分研究[D].广州:华南理工大学,2017.
- [7] 高英,俞玉忠.福林酚法测定脑蛋白水解物溶液中的多肽含量[J].海峡药学,2004(6):57-58.
- [8] DUBOIS M, GILLES K, HAMILTON J K, et al. A colorimetric method for the determination of sugars[J]. Nature, 1951,168:167.
- [9] 徐光域,颜军,郭晓强,等.硫酸-苯酚定糖法的改进与初步应用[J].食品科学,2005(8):342-346.
- [10] AMERINE M A, OUGH C S. Methods for analysis of musts and wines[M]. New York:Wiley-interscience, 1988.
- [11] 陈亚蓝,王雪青,李月娇,等.板栗花黄酮的抗氧化作用及其对Hela细胞活力的影响[J].食品工业科技,2015,36(14):165-168,179.
- [12] 万益群,肖丽凤.柚子种子油的提取工艺及其脂肪酸的气相色谱法测定[J].食品科学,2008(3):438-440.
- [13] 郑敏燕,宁坚刚,耿薇,等.气相色谱-质谱法研究柚子籽油脂的组成[J].咸阳师范学院学报,2010,25(2):31-34.
- [14] 魏红,钟红舰,汪红.索氏抽提法测定粗脂肪含量的改进[J].中国油脂,2004(6):52-54.
- [15] 耿薇,曹蕾,陈燕.柚子籽的脂肪酸组成与含量分析[J].化学工程师,2015,29(2):14-16.
- [16] 陈宜.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术分析食用植物油的挥发性成分[J].福建轻纺,2019(4):24-32.