

沙棘油特征指标的比较

杨学芳¹, 吴万富^{2,3,4}, 吕世懂^{2,3,4}, 张继光^{2,3,4}

(1. 昆明医科大学 科技成果孵化中心, 昆明 650500; 2. 昆明市粮油饲料产品质量检验中心, 昆明 650118;
3. 云南省粮油产品质量监督检验站, 昆明 650118; 4. 云南昆明国家粮食质量监测站, 昆明 650118)

摘要:采用气相色谱和化学滴定等手段, 对不同产地的 13 个成品沙棘油及 3 份实验室提取的沙棘油(分籽油、全果油、果油)的酸值、过氧化值和特征指标(相对密度、折光指数、碘值、皂化值和脂肪酸组成)进行了测定, 并进行比较分析。结果表明: 16 份沙棘油的酸值和过氧化值均符合相关标准要求; 折光指数(n^{40})、相对密度(d_{20}^{20})、碘值 3 个特征指标基本是按籽油、果油、全果油的顺序依次减小, 皂化值则较为接近。沙棘籽油以亚油酸、亚麻酸、油酸、棕榈酸为主, 不饱和脂肪酸含量为 87.4% ~ 88.1%; 全果油以棕榈酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸为主, 不饱和脂肪酸含量为 62.9% ~ 70.4%; 果油以亚油酸、油酸、棕榈酸为主, 不饱和脂肪酸含量为 81.9% ~ 89.1%。沙棘油与 3 个进口橄榄油的脂肪酸组成基本相同, 但在比例与含量上有很大差异。研究表明沙棘油是一种营养丰富、极具开发潜力的植物油。

关键词:沙棘油; 特征指标; 脂肪酸组成; 气相色谱

中图分类号: TS225.1; TS221 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2021)10-0042-05

Comparison of characteristic index of seabuckthorn oils

YANG Xuefang¹, WU Wanfu^{2,3,4}, LÜ Shidong^{2,3,4}, ZHANG Jiguang^{2,3,4}

(1. Scientific and Technological Achievements Incubation Center, Kunming Medical University, Kunming 650500, China; 2. Kunming Grain and Oil and Feed Product Quality Inspection Center, Kunming 650118, China;
3. Yunnan Province Grain and Oil Products Quality Supervision and Inspection Station, Kunming 650118, China; 4. Yunnan Kunming National Grain Quality Testing Station, Kunming 650118, China)

Abstract: Using gas chromatography and chemical titration methods, the acid value, peroxide value and characteristic indexes (relative density, refractive index, iodine value, saponification value and fatty acid composition) of 13 refined seabuckthorn oils from different producing areas and 3 seabuckthorn oils (seed oil, whole fruit oil and fruit oil) extracted from laboratory were measured and compared. The results showed that the acid value and peroxide value of 16 seabuckthorn oils met the requirements of relevant standards. The three characteristic parameters of refractive index (n^{40}), relative density (d_{20}^{20}), and iodine value decreased in the order of seed oil, fruit oil and whole fruit oil. The saponification value was closer. Seabuckthorn seed oil was mainly composed of linoleic acid, linolenic acid, oleic acid and palmitic acid, and its content of unsaturated fatty acids was 87.4% - 88.1%. Whole fruit oil was mainly composed of palmitic acid, palmitoleic acid, oleic acid and linoleic acid, and its content of unsaturated fatty acids was 62.9% - 70.4%. The fruit oil was mainly linoleic acid, oleic acid and palmitic acid, and the content of unsaturated fatty acids was 81.9% - 89.1%. Compared with the fatty acid composition of the three imported olive oils, the fatty acid composition of seabuckthorn oil was basically the same, but the ratio and content were quite different. The research

shows that seabuckthorn oil is a kind of vegetable oil with rich nutrition and great development potential.

Key words: seabuckthorn oil; characteristic index; fatty acid composition; gas chromatography

收稿日期: 2020-12-22; 修回日期: 2021-01-12

作者简介: 杨学芳 (1987), 女, 助理实验师, 硕士, 主要从事天然产物的研究工作 (E-mail) 413248144@qq.com。

通信作者: 张继光, 工程师 (E-mail) 602168119@qq.com。

沙棘(*Hippophae rhamnoides* Linn.)为胡颓子科(Elaeagnaceae)的落叶灌木或乔木,其生命力顽强,可生长在极寒、干旱、贫瘠的恶劣环境中。沙棘是一种重要的生态和经济作物,能起到防风固沙、保持水土等作用,广泛分布在我国西北、华北、东北和西南部分地区^[1-2]。在世界范围内沙棘属植物共有7个种,9个亚种,我国种植的亚种有5个,以中国沙棘为主,占全国沙棘属植物资源总面积的85%。研究表明,沙棘果富含维生素、黄酮、有机酸、氨基酸等上百种生物活性成分,是蒙药、藏药中习用药材^[3-6],具有健脾消食、止咳祛痰、活血散瘀等疗效^[7]。

沙棘油可从沙棘的籽、果肉、果粉和果渣中提取。沙棘油中含有多种生物活性物质,包括类胡萝卜素、生育酚、植物甾醇和多种不饱和脂肪酸,其中主要为油酸、亚油酸、亚麻酸^[4-5]。由于沙棘油具有抑菌、防辐射、抗氧化和抑制肿瘤细胞生长等药理功效,在医药、保健食品及化妆品等领域都具有广阔的应用前景^[5-7]。

油脂的特征指标主要包括脂肪酸组成、折光指数、相对密度、碘值和皂化值,是反映油脂纯度和品质的重要参考,特别是脂肪酸组成及比例,是衡量食用油营养价值和判断是否掺伪的重要参考。近年来,对沙棘油的特征指标已有很多报道,对沙棘籽油

特征参数的研究比较成熟,国际沙棘学会在2020年7月发布了团体标准 T/ISAS 001-2020《沙棘籽油》。与之相比,对沙棘果油特征参数的报道则相对较少,缺少系统的比较研究。因此,本文收集了不同产地的成品沙棘油样品13份,以沙棘干果及全果粉提取的全果油样品3份,合计16份样品,对沙棘油的质量指标(酸值、过氧化值)和特征指标(相对密度、折光指数、碘值、皂化值和脂肪酸组成)进行测定,分析比较沙棘籽油、全果油、果油之间特征指标的相似性和差异性,为沙棘油的化学组成及功效成分研究提供理论基础,为沙棘油相关产品的深度开发提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

本文所研究的沙棘油(N1~N13)均为市场购买的成品油,根据产品包装所标示的原料和配料,N1~N3为籽油,N4~N6为全果油(包含籽),N7~N13为果油,生产日期均为2020年并在产品保质期内;N14~N16是以从厂家购买的全果粉和干果为原料提取的全果油,原料生产日期均为2020年。具体信息见表1。

表1 试验用沙棘油样品信息

编号	类型	产品名称	产品产地	萃取方式	色泽
N1	籽油	沙棘籽油	山西太原	超临界 CO ₂ 萃取	橙红色
N2	籽油	沙棘籽油	甘肃定西	超临界 CO ₂ 萃取	橙红色
N3	籽油	沙棘籽油	新疆乌鲁木齐	超临界 CO ₂ 萃取	黄色
N4	全果油	沙棘果油	山西吕梁	超临界 CO ₂ 萃取	棕褐色
N5	全果油	沙棘果油	青海西宁	超临界 CO ₂ 萃取	橘黄色
N6	全果油	沙棘果油	新疆阿克苏	超临界 CO ₂ 萃取	橙红色
N7	果油	沙棘果油	青海西宁	超临界 CO ₂ 萃取	橙红色
N8	果油	沙棘果油	山西忻州	超临界 CO ₂ 萃取	橙红色
N9	果油	沙棘果油	辽宁朝阳	超临界 CO ₂ 萃取	棕褐色
N10	果油	沙棘果油	波兰	冷压初榨	橘红色
N11	果油	沙棘油	黑龙江哈尔滨	超临界 CO ₂ 萃取	橙红色
N12	果油	野生沙棘油	新疆喀什	超临界 CO ₂ 萃取	橙红色
N13	果油	沙棘油	俄罗斯	冷榨	橙红色
N14	全果油	新疆沙棘全果粉	新疆乌鲁木齐	实验室石油醚提取	棕褐色
N15	全果油	头茬沙棘干果	山西吕梁	实验室石油醚提取	棕褐色
N16	全果油	沙棘干果颗粒	新疆阿勒泰	实验室石油醚提取	棕褐色

37种脂肪酸甲酯混标,美国Sigma公司;重铬酸钾基准试剂,天津市化学试剂研究所有限公司;邻苯二甲酸氢钾、无水碳酸钠基准试剂,纯度均为99.95%~100.05%,天津瑞金特化学品有限公司;异辛烷(色谱纯),德国默克公司;其他所用化学试

剂均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

分析天平(分度值0.0001g)、移液器(0.1~1mL),瑞士梅特勒-托利多公司;GC1310气相色谱仪(配氢火焰离子化检测器及变色龙数据处理系

统),美国赛默飞世尔科技公司;Abbemat 3200 数字式折光仪、DMA 500 便携式密度计,奥地利安东帕公司;Milli-Q 超纯水机,美国密理博公司。

1.2 试验方法

1.2.1 酸值和过氧化值的测定

依据 GB 5009.229—2016 第一法,即冷溶剂指示剂滴定法测定酸值;依据 GB 5009.227—2016 第一法,即滴定法测定过氧化值。重复测定 2 次,结果均以平均值表示,保留 2 位有效数字。

1.2.2 折光指数的测定

使用 Abbemat 3200 数字式折光仪测定折光指数,测定时间为 5 s,测定温度为 40 ℃。重复测定 2 次,结果以平均值表示,保留到小数点后 4 位。

1.2.3 相对密度的测定

使用 DMA 500 便携式密度计测定相对密度,测定时水和油的温度均为 20 ℃。重复测定 2 次,结果以平均值表示,保留 4 位有效数字。

1.2.4 碘值和皂化值的测定

参考 GB/T 5532—2008 进行碘值的测定,参考 GB/T 5534—2008 进行皂化值的测定。重复测定 2 次,结果均以平均值表示,保留到小数点后 1 位。

1.2.5 脂肪酸组成的测定

参照 GB 5009.168—2016 外标法测定脂肪酸含量,试验及数据处理过程参考 GB 2716—2018 和 T/ISAS 001—2020,结果保留到小数点后 2 位,不饱

和脂肪酸(UFA)、单不饱和脂肪酸(MUFA)和多不饱和脂肪酸(PUFA)合计,保留到小数点后 1 位。

色谱条件:TR-FAME 色谱柱(100 m × 0.25 mm × 0.25 μm);柱温箱初始温度 100 ℃,保持 0.2 min,然后以 2 ℃/min 升到 240 ℃,保持 15 min;进样为分流模式,分流比 100:1;进样量 1 μL;载气为高纯氮气,流速 0.7 mL/min;检测器温度 250 ℃,氢气流速 35 mL/min,空气流速 350 mL/min,氮气(尾吹气)流速 40 mL/min。

2 结果与分析

2.1 沙棘油的主要理化指标

16 份沙棘油的主要理化指标见表 2。由表 2 可知,16 份沙棘油的酸值(KOH)除 N9 号样品为 9.2 mg/g 外,基本都在 6.0 mg/g 以下。SL 493—2010《沙棘籽油》、NY/T 751—2017《绿色食品 食用植物油》将沙棘籽油酸值(KOH)的标准值设定为小于等于 15 mg/g,高于 GB 2716—2018 对食用植物油酸值(KOH)小于等于 3 mg/g 的规定,这可能与沙棘油品质的特殊性以及加工工艺有关,因为大多数沙棘油没有经过脱色和碱炼等工艺,所以酸值相对较高。沙棘油的过氧化值除了实验室提取的 3 个全果油较低外,其余都在 3.0 mmol/kg 以上,低于 GB 2716—2018 中规定的过氧化值低于 0.25 g/100 g (即 9.85 mmol/kg)的规定。

表 2 沙棘油的主要理化指标

编号	酸值(KOH)/ (mg/g)	过氧化值/ (mmol/kg)	折光指数 (n^{40})	相对密度 (d_{20}^{20})	碘值(I)/ (g/100 g)	皂化值(KOH)/ (mg/g)
N1	1.4	9.0	1.470 4	0.924 6	146.8	193.1
N2	4.1	4.3	1.471 2	0.927 6	143.6	187.0
N3	1.1	5.6	1.470 6	0.925 4	142.0	189.9
N4	3.6	7.3	1.460 1	0.910 3	79.1	186.7
N5	1.1	3.2	1.460 6	0.911 6	77.8	183.6
N6	2.0	5.4	1.461 0	0.910 7	78.6	189.9
N7	1.5	6.1	1.466 3	0.918 7	120.2	191.2
N8	1.8	9.6	1.466 8	0.919 0	124.2	191.4
N9	9.2	6.8	1.466 1	0.918 3	122.6	191.8
N10	2.8	7.4	1.468 7	0.919 5	121.8	190.1
N11	1.0	5.6	1.468 5	0.922 1	124.8	190.7
N12	1.9	3.2	1.466 8	0.919 4	116.9	192.8
N13	1.3	4.0	1.468 0	0.920 8	132.2	190.6
N14	5.1	1.2	1.457 5	0.899 6	75.9	179.8
N15	6.0	2.1	1.466 2	0.910 4	88.4	180.9
N16	3.2	1.0	1.455 6	0.908 6	71.4	181.4

16 份沙棘油特征指标平均值如表 3 所示。从表 2、表 3 可以看出,折光指数(n^{40})、相对密度

(d_{20}^{20})、碘值 3 个指标数据基本是按籽油、果油、全果油的顺序依次减小,皂化值则较为接近。

表3 沙棘油特征指标的平均值

类型	折光指数 (n_{40}^{20})	相对密度 (d_{20}^{20})	碘值(I)/ (g/100 g)	皂化值(KOH)/ (mg/g)
籽油	1.470 7	0.925 9	144.1	190.0
全果油	1.460 2	0.908 5	78.5	183.7
果油	1.467 3	0.919 7	123.2	191.2

2.2 沙棘油的脂肪酸组成

按照1.2.5的方法和条件,分别对表1中沙棘油的脂肪酸组成进行分析,结果见表4。

从表4可知,16份沙棘油中共检出13种脂肪酸,以棕榈酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸和亚麻酸为主,脂肪酸的种类是一致的,但在含量上有很大的差异,沙棘籽油与全果油的主要脂肪酸含量与文献

[8-10]报道数据较为接近,但沙棘果油棕榈油酸含量很低,与常规认知不同,具体原因有待分析。沙棘籽油(N1~N3)以亚油酸(34.30%~36.70%)、亚麻酸(27.80%~28.80%)、油酸(21.20%~24.90%)、棕榈酸(8.36%~8.67%)4种脂肪酸为主,不饱和脂肪酸含量较高(87.4%~88.1%);全果油(N4~N6、N14~N16)以棕榈酸(27.20%~34.10%)、棕榈油酸(29.00%~38.60%)、油酸(7.70%~25.90%)、亚油酸(6.42%~18.40%)为主,不饱和脂肪酸含量为62.9%~70.4%;果油(N7~N13)以亚油酸(49.70%~70.30%)、油酸(17.10%~30.70%)、棕榈酸(6.16%~12.80%)为主,不饱和脂肪酸含量为81.9%~89.1%。

表4 沙棘油的脂肪酸组成

脂肪酸	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	N11	N12	N13	N14	N15	N16	%
豆蔻酸	0.08	0.06	0.09	0.66	0.62	0.74	0.12	0.14	0.11	0.07	0.06	0.09	0.06	0.75	0.44	0.48	
十五烷酸	ND	0.05	ND	0.10	0.12	0.11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.06	0.13	ND	
棕榈酸	8.48	8.36	8.67	33.10	34.10	31.00	10.60	10.70	12.80	6.16	6.65	12.60	6.52	30.60	27.20	32.10	
十七烷酸	0.04	0.06	0.04	0.13	0.15	0.13	ND	0.05	0.09	ND	ND	0.10	0.03	ND	0.10	ND	
硬脂酸	2.88	2.77	3.12	1.27	1.46	1.32	3.51	3.92	4.23	3.44	3.95	4.05	3.90	1.17	1.27	1.06	
花生酸	0.19	0.20	0.21	0.50	0.50	0.35	0.29	0.30	0.42	0.25	0.28	0.38	0.26	0.32	0.33	0.26	
山嵛酸	0.33	0.35	0.37	0.14	0.14	0.12	0.59	0.63	0.44	0.76	0.78	0.37	0.73	0.08	0.09	ND	
木焦油酸	0.11	0.09	0.13	0.14	0.11	0.10	0.21	0.21	0.16	0.26	0.24	0.13	0.21	0.14	0.07	0.12	
棕榈油酸	1.03	0.98	0.95	29.20	31.20	32.60	2.21	1.89	2.33	0.08	0.50	2.60	0.66	37.60	29.00	38.60	
油酸	21.20	24.90	22.60	25.90	23.30	23.10	30.70	26.40	24.00	28.60	20.90	22.80	17.10	7.70	17.60	8.82	
二十碳烯酸	0.20	0.13	0.16	0.26	0.18	0.17	0.17	0.15	0.21	0.16	0.16	0.20	0.14	0.11	0.15	0.08	
亚油酸	36.70	34.30	35.10	6.94	6.42	8.16	51.30	55.20	49.70	60.20	66.20	50.30	70.30	18.40	14.80	16.40	
亚麻酸	28.80	27.80	28.60	1.65	1.81	2.14	0.41	0.55	5.63	0.08	0.34	6.49	0.12	3.02	8.86	2.02	
UFA	87.9	88.1	87.4	63.9	62.9	66.2	84.8	84.2	81.9	89.1	88.1	82.4	88.3	66.8	70.4	65.9	
MUFA	22.4	26.0	23.7	55.4	54.7	55.9	33.1	28.4	26.5	28.8	21.6	25.6	17.9	45.4	46.7	47.5	
PUFA	65.5	62.1	63.7	8.6	8.2	10.3	51.7	55.7	55.3	60.3	66.5	56.8	70.4	21.4	23.7	18.4	

注:ND表示未检出,定义为不大于0.0013%。

从不饱和脂肪酸含量看,沙棘籽油的多不饱和脂肪酸含量(62.1%~65.5%)较高,占不饱和脂肪酸总量的70%以上;沙棘全果油的不饱和脂肪酸以棕榈油酸和油酸两种单不饱和脂肪酸为主,单不饱和脂肪酸占不饱和脂肪酸总量的66.3%~86.9%;

沙棘果油的不饱和脂肪酸以亚油酸为主,多不饱和脂肪酸占不饱和脂肪酸总量的61.0%~79.7%。

为了对沙棘油的脂肪酸组成有更加直观的认识,与橄榄油进行对比分析。选择了3个进口橄榄油,测定其脂肪酸组成,结果如表5所示。

表5 沙棘油特征脂肪酸与橄榄油对比

特征脂肪酸	沙棘油			橄榄油
	籽油	全果油	果油	
棕榈酸	8.36~8.67	27.20~34.10	6.16~12.80	11.70~13.60
棕榈油酸	0.95~1.03	29.00~38.60	0.08~2.60	0.81~0.88
油酸	21.20~24.90	7.70~25.90	17.10~30.70	69.50~74.60
亚油酸	34.30~36.70	6.42~18.40	49.70~70.30	7.69~12.90
亚麻酸	27.80~28.80	1.65~8.86	0.08~6.49	0.69~0.99

橄榄油的不饱和脂肪酸含量在82.7%~84.5%之间,且以单不饱和脂肪酸(油酸)为主,其占不饱

和脂肪酸总量的72.8%。由表5可知,沙棘油与橄榄油在脂肪酸组成上基本相同,但是在脂肪酸的比

例与含量上有着很大的差异。

3 结论

本文选取了不同产地的 13 个成品沙棘油及 3 份以沙棘全果粉和干果为原料提取的全果油,按照产品包装所标示的原料及样品各参数的实际测定结果分为籽油、全果油、果油 3 类,对其部分质量指标和特征指标进行了对比研究。结果表明:所有沙棘油的酸值和过氧化值均在国标范围内;折光指数(n_{40}^{40})、相对密度(d_{20}^{20})、碘值 3 个特征指标基本是按籽油、果油、全果油的顺序依次减小,皂化值则较为接近;沙棘籽油以亚油酸、亚麻酸、油酸、棕榈酸 4 种脂肪酸为主,不饱和脂肪酸含量为 87.4% ~ 88.1%;全果油以棕榈酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸为主,不饱和脂肪酸含量为 62.9% ~ 70.4%;果油以亚油酸、油酸、棕榈酸为主(棕榈油酸含量很低,与常规认知不同,具体原因有待分析),不饱和脂肪酸含量为 81.9% ~ 89.1%。沙棘油与橄榄油在脂肪酸组成上基本相同,但是在脂肪酸的比例与含量上有着很大的差异。

研究表明沙棘油是一种营养丰富,极具开发潜力的植物油。目前,沙棘油的药理功能及保健功效已被国内消费者所认可和接受,但以沙棘油为原料的食品和保健品开发利用还相对较少。对沙棘油化学成分及药理功能的研究,对我国丰富的沙棘资源的开发利用可产生积极的影响。我们将在后续的研究中,对沙棘油的药理功效及生育酚、类胡萝卜素、多酚、角鲨烯和甾醇等活性成分及污染物含量做进一步的研究,以期对沙棘油的开发利用提供一定的理论基础。

参考文献:

- [1] 方文培,张泽荣. 中国植物志:第 52 卷第 2 分册[M]. 北京:科学出版社,1983:64.
- [2] 程康华,高拥军. 沙棘油的综合开发利用[J]. 林产化工通讯,2004,38(6):42-46.
- [3] 薄海波,秦榕. 沙棘果油与沙棘籽油脂肪酸成分对比研究[J]. 食品科学,2008,29(5):378-381.
- [4] KALLIO H P, YANG B. Fatty acid composition of lipids in sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) berries of different origins [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49 (4): 1939-1947.
- [5] 臧茜茜,邓乾春,从怀仁,等. 沙棘油功效成分及药理功能研究进展[J]. 中国油脂,2015,40(5):76-81.
- [6] 董诗婷,陈云,高群玉. 沙棘果生物活性成分及其功能的研究进展[J]. 中国酿造,2020,39(2):26-32.
- [7] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 2015 版. 北京:中国医药科技出版社,2015:184-185.
- [8] ZHENG L, SHI L K, ZHAO C W, et al. Fatty acid, phytochemical, oxidative stability and in vitro antioxidant property of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) oils extracted by supercritical and subcritical technologies[J]. LWT - Food Sci Technol, 2017,86:507-513.
- [9] CIESAROVÁ Z, MURKOVIC M, CEJPEK K, et al. Why is sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) so exceptional? A review[J/OL]. Food Res Int, 2020,133:109170 [2020-12-22]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109170>.
- [10] 陈衍斌,王浩仁,卢新义,等. GC 法测定沙棘果油中棕榈酸、棕榈油酸和油酸的含量[J]. 西北药学杂志, 2017,32(5):545-547.
- [11] KHALIL R M, ABD - ELBARY A, KASSEM M A, et al. Nanostructured lipid carriers (NLC) versus solid lipid nanoparticles (SLN) for topical delivery of meloxicam [J]. Pharm Dev Technol, 2014, 19(3): 304-314.
- [12] TEERANACAIDEEKUL V, SOUTO E B, JUNYAPRASERT V B, et al. Cetyl palmitate - based NLC for topical delivery of coenzyme Q10 development, physicochemical characterization and in vitro release studies [J]. Eur J Pharm Biopharm, 2007, 67 (1): 141-148.
- [13] SOUTO E B, WISSING S A, BARBOSA C M, et al. Development of a controlled release formulation based on SLN and NLC for topical clotrimazole delivery[J]. Int J Pharm, 2004, 278(1): 71-77.

(上接第 41 页)