

不同方法制备的栀子果油的理化性质比较

李昊阳¹, 王飞运¹, 刘华敏^{1,2}, 汪学德¹, 秦广雍²

(1. 河南工业大学粮油食品学院, 河南郑州 450001) (2. 郑州大学物理工程学院, 河南郑州 450001)

摘要: 本实验利用正己烷萃取技术、超临界 CO₂ 萃取技术和亚临界低温萃取技术三种方法制备得到了三种栀子果油, 并对其主要理化指标、脂肪酸组成、植物甾醇含量、谷维素含量、维生素 E 含量及氧化酸败时间进行比较分析, 以研究不同萃取方法对栀子果油品质的影响。结果表明三种栀子果油的过氧化值为 9.38~17.30 mmol/kg, 酸值为 4.06~14.28 mg KOH/g, 皂化值为 186.07~198.91 mg KOH/g, 碘值为 116.43×10⁻²~130.16×10⁻² g I₂/g。气相色谱法测定其脂肪酸组成以油酸和亚油酸等不饱和脂肪酸为主, 相对含量占 76.04~78.00%。栀子果油中植物甾醇和维生素 E 的含量分别是 0.85~3.48% 和 17.06×10⁻²~29.80×10⁻² mg/g, 谷维素含量极少。其中超临界栀子果油的色泽最好, 溶剂残留量最少, 但酸价最高; 正己烷栀子果油中甾醇含量最高, 氧化稳定性相对较好; 亚临界栀子果油的酸值最低, 维生素 E 含量最高。本文为栀子果油制备方法的选择和精炼提供了理论依据, 具有一定的应用意义。

关键词: 栀子果油; 正己烷萃取; 亚临界低温萃取; 超临界 CO₂ 萃取

文章编号: 1673-9078(2016)9-209-215

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.9.031

Comparison of the Physicochemical Characteristics of Gardenia Fruit Oils Obtained by Various Methods

LI Hao-yang¹, WANG Fei-yun¹, LIU Hua-min^{1,2}, WANG Xue-de¹, QIN Guang-yong²

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

(2. College of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Three types of oil samples were obtained from gardenia fruit using *n*-hexane extraction, subcritical low-temperature butane extraction, and supercritical carbon dioxide extraction, respectively. The effect of the three extraction methods on the oil quality was investigated by comparing the main physicochemical indices, fatty acid composition, phytosterol content, oryzanol content, vitamin E content, and oxidative rancidity time. The results showed that the peroxide values, acid values, saponification values, and iodine values of the three gardenia fruit oils ranged between 9.38~17.30 mmol/kg, 4.06~14.28 mg KOH/g, 186.07~198.91 mgKOH/g, and 116.43~130.16 g I₂/100 g, respectively. The results of gas chromatography (GC) suggested that the main fatty acids present in the samples were linoleic acid, oleic acid, and other unsaturated fatty acids, and their relative contents accounted for 76.04~78.00% of the total content of phytochemicals present in the oils. The contents of phytosterol and vitamin E in gardenia fruit oils ranged between 0.85~3.48% and 17.06~29.80 mg/100 g, respectively. The gardenia fruit oil obtained using supercritical carbon dioxide extraction showed the best color quality and the lowest amount of solvent residue, but the highest acid value. The oil extracted by *n*-hexane had the highest phytosterol content and a relatively good antioxidant activity. The oil obtained from subcritical butane-extraction had the lowest acid value and the highest content of vitamin E. This study reveals a theoretical basis for the selection of extraction and refining methods of gardenia fruit oils, and shows a certain value on application.

Key words: gardenia fruit oil; hexane extraction; subcritical low-temperature extraction; supercritical carbon dioxide extraction.

栀子果作为一种天然的着色剂在亚洲各国食品工业中得到了广泛的应用, 而且还是一种具有解热、

收稿日期: 2015-07-16

基金项目: 公益性(农业) 研究项目(201303072); 现代农业产业技术体系专项资金(GARS15-1-10)

作者简介: 李昊阳(1991-), 男, 研究生, 研究方向: 油脂加工与植物蛋白

通讯作者: 刘华敏(1985-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 油脂加工与植物蛋白

镇痛、消炎和止血作用的中药材。因其具有药理活性, 许多研究都集中在栀子环烯醚萜苷类成分的天然色素上^[1], 然而, 对栀子果油的萃取及其性质的研究较少。

一般来说, 传统的植物油制备方法主要包括压榨法和有机溶剂萃取法^[2]。与传统的有机溶剂萃取法相比, 压榨法制备油的出油率较低。而有机溶剂萃取法制备油脂过程中需要高温脱除有机溶剂, 因此制备得到的油脂容易含有残留溶剂, 且经过高温过程的油脂易氧化不稳定。超临界流体已广泛应用于植物油的萃

取, 其具有选择性高和萃取时间短的优点^[3]。超临界惰性溶剂, 其不易燃烧、无爆炸性、价格低廉、无臭, 是一种安全溶剂。然而, 超临界二氧化碳萃取通常需要较高的压力才能达到令人满意的萃取效果^[4]。超临界二氧化碳在生产过程中需要高压, 其生产成本较高, 因此限制了其工业应用。亚临界萃取技术又称低温压力萃取技术, 相对于超临界萃取技术, 其只需要较低的压力, 生产成本低。目前有许多溶剂可作为亚临界流体, 其中丁烷作为亚临界流体, 具有较低的临界温度和临界压力, 且萃取能力为亲脂性等优点, 使其很适合作为油脂的萃取介质。此外, 此萃取剂又具有沸点低、廉价、无色、产品中无残留溶剂的优点。

虽然很多文献都报道了不同的制油方法制备栀子果油, 但是局限于一种方法, 很少有研究针对不同的萃取方法萃取得到的油的性质进行比较分析^[5,6]。因此本研究主要利用不同的萃取方法制备栀子果油, 并对这些油的性质与成分进行分析比较研究。

1 材料与方法

1.1 材料

栀子果: 采于河南省唐河县, 仁含量为 65.50%, 壳含量为 34.50%, 干燥去壳, 粉碎至 40 目以下, 在 50 °C 的烘箱中烘 10 h, 然后置于干燥器中保存备用。样品的水分含量为 5.95%, 灰分为 3.84%, 粗脂肪为 21.90%, 粗蛋白 10.38%。以上样品测定方法见 1.3.2 部分所示。为实验所用试剂均为分析纯, 气相和液相检测时所用试剂为色谱纯, 丁烷来自于河南省亚临界生物技术有限公司(安阳)。

1.2 主要仪器设备

RE-2000A 型旋转蒸发器: 上海亚荣生化仪器厂; LD5-10 型离心机: 上海卢湘仪离心机仪器有限公司; GC7890B 型气相色谱仪: 美国 Agilent; 2695 型高效液相色谱仪: 美国 Waterse; UV 5300 型紫外可见分光光度计: 上海元析仪器有限公司; CBE-5L 型亚临界萃取装置: 河南省亚临界生物技术有限公司(安阳); Helix 型超临界萃取仪: 美国应用分离公司。

1.3 试验方法

1.3.1 栀子果油萃取方法

亚临界萃取法萃取栀子果油: 称取 200 g 样品装于亚临界萃取装置中, 在常温、0.5 MPa 压力的条件下采用丁烷为萃取溶剂, 萃取混合物经过固液分离后进入蒸发系统, 经过减压蒸发得到栀子果毛油, 萃取

萃取应用最广泛的溶剂是二氧化碳, 二氧化碳是一种次数 4 次。

正己烷萃取法萃取栀子果油: 称取 100 g 样品, 在萃取温度 50 °C, 料液比 1:10 的条件下进行搅拌萃取 5 h。然后经减压抽滤、脱溶后得到栀子果毛油, 脱溶温度逐步从 50 °C 升至 80 °C。

超临界萃取法萃取栀子果油: 称取 200 g 样品于萃取釜中, 调节萃取温度 45 °C, 萃取压力 35.6 MPa, CO₂ 流速为 15 kg/h。在分离釜出口处(120 °C, 防止低温使油脂凝固)收集栀子果油, 每萃取 20 min 收集一次栀子果油, 萃取 4 h 后停止。

本研究中不同方法制备的油脂采用同批次原料, 所有制备油脂样品均在 3 d 之内完成, 制备得到的油脂样品 4 °C 保存待测。

1.3.2 栀子果及其油理化指标分析方法

水分及挥发物质, 干燥法(GB/T 5528-2008); 灰分, 灼烧重量法(GB/T 14770-1993); 粗脂肪含量测定, 索氏抽提法(GB/T 14772-2008); 色泽, 罗维朋比色法(GB/T 22460-2008); 酸值, 中和滴定法(GB/T 5530-2005); 过氧化值, 硫代硫酸钠滴定法(GB/T 5538-2005); 碘值, 韦氏法(GB/T 5532-2008); 皂化值, 氢氧化钾-乙醇滴定法(GB/T 5534-2008)。

氧化稳定性分析, 采用 743 型 Rancimat 油脂氧化稳定性测定仪(瑞士 Metrohm 公司), 条件: 称取样品 2~3 g, 温度 120 °C, 空气流量 20 L/h。

1.3.3 栀子果油中有益因子分析方法

1.3.3.1 甾醇的测定

采用分光光度计法测定甾醇含量。首先在 190~800 nm 波长范围内对豆甾醇标准品进行波长扫描, 结果显示在 441 nm 处有最大吸收。配制从 136 μg/mL 到 546 μg/mL 的豆甾醇标准溶液, 以吸光度为纵坐标, 豆甾醇浓度为横坐标绘制标准曲线, 得 $y=682.68x+0.7047$, $R^2=0.9985$ 。

称取 3 g 油样, 加 50 mL 氢氧化钾-95%乙醇溶液, 在 90 °C 左右皂化 2 h。取出后, 加 50 mL 蒸馏水, 用 50 mL 正己烷洗 3 次, 再用 95%乙醇水溶液(9:1)洗至中性。之后用旋转蒸发器浓缩后再用无水乙醇定容至 250 mL。各取 2 mL 无水乙醇, 2 mL 试样和 2 mL 硫磷铁显色剂于试管中, 室温下避光显色 15 min, 最后在 441 nm 下用分光光度计测定其吸光度。

1.3.3.2 谷维素的测定

谷维素的测定也采用分光光度计法。根据以上方法测得谷维素标准品的最大吸收波长为 327.6 nm, 标准曲线为 $y=29.35x-0.1831$, $R^2=0.9999$ 。

称取油样 2~3 g 于 25 mL 容量瓶中, 用氯仿溶解

定容。取此溶液 1 mL, 用无水乙醇定容至 50 mL, 并摇匀。以无水乙醇作空白, 在 327.6 nm 处测定吸光值。

1.3.3.3 维生素 E 的测定

参照 GB/T 5009.82-2003, 利用高效液相色谱法测定花生油 V_E 含量的方法。

色谱条件: RF-10AXL 型荧光检测器; 色谱柱, C18 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μ m); 流动相, 正己烷-异丙醇 (体积比 9:1), 流速为 1.5 mL/min; 柱温 40 $^{\circ}$ C; 激发波长 298 nm; 发射波长 325 nm; 进样量 10 μ L。

1.3.3.4 脂肪酸组成分析

因为梔子果毛油酸值较高, 所以采用三氟化硼甲酯化法。称取 350 mg 油样于三角瓶, 加 6 mL 0.5 mol/L NaOH 溶液, 加入几粒沸石, 连接回流装置加热回流, 当烧瓶内的油消失 (5~10 min), 溶液变得透明时, 加 7 mL 三氟化硼乙醚溶液继续回流 1 min, 从冷凝器上端加入 2~5 mL 色谱级正己烷萃取出脂肪酸甲酯, 回流 1 min 后冷却至室温, 加入一定量饱和食盐水静置分层, 取上层有机相 1 mL 加入少量无水硫酸钠去除水痕, 用 0.45 μ m 有机相滤膜过滤后进行气相色谱分析。

气相色谱分析条件: 色谱柱, HP-88 脂肪酸毛细管柱 (100 m×0.320 mm); 进样量 1 μ L; 升温程序: 140 $^{\circ}$ C 保持 5 min, 4 $^{\circ}$ C/min 升温至 240 $^{\circ}$ C 保持 8 min; 检测器、进样口温度: 250 $^{\circ}$ C; 空气压力 50 kPa; 分流比 50:1。本实验以 Sigama 公司脂肪酸甲酯混标为脂肪酸定性依据, 采用面积归一法分析脂肪酸相对含量。

1.4 数据分析

利用 Excel 2007 和 Origin 8.0 软件进行数据统计分析及作图。所测数据重复三次, 数据均以均值 \pm 标准差 (mean \pm SD) 表示。

2 结果与讨论

2.1 理化指标分析

2.1.1 色泽、挥发性物质分析

三种方法萃取得到的梔子果油在外观上呈现出黄色粘稠液体, 气味有梔子果油特有的清香味。本研究利用罗维朋比色法对不同萃取方法得到的梔子果油的色泽进行比较, 其结果如表 1 所示。根据表 1 中数据可以看出, 亚临界法萃取的油黄值为 30.0, 红值为 6.1; 正己烷法萃取的油黄值为 35.1, 红值为 13.0; 超临界法萃取的油黄值为 30.0, 红值为 3.6。正己烷萃取的油的红、黄值均远高于其他所有方法, 颜色较深。这是由于正己烷法浸出温度最高, 对色素的萃取能力也最强, 因此制得的油色泽最深。除此之外, 较高的萃取温度也可能会引起油中色素的氧化与聚合, 从而使油色泽加深。深色油脂会在后期精炼过程中增加脱色的成本。由于罗维朋比色计测定色泽的局限性, 亚临界低温萃取法与超临界萃取 CO_2 法制得的油相比, 他们的黄值都是 30.0, 但从红值可以表明这两种油的色泽深浅。表 1 数据表明, 这三种方法制得的油的色泽从高到低依次是正己烷法、亚临界法和超临界法。

表 1 不同方法制备梔子果油的色泽与挥发性物质含量

Table 1 Color and volatile matter content in gardenia oils extracted by various extraction methods

项目	亚临界法	正己烷法	超临界法
色泽 (25.4 mm)	黄 30.0, 红 6.1	黄 35.1, 红 13.0	黄 30.0, 红 3.6
挥发性物质含量/%	0.70 \pm 0.11	1.64 \pm 0.21	0.07 \pm 0.01

在萃取法制油的过程中, 溶剂一般都会在油中有一定的残留。挥发性物质可能包括这些大部分的残留溶剂以及少部分的水和可挥发的小分子物质。为了研究这三种方法制得的油脂挥发性物质含量, 本研究对不同方法制得的油脂进行恒温恒重, 结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 正己烷的挥发性物质含量最大, 高达 1.64%, 超临界法最小, 仅为 0.07%, 亚临界法达到了 0.70%。亚临界法采用丁烷做萃取剂, 丁烷沸点低于正己烷, 因此同样的温度下正己烷更难去除干净。从实验数据也可以看出, 采用丁烷在微压条件下萃取油脂, 溶剂残留或脱除效果要优于常压下的正己烷。超临界法用 CO_2 作萃取剂, 沸点更低, 在常温常

压下成气态, 因而排除的最为干净, 溶剂残留量最小。

不同萃取方法制备得到的梔子果油的理化特性结果如表 2 所示。从表中可以看出, 亚临界丁烷萃取得到的梔子果油的酸值最低, 只有 4.06 mg KOH/g, 而正己烷法萃取得到的梔子果油的酸值较高, 为 6.63 mg KOH/g。由于正己烷法萃取的温度要高于亚临界法的温度, 在不同的萃取温度下溶剂对萃取物的选择性有差别, 造成了正己烷萃取游离脂肪酸含量要高。另外, 不同的溶剂对于萃取物组分的萃取先后也会有差别^[7]。超临界法萃取的梔子果油酸值最高, 达到 14.28 mg KOH/g, 可能是因为超临界萃取仪出油口处的高温使甘油三酯分解为游离脂肪酸。亚临界丁烷萃取得到的

栀子果油的过氧化值较低,这主要是由于整个萃取与脱溶过程中都是在低温状态下进行。亚临界法和正己烷法得到的油脂皂化值与碘值区别不大,而超临界法的这两个指标相对较高。

2.1.2 理化性质分析

表 2 不同方法制备栀子果油的主要理化性质

Table 2 Physicochemical properties of gardenia oils extracted by various extraction methods

项目	亚临界法	正己烷法	超临界法
过氧化值/(mmol/kg)	9.52±0.03	17.30±0.05	9.38±0.03
皂化值/(mg KOH/g)	186.07±0.18	188.54±0.22	198.91±0.25
酸值/(mg KOH/g)	4.06±0.01	6.63±0.01	14.28±0.02
碘值×10 ² /(g I ₂ /g)	116.43±0.14	118.88±0.15	130.16±0.11

2.1.3 氧化稳定性分析

表 3 不同方法制备栀子果油的氧化酸败时间

Table 3 Oxidative rancidity time of gardenia oils extracted by various extraction methods

序号	制油方法	质量/g	诱导时间/h
1	正己烷法	3.05±0.01	2.32±0.13
2	亚临界法	3.02±0.01	1.21±0.11
3	超临界法	3.04±0.01	0.35±0.07

本实验采用上述方法,对正己烷常压萃取、亚临界丁烷低温萃取和超临界 CO₂ 高压萃取得到的栀子果油进行氧化稳定性分析。实验数据如表 3 所示,正己烷萃取的栀子果毛油的氧化诱导时间为 2.32 h,而超临界法最短,只有 0.35 h,亚临界法在两者之间,为 1.21 h。正己烷萃取的栀子果毛油氧化诱导时间最长。氧化稳定性与众多因素有关,但就油脂本身来说,其中所含的抗氧化成分越多,氧化稳定性越好。文中测得正己烷法萃取的栀子果油中所含维生素 E、甾醇和谷维素等抗氧化成分较多,达到了与其较好的氧化稳定性有一定的联系。也从侧面说明了正己烷在常压状态下对于这类活性物质的萃取能力比低温丁烷和高压 CO₂ 要高。

2.2 脂肪酸成分分析

三种不同方法制备栀子果油的脂肪酸成分分析结果如表 4 所示,各脂肪酸的组成根据面积归一化法得到,GC 总离子流图如图 1 所示。

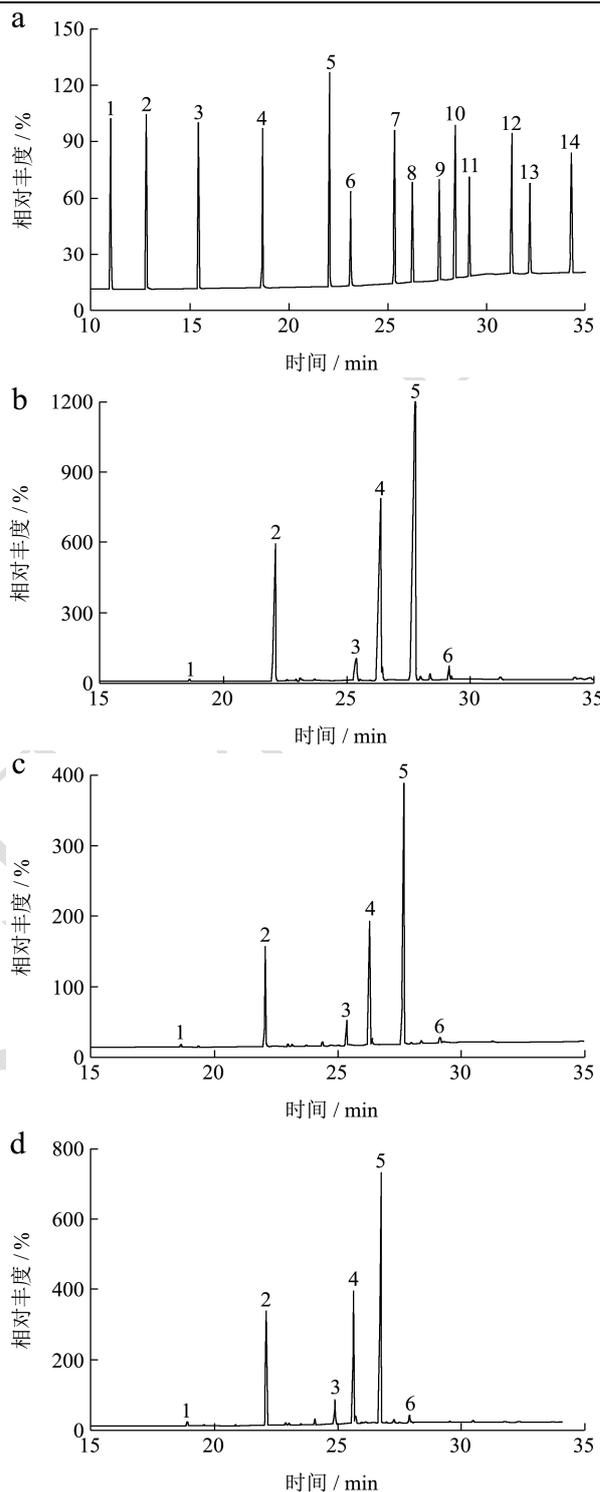


图 1 脂肪酸标准品图谱及不同制油方法制得的栀子果油脂肪酸成分分析的气相色谱图

Fig.1 GC chromatograms of fatty acid standards and the gardenia fruit oils using various extraction methods

注: a-脂肪酸标准品; b-亚临界丁烷栀子果油; c-正己烷栀子果油; d-超临界 CO₂ 法制备栀子果油。

图 1 中的 a 图是采用 1.3.3.4 中方法对脂肪酸标样的气相图谱,从左到右分别为辛酸甲酯、葵酸甲酯、月桂酸甲酯、豆蔻酸甲酯、棕榈酸甲酯、棕榈油酸甲

酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、花生酸甲酯、亚麻酸甲酯、山嵛酸甲酯、芥酸甲酯和木质素酸甲酯。对栀子果油脂脂肪酸的成分分析以此图谱对

照,以气相色谱的出峰时间为定性依据,采用面积归一化法计算脂肪酸的百分含量。

表4 栀子果油中主要脂肪酸含量 (%)

Table 4 Contents of main fatty acids in gardenia oils extracted by various extraction methods (%)

序号	保留时间/min	脂肪酸成分	萃取方法		
			亚临界法	正己烷法	超临界法
1	18.661	肉豆蔻酸	0.11±0.01	0.33±0.06	0.32±0.02
2	22.090	棕榈酸	15.92±0.65	18.16±0.54	19.46±0.89
3	25.357	硬脂酸	3.14±0.18	4.54±0.32	3.97±0.31
4	26.310	油酸	27.66±1.40	22.88±1.11	24.12±1.23
5	27.681	亚油酸	49.29±1.42	52.51±1.69	50.45±1.31
6	29.163	亚麻酸	1.05±0.11	1.21±0.14	1.47±0.09

图1中的b~d图是不同萃取方法制取栀子果油脂的气相色谱图,主要脂肪酸如表4所示。从表4中数据可以看出,栀子果油主要有不饱和脂肪酸组成,主要是油酸(C18:1)和亚油酸(C18:2),三种方法制得的不饱和脂肪酸的总含量都达到了76.04%~78.00%左右。有研究表明:饱和脂肪酸中肉豆蔻酸和月桂酸含量与血清中胆固醇含量呈正相关。棕榈酸则能降低血清中胆固醇的含量^[8,9]。油酸则能降低低密度脂蛋白胆固醇(LDL)的含量,同时不会降低高密度脂蛋白胆固醇(HDL)的含量,而含亚油酸和亚麻酸等多不饱和酸的植物油能同时降低LDL和HDL^[10]。橄榄油以含有丰富的不饱和脂肪酸著称,其中各脂肪酸的含量因产地不同会有所差异,但一般约占75%左右,最高可达88%,其中含有的不饱和脂肪酸有油酸55%~83%、亚油酸3.5%~21%、亚麻酸0.3%~1.5%等,饱和脂肪酸含量约占10%~18%^[11]。栀子果油与橄榄油相比,其总不饱和脂肪酸含量也达到了76%以上,与橄榄油不同的是其亚油酸含量要高于油酸含量。三种不同的制油方法萃取得到的栀子油的脂肪酸分布相比有一定的差异,其中亚临界丁烷萃取得到的栀子油的总不饱和脂肪酸的量达到最高78.00%;且其油酸含量最高,达到了27.66%。正己烷萃取得到的亚油酸含量最高,达到了52.51%,超临界法萃取得到的油酸和亚油酸含量介于其他两种方法之间,分别为24.12%和50.45%,但是其亚麻酸含量最高,为1.47%。这主要是由于不同的萃取溶剂对脂肪酸与甘油酯的选择性不同,不同的萃取方法可得到不同脂肪酸组成及分布的栀子果油。除了不饱和脂肪酸,栀子果油中还有棕榈酸和硬脂酸等主要饱和脂肪酸。因此,从脂肪酸组成来讲,栀子果油可以作为一种高级食用油。

2.3 主要有益因子分析

栀子果油中的植物甾醇、谷维素及维生素E的含量如表5所示。植物甾醇是植物中一种具有多种生理功能的活性成分,其具有消炎退热、免疫调节、抗肿瘤、降低血脂和胆固醇、清除自由基及护养皮肤等生理功效^[12]。植物油提供的植物甾醇占膳食总摄入量的40%,以玉米油中植物甾醇最为丰富^[13]。从表5中数据可以看出,各栀子果毛油中甾醇的含量差别较大。这主要是溶剂的萃取能力不同。其中正己烷萃取得到的毛油中甾醇含量最高,达到了3.48%;而亚临界法与超临界法制得的毛油中甾醇含量都低于2.00%。这也可能是由于超临界CO₂法和亚临界低温萃取法萃取过程中萃取温度相对较低,溶剂对植物甾醇的溶解能力相对较低。

谷维素是三萜烯醇和植物甾醇构成的阿魏酸酯的混合物,具有降低血液中胆固醇含量和抗衰老的功能。如表5可以看出,各种方法制得的栀子果油中的谷维素含量都不高,只有正己烷法栀子果油中的谷维素含量达到了0.100%,相比之下高于其他两种方法。在目前的植物油脂中,以米糠油中谷维素含量最高。

维生素E是油脂中重要的营养指标之一。它是一种脂溶性维生素,因其重要的抗氧化功能,作为抗氧化剂被用于药品、食品、美容品等^[14]。并且对癌症和非酒精性脂肪肝疾病的治疗有良好的效果^[15]。因此对正己烷法、亚临界法和超临界法所萃取的油分别测其维生素E含量,结果如表5所示。就栀子果油本身来说,其生育三烯酚含量占了维生素E总量约94%左右。维生素E有还原性,对热、酸稳定,对氧不稳定。正己烷法是在常压下进行的,在此过程中维生素E易与氧反应。而亚临界法和超临界法在压力条件下进行萃取,全过程几乎隔绝了氧气,所以维生素E破坏程度很小。正己烷法和亚临界法萃取的栀子果毛油中生育三烯酚含量比较高,分别为 27.33×10^{-2} mg/g和 29.80×10^{-2}

mg/g。超临界法得到的栀子果毛油生育三烯酚含量相对较低,只有 17.06×10^{-2} mg/g,可能是超临界CO₂对于生育三烯酚的萃取能力低于正己烷和丁烷。

综上所述,栀子果油中的有益成分含量较为丰富,其中植物甾醇的含量和其他食用油相比有一定的优势。从有益因子的总含量来看,正己烷法和亚临界法要优于超临界法,主要表现在维生素E的萃取上。栀子果油在提供了人们的能量需求外,更满足了人们对食用油的营养要求。

表5 栀子果油中有益因子含量

Table 5 Contents of health-promoting factors of gardenia oils extracted by various extraction methods

有益因子	正己烷法	亚临界法	超临界法
甾醇/%	3.48±0.63	0.85±0.21	1.39±0.24
谷维素/%	0.100±0.032	0.005±0.002	0.030±0.010
α -tp×10 ⁻² /(mg/g)	0.09±0.01	0.11±0.01	0.05±0.01
α -tt×10 ⁻² /(mg/g)	25.69±0.10	27.77±0.08	15.50±0.05
β -tp×10 ⁻² /(mg/g)	0.14±0.01	0.46±0.03	0.32±0.01
γ -tp×10 ⁻² /(mg/g)	0.86±0.02	0.86±0.03	0.77±0.02
γ -tt×10 ⁻² /(mg/g)	0.01±0.01	0.08±0.01	0.02±0.01
δ -tp×10 ⁻² /(mg/g)	0.23±0.01	0.23±0.01	0.20±0.01
δ -tt×10 ⁻² /(mg/g)	0.31±0.02	0.31±0.02	0.20±0.01
维生素E总含量 ×10 ⁻² /(mg/g)	27.33±0.18	29.80±0.23	17.06±0.14

注: tp-生育酚, tt-生育三烯酚。

2.4 三种萃取方法的比较及栀子果油的应用

综合以上实验数据可以看出,三种萃取方法得到的毛油中正己烷法栀子果油的色泽较深,脱溶温度高,挥发性物质含量较多,这增加了油脂的脱色和脱臭成本,而且栀子果粕质量较差。但是其氧化稳定性最好,容易长时间储存。超临界法栀子果油在这些方面与正己烷法栀子果油相反。亚临界法栀子果油的酸值最低,这使得脱酸过程较为容易。从主要脂肪酸组成和营养成分来看,正己烷法和亚临界法萃取得到的油脂比超临界法的要好,因为两者的不饱和脂肪酸、植物甾醇及维生素E的含量相对较多。再考虑三者的生产技术成本,采用正己烷法和亚临界法生产栀子果油更有优势。

根据QB/T 4079-2010标准对按摩基础油的规定,酸值应低于5 mg KOH/g,皂化值应大于80 mg KOH/g,过氧化值应小于10 mmol/kg,其外观呈现无色或淡黄色至黄绿色澄清油状液体。为避免按摩基础油的高温氧化,一般都是采用低温压榨法制得,根据本实验得到的结果可以看出,亚临界低温萃取得到的

毛油酸价只有4.1 mg KOH/g,皂化值为186.1 mg KOH/g,过氧化物值为9.5 mmol/kg,与按摩基础油的标准相比,只有色泽不太符合标准,如果将亚临界低温萃取得到的栀子果毛油适当地脱色就可以制作成为按摩基础油。将栀子果油深加工成为按摩基础油可以避免较高的精炼成本,同时也可以提高附加值。因此,可通过正己烷萃取并精炼制备高级食用油或亚临界技术萃取制备按摩基础油。

3 结论

3.1 不同的萃取制油工艺得到的栀子果油的质量指标(过氧化值、酸值),特征指标(皂化值、碘值),色泽、维生素E、植物甾醇、谷维素含量都显示出一定的差别。超临界CO₂法萃取得到的栀子果油的色泽最好,溶剂残留量最少,但酸值明显高于另外两种方法。正己烷法萃取的栀子果油的色泽较深,但其中谷维素、甾醇等抗氧化物质含量较高。亚临界法萃取的栀子果油的酸值最低,对维生素E的溶解性最好。

3.2 三种制油工艺氧化酸败时间差别很大,亚临界法和超临界法的萃取溶剂对抗氧化成分的溶解性没有正己烷法的好。三种不同萃取方法得到的油脂的脂肪酸组成有一定的差异,其中正己烷法栀子果油中不饱和脂肪酸的含量最高,达到了78.00%。

3.3 可将通过正己烷萃取法得到的栀子果毛油通过精炼加工成为高级食用油,而亚临界法制备的栀子果油加工成按摩基础油,提高其附加值。

参考文献

- [1] Yang L, Peng K, Zhao S, et al. 2-Methyl-1-erythritol glycosides from gardenia gasminoides [J]. *Fitoterapia*, 2013, 89: 126-130
- [2] Liu Z, Mei L, Wang Q, et al. Optimization of subcritical fluid extraction of seed oil from nitraria tangutorum using response surface methodology [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 56(1): 168-174
- [3] Rebolledo S, Beltran S, Teresa Sanz M, et al. Supercritical fluid extraction of wheat bran oil: study of extraction yield and oil quality [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2014, 116(3): 319-327
- [4] Han Y, Ma Q, Lu J, et al. Optimization for subcritical fluid extraction of 17-methyltestosterone with 1,1,1,2-tetrafluoroethane for HPLC analysis [J]. *Food Chemistry*, 2012, 135(4): 2988-2993
- [5] He W H, Gao Y X, Yuan F, et al. Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of gardenia fruit oil

- and the analysis of functional components [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2010, 87(9): 1071-1079
- [6] Tao W W, Zhang H L, Xue W D, et al. Optimization of supercritical fluid extraction of oil from the fruit of *Gardenia jasminoides* and its antidepressant activity [J]. *Molecules*, 2014, 19(12): 19350-19360
- [7] Balachandran C, Mayamol P N, Thomas S, et al. An ecofriendly approach to process rice bran for high quality rice bran oil using supercritical carbon dioxide for nutraceutical applications [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(8): 2905-2912
- [8] Sundram K, Hayes K C, Siru O H. Dietary palmitic acid results in lower serum cholesterol than does a lauric-myristic acid combination in normolipemic humans [J]. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 1994, 59(4): 841-846
- [9] Ng T K, Hayes K C, Dewitt G F, et al. Dietary palmitic and oleic acids exert similar effects on serum cholesterol and lipoprotein profiles in normocholesterolemic men and women [J]. *Journal of the American College of Nutrition*, 1992, 11(4): 383-390
- [10] Oliveira R, Oliveira V, Aracava K K, et al. Effects of the extraction conditions on the yield and composition of rice bran oil extracted with ethanol—a response surface approach [J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2012, 90(1): 22-31
- [11] 钟昌勇. 橄榄油化学组成及应用综述[J]. *林产化工通讯*, 2005, 39(6): 34-38
- ZHONG Chang-yong. Chemical composition and function of olive oil [J]. *Journal of Chemical Industry of Forest Products*, 2005, 39(6): 34-38
- [12] Kritchevsky D, Chen S C. Phytosterols—health benefits and potential concerns: a review [J]. *Nutrition Research*, 2005, 25(5): 413-428
- [13] 曹万新, 孟橘, 陈吉江, 等. 精炼过程中玉米油甾醇含量的变化[J]. *中国油脂*, 2009, 34(8): 16-18
- CAO Wan-xin, MENG Ju, CHEN Ji-jiang, et al. Changes of phytosterols content in corn germ oil at different steps of refining [J]. *China Oils and Fats*, 2009, 34(8): 16-18
- [14] Ayoub N M, Akl M R, Sylvester P W. Combined gamma-tocotrienol and met inhibitor treatment suppresses mammary cancer cell proliferation, epithelial-to-mesenchymal transition and migration [J]. *Cell Proliferation*, 2013, 46(5): 538-553
- [15] Sato K, Gosho M, Yamamoto T, et al. Vitamin E has a beneficial effect on nonalcoholic fatty liver disease: a meta-analysis of randomized controlled trials [J]. *Nutrition*, 2015, 31(7-8): 923-930