

海芦笋籽油的检测及其性质的研究

徐保国¹, 张 愨^{*1}, 祝银银¹, 朱铨培²

(1. 食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122; 2. 江苏大丰盐土大地农业科技有限公司, 江苏 盐城 224100)

摘要: 为了明确海芦笋籽油的使用价值, 对海芦笋种籽及其籽油的理化性质进行了研究。海芦笋种籽的含油率为 26.01%, 并对种籽中的水分, 灰分, 蛋白质, 以及总碳水化合物质量分数进行测定。采用超声波溶剂法提取该种籽中的油脂, 通过测定毛油的酸值, 碘值, 皂化值, 过氧化值和皂化物, 来评估籽油的质量。运用 GC-MS 对籽油中的脂肪酸组成进行了分析, 海芦笋籽油中主要的脂肪酸是亚油酸(64.02%), 以及不饱和脂肪酸总质量分数达到 84.98%。采用 HPLC 方法, 检测出海芦笋籽油中含有丰富的维生素 E。同时, 在 200~400 nm 处进行紫外扫描, 得出海芦笋籽油可以作为一种广谱紫外线保护剂。结果表明: 海芦笋籽油可以用于化妆品, 医药和食品等领域。

关键词: 海芦笋; 籽油; 物理化学性质; 脂肪酸

中图分类号: TS 225.19 文献标志码: A 文章编号: 1673—1689(2013)04—0399—06

Study on Measurement and Characterization of *Salicornia bigelovii* Torr. Seed OilXU Bao-guo¹, ZHANG Min^{*1}, ZHU Yin-yin¹, ZHU Cheng-pei²

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Dafeng Saline Land of Agricultural Science and Technology Limited Company, Dafeng 224100, China)

Abstract: Studies were conducted on properties of seeds and oil extracted from *Salicornia bigelovii* Torr. seeds. The percentage yield of oil was calculated as 26.01%. Some other measurements of the seeds like moisture, ash, protein and total carbohydrate content were also carried out. The acid value, iodine value, saponification value, peroxide value and unsaponifiable value were also determined to assess the quality of the seed oil. The fatty acid composition of this oil were analysed by GC-MS, and the main fatty acid was Linoleic (64.02%) and total unsaturated fatty acid was 84.98%. *Salicornia bigelovii* Torr. seed oil was rich in tocopherols detected by HPLC. The crude seed oil, which showed some absorbance in the UV(200~400 nm) range, can potentially be used as a broad spectrum UV protectant. It is concluded that the seed oil can be used in cosmetic, pharmaceutical and food products.

Keywords: *Salicornia bigelovii* Torr., seed oil, physicochemical properties, fatty acid

收稿日期: 2012-06-24

基金项目: 国家“十二五”支撑计划重点项目(2011AA100802)。

作者简介: 徐保国(1985—), 男, 安徽安庆人, 食品科学与工程博士研究生, 主要从事农产品加工与贮藏研究。

E-mail: xubaoguo-cool@163.com

* 通信作者: 张 愨(1962—), 男, 浙江平湖人, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事农产品加工与贮藏研究。

E-mail: min@163.com

植物油不仅广泛应用于食用油领域,同时也作为其他一些产品的原材料,其中包括燃料,化妆品,高压润滑油和醇酸树脂等等^[1]。近年来,人类对植物油的需求不断增长,因此开发研究新型植物油成为了各个领域科学家的研究热点。

海芦笋又名海蓬子,属于藜科(Chenopodiaceae)、盐角草属(*Salicornia*),有比吉洛氏海芦笋(*Salicornia bigelovii* Torr.)和欧洲海芦笋(*Sailcornia Europaea* L.)等品种^[2]。在中国江苏,海南,宁夏,甘肃,辽宁,陕西和山西等省区均有分布。

有关海芦笋的文献报道很多,竹文礼^[3]等通过单因素正交试验得出了脱水海芦笋的最佳护色工艺;阮宏伟^[4]等通过研究分别得出了海芦笋最佳的脱盐工艺和最优油炸工艺。但对海芦笋籽油性质及其应用的综合研究目前还未见报道,并且长期以来海水蔬菜籽一直未能被充分利用。因此,研究海水蔬菜籽脂肪酸组成以及其他一些性质,对实现其应有经济和社会价值,解决海水蔬菜籽造成环境污染问题,缓解国内食用植物油匮乏的压力,促进海水蔬菜产业高效、健康发展的的问题有着重要意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验原料海芦笋的菜籽来自江苏盐城,要求无杂质、无霉变等现象。

1.2 实验设备

高效液相色谱仪:美国 Waters 公司产品;氧化稳定测试仪 Rancimat 743:瑞士万通产品;DSC:DSC-Q200, Waters 仪器公司产品;GC-MS:美国菲尼根公司产品;分光光度计:UV2600,上海天美有限公司产品。

1.3 试验方法

1.3.1 菜籽油的提取 将海芦笋的菜籽用粉碎机粉碎,105℃烘1h,按物料和溶剂(正己烷)1g:5mL的比例^[5],将物料和溶剂放入超声波振荡器中,在200V的条件下,超声提取1h,然后离心过滤,再合并提取液在旋转蒸发仪上进行减压溶剂回收,至干。

1.3.2 样品油理化指标测定方法 制备样品:GB/T 15687-1995;蛋白质:GB 5009.5-2010;碘价:GB/T 5532-1995;皂化价:GB/T 5534-1995;酸值:GB/T 5530-2005;过氧化值:GB/T 5538-2005;不皂化物:

GB/T 5535.1-2008;碳水化合物:计算方法按照 Al-Hooti, Sidhu^[6]和 Barminas^[7]。

1.3.3 光谱分析 K值的测定 称取海芦笋籽油0.25g溶解在异辛烷中,并定容至25mL。然后分别测定232nm和268nm处的吸光值^[8]。

3种紫外光谱扫描 分别配置体积分数0.1%,1%,10%的油样(溶解在正己烷中),然后分别在200~290nm,290~400nm,400~800nm范围内进行波长扫描。

1.3.4 Rancimat 加速氧化实验 打开 Rancimat 测试仪,将温度升至实验所需,称取3.0g油脂样品于规定的反应管中。在每只与反应管相连的吸收瓶中加入500mL超纯水,调节空气流量至20L/h,同时开始记录。实验曲线采用仪器自动积分分析,以诱导时间突变点为反应终点。

1.3.5 热性质 采用差示量热扫描仪对海芦笋籽油进行热分析。仪器采用钢校正(熔点=156.59℃,焓=28.5J/g),称取5mg油放在特制的铝锅中,用另一空的铝锅作为参比。将两只锅放在仪器指定的位置,在-70℃下保持2min,以5℃/min的速率升温至70℃,保持1min;然后再以相同的速率降温至-70℃。过程中氮气流量为50mL/min。

1.3.6 脂肪酸组成分析(GC-MS)

1) 甲酯化 取油3滴,加2mL 0.5mol/L的NaOH-CH₃OH溶液于65℃的水浴皂化30min,间隔搅拌振荡,升温至70℃,加入2mL三氟化硼-甲醇(1:3)溶液,酯化3~5min的时间,加入2mL的正己烷,振荡提取脂肪酸甲酯,静置分层,加饱和NaCl溶液至瓶颈。取上层溶液0.5μL进样。

2) 气相色谱条件 DB-WAX 毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm),以0.8mL/min的恒定流速的氦气作为载气,采用分流进样,流速为10mL/min。柱子的起始温度180℃保持1min,以5℃/min的速率升温至230℃保持10min。

3) 质谱条件 EI+电子源,电子能量70eV,发射电流200μA,探测器电压为350V,离子源温度为200℃,界面温度为250℃,扫描范围为33~450m/z。数据采集和处理采用 Xcalibur 1.1 软件。

1.3.7 VE 的检测方法 采用高效液相色谱法测定^[9]。准确称取0.5g左右油样于棕色容量瓶中,加入正己烷溶解油样,超声定容至10mL,再离心后取10μL进样。色谱系统:Waters 2996 二极管阵列检测器

(PAD);色谱柱,硅胶柱(Waters Spherisorb Silica, 50×4.6mm, 5 μm);流动相, V(正己烷):V(异丙醇)=98.5:1.5;流量 0.8 mL/min;柱温, 35 °C, 检测波长 295 nm。根据标样的保留时间定性,单点校正定量。

2 结果与讨论

2.1 海芦笋菜籽的化学组分及籽油的理化性质

由表 1 可以看出,海芦笋籽含油率达到 26.01%,是一种含油率相对比较高的菜籽。水分、灰分、蛋白质、以及碳水化合物质量分数分别为 10.03%, 7.62%, 3.32% 和 53.02%。海芦笋种籽中富含碳水化合物,且含有一定量的蛋白质。

籽油在 232 nm 处的吸光值与油中的初级氧化产物有着密切的联系,可以直接反映出油中过氧化物的含量的高低^[10-11]。油脂在 268 nm 处的吸光值的高低能反映出油中次级氧化产物的含量^[12]。海芦笋籽油在 232 nm 波长下的吸光值偏低,为 1.93,说明此油中含有少量的氢过氧化物。以及在 268 nm 处的低吸收值,说明该油中含有极少量的二级氧化产物。

该籽油的氧化稳定值为 3.30 h,相比于橄榄油(接近 8 h)^[13],能得出海芦笋籽油较橄榄油更易被氧化,这可能的原因是海芦笋籽油中含较高的亚油酸(64%),而橄榄油中的主要不饱和脂肪酸为油酸(75%左右),亚油酸含有双键,更易被氧化分解;另上述,油中少量氢过氧化物和次级氧化产物的存在也是导致氧化稳定值偏低的重要原因。

籽油的碘值为 133 g/hg,该碘值较一般的菜籽油偏高,这是由于海芦笋籽油的高亚油酸含量所致。研究表明,高碘值的植物油适合作为食用油。海芦笋毛油的颜色偏深,酸值为 8.85 mg/g,相比其他毛油的酸值,海芦笋毛油的酸值偏高,可能是由于海芦笋毛油中含有一定量的有机酸。

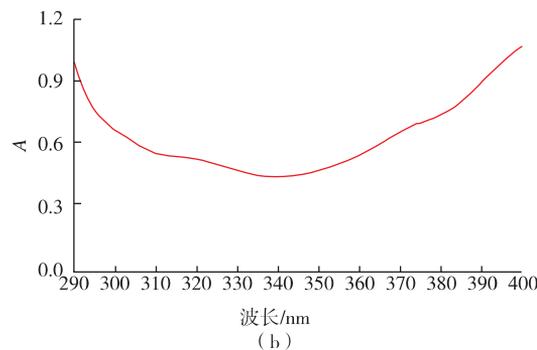
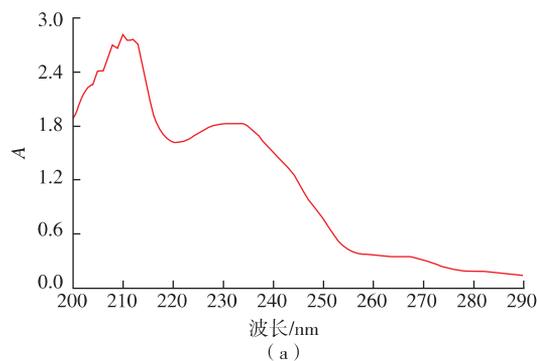
由图 1 可以看出,在 UV-A (320~400 nm)和 UV-B(290~320 nm)范围内,海芦笋籽油显示出一定的吸收,这说明,该籽油可以对 UV-A 和 UV-B 两种紫外线有一定的防护作用。UV-C (100~290 nm)一般都被臭氧层吸收,只有极少量能照射到地球。而这种油在 UV-C 范围内也显现出一定的吸收。这就说明海芦笋籽油可以应用于化妆品行业,以防护紫外线照射。另外 400~470 nm 范围内,有很多吸收峰,证明籽油中可能含有 β-胡萝卜素,有待

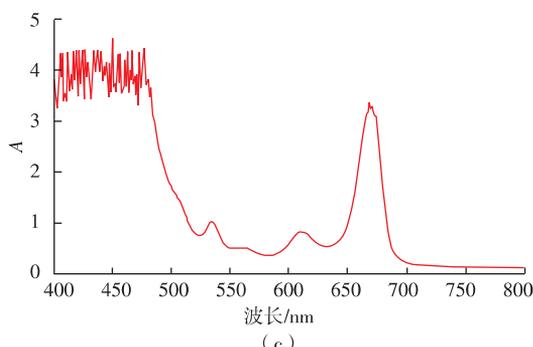
进一步测试证明。另外,在 650~690 nm 范围内,也存在着非常明显的吸收峰,这间接反映了海芦笋籽油中含有相对较高的叶绿素。

表 1 海芦笋菜籽和籽油的分析

Table 1 Analysis of the *Salicornia bigelovii* Torr. seeds and seed oil

菜籽及籽油的理化性质	测量结果
含油率/%	26.01±0.01
水分质量分数/%	10.03±0.02
灰分质量分数/%	7.62±0.12
蛋白质质量分数/%	4.33±0.22
碳水化合物质量分数/%	52.01±0.03
酸值/(mg/g)	8.85±0.01
碘值/(g/hg)	133.00±0.22
皂化物/(mg/g)	182.24±0.05
过氧化值/(meq/kg)	6.16±0.03
不皂化物/%	1.41±0.02
A _{232 nm}	1.93±0.01
A _{268 nm}	0.80±0.02
氧化稳定性/h	3.30±0.03
颜色	深绿色





注: (a) $\lambda = 200\sim 290$ nm: 质量浓度1 g/L;
(b) $\lambda = 290\sim 400$ nm: 质量浓度10 g/L;
(c) $\lambda = 400\sim 800$ nm: 质量浓度100 g/L。

图1 海芦笋籽油的紫外-可见光谱扫描

Fig. 1 Ultra violet visible spectra of oils from *Salicornia bigelovii* Torr. seeds.

在DSC曲线中,吸热或放热过程会显示出一个峰值,并且这个峰面积分别正比于体系获得和失去的焓值^[14]。图2曲线可以得出,此油的熔点非常低,为 -33.62°C 。Nehdi^[14]研究了 *Albizia julibrissin* 和 *Washingtonia filifera* 植物籽油的热性质,熔点分别为 -14.70°C 和 3.71°C 。与海芦笋籽油比较,熔点要高出很多。出现这种情况,大部分原因在于籽油的组成不一样,海芦笋籽油的不饱和度高,且甘油酯的构成也在一定程度上影响着籽油的熔点。

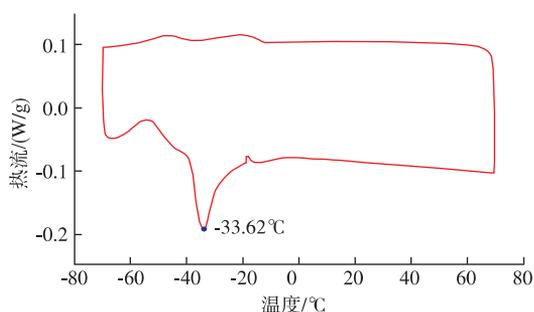


图2 海芦笋籽油的DSC曲线

Fig. 2 DSC profile of *Salicornia bigelovii* Torr. seed oil

2.2 海芦笋籽油的脂肪酸组成

国内菜籽油中的主要组分是芥酸,质量分数约为20%~50%。试验证明,大量摄入高芥酸油脂,可造成动物心肌中脂肪积累且大部分为芥酸组成的甘油三酯,最后出现心肌单核细胞浸润导致心肌纤维化,也可导致肝硬化,影响动物的生长。图3为海芦笋籽油脂肪酸组成的气相色谱图。图中已标出海芦笋籽油主要的脂肪酸依次为亚油酸、油酸、棕榈酸、硬脂酸和亚麻酸。然后使用 Xcalibur 1.1 软件进

行数据采集和处理,得出海芦笋中各脂肪酸的具体组成。表2显示,海芦笋籽油中并未含有芥酸,并且主要成分为亚油酸,质量分数为64.02%。研究表明,亚油酸对冠心病和癌症的预防,起到积极的作用^[15]。油酸的质量分数为16.99%,油酸有助于人类神经细胞的组建,并对心脑血管疾病有积极的预防作用^[16]。并且海芦笋的不饱和脂肪酸的含量相对较高,占总脂肪酸质量分数的84.98%,说明海芦笋籽油具有很高的营养价值。

籽油中高P/S(多不饱和脂肪酸/饱和脂肪酸)值有利于降低人类患血清胆固醇和动脉粥样硬化、预防心脏病等风险^[17]。海芦笋籽油的P/S值为4.50,相对较高,间接证明海芦笋籽油具有一定的功能性作用。

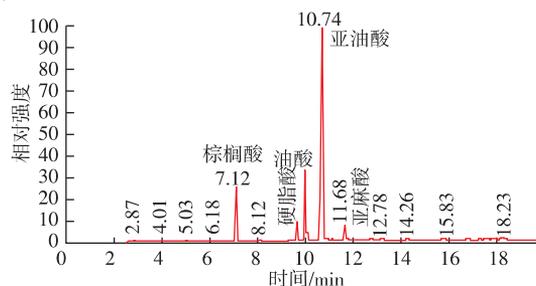


图3 海芦笋籽油脂肪酸组成气相色谱图

Fig. 3 Gas chromatogram of *Salicornia bigelovii* Torr. seed oil fatty acids

表2 海芦笋籽油的脂肪酸组成

Table 2 Fatty acid composition of *Salicornia bigelovii* Torr. seed oil

脂肪酸	碳数	质量分数/%
棕榈酸	C _{16:0}	10.34
硬脂酸	C _{18:0}	3.63
油酸	C _{18:1}	16.99
亚油酸	C _{18:2}	64.02
亚麻酸	C _{18:3}	3.41
花生酸	C _{20:0}	0.58
11-二十烷烯酸	C _{20:1}	0.42
8,11-二十烷烯酸	C _{20:2}	0.14
二十二烷酸	C _{22:0}	0.47
SAFA	-	15.02
MUFA	-	17.41
PUFA	-	67.57
P/S	-	4.50

SAFA: 饱和脂肪酸; MUFA: 单不饱和脂肪酸; PUFA: 多不饱和脂肪酸。

2.3 海芦笋籽油中维生素 E 的组成

油脂中维生素 E 的存在无论在营养方面,还是在保存方面,都对油脂的质量起着积极的作用。研究表明 α -生育酚具有很高的生物活性,并可作为油脂中的天然抗氧化剂。海芦笋籽油中的 α -生育酚含量为 28.05 mg/hg(表 3),相对于亚麻籽油,葵花籽油,均高出很多^[18]。

表 3 海芦笋籽油维生素 E 组成

Table 3 Tocol composition of *Salicornia bigelovii* Torr. seed oil

成分	质量分数/(mg/hg)
α -生育酚	28.05
β -生育酚	ND
γ -生育酚	27.81
δ -生育酚	27.83

ND: not detectable

3 结语

海芦笋种籽的含油率较高,并且油中不饱和脂肪酸含量很高,尤其是亚油酸。海芦笋籽油中,高 α -生育酚含量,提高了籽油的营养价值,并可以有效地延长其储藏期。在 200~800 nm 范围内的紫外光吸收特征表明该籽油具有防护紫外线能力,因此它可以应用于化妆品行业。酸价、碘值、过氧化值和皂化值等指标表明海芦笋籽油是一种很好的食用油资源。总之,海芦笋是一种很有价值的作物,其籽油可以运用于化妆品、制药和食品等领域。

参考文献:

- [1] Ibemesi J A. Potential of melon seed oil in development of alkyd resin[J]. *N J Sci*, 1993, 27: 299-304.
- [2] 吕忠进, Edward. 全海水灌溉的作物[J]. *世界农业*, 2001, 2: 14-17.
LV Zhong-jin, Edward. Totally seawater irrigated crops[J]. *World Agriculture*, 2001, 2: 14-17. (in Chinese)
- [3] 竹文礼, 张愨, 周祥, 等. 脱水海芦笋的护色工艺研究[J]. *食品与生物技术学报*, 2009, 28(2): 182-187.
ZHU Wen-li, ZHANG Min, ZHOU Xiang, et al. The study on natural color preservation technology of dehydrated *Salicornia bigelovii* Torr.[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2009, 28(2): 182-187. (in Chinese)
- [4] 阮宏伟, 张愨, 周祥, 等. 海芦笋脱盐和真空油炸工艺的优化[J]. *食品与生物技术学报*, 2009, 28(3): 332-337.
RUAN Hong-weil, ZHANG Min, ZHOU Xiang, et al. Optimization of desalting and vacuum frying of *Salicornia bigelovii* Torr.[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2009, 28(3): 332-337. (in Chinese)
- [5] 时东方, 赵驥民, 任长忠, 等. 燕麦中油脂类成分的提取分离及抗氧化活性研究[J]. *广农业科学*, 2009, 11: 14-18.
SHI Dong-fang, ZHAO Ji-min, REN Chang-zhong, et al. Studies on the extraction, separation and antioxidant activity of fat components in oats[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2009, 11: 14-18. (in Chinese)
- [6] Al-Hooti S, Sidhu J S, Qabazard H. Chemical composition of seeds date fruit cultivars of united arab emirates [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 1988, 35: 44-46.
- [7] Barminas J T, James M K, Abubakar U M. Chemical composition of seeds and oil of *Xilopia aethiopia* grown in Nigeria[J]. *Plant Foods for Human Nutrition*, 1999, 53: 193-198.
- [8] 黄永辉, 郑小严, 黄红霞, 等. 煎炸对茶油品质指标及挥发组分的影响[J]. *ODD & Machinery*, 2007, 23(6): 83-89.
HUANG Yong-hui, ZHENG Xiao-yan, HUANG Hong-xia, et al. Effect of frying on quality indexes and volatile profiles of camellia oil[J]. *ODD & Machinery*, 2007, 23(6): 83-89. (in Chinese)
- [9] 张俊杰, 陈洪涛, 王瑞, 等. 大豆油脱臭馏出物中 α 、 β 、 γ 、 δ -生育酚 4 种异构体的 HPLC 测定[J]. *中国油脂*, 2004, 29(5): 39-41.
ZHANG Jun-jie, CHEN Hong-tao, WANG Rui, et al. Refinement of total flavonoids of hippophae with macroporous adsorption resins[J]. *China oils and fats*, 2004, 29(5): 39-41. (in Chinese)

- [10] Maskan M, Bagci H I. The recovery of used sunflower seed oil utilized in repeated deep-fat frying process [J]. **European Food Research and Technology**, 2003, 218: 26-31.
- [11] Ku C S, Mun S P. Characterization of seed oils from fresh Bokunja (*Rubus coreanus* Miq.) and wine processing waste [J]. **Bioresource Technology**, 2008, 99: 2852-2856.
- [12] Karleskind A. Manuel des corps gras. Technique et Documentation. Lavoisier, Paris, 1992, pp. 1-1580.
- [13] Del Caro A, Vacca V, Poiana M, et al. Influence of technology, storage and exposure on components of extra virgin olive oil (Bosana cv) from whole and de-stoned fruits [J]. **Food Chemistry**, 2006, 98: 311-316.
- [14] Nehdi I. Characteristics, chemical composition and utilisation of Albizia julibrissin seed oil [J]. **Industrial Crops and Products**, 2011, 33: 30-34.
- [15] Oomah B, Dave Stephanie Ladet, David V Godfrey, et al. Characteristics of raspberry (*Rubus idaeus* L.) seed oil [J]. **Food Chemistry**, 2000, 69: 187-193.
- [16] Nasri N, Khaldi A, Fady B, et al. Fatty acids from seeds of *Pinus pinea* L.: composition and population profiling [J]. **Phytochemistry**, 2005, 66: 1729-1735.
- [17] Rahmani M, Saari Csallany A. Role of minor constituents in the photooxidation of virgin olive oil [J]. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 1998, 75: 837-843.
- [18] Cerchiara T, Chidichimo G, Ragusa M I, et al. Characterization and utilization of Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) seed oil [J]. **Industrial Crops and Products**, 2010, 31: 423-426.

会 议 信 息

会议名称(中文): 2013年微生物前沿研究国际会议

会议名称(英文): 2013 International Conference on Advances in Microbiology Research(ICAMR)

所属学科: 动植物微生物学, 细胞生物学, 生物技术与生物工程, 病毒与免疫学, 医学免疫学

开始日期: 2013-04-19 结束日期: 2013-04-21

所在城市: 北京市 东城区

主办单位: Society for Applied Microbiology American Society for Microbiology International Association on Management Science and Engineering Technology(IAMSET)

会议主席: Prof. Roger W. Chan, University of Texas, Southwestern Medical Center, USA

联系人: Contact Organization Committee

联系电话: +86-371-5562 6594

E-MAIL: icamr2013@163.com

会议网站: <http://www.easyeditor.org/icamr/>

会议名称(中文): 首届宠物营养与食品加工技术高层论坛

所属学科: 动物食品科学

开始日期: 2013-04-09 结束日期: 2013-04-11

所在城市: 北京市 海淀区 具体地点: 中国农业科学院

主办单位: 中国农业科学院饲料研究所 承办单位: 北京万物合生物科技有限公司

联系人: 娜老师(18611942516)、刘老师(15210438867)、李老师(13701197264)、章老师(13910696455)

联系电话: 010-82106070, 82108134

传真: 010-82108134

E-MAIL: cwyy2013@163.com

会议网站: <http://www.caas.net.cn/caasnew/ggfw/kyxx/70986.shtml>