

不同提取方法对牡丹籽油品质与抗氧化性的影响

赵优萍¹, 张沙沙¹, 张 婷¹, 孙卢狄¹, 肖金妮¹, 蔡成岗^{1,2,3},
方 晟⁴, 肖竹钱^{1,2,3}, 沙如意^{1,2,3}, 毛建卫^{1,2,3,*}

(1. 浙江科技学院生物与化学工程学院, 浙江杭州 310023;

2. 浙江省农业生物资源生化制造协同创新中心, 浙江杭州 310023;

3. 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室, 浙江杭州 310023;

4. 绍兴文理学院元培学院, 浙江绍兴 312000)

摘 要:采用瞬时压榨法、液压法与正己烷浸提法提取‘凤丹’牡丹籽油, 研究不同方法对牡丹籽油的出油率、理化特性、主要成分组成及抗氧化性能的影响。结果表明: 正己烷浸提法(31.26%)、瞬时压榨法(14.27%)和液压法(7.81%)三者出油率相互之间均有显著性差异($p < 0.05$); 瞬时压榨法和液压法对牡丹籽油碘值差异无显著影响($p > 0.05$), 对皂化值有极显著性影响($p < 0.01$); 正己烷浸提和液压油脂的水分及挥发性成分含量和过氧化值显著高于瞬时压榨油脂($p < 0.05$), 而正己烷浸提油脂的酸值极显著高于其他两种方法($p < 0.01$)。在主要成分组成方面, 三种方法得到的牡丹籽油棕榈酸、亚油酸、角鲨烯含量没有显著性差异($p > 0.05$), 正己烷浸提牡丹籽油中硬脂酸和油酸含量显著高于其他两种方法($p < 0.01$)。瞬时压榨法亚麻酸占总脂肪酸的 30.98%, 显著高于液压(23.22%)和正己烷浸提法(15.98%)($p < 0.01$); β -谷甾醇以瞬时压榨法最高, 三种方法之间差异极显著($p < 0.01$)。抗氧化性能评价结果表明, 瞬时压榨牡丹籽油对 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)自由基的清除能力略高于液压法, 对羟基自由基的清除能力则相反; 液压牡丹籽油在 270~450 nm 范围内吸光度值高于其他两种方法, 表明了其良好的防晒效果。生产中可先用瞬时压榨法或液压法对牡丹籽进行提取, 再结合正己烷对油饼进行浸提, 可获得高活性成分的油脂, 并提高提取率。

关键词:牡丹籽油, 瞬时压榨法, 液压法, 理化性质, 抗氧化活性

Effects of Different Extraction Methods on the Quality and Antioxidant Properties of *Paeonia suffruticosa* Seed Oil

ZHAO You-ping¹, ZHANG Sha-sha¹, ZHANG Ting¹, SUN Lu-di¹, XIAO Jin-ni¹, CAI Cheng-gang^{1,2,3},
FANG Sheng⁴, XIAO Zhu-qian^{1,2,3}, SHA Ru-yi^{1,2,3}, MAO Jian-wei^{1,2,3,*}

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China;

2. Zhejiang Provincial Collaborative Innovation Center of Agricultural Biological Resources Biochemical Manufacturing, Hangzhou 310023, China;

3. Zhejiang Provincial Key Laboratory for Chemical and Biological Processing Technology of Farm Product, Hangzhou 310023, China;

4. Yuan Pei College of Shaoxing University, Shaoxing 312000, China)

Abstract: The effects of the instant press extraction, hydraulic press and n-hexane extraction methods on “Danfeng” *Paeonia suffruticosa* seed oil extraction as well as the oil yield, physicochemical properties, main components and antioxidant properties of the extracted oil were studied. The results showed that there were significant difference ($p < 0.05$) of the oil yields among the three methods of hexane extraction (31.26%), instant press method (14.27%) and hydraulic method (7.81%), respectively. There was no significance variance ($p > 0.05$) between instant press extraction and hydraulic press method on the oil iodine value, and very significance variance ($p < 0.01$) on the saponification value ($p > 0.05$). The water content and volatile components and peroxide value of hexane extraction and hydraulic oil were significantly higher than that of instant oil ($p < 0.05$), and the acid value of the oil extracted from n-hexane was significantly higher than that of the other two methods ($p <$

收稿日期: 2018-03-27

作者简介: 赵优萍(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 农业生物资源利用, E-mail: 13777402657@163.com。

* 通讯作者: 毛建卫(1964-), 男, 硕士研究生, 教授级高工, 研究方向: 农业生物资源利用, E-mail: zjhznmjw@163.com。

基金项目: 浙江省科技厅重大科技专项重点工业项目(2016BG2130643); 浙江省科技厅公益研究计划(分析测试)项目(2016C37049); 浙江省农业生物资源生化制造协同创新中心/浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室开放基金项目(2016KF0035; 2016KF0051); 功能性紫苏籽油高值化开发绿色新工艺及综合利用(2016KF0013)。

0.01)。There were no significance variance on the palmitic acid, linoleic acid and squalene contents of the three methods ($p > 0.05$), but the contents of stearic acid and oleic acid in peony seed oil extracted by *n*-hexane were significantly higher than those in the other two methods ($p < 0.01$)。Linolenic acid accounted for 30.98% of the total fatty acid in instant press method, which was significantly higher than that of hydraulic (23.22%) and *n*-hexane extraction method (15.98%) ($p < 0.01$), and beta glutamol was the highest in the instant pressing method, and there was significant difference among the three methods ($p < 0.01$)。The results of antioxidant evaluation showed that the removal of 1,1-two phenyl-2-three nitrophenyl hydrazine (DPPH) free radical was slightly higher than that of the hydraulic method, and the scavenging ability to the hydroxyl radical was more than that of the instant pressed peony seed oil。The absorbance value of the hydraulic peony seed oil in the range of 270~450 nm was higher than that of the other two methods, which showed a good sunscreen effect。Practically, the peony seed oil could be extracted by the instant press or hydraulic method firstly, then the oil cake could be extracted with hexane, combination of the two steps would improve the oil nutrition as well as contribute to the high oil extraction rate。

Key words: *Paeonia suffruticosa* seed oil; instant press method; hydraulic press method; physicochemical properties; antioxidation activity

中图分类号: TS219

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2019)01-0011-07

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2019.01.003

引文格式: 赵优萍, 张沙沙, 张婷, 等. 不同提取方法对牡丹籽油品质与抗氧化性的影响[J]. 食品工业科技, 2019, 40(1): 11-16, 22.

牡丹(*Paeonia suffruticosa*) 别称木芍药, 有“花中之王”称号, 是我国特有的木本花卉。牡丹为毛茛科芍药属落叶灌木, 可分为观赏牡丹和药用牡丹。观赏牡丹主要在河南洛阳和山东菏泽广泛种植, 而药用牡丹以安徽铜陵的“凤丹”最为著名^[1]。牡丹籽是牡丹植株的精华结晶, 其提取物含有大量人体需要的氨基酸、维生素和饱和脂肪酸等活性成分, 但是目前牡丹籽作为牡丹花和丹皮的副产物, 一直未得到合理的开发和利用^[2]。牡丹籽油是卫生部公布的一种木本食用油, 富含油酸、亚油酸、亚麻酸等饱和脂肪酸, 特别是 α -亚麻酸, 是人体必需的脂肪酸, 在体内可代谢生成二十二碳六烯酸(DHA) 和二十碳五烯酸(EPA), 还具有降血脂、预防心脑血管等疾病的重要生理功能^[3-6]。牡丹籽油除含有大量饱和脂肪酸外, 还含有 β -谷甾醇和角鲨烯等活性成分^[7], 开发利用前景广阔。

目前, 用于植物油提取的主要方法包括机械压榨法、超临界 CO_2 萃取法、亚临界流体萃取法、超声波辅助提取法和有机溶剂浸提法等^[8]。易军鹏等^[9]、史国安等^[10]对牡丹籽油的超临界 CO_2 萃取工艺进行了优化, 牡丹籽油得率分别为 24.22% 和 28.86%。超临界 CO_2 萃取法的提取效率高, 且能有效保留活性成分, 但生产成本较高。机械压榨法分为热榨法和冷榨法, 热榨法至今仍普遍使用, 尤其是民间作坊, 提取率高, 但高温导致生物活性物质大量损失, 所得油脂基本属于低档食用油^[11]。冷榨法是在低温下物理压榨制取油脂, 营养成分保留较完整, 但提取率相对较低。白章振等^[12]分析了超临界 CO_2 萃取法、冷榨法和有机溶剂浸提法提取的牡丹籽油, 发现有机溶剂浸提法的出油率最高, 可达 28.61%, 超临界 CO_2 萃取法次之, 冷榨法最低, 为 19.14%, 表明提取方式对牡丹籽油的理化特性存在较大影响, 但对脂肪酸组成及相对含量无显著影响。目前在工业生产中主要应用有机溶剂浸提法, 但有机溶剂浸提法存在溶剂残留等问题; 机械压榨法通过物理机械作用制油,

操作简单、无溶剂污染, 且制得的油品质好。本实验以“凤丹”牡丹籽为试材, 应用两种机械压榨法——瞬时压榨法和液压法提取牡丹籽油, 与传统的有机溶剂浸提法进行比较, 分析三种不同提取方式对牡丹籽油提取率及品质特性的影响; 同时对牡丹籽油的抗氧化性进行研究, 以期对牡丹籽油及其他功能油脂的深入开发和利用提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

“凤丹”牡丹籽, 颗粒饱满均匀, 水分含量 4.10%

由河北保定太行山油用牡丹基地提供; 中级初榨橄榄油 由北京市品利食品有限公司提供; 双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)-三甲基氯硅烷(TMCS)(体积比 99:1) 为色谱纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 其他化学试剂 均为国产分析纯。

RE-2000A 型旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂; UV-5500PC 型紫外分光光度计 上海元析仪器有限公司; DFT-100 型药用粉碎机 温岭市林大机械有限公司; DSH-50A-1 型水分测定仪 上海佑科仪器仪表有限公司; DD85G 型瞬时压榨机 德国 KOMET 公司; QYZ-550 型液压榨油机 泰安市良君益友机械有限公司; Allegin X-12R 台式大容量冷冻离心机 杭州合众生物科技有限公司; 7890A-5975C 型气相-质谱联用仪(GC-MS) 郑州中谱仪器设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 牡丹籽油的提取

1.2.1.1 正己烷浸提法 参考刘建华等^[13]的方法, 取 20 g 牡丹籽于高速粉碎机中粉碎 3 min, 并置于 80 °C 烘箱中干燥 1 h。以正己烷为溶剂, 将粉碎烘干后的牡丹籽置于索氏提取器中回流提取 6 h, 料液比为 1:18 g/mL, 旋转蒸发回收溶剂得到牡丹籽油, 计算出油率。

1.2.1.2 瞬时压榨法 参考陈玉宏等^[11]的方法, 安装

瞬时压榨机加热套,设定温度为 90 ℃,预热 15 min 后取下加热套并关闭加热开关,加入 80 ℃ 烘干 1 h 的粉碎牡丹籽进行压榨,将压榨所得毛油经过滤离心,得到粗牡丹籽油,储存于 4 ℃ 冰箱中待用,并计算出油率。

1.2.1.3 液压压榨法 参考郭刚军等^[14]的方法,将牡丹籽粉碎,80 ℃ 下烘干 1 h。将处理过的牡丹籽置于液压榨油机中压榨 3 h,压榨温度为 70 ℃,压力为 50~60 MPa。收集牡丹籽油储存于 4 ℃ 冰箱中待用,并计算出油率。

1.2.1.4 出油率与残油率计算 出油率和残油率的计算公式如下:

$$\text{带壳牡丹籽出油率}(\%) = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

式中: m_1 为牡丹籽油质量(g); m_2 为试样质量(g)。

$$\text{带壳牡丹籽残油率}(\%) = \frac{m'_1}{m_2} \times 100 \quad \text{式(2)}$$

式中: m'_1 为残留牡丹籽油质量(g); m_2 为试样质量(g)。

1.2.2 牡丹籽油理化特性检测 酸值测定参考 GB 5009.229-2016《食品中酸价的测定》^[15];过氧化值测定参考 GB 5009.227-2016《食品中过氧化值的测定》^[16];碘值测定参考 GB/T 5532-2008《动植物油脂碘值的测定》^[17];皂化值测定参考 GB/T 5534-2008《动植物油脂皂化值的测定》^[18];水分及挥发物含量测定参考 GB 5009.236-2016《动植物油脂水分及挥发物的测定》^[19];透明度、气味、滋味测定参考 GB/T 5525-2008《植物油脂透明度、气味、滋味鉴定法》^[20]。

1.2.3 牡丹籽油脂肪酸含量检测 硅烷化:称取样品油脂 0.2~0.3 g 于 50 mL 离心管中,加入 2 mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液 6 mL 混匀,室温下超声提取 10 min,后于 60 ℃ 烘箱中皂化 1 h。取出漩涡混合 2 min,冷却至室温。加入 4 mL 水和 6 mL 正己烷,漩涡混合提取 5 min,4500 r/min 离心 10 min,转移上层有机相至玻璃试管中,加入 1.5 g 无水硫酸钠,静置至澄清透明。转移全部上清液于 15 mL 具塞玻璃离心管中,25 ℃ 下氮气吹干。加入 200 μL 硅烷化试剂 BSTFA-TMCS(体积比为 99:1),密封后于 70 ℃ 烘箱中反应 30 min,再加入 1 mL 正己烷溶解,用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,滤液作为待测溶液。

色谱条件:HP-5MS(30 m×0.25 μm)毛细管柱;升温程序:柱子初始温度 100 ℃,保持 1 min;以 5 ℃/min 升至 200 ℃,保持 2 min;再以 3 ℃/min 升

至 280 ℃,保持 3 min;载气为高纯氮;进样方式为分流进样,分流比 1:25;进样量为 1 μL。

质谱条件:电离方式为电子轰击离子源(EI 源);电子能量 70 eV;传输线温度 280 ℃;离子源温度 230 ℃;四极杆温度 150 ℃;溶剂延迟 2.6 min;全扫描模式(SCAN),扫描范围 50~1000 u;NIST 谱库^[21-22]。

1.2.4 牡丹籽油抗氧化性检测

1.2.4.1 DPPH 自由基清除能力 参考 Larrauri 等^[23]和 Cheng 等^[24]的方法加以改进。取一定体积牡丹籽油于 10 mL 离心管中,加乙酸乙酯至 1 mL,加 120 μmol/L DPPH-乙酸乙酯溶液 4 mL。混匀静置 30 min 后用乙酸乙酯做参照,在 517 nm 下测定其吸光度 A_i ,同时测定 DPPH-乙酸乙酯溶液与 1 mL 乙酸乙酯混合液的吸光度 A_0 以及一定牡丹籽油加乙酸乙酯至 5 mL 的混合液吸光度 B。以橄榄油为对照,根据式(3)计算清除率(%):

$$\text{清除率}(\%) = \left(1 - \frac{A_i - B}{A_0}\right) \times 100 \quad \text{式(3)}$$

式中: A_i 为加牡丹籽油反应后 DPPH 溶液的吸光度; A_0 为不加牡丹籽油,只加 DPPH 溶液的吸光度;B 为不加 DPPH 溶液时,牡丹籽油在 517 nm 波长下的吸光度。

1.2.4.2 羟基自由基 配制不同浓度的样品液,取一定体积梯度的牡丹籽油溶于 1 mL 无水乙醇中,混匀,充分溶解,10000 r/min 离心 10 min,取上清液 100 μL 于 10 mL 试管中,加入 5 mL 无水乙醇,充分混匀,待测。

在 10 mL 试管中依次加入 PBS 缓冲液(pH = 7.4)、邻菲罗啉乙醇溶液、去离子水、FeSO₄ 溶液(0.75 mmol/L),加入双氧水(0.01%)和牡丹籽油样品液启动 Fenton 反应。按表 1 顺序加入各溶液^[25-27]。

反应体系置于 37 ℃ 恒温水浴中,反应 3 h,反应完全后立即取出并测定其在 536 nm 处的吸光度,以去离子水为参比。以橄榄油为对照,按式(4)计算羟基自由基的清除率:

$$\text{清除率}(\%) = \frac{A_i - B}{A_0} \times 100 \quad \text{式(4)}$$

式中: A_i 为牡丹籽油样品液的吸光度; A_0 为不含样品液和双氧水的吸光度;B 为只含双氧水的吸光度。

1.2.4.3 牡丹籽油防晒性能检测 取牡丹籽油 1 mL,加入 10 mL 环己烷,混匀。采用紫外分光光度计法,以环己烷为参比,测定样品在波长为 200~800 nm 处

表 1 加入溶液的种类和体积

Table 1 Type and volume of the reagents added

分组	PBS 缓冲液 (mL)	邻菲罗啉乙醇 溶液(mL)	去离子水 (mL)	FeSO ₄ 溶液 (mL)	双氧水 (mL)	牡丹籽油样品液 (mL)
A ₀	2.0	2.0	1.8	2.0	0	0
B	2.0	2.0	0.8	2.0	1.0	0
A ₁	2.0	2.0	0	2.0	1.0	1.0
A ₂	2.0	2.0	0	2.0	1.0	1.0
A ₃	2.0	2.0	0	2.0	1.0	1.0

表3 不同提取方法制取的牡丹籽油理化指标

Table 3 Physical and chemical characteristics of *Paeonia suffruticosa* seed oil extracted by different extraction methods

理化指标	提取方法		
	瞬时压榨法	液压法	正己烷浸提法
水分及挥发物含量(%)	0.05 ± 0.01 ^a	6.61 ± 0.20 ^b	8.43 ± 0.44 ^c
酸值(mgKOH/g)	1.66 ± 0.72 ^a	0.82 ± 0.085 ^a	16.43 ± 2.25 ^b
过氧化值(mmol/kg)	3.85 ± 0.52 ^a	8.35 ± 0.42 ^b	9.81 ± 1.16 ^b
碘值(g I ₂ /100 g)	101.45 ± 2.93 ^a	105.67 ± 3.95 ^a	99.89 ± 0.73 ^a
皂化值(mg KOH/g)	213.75 ± 3.55 ^c	198.86 ± 4.04 ^b	191.72 ± 1.39 ^a
透明度	略微混浊	透明	透明
气味	牡丹籽油特有气味	牡丹籽油特有气味	香味较淡

注:同行肩标不同字母表示差异显著($p < 0.05$),表4同。

的吸光度,对照组为橄榄油^[28-30]。

1.3 数据分析

实验数据表示为 Mean ± SD,采用 SPSS 17.0 数据统计软件和 Origin 8.6 软件对实验数据进行数据处理和分析,并采用 Duncan's multiple rang test 进行组间显著性分析。

2 结果与分析

2.1 不同方法提取牡丹籽油的出油率比较

正己烷浸提法、瞬时压榨法和液压法提取牡丹籽油的出油率分别为 31.26% ± 1.74%、14.27% ± 0.72% 和 7.81% ± 0.15%,如表 2 所示,与正己烷浸提法相比,液压法和瞬时压榨法的出油率均显著性低于浸提法,且液压法也显著低于瞬时压榨法($p < 0.05$)。液压法为目前生产中应用较为广泛的方法,本次结果表明该法出油率最低,主要是因为牡丹籽较为坚硬,装入物料袋后压榨接触面积较大,之后通过外加 60 MPa 压力不断榨取油脂,提取率为 7.81% ± 0.15%,且物料的粉碎程度也可能影响出油率,需要后续进一步分析,实验结果表明该法的残油率约 20%,显著高于瞬时压榨法和正己烷提取法,与出油率结果成反比。瞬时压榨法为本实验探索的新方法,是通过螺旋推动物料至固定位置,瞬时挤压将油脂分子从牡丹籽细胞中分离出来,残留率接近 10%。这两种方法均为物理压榨,无法将油脂彻底提取出来。正己烷浸提法作为传统有机溶剂提取法,提取时间久,提取比较完全,其出油率可近似看作牡丹籽的含油量,文献报道该方法提取率在 29%~34% 之间,其差异主要与牡丹籽品种和含水量不同有关。

表2 不同提取方法对牡丹籽出油率的影响(%)

Table 2 Effects of different methods

on *Paeonia suffruticosa* seed oil extraction rate(%)

提取方法	出油率	残油率
瞬时压榨法	14.27 ± 0.72 ^b	9.71 ± 0.95 ^b
液压法	7.81 ± 0.15 ^a	20.04 ± 1.06 ^c
正己烷浸提法	31.26 ± 1.74 ^c	0.63 ± 0.041 ^a

注:同列肩标不同字母表示差异显著($p < 0.05$)。

2.2 不同方法提取牡丹籽油理化特性比较

三种不同提取方法制取的牡丹籽油的主要理化特性指标如表 3 所示。

由表 3 可知,3 种不同方法提取的牡丹籽油的理化特性略有不同。正己烷浸提法得到的牡丹籽油水分及挥发物含量最大,为 8.43%,主要为正己烷残留;液压法提取的牡丹籽油水分及挥发性物质含量为 6.61%,液压法为纯物理压榨,压榨过程全封闭,水分和油脂同时提取出来,因此水分及挥发性物质含量较高;瞬时压榨牡丹籽油由螺旋压榨所得,压榨温度为 80 ℃,在提取过程中,水分及挥发性物质不断减少,仅 0.05%。瞬时压榨法和液压法制得的牡丹籽油酸值均较小,符合食用植物油卫生标准(植物油酸值 < 4.0 mgKOH/g),正己烷浸提法用时久,长时间暴露在空气中,活性成分易被破坏,酸败程度较高。三种提取方法所得牡丹籽油的过氧化值均符合标准,其中碘值无显著性差异,皂化值各组间差异显著,如表 3 所示。瞬时压榨法所得牡丹籽油略有混浊,是由于压榨过程中混入细微物料过滤不彻底造成。两种压榨牡丹籽油均具有牡丹籽油特有气味,而正己烷浸提法所得牡丹籽油香味较淡,可能是由于索氏提取过程中挥发性物质的损失所致。

2.3 不同方法提取牡丹籽油的成分分析

分别将 3 种牡丹籽油用气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定,得到其总离子流图谱,进一步利用 NIST98 标准谱库检索,并结合有关文献进行人工谱图解析,确定了 3 种牡丹籽油的主要成分组成,并采用峰面积归一化法计算得到各组分的相对含量。由表 4 可知,3 种方法提取的牡丹籽油主要成分为脂肪酸、角鲨烯和 β-谷甾醇,其中脂肪酸占 70% 以上。据 GC-MS 结果分析,3 种牡丹籽油中脂肪酸以不饱

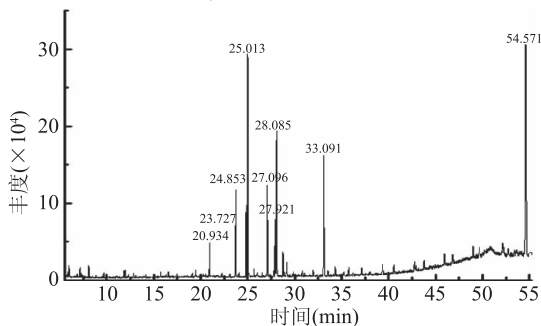


图1 瞬时压榨牡丹籽油成分硅烷总离子流图谱

Fig.1 Total ion current chromatogram of fatty acids in *Paeonia suffruticosa* seed oil by instant press method

和脂肪酸为主,其相对含量为 72.30%~87.47%,其中瞬时压榨牡丹籽油亚麻酸含量最高,占总脂肪酸的 30.98%,其次是液压牡丹籽油(23.22%),正己烷浸提牡丹籽油最低,仅 15.98%;油酸和亚油酸含量则是正己烷浸提牡丹籽(43.04%,14.00%)>液压牡丹籽油(28.49%,15.62%)>瞬时压榨牡丹籽油(30.33%,8.21%)。正己烷浸提牡丹籽油所含 β -谷甾醇远小于其他两种牡丹籽油,主要是因为索式提取时间长导致的 β -谷甾醇损失。同时,3 种方法对角鲨烯含量并无显著影响($p>0.05$)。

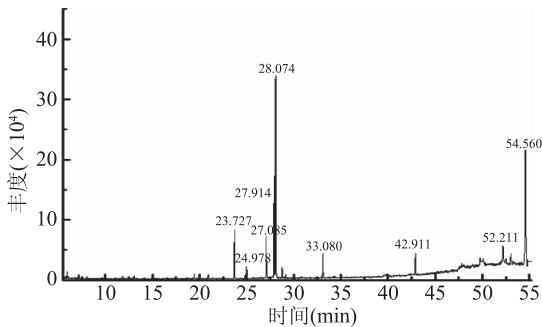


图2 液压牡丹籽油成分硅烷总离子流图谱
Fig.2 Total ion current chromatogram of fatty acids in *Paeonia suffruticosa* seed oil by hydraulic press method

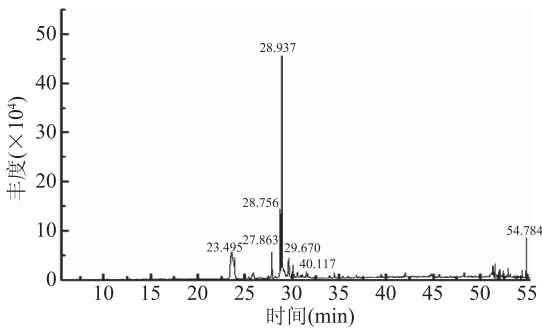


图3 正己烷浸提牡丹籽油成分硅烷总离子流图谱
Fig.3 Total ion current chromatogram of fatty acids in *Paeonia suffruticosa* seed oil by n-hexane extraction method

表4 不同提取方式制得牡丹籽油主要组成质量分数(%)
Table 4 Composition quantity percentage of *Paeonia suffruticosa* seed oil extracted by different methods(%)

牡丹籽油组成	瞬时压榨牡丹籽油	液压牡丹籽油	正己烷浸提牡丹籽油
棕榈酸	5.94 ± 0.43 ^a	6.34 ± 0.78 ^a	7.17 ± 0.71 ^a
硬脂酸	7.61 ± 0.92 ^b	5.06 ± 1.59 ^a	9.27 ± 0.94 ^b
油酸	30.33 ± 0.67 ^a	28.49 ± 4.49 ^a	43.04 ± 1.29 ^b
亚油酸	8.21 ± 1.37 ^a	15.62 ± 2.94 ^a	14.00 ± 2.65 ^a
亚麻酸	24.28 ± 3.86 ^b	16.79 ± 0.65 ^a	13.98 ± 0.80 ^a
β -谷甾醇	14.14 ± 1.60 ^c	9.93 ± 0.77 ^b	2.86 ± 0.046 ^a
角鲨烯	3.32 ± 0.64 ^a	4.1 ± 0.84 ^a	4.35 ± 0.16 ^a

2.4 不同方法提取牡丹籽油抗氧化性分析

2.4.1 DPPH 自由基清除能力 不同提取方法制得的牡丹籽油对 DPPH 自由基的清除能力如图 4 所示,随着牡丹籽油体积浓度的升高,DPPH 自由基清除能力也随之提高。当牡丹籽油体积浓度为 40 $\mu\text{L}/\text{mL}$

时,三种牡丹籽油的清除率均达到最大值,其中瞬时压榨法与正己烷浸提法所得牡丹籽油的清除率高于对照组橄榄油,可达 99%,而液压法低于对照组,且与其他两种方法有极显著性差异($p<0.01$)。同时以图 4 中差异较大的 12 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 和 36 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 油脂用量进行差异显著性分析,结果表明在 12 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 时正己烷浸提法与其他两种方法有极显著性差异($p<0.01$);在 36 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 时液压法与其他两种方法有极显著性差异($p<0.01$)。

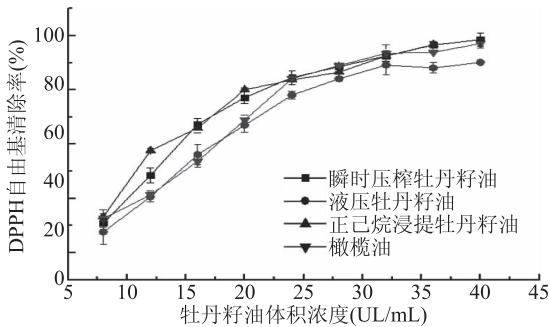


图4 牡丹籽油对 DPPH 自由基清除作用的体积浓度-效应关系
Fig.4 Volume concentration effect relationship of DPPH free radical scavenging effect of *Paeonia suffruticosa* seed oil

2.4.2 羟基自由基清除能力 羟基自由基是多数氧自由基的母体,可衍生出多种自由基。氧自由基具有较强的细胞毒性,可损伤细胞膜及细胞 DNA^[32]。羟基自由基清除率是反映油脂抗氧化作用的重要指标。不同牡丹籽油对羟基自由基的清除能力如图 5 所示,随着牡丹籽油体积浓度的增加,其对羟基自由基的清除能力逐渐提高,浸提牡丹籽油和液压牡丹籽油的清除率在 2.4 和 3.0 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 时达到最大,分别为 38.46% 和 36.82%,瞬时压榨油对羟基自由基最高清除率仅 20.56%。在体积浓度达一定值后,清除率反而下降,是由于油脂浓度过大,反应体系不稳定,形成乳浊液所致。但与对照组橄榄油相比,在相同体积浓度下,如以 1.0 和 2.4 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 两组为例,牡丹籽油的羟基自由基清除率显著高于橄榄油($p<0.01$)。

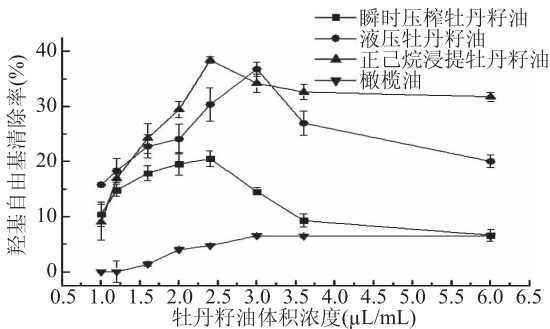


图5 牡丹籽油对羟基自由基清除作用的体积浓度-效应关系
Fig.5 Volume concentration effect relationship of *Paeonia suffruticosa* seed oil on hydroxyl radical scavenging effects

2.4.3 防晒性能分析 由图 6 可知,在 200~270 nm 的波长区间,三种牡丹籽油的吸光度基本一致,而从 270~450 nm 区间,液压牡丹籽油的吸光度明显高于

其他两种牡丹籽油。UVB 紫外线(275~320 nm)可透射到人体皮肤的表皮层,能促进人体矿物质代谢和维生素 D 的形成,但长期或过量照射会导致皮肤红斑、红肿脱皮等。UVA 紫外线(320~400 nm)具有很强的穿透力,可直达皮肤真皮层,破坏弹性纤维和胶原蛋白纤维,造成皮肤黑化、皱化、老化等,甚至出现癌变^[31]。由结果可知,液压牡丹籽油在 270~450 nm 范围内吸光度值高于其他两种方法,表明了良好的防晒效果;在 450 nm 之后,液压牡丹籽油和正己烷浸提牡丹籽油的吸光度值略高于瞬时压榨牡丹籽油,综合防晒效果以液压法最佳。

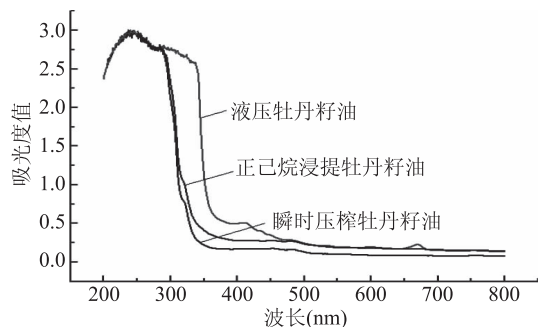


图6 不同方法制得牡丹籽油防晒性能比较

Fig.6 Comparison of sunscreen performance of *Paeonia suffruticosa* seed oil by different methods

3 结论

牡丹籽作为新型油料,在功能油脂方面具有较高的开发价值。采用瞬时压榨法、液压法和正己烷浸提法提取牡丹籽油,结果表明,正己烷浸提法(31.26%)可以获得较高的出油率,但瞬时压榨法(14.27%)和液压法(7.81%)更加绿色安全,无溶剂残留。在理化性质方面,瞬时压榨法和液压法所得牡丹籽油相差不大,正己烷浸提法因氧化而导致酸值过高,油脂品质较差。由于3种提取方法的原理不同,造成油脂主要成分的组成含量差异显著,瞬时压榨牡丹籽油和液压牡丹籽油亚麻酸和 β -谷甾醇含量较高。在体外抗氧化方面,3种牡丹籽油对DPPH自由基的清除率相近,液压牡丹籽油较低;液压法和正己烷浸提所得牡丹籽油对羟基自由基的清除率表现出显著优势;液压牡丹籽油较其他两种牡丹籽油在防晒性能方面较好。通过上述指标的显著性分析以及综合不同方法的优缺点分析可知,瞬时压榨法和液压法作为冷榨法,可用于提取绿色高品质的牡丹籽油,在实际生产中可先采用瞬时压榨法或液压法进行高活性成分牡丹籽油的提取,其油饼可进一步利用正己烷浸提,以提高综合提取率,提高牡丹籽油的利用率。

参考文献

- [1] 李梅青,吴悠,孙强,等.牡丹籽研究进展[J].天然产物研究与开发,2012,24:182-184.
- [2] 朱献标,翟文婷,董秀勋,等.牡丹籽油化学成分及功能研究进展[J].中国油脂,2014,39(1):88-91.
- [3] 朱宗磊,王凤山,毛文岳.新资源食品牡丹籽油[J].食品与

药品,2014,16(2):133-136.

- [4] 王顺利,任秀霞,薛璟祺,等.牡丹籽油成分、功效及加工工艺的研究进展[J].中国粮油学报,2016,31(3):139-146.
- [5] 毛程鑫,李桂华,李普选,等.牡丹籽油的脂肪酸组成及理化特性分析[J].现代食品科技,2014,30(4):142-146.
- [6] 梁少华,王金亚,董彩文,等.亚麻籽和亚麻籽油理化特性及组成分析[J].中国粮油学报,2016,31(12):61-66.
- [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] 程安玮,孙金月,王伟婷,等.牡丹籽油的研究进展[J].食品科学技术学报,2016,34(3):79-84.
- [9] 易军鹏,朱文学,马海乐,等.牡丹籽油超声波辅助提取工艺的响应面法优化[J].农业机械学报,2009,40(6):103-110.
- [10] 史国安,郭香凤,金宝磊,等.牡丹籽油超临界CO₂萃取工艺优化及抗氧化活性的研究[J].中国粮油学报,2013,28(4):47-51.
- [11] 陈玉宏,王俊国.两种压榨葵花籽油品质及活性物质的研究[J].农产品加工,2016(11):5-7.
- [12] 白章振,张延龙,于蕊,等.不同方法提取‘风丹’牡丹籽油品质比较[J].食品科学,2017,38(1):136-141.
- [13] 刘建华,程传格,王晓,等.牡丹籽油中脂肪酸的组成分析[J].化学分析计量,2006,15(6):30-31.
- [14] 郭刚军,邹建云,胡小静,等.液压压榨澳洲坚果粕酶解制备多肽工艺优化[J].食品科学,2016,37(17):173-178.
- [15] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.GB 5009.29-2016 食品中酸价的测定[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [16] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.GB 5009.227-2016 食品中过氧化值的测定[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 5532-2008 动植物油脂碘值的测定[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 5534-2008 动植物油脂皂化值的测定[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [19] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.GB 5009.236-2016 动植物油脂水分及挥发物的测定[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 5525-2008 植物油脂透明度、气味、滋味鉴定法[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [21] 陈飞钦,宋春满,方敦煌,等.硅烷化和甲酯化衍生分析烟叶脂肪酸的比较[J].分析实验室,2010,29(1):60-63.
- [22] 钟巧莉,朱志鑫,吴慧勤,等.衍生化气相-质谱法测定植物油中植物甾醇[J].分析测试学报,2012,31(81):987-991.
- [23] Larrauri J A, Sanchez-Moreno C, Saura-Calixto F. Effect of temperature on the free radical scavenging capacity of extracts from red and white grape pomace peels [J]. Agriculture Food Chemical, 1998, 46(7): 2694-2697.
- [24] Cheng Z H, Moore J, Yu L. High-throughput relative DPPH radical scavenging capacity assay [J]. Agricultural and Food

(下转第22页)

表5 桃脆片品质评价主成分得分及综合得分

Table 5 Quality evaluation of principal component scores and comprehensive scores of peach crisp

名称	Z ₁		Z ₂		Z ₃		Z ₄		Z ₅		综合	
	得分(分)	名次	得分(分)	名次	得分(分)	名次	得分(分)	名次	得分(分)	名次	得分(分)	名次
农林 89	1183.85	8	-266.72	5	131.24	9	130.08	8	85.68	10	357.32	8
霞晖 7 号	1564.14	6	-357.69	6	173.49	6	165.94	6	165.94	3	470.26	6
大珍宝赤月	1168.72	9	-264.94	4	148.64	7	127.24	9	96.70	8	356.32	9
阳山桃	1240.19	7	-259.15	3	138.59	8	133.83	7	133.83	6	381.96	7
百丽	1147.15	10	-238.28	1	129.49	11	125.48	10	74.79	11	350.10	10
松森	1126.20	11	-241.79	2	130.41	10	122.42	11	87.78	9	343.66	11
中川岛白桃	1954.82	4	-456.68	8	223.38	4	211.89	4	147.52	5	587.89	4
奉化玉露	1853.37	5	-397.62	7	197.62	5	199.40	5	129.80	7	561.50	5
紫桃	2744.95	1	-646.29	11	304.01	1	294.04	1	198.92	1	821.90	1
迟玉露	2114.14	3	-493.53	9	234.61	3	228.28	3	158.72	4	634.60	3
大红花	2373.80	2	-565.42	10	261.67	2	253.34	2	182.50	2	709.94	2

参考文献

[1] 吕健.桃脆片加工工艺优化及品质评价研究[D].北京:中国农业科学院,2013.

[2] 焦艺.不同桃品种鲜食和制汁品质评价研究[D].北京:中国农业科学院,2014.

[3] 张振文,古碧.9个木薯品种酒精加工特性综合评价[J].西南农业学报,2014,27(2):807-812.

[4] 王沛,刘璇,毕金峰,等.基于主成分分析的中早熟苹果脆片品质评价[J].中国食品学报,2012,12(6):204-211.

[5] 姜晓青,宋江峰,李大婧,等.主成分分析法综合评价速冻菜用大豆籽粒的品质[J].现代食品科技,2013(8):2020-2024.

[6] 李晓丽,胡兴越,何勇.基于主成分和多类判别分析的可见-红外光谱水蜜桃品种鉴别新方法[J].红外与毫米波学报,2006,25(6):417-420.

[7] Jian L, Liu X, Jin-Feng B I, et al. Research on the quality evaluation for peach and nectarine chips by explosion puffing drying[J].Scientia Agricultura Sinica,2016.

[8] 吕健,刘璇,毕金峰,等.桃变温压差膨化脆片品质评价研究[J].中国农业科学,2016,49(4):802-812.

[9] Jian L, Zhou L, Bi J, et al. Quality evaluation of yellow peach chips prepared by explosion puffing drying[J].Journal of Food Science and Technology,2015,52(12):8204-8211.

[10] 何新益,黄宗海,范为,等.桃变温压差膨化干燥工艺研究[J].食品科技,2010(11):94-97.

[11] Liu C J, Wang H O, Xue Y L, et al. Screening quality

evaluation factors of freeze-dried peach (*Prunus persica* L. Batsch) powders from different ripening time cultivars [J]. Journal of Food Quality,2017,2017(5):1-12.

[12] 姚改芳.不同栽培种梨果实糖酸含量特征及形成规律研究[D].南京:南京农业大学,2011.

[13] 生静雅.自然五倍体野生草莓的起源及品质性状评价研究[D].扬州:扬州大学,2009.

[14] 许小茜,刘姝彤,王灿磊,等.鲜桃渣在堆放过程中膳食纤维各成分的变化[J].中国农业大学学报,2011,16(2):64-68.

[15] NY/T2016 水果及其制品中果胶含量的测定分光光度法[S].2011.

[16] 董涛.甜橙果实膳食纤维代谢机理研究[D].武汉:华中农业大学,2009.

[17] 郭金龙,陈有君,孙国琴,等.苯酚-硫酸法测定杏鲍菇多糖方法的研究[J].食品科学,2008,29(12):555-558.

[18] 弓志青,刘春泉,李大婧.不同品种板栗贮藏过程总酚与抗氧化活性研究[J].中国食品学报,2011,11(1):45-50.

[19] GB 5009.86-2016 食品安全国家标准食品中抗坏血酸的测定[S].北京:中国标准出版社,2016.

[20] NY/T 1841 苹果中可溶性固形物、可滴定酸无损伤快速测定 近红外光谱法[S].2010.

[21] 董雅致,徐克章,李大勇,等.不同氮素光合效率大豆品种叶片保护酶活性对施氮水平的响应[J].吉林农业大学学报,2015,37(4):395-401.

[22] 赵谋明,董红竹,林恋竹.八种水果多酚的定量分析与抗氧化活性研究[J].现代食品科技,2017(10):225-236.

(上接第 16 页)

Chemistry,2006,54:7429-7436.

[25] Slizyte R, Mozuraityte R, Martinez-Alvarez Q, et al. Functional, bioactive and antioxidative properties of hydrolysates obtained from cod (*Gadus morhua*) backbones [J]. Process Biochemistry,2009,44:668-677.

[26] 张继,孔浩,张芳.植物油清除自由基能力研究[J].安徽农业科学,2008,36(9):3521-3523.

[27] 宋怀恩,阚韧.抗氧化剂筛选方法的研究进展[J].中国药物化学杂志,2003,13(2):63-68.

[28] 高婷婷,王亚芸,任建武.GC-MS 法分析牡丹籽油的成分及其防晒效果的评定[J].食品科技,2013,38(6):296-299.

[29] 黄永辉,郑小严,黄红霞,等.化妆品用茶油光谱特性分析[J].福建分析测试,2008,17(1):7-9.

[30] 王玉林,何锦凤,王维民,等.某些天然植物成分防晒机理及应用[J].日用化学工业,2013,43(1):73-77.

[31] Burke K E, Wei H. Synergistic damage by UVA radiation and pollutants [J]. Toxicology and Industrial Health, 2009, 25(4-5):219-224.

[32] Saha S S, Ghosh M. Antioxidant and anti-inflammatory effect of conjugated linolenic acid isomers against streptozocin-induced diabetes [J]. British Journal of Nutrition, 2012, 108(6):974-983.