

贡柑籽油的提取及理化性质研究

余元善^{1,2}, 郑自奋¹, 张桐¹, 毛国兴¹, 伍俏佳¹, 胡益波³, 王锋^{1*}, 马路凯^{1,4*}

- (1. 仲恺农业工程学院轻工食品学院, 农业农村部岭南特色食品绿色加工与智能制造重点实验室, 广州 510225; 2. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 广州 510225; 3. 德庆县柑桔研究所, 德庆 526600; 4. 西藏自治区农牧科学院农产品开发与食品科学研究所, 拉萨 850000)

摘要: 目的 研究贡柑籽油的理化性质及营养特性。**方法** 以贡柑籽为研究对象, 采用索氏抽提法提取贡柑籽油, 对其理化性质、脂肪酸组成、脂溶性伴随物及抗氧化活性进行研究, 并对其挥发性成分进行了分析。

结果 贡柑籽油提取率为 $32.18\% \pm 0.23\%$ 。酸价为 (3.65 ± 0.12) mg KOH/g、过氧化值为 (7.60 ± 0.32) mmol/kg, 均符合国家食用植物油标准; 贡柑籽油富含不饱和脂肪酸($72.04\% \pm 0.51\%$), 主要是亚油酸($44.63\% \pm 0.30\%$)和油酸($19.77\% \pm 0.10\%$); 贡柑籽油主要脂溶性伴随物为生育酚(242.03 ± 1.82) mg/kg、角鲨烯(177.22 ± 1.54) mg/kg和甾醇(2435.37 ± 4.25) mg/kg; 贡柑籽油对 1,1-二苯基苦基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)自由基和 2,2'-联氨-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二胺盐[2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid ammonium salt, ABTS)]自由基均有较好的清除效果, 半抑制浓度(half maximal inhibitory concentration, IC₅₀)值分别为 8.25 mg/mL 和 1.90 mg/mL; 贡柑籽油中共鉴定出 37 种挥发性成分, 包括烃、酯、醇、酮、醛和酚类化合物。**结论** 贡柑籽含油量较高, 脂肪酸组成较好, 富含营养物质, 可作为一种潜在的油料资源。

关键词: 贡柑籽油; 理化性质; 脂溶性伴随物; 抗氧化活性; 脂肪酸组成; 挥发性成分

Extraction and physicochemical properties of *Tribute citru* seed oil

YU Yuan-Shan^{1,2}, ZHENG Zi-Fen¹, ZHANG Tong¹, MAO Guo-Xing¹, WU Qiao-Jia¹, HU Yi-Bo³, WANG Feng^{1*}, MA Lu-Kai^{1,4*}

- (1. Key Laboratory of Green Processing and Intelligent Manufacturing of Lingnan Specialty Food, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, College of Light Industry and Food Science, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China; 2. Institute of Sericulture and Agro-products Processing, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510225, China; 3. Citrus Research Institute of Deqing County, Deqing 526600, China; 4. Institute of Agricultural Product Development and Food Science, Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Lhasa 850000, China)

ABSTRACT: Objective To study the physicochemical properties and nutritional characteristics of the seed oil of *Tribute citru*. **Methods** The physicochemical properties, fatty acid composition, lipid soluble concomitant and

基金项目: 广东省科技乡村振兴专项(大专项+任务清单)项目(2021N005)、广东省现代农业产业技术体系柑橘芒果创新团队项目(2022KJ108)

Fund: Supported by the Guangdong Provincial Science and Technology Rural Revitalization Project (Large Special Projects +Task List) (2021N005), and the Guangdong Province Modern Agricultural Industrial Technology System Citrus Mango Innovation Team Project (2022KJ108)

*通信作者: 王锋, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全快速检测技术、抗体工程、农产品高值化利用与产品开发。E-mail: wangfeng_sp@163.com

马路凯, 博士, 副教授, 主要研究方向为油脂营养与安全。E-mail: m1991k@163.com

*Corresponding author: WANG Feng, Ph.D, Associate Professor, College of Light Industry and Food Science, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China. E-mail: wangfeng_sp@163.com

MA Lu-Kai, Ph.D, Associate Professor, College of Light Industry and Food Science, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China. E-mail: m1991k@163.com

antioxidant activity of *Tribute citru* seed oil were studied by soxhlet extraction, and the volatile component were analyzed. **Results** The results showed that the yield of *Tribute citru* seed oil was 32.18%±0.23%. The acid value was (3.65±0.12) mg KOH/g, and the peroxide value was (7.60±0.32) mmol/kg, which all met the national edible vegetable oil standard. *Tribute citru* seed oil was rich in unsaturated fatty acids (72.04%±0.51%), mainly linoleic acid (44.63%±0.30%) and oleic acid (19.77%±0.10%); the main fat soluble concomitant compounds of *Tribute citru* seed oil were tocopherol [(242.03±1.82) mg/kg], squalene [(177.22±1.54) mg/kg] and sterol [(2435.37±4.25) mg/kg]. *Tribute citru* seed oil had good scavenging effect on 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) free radical and 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) ammonium salt (ABTS) free radical with half maximal inhibitory concentration (IC₅₀) values of 8.25 mg/mL and 1.90 mg/mL, respectively. A total of 37 kinds of volatile components were identified, including hydrocarbons, esters, alcohols, ketones, aldehydes and phenols. **Conclusion** The seed of *Tribute citru* has high oil content, good fatty acid composition and rich nutrients, which can be used as a potential oil resource.

KEY WORDS: *Tribute citru* seed oil; physicochemical property; lipid soluble concomitant; antioxidant activity; fatty acid composition; volatile component

0 引言

贡柑(*Tribute citru*), 果形靓丽、肉脆无渣, 有“柑桔之皇”的美誉, 又称“皇帝柑”^[1], 尤以广东省德庆县的贡柑最为知名。贡柑中富含黄酮、维生素等营养物质^[2], 深受广大消费者喜爱, 其种植面积也逐年上升, 加工过程中产生较多副产物果皮、果籽等, 直接丢弃而不对其加以利用, 不仅不利于建立环境友好型社会, 而且造成资源的极大浪费。因此, 如何对贡柑消费过程产生的副产物进行综合利用, 已成为当下的研究热点之一。

目前对贡柑副产物的研究多集中在果皮利用, 邓红梅等^[3]从贡柑皮中提取黄酮, 发现其具有抑菌作用; 祖恩普等^[4]从贡柑皮中提取挥发油; 而对果籽的研究较少, 尚未见关于贡柑籽油提取的研究。已有报道发现: 果蔬加工副产物果核(籽)可作为一种新型油料资源, 如马路凯等^[5]研究发现鹰嘴桃仁油富含油酸和生育酚; 谢友建等^[6]研究发现柚子籽中脂肪含量丰富, 富含多种不饱和脂肪酸。而关于贡柑籽油的理化及营养特性, 目前尚未见报道。通过对贡柑籽油进行深入研究, 开发健康及富含营养物质的新型油料资源具有重要意义。

本研究以贡柑加工副产物贡柑籽为研究对象, 采用低成本、高效的索氏抽提法提取贡柑籽油, 并对其脂肪酸组成、理化性质、脂溶性伴随物、抗氧化活性和挥发性成分进行研究, 以期对贡柑籽的加工应用提供参考, 实现贡柑加工副产物的高值化利用。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

贡柑(德庆县龙山果品产销专业合作社); 酚酞指示剂、乙醇、石油醚(沸程 30~60°C)、冰乙酸、氢氧化钾、碘化钾、异辛烷、硫代硫酸钠(分析纯)(国药集团

化学试剂有限公司); 2,2'-联氨-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二胺盐 [2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) ammonium salt, ABTS]、1,1-二苯基苦基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)、叔丁基对苯二酚(tert-butylhydroquinone, TBHQ)标准品(纯度 98%)(上海麦克林生化科技有限公司); 维生素 C (vitamin C, VC)标准品、丁位辛内酯标准品(纯度>99.8%, 上海源叶生物科技有限公司); α -、 γ -、 β -、 δ -生育酚标准品、角鲨烯标准品、脂肪酸甲酯混合标准品、植物甾醇混合标准品(纯度>99.8%, 美国 Sigma 公司)。

1.2 仪器与设备

RE-2000A 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂); HHS-21-4 电热恒温水浴锅(上海博迅实业有限公司); FA3204B 电子天平(精度 0.1 mg, 上海精科天美公司); YB-700A 高速多功能粉碎机(永康市铂欧五金制品有限公司); 08-2T 恒温磁力搅拌器(上海梅颖浦仪器有限公司); HC-0520 循环泵(杭州惠创仪器设备有限公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司); UV-1780 紫外分光光度计(日本岛津公司); 7890A-5975C 气相色谱质谱联用仪(美国 Agilent 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 贡柑籽油的提取

取清理去杂后的贡柑籽, 在 60°C 的干燥箱中烘烤 8 h 后粉碎, 过 60 目筛, 备用。以石油醚为提取溶剂, 采用索氏抽提法, 料液比为 1:10 g/mL, 将溶液装入圆底烧瓶中, 温度为 45°C, 抽提 3~4 次, 过滤, 在 50°C 真空旋转蒸发除去溶剂, 即得贡柑籽油。贡柑籽油得率采用式(1)计算。

$$W/\% = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W 为贡柑籽油得率, %; m_1 为贡柑籽油加圆底烧瓶的质量, g ; m_2 为圆底烧瓶的质量, g ; m 为贡柑籽粉的质量, g 。

1.3.2 贡柑籽油基本理化指标的测定

贡柑籽油酸价测定参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》; 过氧化值测定参照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》; 茴香胺值测定参照 GB/T 24304—2009《动植物油脂茴香胺值的测定》。

1.3.3 贡柑籽油抗氧化活性的测定

(1) 贡柑籽油清除 DPPH 自由基能力的测定

参考文献[7]方法, 稍作修改。取不同质量浓度的待测样品溶液(2、4、6、8、10、12 mg/mL) 2.00 mL 于 6 支盛有 2.00 mL DPPH 溶液(0.2 mmol/L)的离心管中, 充分摇匀, 置于暗处避光反应 30 min。用无水乙醇调零, 在 517 nm 波长下测定样品溶液和 DPPH 溶液混合液的吸光度, 结果记为 $A_{\text{样品}}$, 再测定样品溶液和无水乙醇混合液的吸光度, 结果记为 $A_{\text{对照}}$, 最后测定无水乙醇和 DPPH 溶液混合液的吸光度, 结果记为 $A_{\text{空白}}$ 。以 VC、TBHQ 为阳性对照, 同时做空白。清除率计算公式如式(2)。

$$\text{清除率}/\% = \left[1 - \frac{(A_{\text{样品}} - A_{\text{对照}})}{A_{\text{空白}}} \right] \times 100\% \quad (2)$$

(2) 贡柑籽油清除 ABTS 自由基能力的测定

参考文献[7]的方法, 稍作修改。取 0.12 mL 稀释后的 ABTS 溶液与 3.88 mL 样品溶液(质量浓度分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mg/mL)充分混合, 于 30°C 条件下反应 30 min。用无水乙醇调零, 于 734 nm 波长处测定吸光度, 结果记为 $A_{\text{样品}}$ 。用 3.88 mL 的无水乙醇溶液代替样品溶液作为对照管, 进行相同的处理后, 于 734 nm 波长处测定其吸光度, 结果记为 $A_{\text{对照}}$ 。以 VC、TBHQ 为阳性对照, 同时做空白。清除率计算公式如式(3)。

$$\text{清除率}/\% = \frac{(A_{\text{对照}} - A_{\text{样品}})}{A_{\text{样品}}} \times 100\% \quad (3)$$

1.3.4 贡柑籽油脂肪酸组成的测定

贡柑籽油脂肪酸组成的测定参考文献[8]的方法。

1.3.5 贡柑籽油中生育酚、角鲨烯、甾醇含量的测定

贡柑籽油中生育酚、角鲨烯、甾醇的测定分别参考 GB 5009.82—2016《食品安全国家标准 食品中维生素 A、D、E 的测定》第一法、LS/T 6120—2017《粮油检验 植物油中角鲨烯的测定 气相色谱法》和 GB/T 25223—2010《动植物油脂 甾醇组成和甾醇总量的测定 气相色谱法》。

1.3.6 贡柑籽油挥发性物质的测定

贡柑籽油挥发性物质的测定参考文献[5]的方法, 稍作调整。采用气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS), 称取 5 g 样品置于 20 mL 萃取瓶中, 加入 100 μg 丁内酯辛内酯作为内标物(2 mg/mL, 取 50 μL 加入), 密封, 置于 90°C 水浴中并磁力搅拌(500 r/min), 平衡 20 min 后插入萃取针, 萃取时间为 30 min。萃取针使用前, 需活化 20 min, GC 进样口温度为 250°C。

GC 条件: 升温程序为初始温度 50°C, 保持 1 min, 以 5°C/min 的速度升至 100°C, 保持 2 min, 以 4°C/min 的速度升至 180°C, 保持 3 min, 以 5°C/min 的速度升至 250°C, 保持 5 min; 进样口温度 250°C; 接口温度 250°C; 载气流速 1.5 mL/min; 不分流进样。

MS 条件: 离子源温度 230°C, 四极杆温度 150°C, 电子轰击(electron impact, EI)电离能量 70 eV, 全扫描模式, 质量扫描范围 35~550 Da。

1.4 数据处理

所有实验重复 3 次, 取平均值, 数据处理及作图采用 Origin 2019、SPSS 22.0 软件, 结果为“平均值 \pm 标准偏差”, 采用 Duncan 验证法分析显著性差异, $P < 0.05$ 为差异性显著。

2 结果与分析

2.1 贡柑籽油提取率及理化性质

贡柑籽油提取率为 32.18% \pm 0.23%, 相比其他果籽油如石榴籽油(29.0%)^[9]、百香果籽油(19.72%)^[10]、葡萄籽油(11.46%)^[11]均较高。贡柑籽油的酸价为(3.65 \pm 0.12) mg KOH/g, 过氧化值为(7.60 \pm 0.32) mmol/kg, 均符合 GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》中的限量标准。贡柑籽油的酸价和过氧化值均较低, 表明提油过程对贡柑籽油品质的影响较小, 也可能是由于贡柑籽油中不饱和脂肪酸含量较低或富含脂溶性抗氧化物质。贡柑籽油茴香胺值为 2.23 \pm 0.06, 茴香胺值越大, 说明油脂的劣变程度越严重, 当茴香胺值 ≥ 10 时, 表明油脂已严重变质^[12], 贡柑籽油的茴香胺值较低, 表明其品质较好。

2.2 贡柑籽油的脂肪酸组成

为了探究贡柑籽油的营养特性, 首先对其脂肪酸组成及含量进行分析。由表 1 可知, 贡柑籽油包含 8 种脂肪酸, 其中有 4 种饱和脂肪酸, 占脂肪酸总量的 27.96% \pm 0.24%, 以棕榈酸和硬脂酸为主; 不饱和脂肪酸有 4 种, 占脂肪酸总量的 72.04% \pm 0.51%, 主要为油酸、亚油酸和亚麻酸。亚油酸是人体必需脂肪酸, 具有降血压、降低胆固醇以及预防动脉粥样硬化的作用^[13-15], 贡柑籽油亚油酸含量高达 44.63% \pm 0.30%, 表明贡柑籽油具有较高的营养价值, 可作为一种富含多不饱和脂肪酸的油脂资源。油酸具有预防心血管疾病的功效^[16], 其含量还与油脂的氧化稳定性有一定关联, 已成为评定食用油品质的指标之一^[17], 贡柑籽油中油酸含量达 19.77% \pm 0.10%, 表明其具有较好的氧化稳定性。贡柑籽中还含有亚麻酸(6.80% \pm 0.08%), 远高于鹰嘴桃仁油^[5](0.11%)和番木瓜籽油^[18](0.26%), 与菜籽油(8.66%)^[19]相近, 在果蔬类副产物籽(核)油中较为突出。亚麻酸具有保护脑神经和延缓衰老等功能^[20-21], 对人体具有重要生理作用, 但人体自身无法合成, 只能通过饮食摄入。贡柑籽油不仅富含油酸和亚

油酸,还含有亚麻酸,营养价值较高,可作为一种功能性新型果蔬籽油料资源。

表 1 贡柑籽油的脂肪酸构成及含量($n=3$)
Table 1 Fatty acid composition and content of *Tribute citru seed oil* ($n=3$)

脂肪酸类别	脂肪酸	相对含量/%	总含量/%
饱和脂肪酸	棕榈酸(C16:0)	22.29±0.12	27.96±0.24
	硬脂酸(C18:0)	4.93±0.07	
	花生酸(C20:0)	0.43±0.03	
单不饱和脂肪酸	木焦油酸(C24:0)	0.31±0.02	20.61±0.13
	棕榈油酸(C16:1)	0.84±0.03	
	油酸(C18:1)	19.77±0.10	
多不饱和脂肪酸	亚油酸(C18:2)	44.63±0.30	51.43±0.38
	亚麻酸(C18:3)	6.80±0.08	

2.3 贡柑籽油脂溶性伴随物组成及营养成分含量

贡柑籽油中脂溶性伴随物的组成及含量,如表 2 所示。由表 2 可知,贡柑籽油中脂溶性伴随物有 3 大类,主要是生育酚[(242.03±1.82) mg/kg],其次是甾醇[(2435.37±4.25) mg/kg],还含有角鲨烯[(177.22±1.54) mg/kg]。

生育酚主要以 α -生育酚为主,含量高达(231.32±1.62) mg/kg。研究发现,生育酚作为一类重要的天然抗氧化剂,广泛存在于植物油中,能减缓油脂氧化^[22-25],贡柑籽油中富含生育酚,表明其具有较好的氧化稳定性。此外, α -生育酚还是人体必需的营养物质之一,具有降血脂、抗高血压和神经保护等作用^[26-27],贡柑籽油富含 α -生育酚,表明其具有一定的营养保健功能。

植物甾醇是一种从植物油及其衍生物中天然合成的活性物质,可预防心血管疾病的发生^[28-29]。贡柑籽油中共检出有 4 种植物甾醇,主要有 β -谷甾醇、菜油甾醇、豆甾醇和 Δ^5 -燕麦甾醇,总含量为(2435.37±4.25) mg/kg,其中 β -谷甾醇含量最高为(1962.56±1.02) mg/kg,高于花生油(1798.50 mg/kg)、葵花籽油(1666.70 mg/kg)和橄榄油(890.30 mg/kg)等食用植物油^[30]。研究发现 β -谷甾醇具有抗炎、抗癌、降低胆固醇等作用^[31]。因此, β -谷甾醇可作为贡柑籽油的特色成分,开发含有高植物甾醇的功能性油脂资源。

角鲨烯是一种高度不饱和的直链三萜类化合物,具有降血脂、抗氧化和抗癌等功能,可用于癌症、心脏病和肝炎的防治^[32-33]。贡柑籽油富含角鲨烯,含量为(177.22±1.54) mg/kg,这可为贡柑籽油开发功能性油脂提供依据。

2.4 贡柑籽油抗氧化活性

贡柑籽油的抗氧化活性如图 1 所示。由图 1A 可知,随着质量浓度的增大,贡柑籽油、VC 和 TBHQ 清除 DPPH 自由基的能力也随着增加,在质量浓度为 2~12 mg/mL 范围内,VC 和 TBHQ 对 DPPH 自由基的清除率均在 90%以上,当质

量浓度为 12 mg/mL 时,贡柑籽油的清除率达到 63.66%,其半抑制浓度(half maximal inhibitory concentration, IC_{50})为 8.25 mg/mL。由图 1B 可知,随着质量浓度的增大,贡柑籽油、VC 和 TBHQ 清除 ABTS 自由基的能力也随着增加,在质量浓度为 0.2~1.2 mg/mL 范围内,VC 和 TBHQ 对 ABTS 自由基

表 2 贡柑籽油的营养成分含量($n=3$)
Table 2 Nutrient content of *Tribute citru seed oil* ($n=3$)

项目	含量/(mg/kg)
α -生育酚	231.32±1.62
β -生育酚	7.81±0.50
γ -生育酚	2.90±0.40
总生育酚	242.03±1.82
豆甾醇	165.24±0.50
β -谷甾醇	1962.56±1.02
菜油甾醇	193.42±1.92
Δ^5 -燕麦甾醇	114.15±0.81
总甾醇	2435.37±4.25
角鲨烯	177.22±1.54

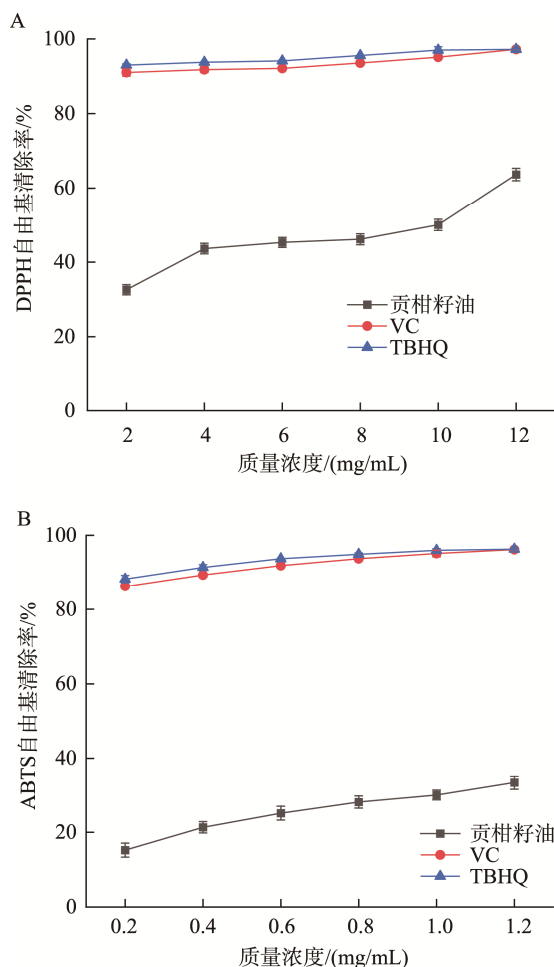


图 1 贡柑籽油、VC 和 TBHQ 对 DPPH 和 ABTS 自由基的清除作用($n=3$)

Fig.1 Scavenging effects of *Tribute citru seed oil*, VC and TBHQ on DPPH and ABTS free radicals ($n=3$)

的清除率均在 80%以上, 当质量浓度为 1.2 mg/mL 时, 贡柑籽油对 ABTS 自由基的清除率达到 33.37%, 其 IC₅₀ 为 1.90 mg/mL, 贡柑籽油对 DPPH 和 ABTS 自由基的清除效果与 VC 和 TBHQ 标准溶液相比较差, 但也具有一定的清除效果。

2.5 贡柑籽油风味物质组成

由表 3 可知, 贡柑籽油共检测出 37 种匹配度大于 60% 的挥发性成分, 主要是烃类(22 种)和酯类(9 种), 还包含醇类(3 种)、酮类(1 种)、醛类(1 种)和酚类(1 种)。其中最主要的挥发性物质是烃类, 其相对含量为 86.93%; 含量较高的物质有戊烷(42.08%)和双戊烯(39.54%)、十四甲基环七硅氧烷(1.94%)、月桂烯(1.15%)、十六烷基环八硅氧烷(0.94%)和棕榈酸甲酯(0.78%)等。

采用主成分分析法对贡柑籽油挥发性成分的分类进行分析, 其主成分载荷如表 4 所示, 每一列代表一个主成分作为原来变量线性组合的系数(比例), 表示主成分与相应原先变量的相关系数; 相关系数(绝对值)越大, 主成分对该变量的代表性越大^[34]。酮类、醛类、酯类和酚类在 PC1 上有较高载荷, 说明 PC1 基本反映了这些指标的信息; 烃类和醇类指标在 PC2 上有较高载荷, 说明 PC2 基本反映了烃类和醇类 2 个指标的信息。根据各指标的主成分载荷不同, 分析确定贡柑籽油的主要风味物质。由图 2 可知, 主成分 PC1 和 PC2 的贡献率分别为 18.0%和 17.8%, 两者贡献率较为相近。酯类和烃类分别在 PC1 和 PC2 上的相关系数绝对值最高。因此, 贡柑籽油的主要风味物质为酯类和烃类, 呈现特殊的果香和柠檬香味。

表 3 贡柑籽油的挥发性物质
Table 3 Volatile substances of Tribute citru seed oil

序号	种类	化合物	气味	相对含量 /%	各类总含量 /%
1		十甲基环五硅氧烷	无嗅	0.07	
2		正十六烷	无嗅	0.05	
3		十四甲基环七硅氧烷	无嗅	1.94	
4		十八甲基环九硅氧烷	无嗅	0.34	
5	烃类	六甲基环三硅氧烷	无嗅	0.04	86.93
6		十二甲基环六硅氧烷	无嗅	0.08	
7		戊烷	芳香	42.08	
8		正二十九烷	无嗅	0.08	
9		正二十八烷	无嗅	0.04	
10		十三烷	芳香	0.03	
11		十六烷基环八硅氧烷	无嗅	0.94	

表 3(续)

序号	种类	化合物	气味	相对含量 /%	各类总含量 /%
12		双戊烯	柠檬香	39.54	
13		α -衣兰油烯	甜香	0.11	
14		α -蒎烯	松木香、 针叶香	0.12	
15		月桂烯	花香、清淡的 香脂香气	1.15	
16		(-)-A-萜澄茄 油烯	无嗅	0.07	
17		3-异丙基-6-亚 甲基-1-环己烯	薄荷、 松节油	0.11	
18		异丁香烯	无嗅	0.03	
19		β -红没药烯	木香、柑橘 香、花香、 果香	0.04	
20		α -姜黄烯	无嗅	0.04	
21		α -石竹烯	水果香、甜 香、新鲜味	0.01	
22		水芹烯	黑胡椒和葛 荷似香气	0.02	
23	酮类	左旋香芹酮	留兰	0.09	0.09
24	醛类	4-(1-甲基乙 基)-1-环己烯 -1-甲醛	无嗅	0.04	0.04
25		棕榈酸甲酯	蜡香、 甜香气	0.78	
26		亚油酸甲酯	蜡香、 甜香气	0.21	
27		反油酸甲酯	无嗅	0.23	
28		硬酯酸甲酯	无嗅	0.09	
29	酯类	月桂酸甲酯	脂肪、花、 葡萄酒香	0.01	1.58
30		棕榈油酸甲酯	无嗅	0.03	
31		油酸甲酯	无嗅	0.11	
32		肉豆蔻酸甲酯	无嗅	0.01	
33		棕榈酸 乙酯	蜡香、果酱、 奶油香气	0.02	
34		芳樟醇	柑橘、铃兰 香、花香、 木香	0.38	
35	醇类	α -松油醇	丁香、樟脑、 辛辣	0.16	0.64
36		香茅醇	甜香、柑橘 香、蜡香、 花香	0.10	
37	酚类	甲基丁香酚	弱丁香酚 香气	0.08	0.08

表 4 主成分载荷矩阵
Table 4 Principal component loading matrix

风味物质类别	PC1	PC2
烃类	0.36886	0.70866
酮类	0.07339	0.00249
醛类	0.07339	0.00249
酯类	-0.83895	-0.00684
醇类	0.37942	-0.70551
酚类	0.07339	0.00249

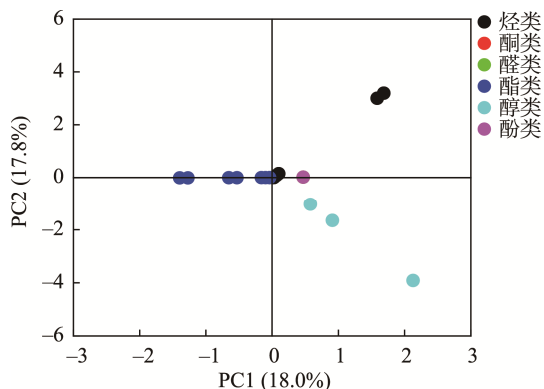


图 2 挥发性物质主成分分析

Fig.2 Principal component analysis of volatile substances

3 结 论

本研究以贡柑加工副产物贡柑籽为研究对象, 采取索氏抽提法提取贡柑籽油, 对其理化性质、营养特性等进行系统分析, 发现贡柑籽油提油率为 32.18%±0.23%, 酸价、过氧化值均符合植物油食品安全标准, 茴香胺值也较低, 表明索氏抽提得到的贡柑籽油品质较好。贡柑籽油富含不饱和脂肪酸, 主要是油酸和亚油酸, 还含部分对人体生理功能及其重要的亚麻酸; 其还富含 β -谷甾醇、 α -生育酚和角鲨烯等营养成分。贡柑籽油对 DPPH 和 ABTS 自由基均具有一定的清除能力, 抗氧化性能较好; 此外, 贡柑籽油含有 37 种挥发性成分, 酯类和烃类是主要的风味来源, 呈现特殊的果香和柠檬香。后期可研究贡柑籽油中的多酚、黄酮等活性物质, 以期为贡柑籽油在食品、医药、保健品领域的开发利用提供一定理论依据。

参考文献

- [1] 蔡智敏, 颜璋璘, 黄和, 等. 邻苯基苯酚结合果蜡涂膜处理对采后贡柑贮藏品质的影响[J]. 食品工业科技, 2022, 43(6): 327-334.
CAI ZM, YAN HL, HUANG H, *et al.* Effect of *O*-phenyl phenol coating on storage quality of postharvest gonggan citrus [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2022, 43(6): 327-334.
- [2] 蔡昕彤, 钟婧威, 温淑仪, 等. 皇帝柑的综合利用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(9): 3550-3556.
CAI XT, ZHONG JW, WEN SY, *et al.* Research progress on comprehensive

- utilization of tribute citrus [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(9): 3550-3556.
- [3] 邓红梅, 马超. 皇帝柑皮中粗黄酮的提取及其抑菌活性研究[J]. 食品工业, 2013, 34(1): 21-24.
DENG HM, MA C. Studies on extraction of flavonoids from tribute orange peels and its antibacterial activities [J]. *Food Ind*, 2013, 34(1): 21-24
- [4] 祖恩普, 蔡冰, 王煜. 皇帝柑果皮挥发油不同提取方法的比较[J]. 洛阳师范学院学报, 2019, 38(11): 18-23.
ZU ENP, CAI B, WANG Y. A comparative study of methods of extracting volatile oil from emperor orange peels [J]. *J Luoyang Norm Univ*, 2019, 38(11): 18-23.
- [5] 马路凯, 崔芸, 毛国兴, 等. 鹰嘴桃仁油的品质及挥发性成分研究[J]. 中国油脂, 2021, 46(10): 104-109.
MA LK, CUI Y, MAO GX, *et al.* Quality and volatile components of olecranon peach kernel oil [J]. *China Oils Fats*, 2021, 46(10): 104-109.
- [6] 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(自然科学版), 2007, (2): 43-44, 95.
XIE ZJ, JIAO SR, LI YP. Analysis of chemical composition in citrus seeds flour [J]. *J Xihua Univ (Nat Sci Ed)*, 2007, (2): 43-44, 95.
- [7] 郑自奋, 崔芸, 林勇, 等. 黄粉虫油理化性质及营养特性的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(16): 5162-5170.
ZHENG ZF, CUI Y, LIN Y, *et al.* Study on physicochemical property and nutritive peculiarity of *Tenebrio molitor* oil [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(16): 5162-5170.
- [8] MA L, LIU G, CHENG W, *et al.* The effect of heating on the formation of 4-hydroxy-2-hexenal and 4-hydroxy-2-nonenal in unsaturated vegetable oils: Evaluation of oxidation indicators [J]. *Food Chem*, 2020, 1: 321.
- [9] 苗利利, 邓红, 仇农学. 石榴籽油的超声辅助提取工艺及GC-MS分析[J]. 食品工业科技, 2008, (5): 226-228, 231.
MIAO LL, DENG H, CHOU NX. Ultrasonic wave auxiliary extraction technology for pomegranate seeds oil and analysis of fatty acid by GC-MS [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2008, (5): 226-228, 231.
- [10] 程谦伟, 孟陆丽, 何仁, 等. 响应面优化超声波辅助提取百香果籽油工艺研究[J]. 粮油加工, 2010, (8): 6-9.
CHENG QW, MENG LL, HE R, *et al.* Optimization of ultrasonic-assisted extraction of passion fruit seed oil by response surface methodology [J]. *Cere Oil Proc*, 2010, (8): 6-9.
- [11] 段亮亮. 葡萄籽油超声辅助提取优化及脂肪酸成分分析[J]. 现代食品, 2018, (3): 135-138, 143.
DUAN LL. Optimization of ultrasonic assisted extraction of grape seed oil and analysis of compositions of fatty acid [J]. *Mod Food*, 2018, (3): 135-138, 143.
- [12] 栾霞, 祖丽亚, 樊铁. 食用油脂中 *p*-茴香胺值的测定[J]. 中国油脂, 2006, (11): 38-40.
LUAN X, ZU LY, FAN T. Determination of *p*-anisidine value for edible oils and fats [J]. *China Oils Fats*, 2006, (11): 38-40.
- [13] SIHAG MK, TANWAR B, GOYAL A, *et al.* Potential health benefits of conjugated linoleic acid: An important functional dairy ingredient [J]. *Europ J Nutr Food Saf*, 2020, 1: 200-213.
- [14] 张爱军, 沈继红, 王小兵, 等. 葡萄籽的开发与利用[J]. 中国油脂, 2004, (3): 55-57.
ZHANG AJ, SHEN JH, MA XB, *et al.* Development and utilization of grape seed [J]. *China Oils Fats*, 2004, (3): 55-57.

- [15] 郭霄旭, 姜启兴, 陈晓东, 等. 鳊鱼与泥鳅营养成分分析[J]. 轻工学报, 2017, 32(1): 13–20.
GUO XX, JIANG QX, CHEN XD, *et al.* Nutritional component analysis between *Paracoptis anguilloide* and *Misgurnus anguillicaudatu* [J]. J Light Ind, 2017, 32(1): 13–20.
- [16] SONG J, KIM YS, LEE DH, *et al.* Neuroprotective effects of oleic acid in rodent models of *Cerebral ischaemia* [J]. Sci Rep, 2019, 9(1): 10732.
- [17] 刘书成, 邓楚津, 钟益强, 等. 番木瓜籽油的提取工艺优化及其理化特性[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(8): 42–46.
LIU SC, DENG CJ, ZHONG YQ, *et al.* Optimizing extraction and studying physicochemical property of papaya seed oil [J]. J Chin Cere Oils Ass, 2010, 25(8): 42–46.
- [18] 毛国兴, 何秋璇, 刘国琴, 等. 番木瓜籽油的营养特性及稳定性[J]. 中国油脂, 2021, 46(2): 97–101.
MAO GX, HE QX, LIU GQ, *et al.* Stability and nutritional properties of papaya seed oil [J]. China Oils Fats, 2021, 46(2): 97–101.
- [19] 彭星星, 高海军, 尹成华. 不同地区油菜籽脂肪酸组成及含量[J]. 中国油脂, 2021, 46(10): 110–115.
PENG XX, GAO HJ, YIN CH. Fatty acid composition and content of rapeseed from different areas [J]. China Oils Fats, 2021, 46(10): 110–115.
- [20] 李文略, 骆霞虹, 柳婷婷, 等. 不同类型向日葵籽粒的理化性质[J]. 浙江农业学报, 2022, 34(4): 671–677.
LI WL, LUO XH, LIU TT, *et al.* Determination and comparative analysis of physicochemical properties of different sunflower seeds [J]. Acta Agric Zhejiangensis, 2022, 34(4): 671–677.
- [21] 周海梅, 马锦琦, 苗春雨, 等. 牡丹籽油的理化指标和脂肪酸成分分析[J]. 中国油脂, 2009, 34(7): 72–74.
ZHOU HM, MA JQ, MIAO CY, *et al.* Physicochemical indexes and fatty acid composition of peony seed oil [J]. China Oils Fats, 2009, 34(7): 72–74.
- [22] ARORA H, CULLER MD, DECKER EA. Production of a high-phosphatidylserine lecithin that synergistically inhibits lipid oxidation with alpha-tocopherol in oil-in-water emulsions [J]. Foods, 2022. DOI: 10.3390/foods11071014
- [23] MITRA NK, SINGH N, WADINGASAFI N, *et al.* Locomotor and histological changes in a cuprizone-induced animal model of multiple sclerosis: Comparison between alpha-tocopherol and fingolimod [J]. Res Pharm Sci, 2022, 17(2): 134–142.
- [24] KMIĘCIK D, FEDKO M, SIGER A, *et al.* Nutritional quality and oxidative stability during thermal processing of cold-pressed oil blends with 5:1 ratio of omega 6/omega 3 fatty acids [J]. Foods, 2022, 11(8): 1–6.
- [25] 庄姗姗, 刘祎帆, 张沁铭, 等. 柚子幼果精油的提取及其抗氧化活性研究[J]. 轻工学报, 2022, 37(2): 51–58.
ZHUANG SS, LIU HF, ZHANG QM, *et al.* Study on extraction and antioxidant activity of essential oil from grapefruit fruitlet [J]. J Light Ind, 2022, 37(2): 51–58.
- [26] WEN LH, BI X, JEYAKUMAR HC. Carotenoids, tocopherols and phyloquinone content of 26 green leafy vegetables commonly consumed in Southeast Asia [J]. Food Chem, 2022, 385: 132729.
- [27] MELES DK, RACHMAWATI K, HAMID IS, *et al.* Alpha-tocopherol prevents sperm apoptosis and necrosis in rats exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin [J]. Vet Med Int, 2022, 2022: 3685686.
- [28] MATSUOKA R. Property of phytosterols and development of its containing mayonnaise-type dressing [J]. Foods, 2022, 11(8): 1–5.
- [29] HE D, WANG S, FANG G, *et al.* LXRs/ABCA1 activation contribute to the anti-inflammatory role of phytosterols on LPS-induced acute lung injury [J]. J Funct Foods, 2022, 1: 89.
- [30] 钟冬莲, 莫润宏, 沈丹玉, 等. 气相色谱-串联质谱法测定食用植物油中 β -谷甾醇含量[J]. 中国油脂, 2015, 40(2): 95–97.
ZHONG DL, MO RH, SHEN DY, *et al.* Determination of β -sitosterol in edible vegetable oil using gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. China Oils Fats, 2015, 40(2): 95–97.
- [31] 刘威良, 姬显, 黄艾祥. β -谷甾醇的研究及开发进展[J]. 农产品加工, 2019, (1): 77–79, 82.
LIU WL, JI Y, HUANG AIX. Research and development progress of β -sitosterol [J]. Farm Prod Process, 2019, (1): 77–79, 82.
- [32] RUIZ-MENDEZ MV, MARQUEZ-RUIZ G, HORGADO F, *et al.* Stability of bioactive compounds in olive-pomace oil at frying temperature and incorporation into fried foods [J]. Foods, 2021, 10(12): 1–5.
- [33] 刘纯友, 马美湖, 靳国锋, 等. 角鲨烯及其生物活性研究进展[J]. 中国食品学报, 2015, 15(5): 147–156.
LIU CY, MA MH, JIN GF, *et al.* Research process on squalene and bioactivities [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2015, 15(5): 147–156.
- [34] 刘艳敏, 吴拥军, 王亚娟, 等. 贵州油辣椒挥发性风味物质分析[J]. 食品科学, 2013, 34(20): 221–227.
LIU YM, WU YJ, WANG YJ, *et al.* Volatile flavor components analysis of fried pepper sauce in Guizhou Province [J]. Food Sci, 2013, 34(20): 221–227.

(责任编辑: 于梦娇 黄周梅)

作者简介



余元善, 研究员, 主要研究方向为果蔬精深加工。
E-mail: yuyuanshan2016@qq.com



王 锋, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全快速检测技术、抗体工程、农产品高值化利用与产品开发。
E-mail: wangfeng_sp@163.com



马路凯, 博士, 副教授, 主要研究方向为油脂营养与安全。
E-mail: m1991k@163.com