

油脂化学

微波预处理对山桐子果细胞结构及油脂品质的影响

马素换,张 苗,郭萍梅,郑 畅,黄 颖,魏 芳,黄凤洪

(中国农业科学院 油料作物研究所,油料油脂加工技术国家地方联合工程实验室,农业部油料加工重点实验室,油料脂质化学与营养湖北省重点实验室,武汉 430062)

摘要:以山桐子干果为原料,研究了微波预处理对山桐子果细胞结构及压榨山桐子果油品质的影响。结果表明:通过透射电镜发现,微波预处理的山桐子果细胞结构遭到破坏,细胞壁明显破裂,有助于提高出油率。山桐子果经微波预处理后,其油脂酸值、过氧化值没有显著变化;山桐子果油中亚油酸含量最高,微波预处理前后分别达 69.50% 和 68.66%;山桐子果油中甘油三酯的 PLL 相对含量最高,微波预处理后可达 27.38%,其次是 LLL,微波预处理后相对含量为 16.84%;与未经微波预处理的冷榨山桐子果油相比,微波预处理后生育酚、植物甾醇和总酚含量都有所增加,总生育酚含量增加了 382.11 $\mu\text{g/g}$,总植物甾醇含量增加了 496.87 $\mu\text{g/g}$ 。微波预处理提高了山桐子果油的抗氧化性,使氧化诱导期延长了 2.06 h, DPPH 自由基清除活力增加了 3.73 $\mu\text{mol}/100\text{ g}$, FRAP 总抗氧化能力增加了 48.15 $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ 。

关键词:山桐子果;微波预处理;油脂品质;细胞结构**中图分类号:**TS222;TQ646**文献标识码:**A**文章编号:**1003-7969(2018)07-0019-04

Effect of microwave pretreatment on cell structure and oil quality of *Idesia polycarpa* Maxim.

MA Suhuan, ZHANG Miao, GUO Pingmei, ZHENG Chang, HUANG Ying, WEI Fang, HUANG Fenghong

(Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition, Key Laboratory of Oilseeds Processing, Ministry of Agriculture, Oil Crops and Lipids Process Technology National & Local Joint Engineering Laboratory, Oil Crops Research Institute of the Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China)

Abstract: With dry *Idesia polycarpa* Maxim. as raw material, the effects of microwave pretreatment on the cell structure and quality of pressed *Idesia polycarpa* Maxim. oil were studied. The results showed that by transmission electron microscopy, the cell structure of microwave pretreated *Idesia polycarpa* Maxim. was destroyed, and the cell wall was significantly broken, helping to improve the oil yield. After microwave pretreatment, the acid value and peroxide value of *Idesia polycarpa* Maxim. oil did not change significantly. The linoleic acid content in *Idesia polycarpa* Maxim. oil was the highest, which reached 69.50% and 68.66% before and after microwave pretreatment. The content of PLL in triacylglycerol of *Idesia polycarpa*

Maxim. oil was the highest, which reached 27.38% after microwave pretreatment, followed by LLL, which reached 16.84%. Compared with the cold pressed *Idesia polycarpa* Maxim. oil without microwave pretreatment, after microwave pretreatment, the contents of tocopherol, phytosterol and total phenol increased, the content of total tocopherol increased by 382.11 $\mu\text{g/g}$ and contents of total phytosterol increased by 496.87 $\mu\text{g/g}$. After microwave pretreatment, the antioxidant ac-

收稿日期:2018-02-24; **修回日期:**2018-04-23**基金项目:**国家重点研发计划(2016YFD0401401);中国农业科学院创新工程(CAAS-ASTIP-2013-OCRI);湖北省技术创新专项(2017ABA142);现代农业产业技术体系(CARS-14);国家重点研发计划项目(2017YFD0400402)**作者简介:**马素换(1989),女,硕士,研究方向为粮食、油脂与植物蛋白工程(E-mail)962383174@qq.com;张 苗(1990),女,硕士,研究方向为脂质营养与健康(E-mail)417230121@qq.com。马素换、张苗同为第一作者。**通信作者:**黄凤洪,研究员(E-mail)jiagongzx@oilcrops.cn。

tivity of *Idesia polycarpa* Maxim. oil increased, the oxidation induction period prolonged by 2.06 h, DPPH radical scavenging activity increased by 3.73 $\mu\text{mol}/100\text{ g}$, and FRAP total antioxidant capacity increased by 48.15 $\mu\text{mol}/100\text{ g}$.

Key words: *Idesia polycarpa* Maxim; microwave pretreatment; oil quality; cell structure

山桐子(*Idesia polycarpa* Maxim.)属于大风子科山桐子属落叶乔木植物,在我国主要产于秦岭、淮河以南,如浙江、湖南、湖北、陕西等^[1-2]。山桐子果含油率高,被誉为“树上的油库”。山桐子果油富含亚油酸和维生素 E,长期食用可有效降低胆固醇,对心血管起保健作用^[3]。微波是一种省时、高效的现代加工技术,可改变油料细胞壁结构,提高出油率,增加油脂中维生素 E、植物甾醇等天然活性物质含量^[4]。目前,尚未见关于微波预处理山桐子果对其结构及油脂品质影响方面的报道。本文探索了微波预处理对山桐子果细胞结构及山桐子果油的主要理化指标、脂肪酸组成、甘三酯组成与含量、微量成分含量、抗氧化活性的影响,为山桐子果的进一步加工利用提供数据依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

原料:山桐子干果(产地湖北利川)。

无水乙醚、无水乙醇、三氯甲烷、戊二醛、磷酸缓冲液、乙醇、丙酮、柠檬酸铅、醋酸、氯化铁、盐酸、氨水、氢氧化钾、正己烷,分析纯;饿酸、Spurr 包埋剂、醋酸双氧铀, SPI - Chem 公司;甲醇、氯仿、DPPH(纯度 98%)、TPTZ(纯度 98%), Sigma 公司。

H - 7650 型透射电镜, Hitachi 公司; CA59G 冷榨机,德国 Komet 公司;密闭式微波消解仪(最大功率 4 800 W, 频率 2 450 MHz), 美国 CEM 公司; 6890N 气相色谱仪, 美国 Agilent 公司; ACQUITY 超高效液相色谱仪, 美国 Waters 公司; LC - 20AD 型液相色谱仪, 日本 Shimadzu 公司; 4000Q - Trap 型质谱仪, 美国 Applied Biosystems 公司; DU 800 紫外 - 可见分光光度计, 美国 Beckman 公司; 743 氧化稳定性测定仪, 瑞士 Metrohm 公司; B - 811 索氏提取/固液萃取仪, 瑞士 BUCHI 公司; Avanti J - 26 XP 型落地式离心机, 美国 Beckman 公司; 电热恒温水浴锅。

1.2 实验方法

1.2.1 山桐子果油的制备

取 200 g 山桐子干果, 于微波频率 2 450 MHz、功率 800 W 下微波 4 min 后, 置于干燥器中冷却至室温, 然后用冷榨机进行榨油, 离心去除沉淀得到油样, 未经微波预处理的山桐子果冷榨油作为对照样。

1.2.2 测定方法

1.2.2.1 透射电镜观察微波预处理前后山桐子果细胞结构变化^[5-6]

样品在 2.5% 的戊二醛溶液中 4 $^{\circ}\text{C}$ 固定, 磷酸缓冲液漂洗, 用 Spurr 包埋剂与丙酮混合液处理样品, 70 $^{\circ}\text{C}$ 加热过夜, 即得到包埋好的样品, 样品用超薄切片机切片, 获得 70 ~ 90 nm 的切片, 切片经柠檬酸铅溶液和醋酸双氧铀 50% 乙醇饱和溶液各染色 5 ~ 10 min, 然后在透射电镜中观察。

1.2.2.2 主要理化指标及脂肪酸组成的测定

含油率、酸值、过氧化值的测定分别参照 GB/T 14488.1—2008、GB 5009.229—2016、GB/T 5538—2005; 脂肪酸组成的测定参照 GB/T 17376—2008、GB/T 17377—2008。

1.2.2.3 甘油三酯组成及含量测定

称取约 50 mg 油样, 溶于 5 mL 正己烷, 取此溶液 10 μL , 加入氯仿 440 μL 、甲醇 440 μL , 经 0.22 μm 超滤膜过滤, 加入 10% 氨水 100 μL , 混匀后进行质谱分析。

质谱条件: 进样流速 0.01 mL/min; 进样体积 460 μL ; ESI 模式为正离子; 气帘气 1 068.95 kPa; 碰撞气为中等; 温度 200 $^{\circ}\text{C}$; 扫描模式为中性丢失; 扫描速度 1 000 u/s; 离子源气体 103.45 kPa; 辅助加热气 137.93 kPa; 接口加热为开; 去簇电压 84 V; 碰撞能 35 V; 碰撞室输出电压 15 V; 扫描质量范围 700 ~ 1 000 u。

1.2.2.4 微量成分含量测定

生育酚含量, 植物甾醇含量, 总酚含量的测定均参考文献[7]。

1.2.2.5 氧化稳定性和抗氧化活性测定

氧化诱导期(IP)测定参考文献[7], DPPH 自由基清除活力评价和 FRAP 总抗氧化能力评价均参考文献[8]。

2 结果与分析

2.1 山桐子果微波预处理前后细胞结构变化(见图 1)

微波加热从物料内部开始, 作用于水分子, 水分子的蒸发可造成物料细胞结构的破坏。由图 1 可以看出, 微波预处理后山桐子果细胞壁明显断裂, 山桐

子果细胞结构的破坏有利于油滴的汇集,更容易溶出。

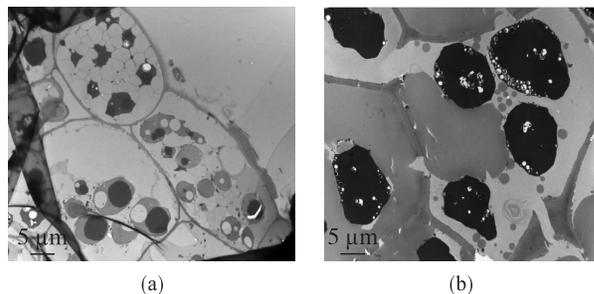


图1 山桐子果微波预处理前(a)后(b)细胞结构变化

2.2 微波预处理对山桐子果油理化指标及脂肪酸组成的影响(见表1)

表1 山桐子果油理化指标及脂肪酸组成

项目	冷榨	微波后压榨
酸值(KOH)/(mg/g)	7.26	5.02
过氧化值/(mmol/kg)	17.73	17.69
棕榈酸/%	16.26	16.95
棕榈油酸/%	5.05	5.39
硬脂酸/%	1.95	1.83
油酸/%	6.23	6.09
亚油酸/%	69.50	68.66
亚麻酸/%	1.01	1.08

山桐子果经测定,含油率为29.83%,经过微波预处理后,出油率从17.19%提高到18.05%,这可能是因为微波破坏了山桐子果的细胞结构,使得油滴容易聚集,油滴溶出阻力变小,从而提高了出油率^[9-10]。由表1可知,山桐子果油中检测到6种脂肪酸,饱和脂肪酸包括棕榈酸、硬脂酸,不饱和脂肪酸包括棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸,其中亚油酸含量最高,微波预处理前后亚油酸含量分别为69.50%、68.66%,明显高于花生油、茶籽油^[11],也与王艳梅等^[12]研究得出山桐子油亚油酸含量最高结果一致。亚油酸可以降低胆固醇,参与机体免疫调节,防癌抗癌,是对身体非常有益的一种必需脂肪酸^[13-14],所以山桐子果油具有很好的食用价值。冷榨山桐子果油酸值、过氧化值偏高,说明原料可能存放较久。与直接冷榨山桐子果油相比,微波预处理后所得山桐子果油酸值、过氧化值、脂肪酸组成没有显著变化。

2.3 微波预处理对山桐子果油甘油三酯组成与含量的影响(见表2)

天然油脂中甘油三酯组成对油脂的物理性质及其在生物体中的代谢和吸收有重要的影响。由表2可知,山桐子果油中一饱和二不饱和脂肪酸甘油三酯PLL相对含量最高,微波预处理后含量可达

27.38%,其次是三不饱和脂肪酸甘油三酯LLL,微波预处理后相对含量为16.84%,相对含量比较高的甘油三酯还有PPL、PoLL、LLO、POL。山桐子果微波预处理前后其油脂中甘油三酯的组成和含量均无明显变化。

表2 山桐子果油甘油三酯的组成与含量 %

甘油三酯	冷榨	微波后压榨
PLL	26.18	27.38
LLL	17.78	16.84
PPL	8.68	9.84
PoLL	6.19	7.03
LLO	6.09	5.80
POL	5.56	5.82
PoPoO	4.55	5.04
LnOO	3.58	3.13
OLLn	3.31	2.40
LLSt	2.68	2.47
LnLL	1.73	1.36
PLnO	1.41	1.40
PLLn	1.39	1.28
OOL	1.27	1.11
PLO	1.07	1.21
PoPO	0.66	0.79
PoStL	0.54	0.62
PPO	0.50	0.56
PoPoL	0.41	0.47
PoLnL	0.33	0.36
LLnLn	0.33	0.00
POO	0.33	0.35
PoLnO	0.32	0.35
OLnLn	0.24	0.08
LnOSt	0.23	0.16
MLL	0.17	0.16
PPoPo	0.16	0.18
LnLnLn	0.12	0.00
PoPP	0.10	0.11
OStSt	0.07	0.05
PStO	0.06	0.06
PPP	0.04	0.04
PoPoPo	0.03	0.04

注:P棕榈酸;Po棕榈油酸;L亚油酸;Ln亚麻酸;O油酸;St硬脂酸;M肉豆蔻酸。

2.4 微波预处理对山桐子果油微量成分含量的影响(见表3)

生育酚是天然的抗氧化剂,植物甾醇可以降低胆固醇,多酚可以预防癌症、降血脂^[15]。代娟等^[16]研究了毛叶山桐子油不皂化物中生育酚、植物甾醇的相对含量,其中 β -生育酚相对含量为17.71%, β -谷甾醇、豆甾醇相对含量分别为28.15%、7.06%。由表3可知,山桐子果油富含生育酚、植物

甾醇和多酚化合物。在生育酚中,以 α -生育酚含量最高,微波预处理前后含量分别为681.15、990.72 $\mu\text{g/g}$, α -生育酚含量增加了309.57 $\mu\text{g/g}$;山桐子果油中 β -谷甾醇是主要植物甾醇,微波预处理前含量为1700.33 $\mu\text{g/g}$,微波预处理后含量为2098.29 $\mu\text{g/g}$, β -谷甾醇含量增加了397.96 $\mu\text{g/g}$ 。微波能破坏物料的细胞结构和酚酸酯,游离酚酸释放更多,所以微波预处理可使油中总酚含量增加^[17]。微波预处理后,山桐子果油中生育酚、植物甾醇含量增加明显,总生育酚含量增加了382.11 $\mu\text{g/g}$,总植物甾醇含量增加了496.87 $\mu\text{g/g}$ 。

表3 山桐子果油中的微量成分含量

项目	冷榨	微波后压榨
α -生育酚/($\mu\text{g/g}$)	681.15	990.72
β -生育酚/($\mu\text{g/g}$)	13.29	30.44
γ -生育酚/($\mu\text{g/g}$)	235.92	291.31
总生育酚/($\mu\text{g/g}$)	930.36	1312.47
豆甾醇/($\mu\text{g/g}$)	122.87	190.03
β -谷甾醇/($\mu\text{g/g}$)	1700.33	2098.29
δ -5 燕麦甾醇/($\mu\text{g/g}$)	237.46	269.21
总植物甾醇/($\mu\text{g/g}$)	2060.66	2557.53
总酚(SA)/(mg/100 g)	16.19	17.54

2.5 微波预处理对山桐子果油氧化稳定性和抗氧化活性的影响(见表4)

表4 山桐子果油的氧化稳定性和抗氧化活性

项目	冷榨	微波后压榨
氧化诱导期/h	2.61	4.67
DPPH 自由基清除活力/($\mu\text{mol}/100\text{g}$)	60.69	64.42
FRAP 总抗氧化能力/($\mu\text{mol}/100\text{g}$)	166.90	215.05

由表4可知,微波预处理可以延长山桐子果油的氧化诱导期,使氧化诱导期增加了近一倍,从2.61 h增加到4.67 h。DPPH 自由基清除活力增加了3.73 $\mu\text{mol}/100\text{g}$,FRAP 总抗氧化能力增加了48.15 $\mu\text{mol}/100\text{g}$ 。这与微波预处理增加了山桐子果油中的生育酚、植物甾醇和总酚含量有关。

3 结论

本文研究表明,冷榨的山桐子果油酸值、过氧化值偏高,说明原料可能存放较久,亚油酸含量高达69.50%。较高的酸值和过氧化值及高含量的亚油酸使得山桐子果油氧化诱导期较短,仅为2.61 h。经微波预处理后,山桐子果的出油率提高,这可能是微波预处理破坏了山桐子果细胞结构,使得油滴更容易聚集和溶出。微波预处理后,山桐子果油的酸值、过氧化值没有呈现显著变化,微波预处理对脂肪酸组成影响较小。微波预处理后,山桐子果油中生

育酚、植物甾醇含量都有所增加,总生育酚含量增加了382.11 $\mu\text{g/g}$,总植物甾醇含量增加了496.87 $\mu\text{g/g}$,总酚含量稍有增加。微波预处理改善了山桐子果油的氧化稳定性,提高了抗氧化活性,其中氧化诱导期延长了2.06 h,DPPH 自由基清除活力增加了3.73 $\mu\text{mol}/100\text{g}$,FRAP 总抗氧化能力增加了48.15 $\mu\text{mol}/100\text{g}$ 。对于改善山桐子果油的品质,微波预处理是一种适宜的处理方式。

参考文献:

- [1] 华婉,叶扬,王战国,等. 山桐子油的提取分离及理化性质研究[J]. 四川大学学报(自然科学版),2016,53(1): 181-187.
- [2] 龚榜初,李大伟,江锡兵,等. 不同产地山桐子果实含油率及其理化指标变异分析[J]. 西北植物学报,2012,32(8):1680-1685.
- [3] 卢翔,李效文,郑坚,等. 木本油料树种山桐子研究进展[J]. 农业科技通讯,2010,5:123-127.
- [4] 王会,杨湄,刘昌盛,等. 微波处理油料对油脂品质影响的研究进展[J]. 中国油脂,2011,36(4):23-26.
- [5] 孔祥林. 日立 H-7650 透射电镜的快速调整与操作[J]. 实验科学与技术,2007,5(3):39-41.
- [6] 黎军英. 拮抗细菌对桃褐腐病菌超微结构的破坏[J]. 杭州电子工业学院学报,2000,20(3):63-64.
- [7] YANG M, HUANG F H, LIU C S, et al. Influence of microwave treatment of rapeseed on minor components content and oxidative stability of oil [J]. Food Bioprocess Technol, 2013, 6: 3206-3216.
- [8] 陈萌. 微波预处理油菜籽对压榨饼浸出油品质的影响[D]. 武汉:华中农业大学,2013.
- [9] 鞠阳,汪学德,高锦鸿. 微波预处理对芝麻油品质影响[J]. 粮食与油脂,2015(3):31-34.
- [10] 寇巧花,吴雪辉,李昌宝. 微波预处理对毛茶油品质影响[J]. 粮食与油脂,2009(11):24-26.
- [11] 刘春雷,江连洲,于殿宇,等. 山桐子油提取工艺的研究及脂肪酸组成分析[J]. 食品科技,2012,37(2):192-195.
- [12] 王艳梅,王东洪,刘震,等. 不同种源山桐子种子含油率和脂肪酸 GC/MS 分析[J]. 经济林研究,2011,29(2):14-21.
- [13] 黄心敏,仇兆倩,王俊杰,等. 山桐子油的研究进展[J]. 粮食与油脂,2017,30(4):11-13.
- [14] OOMAH B D, BUSSON M, GODFREY D V, et al. Characteristics of hemp (*Cannabis sativa* L.) seed oil [J]. Food Chem, 2002, 76: 33-43.
- [15] 金莹,孙爱东. 植物多酚的结构及生物学活性的研究[J]. 中国食物与营养,2005(9):27-29.
- [16] 代娟,张小春,田艳萍,等. 毛叶山桐子油抗氧化活性和成分分析[J]. 中国油脂,2016,41(8):70-73.
- [17] 郑杨,杨湄,周琦. 微波预处理对葵花籽油和红花籽油品质的影响[J]. 中国油脂,2016,41(7):39-42.