

苹果籽营养成分测定

洪庆慈, 汪海峰, 杨晓蓉, 吴 骏, 左 宜

(南京财经大学食品科学与工程系 粮油品质控制及深加工技术重点实验室, 江苏 南京 210003)

摘 要: 苹果籽经皮仁分离, 已醚提取, 对其出仁率、粗脂肪含量、脂肪酸组成、蛋白质含量和淀粉含量进行了测定。结果表明, 苹果籽出仁率为 69.36%, 籽仁含油率为 28.9%, 其中主要脂肪酸油酸和亚油酸的含量分别为 33.6% 和 55.5%。籽仁中含蛋白质和淀粉分别为 48.72% 和 5.01%。甲醇提取物含量为 10.4%, 定性试验表明其中很可能含有酚性的还原物质和糖甙等物质。

关键词: 苹果籽仁; 乙醚抽提; 脂肪; 蛋白质; 淀粉; 甲醇提取物

Analysis of Nutritional Composition of Apple Seeds

HONG Qing-ci, WANG Hai-feng, YANG Xiao-rong, WU Jun, ZUO Yi

(Department of Food Science and Engineering, Nanjing University of Economics, Key Lab of Quality Control and Further Processing of Food and Oils, Nanjing 210003, China)

Abstract: After the apple seed kernel being peeled, it was extracted by ether. Then the crude oil and its fatty acid composition, crude protein and starch of defatted kernel powder were quantitatively analyzed. The results indicated that the kernel extraction was 69.36%, the ratio of crude oil of the kernel was 28.9%, the contents of oleic and linoleic acids were 33.6% and 55.5% respectively and the contents of crude protein and starch in the kernel were 48.72% and 5.01% respectively. Besides, the qualitative tests were also made on the methanol-extract materials, while some phenolic reducing compounds materials and glycosides seemed present in the apple seed kernel.

Key words: apple seed kernel; ether extraction; crude oil; protein; starch; methanol-extract material

中图分类号 TS222

文献标识码 A

文章编号 1002-6630(2004)07-0148-04

苹果含有丰富的营养成分, 芳香可口, 汁液醇美, 是制取苹果汁、苹果酱及苹果派等的优良原料, 这些饮料、食物深受人们的喜爱。苹果在榨汁制成苹果汁后, 苹果渣是其副产物。苹果渣的利用包括制气利用其能量, 或用作食品配料及动物饲料, 提取苹果籽油等。新西兰 Yinrong Lu^[1]用苹果渣提取出多酚类物质, 具有抗氧化活性和清除自由基及超氧化物的活性。据称, 苹果籽具有降低血压与胆固醇, 排除体内毒素的功能。但国内对苹果籽的研究报道却很少见。为了综合开发利用苹果籽资源, 本课题对其籽仁进行了分离、溶剂提取, 并对籽仁粕的主要营养成分进行了测定, 对其甲醇提取成分也进行了定性试验, 以期为实际应用提供数据。

1 材料及仪器

1.1 实验材料

富士苹果籽 自备并阴干。

1.2 试剂药品

乙醚、甲醇、95%乙醇、盐酸、硫酸、硼酸、氢氧化钠、醋酸铅、硫酸钠、硫酸铜、酒石酸钾钠、铁氰化钾、三氯化铁、葡萄糖、甲基红、次甲基蓝、溴甲酚绿等, 以上试剂药品均为分析纯。

1.3 仪器设备

分析天平、索氏抽提器、数控恒温水浴锅、凯氏烧瓶、微量凯氏定氮装置、日本岛津GC-7AG气相色谱仪及C-RIB数据处理机。

2 实验方法

2.1 苹果籽出仁率测定

选约20g的苹果籽, 要求籽粒饱满、无破损。将苹果籽大约平分为2份, 分别装入烧杯中, 加入少量水, 水面盖过苹果籽使其完全浸没。在65℃恒温水浴

收稿日期: 2003-08-08

作者简介: 洪庆慈(1945-), 女, 副教授, 硕士, 研究方向为食品生物化学。

中加热 15min, 取出进行手工去皮。将苹果籽皮和籽仁分别收集, 放入烘箱内, 在 105℃ 之下烘 30min, 取出后在分析天平上分别称重。

2.2 粗脂肪含量和脂肪酸组成测定

2.2.1 粗脂肪含量测定^[2]

准确称取 7g 左右苹果籽仁样品, 在研钵中均匀磨细, 仔细将样品全部转移扎入滤纸包内, 装入索氏抽提器, 用乙醚浸泡。抽提 12h。回收乙醚, 待乙醚完全挥发干净后称重。经乙醚提取后的样品为籽仁粕粉。

2.2.2 脂肪酸组成测定

取 2 滴苹果籽油置于 10ml 具塞试管中, 加入 1ml 乙醚待油脂溶解后加入 1ml 0.5mol/L 的 KOH- 甲醇溶液, 摇匀反应 30min, 待甲酯化完成后加水到刻度, 振摇、静置、分层。取上层甲酯化样品 2μl 进行气相色谱分析。

在 GC-7AG 气相色谱仪上, 与标准样进行比较定性, 并以面积归一化法测定各种脂肪酸的百分含量。

气相色谱条件如下: $\phi 3\text{ mm} \times 2\text{ m}$ 玻璃柱, 10%DEGS, N_2 50ml/min, FID 检测器, 柱温 150℃, 保持 2min, 程序升温 4℃/min, 终温 190℃, 保持 16min。进样温度 240℃, 检测器 240℃。

2.3 甲醇提取物含量测定和定性试验

2.3.1 甲醇提取物含量测定

将经过乙醚抽提挥干的样品, 继续在索氏抽提器内用甲醇浸泡, 抽提 12h, 然后回收甲醇。待甲醇自然挥发完全后称重。

2.3.2 甲醇提取物定性试验^[3]

2.3.2.1 带酚性羟基还原性成分试验

以甲醇提取物制成水溶液 +5% FeCl_3 溶液 + $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 观察颜色变化决定反应是否阳性。

阳性反应为: 加入 5% FeCl_3 溶液时显示红或蓝或绿或紫。还原性有效成分将 3 价铁 \rightarrow 2 价铁, 再与 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 反应生成特征的滕氏蓝。

2.3.2.2 糖或糖甙成分试验

将甲醇提取物的醇溶液 +5% α -萘酚乙醇液, 摇匀后沿壁加浓硫酸, 界面分层处呈紫色, 为阳性。

2.3.2.3 生物碱成分试验

以甲醇提取物醇溶液加 $\text{I}_2 + \text{KI}$, 应出现棕—蓝紫色; 加苦味酸应生成黄色沉淀。

2.3.2.4 鞣质成分试验

提取物制成水溶液 +0.5% 明胶的 10% NaCl 溶液应生成白色沉淀; 加金属盐也应生成沉淀, 例如醋酸铅、醋酸铜、氯化亚锡等。

2.4 粗蛋白含量测定^[2]

准确称取籽仁粕粉 0.5190g 置于凯氏烧瓶中, 以含

催化剂的浓硫酸仔细完全消化。冷却后在 100ml 容量瓶中定容。在微量凯氏定氮装置上每次加样 5ml, 经蒸汽蒸馏、吸收等过程, 将吸收液用 0.0104mol/L 的盐酸标准溶液进行滴定。平行试验进行 3 次, 选取结果接近的 2 次取其平均值。

2.5 淀粉含量的测定^[4]

淀粉含量的测定采用酸水解和直接滴定法。原理是以经过标定的定量的碱性酒石酸铜试剂与样品酸水解得到的还原糖作用, 根据样品水解液的消耗体积, 计算其中的淀粉含量。

2.5.1 试剂(配制略)

碱性酒石酸甲液(含硫酸铜、次甲基兰)、碱性酒石酸乙液(含酒石酸钾钠、氢氧化钠)、0.1% 葡萄糖标准溶液。

2.5.2 样品处理

称取 2.7330g 籽仁粕粉进一步磨碎至通过 60 目筛。用 150ml 85% 乙醇分数次洗涤粕粉以除去可溶性糖类。以 100ml 蒸馏水将粕粉全部转移至 250ml 锥形瓶中。

2.5.3 水解

于上述 250ml 锥形瓶中加入 30ml 6mol/L 盐酸, 装冷凝管, 置沸水浴上回流水解 2h。回流后立即冷却, 以 NaOH 溶液和 HCl 溶液、甲基红为指示液将水解液调至 pH 为 7。然后用 20% 醋酸铅沉淀蛋白质和果胶等杂质, 再加入 10% 硫酸钠除去过多的铅。将水解液转移至 500ml 容量瓶中定容。过滤, 弃去初滤液, 收集后面的滤液供测定用。

空白试验: 取 100ml 水和 30ml 6mol/L 盐酸于 250ml 锥形瓶中, 按上述方法操作, 得试剂空白液。

2.5.4 测定

2.5.4.1 碱性酒石酸铜溶液的标定

准确吸取碱性酒石酸铜甲、乙液各 5ml, 置于 250ml 锥形瓶中, 加水 10ml、玻璃珠 3 粒。由滴定管加入约 9ml 葡萄糖标准液, 电炉加热使其在 2min 内沸腾, 准确沸腾 30s, 不离开电炉, 以每 2s 1 滴的速度滴加葡萄糖标准液, 直至锥形瓶内溶液蓝色刚好褪去为终点。滴定时不必摇动锥形瓶, 更不能将其从热源上取下, 以防空气进入反应溶液中。记录消耗葡萄糖标准液的总体积。平行操作 3 次, 取其平均值, 以计算 F 值(10ml 碱性酒石酸铜相当于葡萄糖的质量 mg 数)。

2.5.4.2 样品溶液预测

操作基本同上。以样品溶液代替葡萄糖标准液装在滴定管内, 测出使 10ml 碱性酒石酸铜刚好完全反应的样品溶液体积消耗量。测定过程中锥形瓶仍须不离开电炉呈沸腾状态, 并要控制先快后慢的滴定速度。此项预测的目的是了解消耗样品溶液的体积数, 在正式测定时加快完成滴定的时间。

2.5.4.3 样品溶液正式测定

吸取碱性酒石酸铜甲、乙液各 5ml 置于 250ml 锥形瓶中,加水 10ml,加玻璃珠 3 粒,从滴定管中先较快加入比预测得到的样品体积小 1ml 的样品溶液,以保证在 1min 内完成滴定工作,提高测定的准确度。电炉加热使其在 2min 内沸腾,准确沸腾 30s,不离开电炉,以每 2s 1 滴的速度滴加样品液,直至蓝色刚好褪去为终点。做平行操作 3 次,取平均值。

2.5.4.4 试剂空白液

试剂空白液完全不能使碱性酒石酸铜溶液褪色。

3 结果与讨论

3.1 苹果籽出仁率

经手工剥出的苹果籽仁色白亮泽,外观优良。出仁率参见表 1。

表1 苹果籽出仁率

	样品总重(g)	籽仁重(g)	皮重(g)	出仁率(%)
样品 1	9.5247	6.6284	2.8963	69.59
样品 2	10.2803	7.1056	3.1747	69.12

由表 1,可计算出苹果籽的平均出仁率为 69.36%。

3.2 粗脂肪含量和脂肪酸百分组成

3.2.1 粗脂肪含量

经乙醚提取出的苹果籽仁粗脂肪为淡黄色透明油脂,具有清香气味,出油率见表 2。

表2 苹果籽仁含油率测定

	样品总重(g)	粗脂肪重(g)	出油率(%)
样品 1	6.6284	1.8891	28.50
样品 2	7.1056	2.0778	29.24

由表 2,可计算出苹果籽仁的平均出油率为 28.9%,以苹果籽计,出油率为 20.0%。

3.2.2 苹果籽油的脂肪酸组成

经过气相色谱测定,苹果籽油的脂肪酸组成为:豆蔻 0.09%、棕榈酸 7.54%、硬脂酸 1.74%,油酸 33.6%、亚油酸 55.5%、亚麻酸 1.19%。其中油酸和亚油酸的含量之和高达 89.1%,与一般植物种子油的组成相似,属于油酸—亚油酸类型油脂,并含饱和酸总计 9.37%,亚麻酸 1.19%。亚油酸和亚麻酸属必需脂肪酸,具有降血压、防止动脉血管硬化等作用;在人体内还可代谢为花生四烯酸进而转变为前列腺素和白三烯等重要生理活性物质^[5],因此可以认为苹果籽油是一种品质优良的植物油。

3.3 甲醇提取物含量及其组分定性试验

3.3.1 甲醇提取物

甲醇提取物外观为浅棕黄色粘稠状物质,有特征性气味。含量在苹果籽仁中占 10.4%。

3.3.2 甲醇提取物定性试验

经对提取物进行还原性成分、糖或糖甙成分、生物碱成分和鞣质成分的定性试验,结果均为阳性。其中带酚性羟基还原性成分生成的滕氏兰和糖及糖甙生成的紫色,现象尤为明显。因此苹果籽仁甲醇提取物中很可能含有上述组成成分,进一步的分离和鉴定有待继续研究。

3.4 粗蛋白的含量

粗蛋白含量按下式计算:

$$\text{蛋白质}\% = \frac{C \times (V - V_0) \times \frac{M}{1000}}{m} \times F \times 20 \times 100$$

式中 C—盐酸标准溶液浓度(0.0104mol/L);

V—滴定样品吸收液消耗 HCl 标准液体积, ml;

V₀—滴定试剂空白液消耗 HCl 标准液体积, ml;

m—样品质量, g;

M—氮的摩尔质量, 14g/mol;

F—蛋白质系数,取 6.25。

三次测定 V₁=19.95ml, V₂=20.35ml, V₃=20.10ml,取 V₁、V₃ 的平均值 20.03ml, V₀ 为零,代入上式计算出脱脂粕的粗蛋白含量为 70.24%,以籽仁计,含粗蛋白为 48.72%。

3.5 淀粉含量

3.5.1 碱性酒石酸铜溶液标定(即 F 值测定)

$$F = C \cdot V$$

式中 F—10ml 碱性酒石酸铜溶液相当于葡萄糖的质量 mg

C—葡萄糖标准溶液的浓度, 1mg/ml;

V—滴定消耗葡萄糖标准溶液的体积, ml。

三次测定 V₁=10.50ml, V₂=10.63ml, V₃=10.73ml,取 V₂、V₃ 平均值 \bar{V} =10.68ml, 所以 F=10.68。

3.5.2 淀粉含量

淀粉含量按下式计算:

$$\text{淀粉}\% = \frac{F \times 500 \times 0.9}{m \times 1000} \times \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right) \times 100$$

式中 F—同 3.5.1

V—滴定时样品水解液消耗量, ml;

V₀—滴定时试剂空白液消耗量, ml;

m—样品重, g;

0.9—葡萄糖换算为淀粉的系数。

三次测定 V₁=24.10ml, V₂=24.30ml, V₃=24.40ml,

高效液相色谱法测定芥头中氟乐灵残留量

黄灵芝¹, 戴 华², 李拥军², 高晓兰²

(1.长沙理工大学化学与环境工程系, 湖南 长沙 410077;

2.湖南出入境检验检疫局, 湖南 长沙 410007)

摘 要: 介绍了用高效液相色谱法测定芥头中氟乐灵农药残留量的方法, 样品经正己烷均质提取, 过弗罗里硅土小柱后, RP-HPLC 分离测定, 外标法定量, 方法的测定下限为 0.025mg/kg, 回收率 > 74%, 相对标准偏差 < 8%。

关键词: 芥头; 氟乐灵; 高效液相色谱法

Determination of Trifluralin Residues in Garlic by HPLC

HUANG Ling-zhi¹, DAI Hua², LI Yong-jun², GAO Xiao-lan²

(1. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410077, China 2. Hunan Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Changsha 410007, China)

收稿日期: 2003-09-01

作者简介: 黄灵芝(1972-), 女, 讲师, 硕士, 主要从事化学工程的教学科研与仪器分析。

取 V_2 、 V_3 平均值 $\bar{V}=24.35\text{ml}$ 。 V_0 未能测出, 说明试剂空白液中不含还原糖, $1/V_0=0$, 代入公式, 得到苹果籽仁脱脂粕中含有淀粉 7.22%, 以籽仁计, 含淀粉量为 5.01%。

这项试验中滴定必须在沸腾条件下进行, 原因是可以加快葡萄糖与 Cu^{2+} 的反应速度, 且生成的氧化亚铜不稳定, 易被空气中氧所氧化, 因此反应液保持沸腾可防止空气进入, 避免氧化亚铜被氧化而增加耗糖量。测定中滴定速度、加热时间、热源稳定程度、甚至锥形瓶壁厚度对测定精密度都有影响, 因此在预测和正式测定中实验条件应力求一致。平行试验的消耗糖量不应超过 0.10ml。

指示剂次甲基蓝本身也是一种氧化剂, 其氧化型为兰色, 还原型为无色。它的氧化能力比 Cu^{2+} 弱, 葡萄糖将反应液中的 Cu^{2+} 耗尽时, 稍微过量一点点就将次甲基蓝还原变为无色, 指示滴定终点。反应完毕稍放置接触空气中的氧, 无色次甲基蓝又被氧化变成兰色, 此时不应再滴定。

4 结 论

4.1 苹果籽是苹果加工后的副产品, 本研究得到的一系列数据可为苹果籽的开发利用提供实验依据。

4.2 经测定, 富士苹果籽的出仁率为 69.36%。籽仁中

含油脂 28.9%。苹果籽油中含有丰富的必需脂肪酸——亚油酸, 含量高达 55.5%, 而且油色浅黄透亮, 是一种品质优良的植物种子油。

4.3 富士苹果籽仁中蛋白质含量高达 48.72%, 这也是可以开发利用的一个重要方面。

4.4 富士苹果籽仁的甲醇提物是浅棕黄色膏状物, 含量为 10.4%。经定性试验表明其中很可能含有带酚性羟基的还原成分、糖或糖甙成分等等。这些成分大多是生理活性成分, 有待进一步深入研究。

4.5 其他种类苹果籽的化学组成是否与富士苹果相近, 有待今后进一步研究。

参 考 资 料:

- [1] Yinrong Lu. Antioxidant and radical scavenging activities of polyphenols from apple pomace[J]. Food Chemistry, 2000, 68: 81-85.
- [2] 王肇慈, 等. 粮油食品品质分析[M]. 中国轻工业出版社, 1994.
- [3] 肖崇厚. 中药提取鉴定原理[M]. 上海科技出版社, 1981.
- [4] 大连轻工业学院, 华南理工大学, 等. 食品分析[M]. 中国轻工业出版社, 2001.
- [5] 杨天奎, 等. α -亚麻酸降血脂作用的研究[J]. 中国油脂, 1995, (3): 46-49.