

制备工艺对油莎豆油理化性质、营养成分和氧化稳定性的影响

王亚杰¹, 韩佳佳¹, 谭志发², 马春晖³, 王家平⁴, 付旖旎¹, 魏长庆^{1*}, 刘文玉^{1*}

(1.石河子大学食品学院, 新疆 石河子 832003; 2.54团兴安镇经济发展办公室, 新疆 图木舒克 844000;

3.石河子大学动物科技学院, 新疆 石河子 832003; 4.石河子大学农学院, 新疆 石河子 832003)

摘要: 本实验以新疆油莎豆(‘中油莎1号’)为原料,通过对理化、营养成分测定以及抗氧化活性分析,对比研究不同制备工艺(水酶、水代、冷榨、热榨和有机溶剂浸出法)对油莎豆油理化性质、营养成分及氧化稳定性的影响。结果表明:有机溶剂浸出法对油莎豆油的提取率最高(88.31%),不同工艺油莎豆油理化性质存在显著差异($P < 0.05$);水代油中油酸含量占脂肪酸总量的76.04%,与其他工艺相比增加了1.72~2.34个百分点($P < 0.05$)。不同制备工艺对油莎豆油脂质伴随物含量和氧化稳定性影响差异显著($P < 0.05$),有机溶剂浸出油中生育酚(370.67 mg/kg)、总酚(168.59 mg/100 g)和植物甾醇(271.26 mg/100 g)含量最高,水代油中角鲨烯含量(162.04 mg/kg)最高,冷榨油的氧化稳定指数(24.15 h)最高,氧化稳定性较好。由相关性分析可知,油莎豆油的氧化稳定性与不饱和脂肪酸、油酸相对含量存在正相关关系($r=0.72$ 、 $r=0.48$),总酚含量与极性组分的抗氧化能力(1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基、2,2'-联氨-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)阳离子自由基清除率)有显著正相关性($r=0.91$ 、 $r=0.96$, $P < 0.05$)。主成分分析结果表明冷榨油和水酶油较为相似,有机溶剂浸出、热榨、水代油区分度较好。本研究结果可为油莎豆油优质产品开发提供一定的理论依据。

关键词: 油莎豆油; 制备工艺; 理化指标; 脂质伴随物; 氧化稳定性

Effects of Preparation Techniques on Physicochemical Properties, Nutritional Components and Oxidation Stability of Tiger Nut Oil

WANG Yajie¹, HAN Jiajia¹, TAN Zhifa², MA Chunhui³, WANG Jiaping⁴, FU Yini¹, WEI Changqing^{1*}, LIU Wenyu^{1*}

(1. School of Food Science and Technology, Shihezi University, Shihezi 832003, China;

2. The Economic Development Office in 54 Corps Xing'an Town, Tumxuk 844000, China;

3. College of Animal Science and Technology, Shihezi University, Shihezi 832003, China;

4. Agricultural College, Shihezi University, Shihezi 832003, China)

Abstract: The effects of different preparation techniques (aqueous enzymatic extraction, aqueous extraction, cold pressing, hot pressing and organic solvent extraction) on the physical and chemical properties, nutritional components and oxidation stability of tiger nut oil from the cultivar ‘Zhongyousha 1’ grown in Xinjiang were investigated. The results showed that organic solvent extraction gave the highest extraction rate (88.31%), and there were significant differences in the physicochemical properties of tiger nut oils prepared by different processes ($P < 0.05$). Oleic acid accounted for 76.04% of the total fatty acids in the oil prepared by aqueous extraction, which was 1.72–2.34 percentage points higher than that obtained with other preparation processes ($P < 0.05$). Different preparation techniques had significant effects on the lipid concomitant content and oxidation stability of tiger nut oil ($P < 0.05$). The oil obtained by organic solvent extraction had the highest contents of tocopherol (370.67 mg/kg), total phenol (168.59 mg/100 g) and phytosterol (271.26 mg/100 g),

收稿日期: 2022-05-23

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目(2060404)

第一作者简介: 王亚杰(1995—)(ORCID: 0000-0002-2568-7502),女,硕士研究生,研究方向为粮食、油脂及植物蛋白工程。

E-mail: WangYaJieAlba9639@163.com

*通信作者简介: 魏长庆(1981—)(ORCID: 0000-0002-3743-7279),男,教授,博士,研究方向为脂质科学与技术。

E-mail: changqing_wei@126.com

刘文玉(1979—)(ORCID: 0000-0003-0944-4110),女,副教授,硕士,研究方向为油脂加工及品质控制。

E-mail: 1538805022@qq.com

while the content of squalene was highest (162.04 mg/kg) in the oil obtained by aqueous extraction. The cold pressed oil had the highest oxidation stability index (24.15 h) indicating good oxidation stability. Correlation analysis indicated that the oxidation stability of tiger nut oil was positively correlated with unsaturated fatty acid and oleic acid ($r = 0.72$, $r = 0.48$), and the antioxidant capacity (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl and 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) free radical scavenging rate) of polar components was significantly positively correlated with total phenol content ($r = 0.91$, $r = 0.96$, $P < 0.05$). The results of principal component analysis (PCA) revealed that the cold pressed oil was similar to the oil obtained aqueous enzymatic extraction, while the oils prepared by organic solvent extraction, hot pressing and aqueous extraction were differentiated well. These results can provide a theoretical basis for the development of high-quality tiger nut oil.

Keywords: tiger nut oil; preparation processes; physicochemical indexes; lipid phytochemicals; oxidation stability

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220523-285

中图分类号: TS225.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2023) 11-0064-08

引文格式:

王亚杰, 韩佳佳, 谭志发, 等. 制备工艺对油莎豆油理化性质、营养成分和氧化稳定性的影响[J]. 食品科学, 2023, 44(11): 64-71. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220523-285. <http://www.spkx.net.cn>

WANG Yajie, HAN Jiajia, TAN Zhifa, et al. Effects of preparation techniques on physicochemical properties, nutritional components and oxidation stability of tiger nut oil[J]. Food Science, 2023, 44(11): 64-71. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220523-285. <http://www.spkx.net.cn>

油莎豆 (*Cyperus esculentus* L.) 是一种莎草科莎草属多年生植物, 其地上长禾, 地下结果, 适宜在沙化、盐碱等边际土地生长, 具有防风固沙等生态修复功能, 在我国新疆、河北、内蒙古、黑龙江等省(自治区)均有种植^[1-2], 其中新疆生产建设兵团第三师图木舒克市54团兴安镇油莎豆种植规模已扩大至2万亩。

油莎豆含有油脂、蛋白质、淀粉、糖类、膳食纤维等营养物质, 被列为“21世纪超级食品”之一^[2], 可以改善消化不良、肠胃气胀, 还可以提高生育能力^[3]。油莎豆作为新兴油料作物, 其油脂质量分数为20%~30%, 油莎豆油脂脂肪酸组成及含量与橄榄油较为相似, 饱和脂肪酸质量分数一般在80%以上, 主要组成为油酸(65.5%~76.1%), 具有降低胆固醇、预防心血管疾病等功效^[4]。此外, 油莎豆油也是植物甾醇、总酚、生育酚、角鲨烯等天然抗氧化成分的主要来源^[5], 具有降血脂、抗氧化等功效。

目前植物油的制备工艺主要有传统压榨(冷榨、热榨)、有机溶剂浸出、超临界/亚临界流体萃取、水代和水酶法等。其中, 压榨法工艺简单, 与热榨相比, 冷榨因温度较低($< 90\text{ }^{\circ}\text{C}$)能够有效保留生物活性物质^[6]。秦玉川等^[7]的研究表明冷榨山茶油的酸价(acid value, AV)、过氧化值(peroxide value, PV)以及角鲨烯、VE含量均优于热榨山茶油。有机溶剂浸出法提油率高, 脂质伴随物富集能力强, 但可能会有溶剂残留, 存在安全隐患。超临界/亚临界流体提取工艺提油率高且油品质量好, 但设备昂贵, 一定程度上限制了该工艺的应用^[8-9]。水代法是一种以水为溶剂, 利用油和水对非油成分(蛋白质等)的亲合力不同, 用水将油代替出来的方法, 刘义军等^[10]的研究表明水代法所得牛油果油与冷榨、热榨、

溶剂浸提法所得牛油果油相比品质更佳。水酶法是以水代法为基础并辅以酶制剂提取油脂的方法, 敬思群等^[11]先后采用水酶法和水酶-冻融工艺提取油莎豆油, 提油率分别为62.94%、74.92%, 且后者制备的油莎豆油品质更好。水代法和水酶法工艺简单、绿色环保、所得油脂品质好, 但在提油过程中会形成乳状液, 影响提油率, 且与水代法相比, 水酶法所用酶制剂成本较高^[12]。综上所述可知, 油脂品质在一定程度上受制备工艺的影响, 而目前对油莎豆油的研究主要集中于优化制油工艺、提高油脂提取率方面^[13-14], 除水代法外, 对其他工艺油莎豆油的理化特性、脂肪酸组成、脂质伴随物(总酚、角鲨烯、生育酚和植物甾醇等)等研究较多^[15-16], 对氧化稳定性、自由基清除能力及与脂质伴随物间的相关性研究相对较少^[17]。

因此, 本实验以新疆油莎豆为原料, 分别采用水酶、水代、冷榨、热榨和有机溶剂浸出法提取油莎豆油, 对不同工艺油莎豆油的理化性质、脂肪酸组成、脂质伴随物和氧化稳定性进行分析比较, 并结合主成分分析(principal component analysis, PCA)对样品进行区分, 进而判断制备工艺对油莎豆油品质的影响, 为油莎豆油产品进一步开发提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

油莎豆(“中油莎1号”)由新疆生产建设兵团第三师图木舒克市54团提供, 储存于4℃冷库中, 待用。

棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸5种脂肪酸甲酯标准品 美国Sigma公司; 没食子酸、角鲨烯、 δ -生育酚、菜油甾醇、豆甾醇、 β -谷甾醇标准品

(HPLC \geq 98%) 北京Solarbio科技有限公司; α 、 γ 、 β -生育酚标准品(纯度 \geq 98%)、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)(纯度98%)、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), ABTS)(纯度98%) 上海源叶生物科技有限公司; 优级纯碱性蛋白酶(\geq 10万 U/g) 上海蓝季科技发展有限公司。

1.2 仪器与设备

BGC-T15百香醇榨油机 东莞市民健电器实业有限公司; SHZ-III旋转蒸发仪 上海亚荣生化仪器厂; B250智能数显恒温油浴锅 上海予卓仪器有限公司; TG16高速离心机 上海卢湘仪离心机仪器有限公司; SHZ-B水浴振荡器 上海博迅医疗生物仪器股份有限公司; GC-2014气相色谱仪、LC-2010A高效液相色谱仪 日本岛津公司; OSI-6油脂氧化仪 北京迪索仪器有限公司; WSC-S测色色差计 上海精密科学仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 油莎豆粉的制备

将去除杂质的油莎豆用自来水反复清洗干净,于45℃烘箱中烘干至恒质量,挑选饱满完整的油莎豆进行粉碎后过60目筛得到油莎豆粉。

1.3.2 油莎豆油的制备

水酶法制备^[12]:取30 g油莎豆粉于锥形瓶中,按料液比1:7(m/V)加入蒸馏水后水浴振荡加热至60℃,取出冷却至室温,调pH值至11并加入2.5%(以所用油莎豆粉质量计)碱性蛋白酶,于50℃下水浴振荡4 h,取出于90℃水浴灭酶5 min,后经离心(5 000 r/min、5 min)取上层油层及乳液层于离心管中,-20℃冷冻18 h,70℃水浴解冻20 min,再次离心(7 000 r/min、20 min),收集上清液。

水代法制备^[18]:取30 g油莎豆粉于锥形瓶中,按料液比1:5(m/V)加入蒸馏水后水浴振荡加热至60℃,取出冷却至室温,调pH值至10后于50℃下水浴振荡3 h,而后离心(5 000 r/min、5 min)取上层油层及乳液层于离心管中,-20℃冷冻20 h,70℃水浴解冻20 min,再次离心(7 000 r/min、20 min),收集上清液。

冷榨、热榨法制备^[19]:将螺杆压榨机分别预热至50、200℃后进行压榨,对压榨油5 000 r/min离心15 min后收集上清液。

有机溶剂浸出法制备^[15]:取30 g油莎豆粉于锥形瓶中,按料液比1:6(m/V)加入正己烷,于60℃下水浴振荡4 h,静置,过滤收集滤液,在50℃下旋转蒸发至恒定体积即获得油莎豆油样品。

1.3.3 油莎豆含油率的测定及油莎豆油提取率的计算

油莎豆含油率的测定参照GB 5009.6—2016《食品安全国家标准食品中脂肪的测定》的方法,油莎豆含油率为20.27%。

按1.3.2节方法提取油莎豆油,一式3份,按下式计算不同制备工艺油莎豆油提取率。

$$\text{提取率}/\% = \frac{m}{m' \times 0.2027} \times 100$$

式中: m 表示所提取油莎豆油质量/g; m' 表示所称取油莎豆粉质量/g。

1.3.4 理化指标的测定

水分及挥发物质量分数、酸价(acid value, AV)、过氧化值(peroxide value, PV)分别参照GB 5009.236—2016《食品安全国家标准动植物油脂水分及挥发物的测定》、GB 5009.229—2016《食品安全国家标准食品中酸价的测定》、GB 5009.227—2016《食品安全国家标准食品中过氧化值的测定》测定, p -茴香胺值(p -anisidine value, p -AV)和总氧化值(total oxidation value, TV)参照GB/T 24304—2009《动植物油脂 茴香胺值的测定》/ISO 6885:2006测定。使用WSC-S测色色差计测定油莎豆油的 L^* (亮度)、 a^* 值(红绿度)和 b^* 值(黄蓝度)。

1.3.5 脂肪酸相对含量的测定

脂肪酸甲酯化按照GB 5009.168—2016《食品安全国家标准食品中脂肪酸的测定》进行。

色谱条件:DM-Wax毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m);火焰离子检测器,检测器温度280℃,进样口温度230℃,载气(N_2)流速为1 mL/min,进样量为1.0 μ L。升温程序:140℃保持2 min后,以5℃/min升温至180℃,保持5 min,再以5℃/min升温至230℃,保持6 min。

1.3.6 总酚含量的测定

总酚样品的制备参考刘国艳^[20]的方法并稍作修改。

标准溶液的配制:将1.0 mg/mL的没食子酸标准母液配制成质量浓度分别为5、10、20、30、40、50 μ g/mL的标准溶液,按下述方法测定吸光度,以吸光度为纵坐标、没食子酸标准溶液质量浓度为横坐标绘制标准曲线,标准曲线方程为 $y=168.42x-28.227$ ($R^2=0.9991$)。

测定方法:吸取1.0 mL待测液,加入0.5 mL福林-酚试剂,反应3 min后加入2 mL 7.5%(体积分数) Na_2CO_3 溶液和6.5 mL蒸馏水,漩涡振荡1 min,避光放置1 h显色,在765 nm波长条件下用酶标仪测定吸光度。通过标准曲线方程计算总酚质量浓度,总酚含量以每100 g样品所含没食子酸质量表示,单位为mg/100 g。

1.3.7 角鲨烯含量的测定

角鲨烯样品前处理参考文献[21-22]并稍作修改。

角鲨烯标准溶液的配制:用1.0 mg/mL的标准母液配制质量浓度分别为10、20、40、60、80、100 μ g/mL的标准溶液,过0.22 μ m有机滤膜。按下述高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)条件进行分析,以峰面积为纵坐标、角鲨烯标准溶液质量浓度

为横坐标绘制标准曲线, 标准曲线方程为 $y=39\ 334x+6\ 790.9$ ($R^2=0.9994$)。

HPLC条件: Shlm-pack C_{18} 柱 (4.6 mm×250 mm, 5 μm); 流动相: 甲醇; 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 10 μL ; 紫外检测器检测波长为205 nm。

1.3.8 植物甾醇含量的测定

植物甾醇含量的测定参考文献[23-24]。

HPLC条件: Shlm-pack C_{18} 柱 (4.6 mm×250 mm, 5 μm), 流动相: 乙腈-水 (98:2, V/V); 检测波长: 205 nm; 检测器: 紫外检测器, 流速1.0 mL/min; 柱温30 $^{\circ}\text{C}$; 进样体积20 μL 。

1.3.9 生育酚含量的测定

生育酚样品前处理参考文献[25]并稍作修改。

HPLC条件: Shlm-pack C_{18} 柱 (4.6 mm×250 mm, 5 μm); 流动相: 甲醇; 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 20 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 20 μL ; 检测波长为294 nm。采用外标法进行定性定量, 生育酚含量单位为mg/kg。

1.3.10 油莎豆油氧化稳定性的测定

采用OSI-6型油脂氧化仪测定油脂的氧化稳定指数 (oxidation stability index, OSI) [26], 比较不同制备工艺对油莎豆油氧化稳定性的影响。测定条件: 称取 (5.0±0.2) g油莎豆油于聚酯管中, 在另一聚酯管中加入50 mL去离子水, 将电极插入装水聚酯管中, 并将两个聚酯管通过导管连接, 在温度110 $^{\circ}\text{C}$ 、气流20 L/h条件下进行测定。

1.3.11 油莎豆油自由基清除能力的测定

极性、非极性组分的制备参考文献[27]并稍作修改。

极性组分、非极性组分DPPH自由基清除能力的测定参考文献[28-29]稍作修改, 结果以DPPH自由基清除率表示。

极性组分ABTS阳离子自由基清除能力的测定参考文献[10], 结果以ABTS阳离子自由基清除率表示。

1.4 数据处理与分析

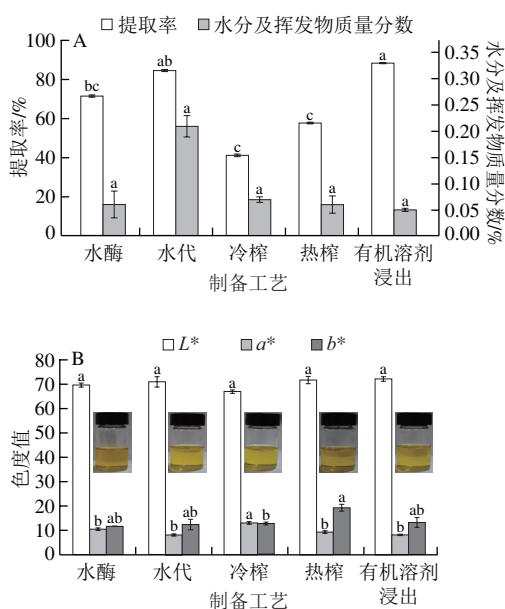
所有数据均测定3次, 结果以平均值±标准差表示, 采用SPSS软件进行显著性分析 (单因素方差分析法), 采用Origin 2022软件进行主成分分析和相关性分析 (Pearson法)。

2 结果与分析

2.1 制备工艺对油莎豆油提取率、水分及挥发物质量分数及色度值的影响

如图1A所示, 制备工艺对油莎豆油提取率的影响存在显著性差异 ($P<0.05$), 有机溶剂浸出法提取率最高 (88.31%), 水代法 (84.47%) 和水酶法 (71.42%) 次之, 热榨法 (57.62%) 和冷榨法 (41.27%) 较低,

与其他工艺相比, 有机溶剂浸出法的提取率增加了3.84~47.04个百分点, 白章振等[29]的研究同样表明有机溶剂浸出法出油率最高。制备工艺对油莎豆油水分及挥发物质量分数 (0.05%~0.21%) 无显著影响 ($P>0.05$), 均在LS/T 3259—2018《油莎豆油》的规定值内 (0.5%)。色泽是评价油脂品质的重要指标之一, 由图1B可知, 不同工艺油莎豆油均呈现黄色, L^* 值 (亮度) 差异不显著 ($P>0.05$); 冷榨油 a^* 值显著偏高 ($P<0.05$), 说明其色泽偏红; 热榨油 b^* 值显著高于冷榨油 ($P<0.05$), 说明其黄色更深, 可能是因为高温导致蛋白质与碳水化合物发生美拉德反应[30]。有机溶剂浸出油偏浑浊, 归因于在提油过程中提出了磷脂、蜡质等脂溶性物质[15]。



A.提取率、水分及挥发物质量分数; B.色度。同一指标不同制备工艺小写字母不同表示差异显著 ($P<0.05$)。图2~4同。

图1 制备工艺对油莎豆油提取率、水分及挥发物质量分数和色度值的影响

Fig. 1 Effect of preparation techniques on extraction rate, water/volatile substance content and color of oil from tiger nut

2.2 制备工艺对油莎豆油理化指标的影响

由图2A可知, 各工艺油莎豆油的AV为0.28~1.47 mg/g。其中热榨油的AV最高, 其次为水酶油 (0.52 mg/g), 可能是由于高温和酶的作用加快了甘油三酯分解, 生成游离化合物[31]。冷榨油的AV最低, 水代、有机溶剂浸出和冷榨工艺对AV影响无显著差异 ($P>0.05$)。PV和TV可以反映油脂的氧化程度, 其值越高说明油脂氧化越严重, 品质越差。如图2B所示, 热榨油的PV和TV与其他工艺之间存在显著差异 ($P<0.05$), 其PV和TV最高, 分别为1.36 mmol/kg、5.81, 冷榨油的PV和TV最低, 分别为0.90 mmol/kg、

3.62。热榨油的 p -AV最高，为0.37，可能是因为高温导致油莎豆油氧化产生了较多的二级氧化产物醛、酮等。冷榨油的 p -AV最低，其与水代、有机溶剂浸出油无显著差异 ($P>0.05$)，说明水代、有机溶剂浸出和冷榨工艺下的油莎豆油氧化程度较低。不同工艺油莎豆油的AV、PV都在GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》的范围内 (≤ 4 mg/g、9.85 mmol/kg)，说明这5种工艺制备的油莎豆油都符合国家标准。

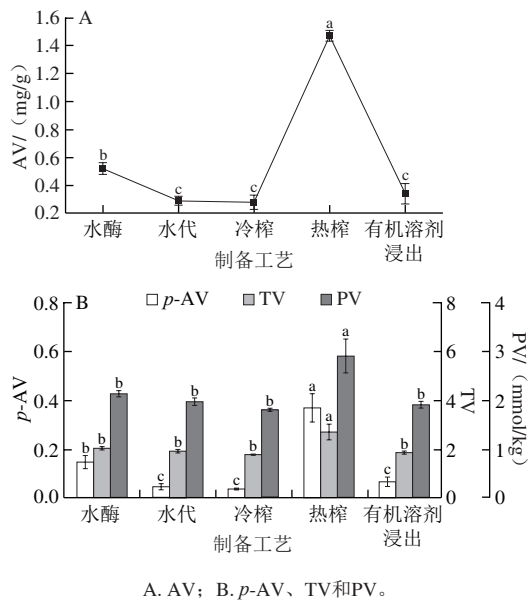


图2 制备工艺对油莎豆油理化品质的影响

Fig. 2 Effect of preparation techniques on physicochemical quality of tiger nut oil

2.3 制备工艺对油莎豆油脂肪酸组成及相对含量的影响
由表1可知，不同工艺制备的油莎豆油脂肪酸组成无明显差异，与刘秀妨等^[15]的结果一致。其中油酸相对含量最高 (73.70%~76.04%)；其次为棕榈酸 (12.54%~13.03%) 和亚油酸 (8.78%~9.87%)，说明油莎豆油中油酸、棕榈酸、亚油酸含量丰富，与刘玉兰等^[16]的结果一致；而硬脂酸、亚麻酸相对含量较低，分别为2.09%~2.59%、0.55%~0.86%。与其他4种工艺油莎豆油相比，水代油中不饱和脂肪酸含量最高 (85.37%)，刘义军等^[10]的研究结果也表明水代法提取的牛油果油中不饱和脂肪酸含量最高，说明水代法有利于不饱和脂肪酸的保留。而水代油中油酸相对含量最高 (76.04%)，与其他工艺相比增加了1.72~2.34个百分点 ($P<0.05$)，说明水代法对油莎豆油中油酸具有较好的富集效果，油酸是一种重要的单不饱和脂肪酸，与多不饱和脂肪酸相比具有较高的稳定性，因此水代油可能氧化稳定性较好。

表1 制备工艺对油莎豆油中脂肪酸组成及含量的影响
Table 1 Effect of preparation techniques on the composition and contents of fatty acids in tiger nut oil

指标	制备工艺				
	水酶	水代	冷榨	热榨	有机溶剂浸出
棕榈酸相对含量/%	12.71±0.20 ^a	12.54±0.17 ^a	12.95±0.17 ^a	13.03±0.31 ^a	12.99±0.12 ^a
硬脂酸相对含量/%	2.59±0.05 ^a	2.09±0.01 ^b	2.49±0.11 ^a	2.40±0.09	2.58±0.10 ^a
油酸相对含量/%	74.26±0.19 ^b	76.04±0.43 ^b	74.32±0.43 ^b	74.22±0.28 ^b	73.70±0.20 ^b
亚油酸相对含量/%	9.68±0.03 ^a	8.78±0.23 ^b	9.55±0.18 ^a	9.59±0.05 ^a	9.87±0.06 ^a
亚麻酸相对含量/%	0.76±0.01 ^{ab}	0.55±0.05 ^b	0.68±0.07 ^{ab}	0.76±0.15 ^{ab}	0.86±0.08 ^a
饱和脂肪酸相对含量/%	15.30±0.21 ^a	14.63±0.17 ^b	15.44±0.28 ^a	15.43±0.40 ^a	15.57±0.09 ^a
不饱和脂肪酸相对含量/%	84.70±0.21 ^b	85.37±0.17 ^b	84.56±0.28 ^b	84.57±0.40 ^b	84.43±0.16 ^b
多不饱和脂肪酸相对含量/%	10.44±0.03 ^a	9.33±0.26 ^b	10.24±0.25 ^a	10.35±0.20 ^a	10.73±0.13 ^a

注：同行肩标小写字母不同表示差异显著 ($P<0.05$)。下同。

2.4 制备工艺对油莎豆油中生育酚和植物甾醇的影响

采用反相高效液相色谱法分别对油莎豆油中的 α 、 δ 、 γ 、 β 4种生育酚和植物甾醇进行定性定量分析，由表2可知，油莎豆油中总生育酚含量为224.50~370.67 mg/kg，总甾醇含量为172.51~271.26 mg/100 g，结果与Guo Tingting等^[17]测定的油莎豆油中总生育酚含量 (29.40~30.69 mg/100 g) 接近。不同工艺油莎豆油中的生育酚以 α -生育酚为主 (58.22%~74.16%)，含量为159.28~215.78 mg/kg；植物甾醇以 β -谷甾醇为主 (58.98%~59.37%)，含量为101.75~165.18 mg/100 g，与Roselló-Soto等^[32]的研究结果接近。不同制备工艺对油莎豆油中生育酚和植物甾醇含量的影响差异显著 ($P<0.05$)，有机溶剂浸出油中生育酚 (370.67 mg/kg) 和植物甾醇 (271.26 mg/100 g) 总量最高，其次是热榨油、冷榨油；水酶油中生育酚含量最低，水代油中植物甾醇含量最低，说明有机溶剂浸出法有利于生育酚和植物甾醇的富集。这可能是由于生育酚极性相对较弱，与正己烷亲和力和较高从而有利于生育酚迁移至油中^[7]；热榨油中植物甾醇含量高于冷榨、水代、水酶油，归因于热处理有助于甾醇随油脂溶出^[33]。

表2 制备工艺对油莎豆油中生育酚和植物甾醇含量的影响
Table 2 Effect of preparation techniques on the contents of tocopherol and phytosterol in tiger nut oil

指标	制备工艺				
	水酶	水代	冷榨	热榨	有机溶剂浸出
δ -生育酚含量/(mg/kg)	14.30±0.16 ^a	12.07±0.27 ^a	11.81±1.12 ^a	51.22±3.40 ^b	99.27±6.75 ^c
β + γ -生育酚含量/(mg/kg)	50.92±0.55 ^b	48.65±0.94 ^b	49.37±1.48 ^b	56.44±1.33 ^a	55.61±2.75 ^a
α -生育酚含量/(mg/kg)	159.28±3.78 ^c	170.03±0.62 ^{ab}	170.56±2.22 ^{ab}	183.47±3.69 ^b	215.78±9.67 ^a
总生育酚含量/(mg/kg)	224.50±4.17 ^c	229.27±1.68 ^c	231.74±4.77 ^c	291.14±4.51 ^b	370.67±17.46 ^a
菜油甾醇含量/(mg/100 g)	42.45±0.87 ^b	34.25±2.33 ^c	41.81±3.00 ^b	50.06±2.13 ^a	54.47±1.69 ^a
豆甾醇含量/(mg/100 g)	46.04±0.45 ^c	36.51±1.19 ^d	47.59±1.15 ^c	53.21±0.58 ^b	60.24±1.19 ^a
β -谷甾醇含量/(mg/100 g)	129.11±7.30 ^f	101.75±5.27 ^d	130.63±1.39 ^e	148.74±4.56 ^b	165.18±7.08 ^a
总甾醇含量/(mg/100 g)	217.60±7.73 ^f	172.51±3.38 ^d	220.04±4.37 ^e	256.41±6.89 ^b	271.26±6.13 ^a

2.5 制备工艺对油莎豆油中总酚和角鲨烯含量的影响

由图3可知，油莎豆油中总酚含量为95.75~168.59 mg/100 g，整体高于Hu Bin等^[34]测定的

油莎豆油中的总酚含量 (58.37~92.53 mg/100 g)。制备工艺对油莎豆油中总酚含量的影响差异显著 ($P<0.05$), 其中有机溶剂浸出油 (168.59 mg/100 g) 和水代油 (166.34 mg/100 g) 总酚含量较高, 其次是水酶油 (123.54 mg/100 g) 和热榨油 (113.99 mg/100 g), 冷榨油相对较低, 为95.75 mg/100 g, 说明有机溶剂浸出法和水代法更利于总酚的富集。与冷榨油相比, 热榨油中总酚含量较高, 这是由于热榨过程中温度较高导致细胞壁结构改变, 有利于多酚从油莎豆中释放到油莎豆油中, 从而提高了热榨油中总酚的含量^[35]。

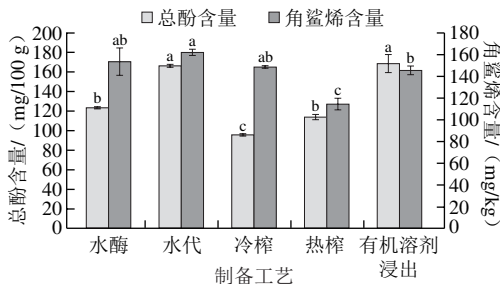


图3 制备工艺对油莎豆油中总酚和角鲨烯含量的影响
Fig. 3 Effect of preparation techniques on contents of total phenols and squalene in tiger nut oil

由图3可知, 油莎豆油中角鲨烯含量为114.48~162.04 mg/kg, 低于大豆油 (173.3 mg/kg)^[5], 高于核桃油 (31.4 mg/kg)^[5]、芝麻油 (72.9 mg/kg)^[5]、牡丹籽油 (89.25 mg/kg)^[36]。不同制备工艺对油莎豆油角鲨烯含量的影响差异显著 ($P<0.05$), 按降序依次为水代 (162.04 mg/kg)、水酶 (153.30 mg/kg)、冷榨 (148.73 mg/kg)、有机溶剂浸出 (145.46 mg/kg) 和热榨 (114.48 mg/kg); 其中水酶、冷榨、有机溶剂浸出法对油莎豆油中角鲨烯含量的影响无显著差异 ($P>0.05$), Zeng Junpeng等^[37]的研究表明水酶、冷榨工艺对亚麻籽油中角鲨烯含量的影响无显著差异 ($P>0.05$), 与本研究结果类似。热榨油角鲨烯含量最低归因于角鲨烯不耐高温, 热榨过程中温度较高 (200 °C), 从而导致角鲨烯损失较大; 水代法和水酶法反应条件更温和, 所以角鲨烯被较大程度地保留下来^[38], 综上说明水代法可以富集较多的角鲨烯到油莎豆油中。

2.6 制备工艺对油莎豆油氧化稳定性、自由基清除能力的影响及相关性分析

OSI越大说明油脂的氧化稳定性越好; 反之, 氧化稳定性越差。由图4可知, 制备工艺对油莎豆油OSI的影响差异显著 ($P<0.05$), 在6.05~24.15 h之间, 不同工艺油莎豆油的OSI由高到低依次为冷榨 (24.15 h) > 热榨 (23.00 h) > 水代 (21.45 h) > 水酶 (9.60 h) > 有机溶剂浸出 (6.05 h)。冷榨、热榨、水代法制备油莎豆油的OSI均大于20 h, 说明这3种油莎豆油有较好的氧化

稳定性, 其中冷榨油最好; 有机溶剂浸出油的OSI最低, 说明其氧化稳定性较差。热榨工艺提油过程中温度较高, 油脂易氧化, 因此热榨油氧化稳定性弱于冷榨油。由图5可知, 相关性分析结果表明OSI与不饱和脂肪酸、油酸相对含量存在正相关性 ($r=0.72$ 、 $r=0.48$), 与脂质伴随物含量存在负相关性。曹子伦等^[39]的研究表明油脂的氧化稳定性除与脂质伴随物相关外, 还可能与脂肪酸组成有关, 与本实验结果类似, 因此推测有机溶剂浸出油氧化稳定性较差可能是因为其油酸含量较低、多不饱和脂肪酸含量较高。

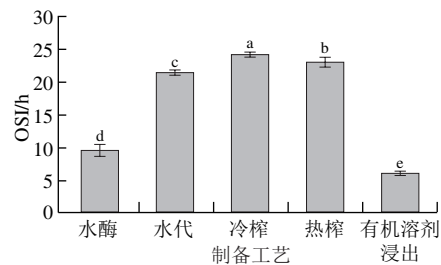


图4 制备工艺对油莎豆油氧化稳定性的影响
Fig. 4 Effect of preparation techniques on oxidation stability of tiger nut oil

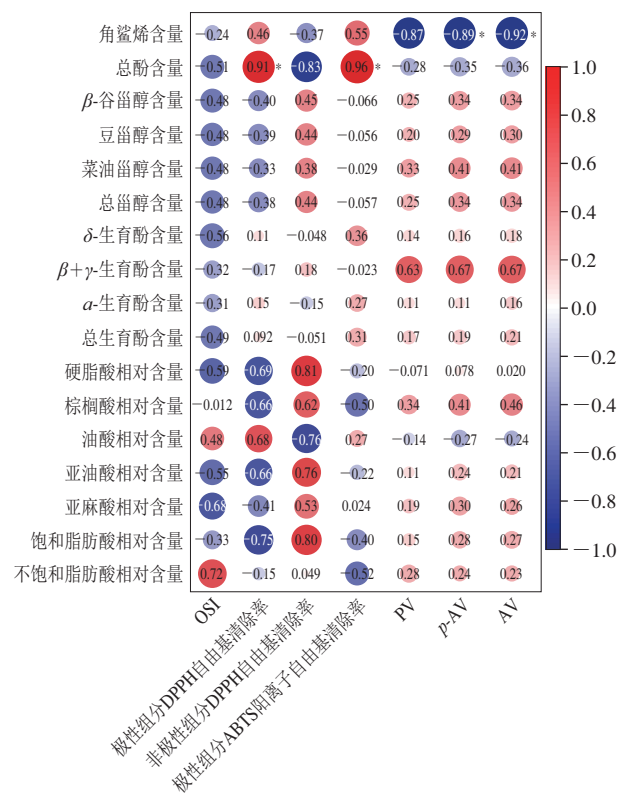


图5 不同制备工艺油莎豆油营养成分与氧化稳定性、自由基清除能力和理化性质的相关性分析
Fig. 5 Correlation analysis of nutrients with oxidative stability, free radical-scavenging capacity and physicochemical properties of tiger nut oil prepared by different methods

由表3可知,不同制备工艺对油莎豆油自由基清除能力的影响差异显著($P<0.05$),油莎豆油极性组分对DPPH自由基、ABTS阳离子自由基清除率分别在80.25%~83.76%、11.89%~21.74%之间。其中水代油、有机溶剂浸出油的极性组分分别对DPPH自由基、ABTS阳离子自由基清除能力较高,相关性分析结果表明总酚含量与极性组分DPPH自由基清除率、ABTS阳离子自由基清除率之间存在显著正相关性($r=0.91$ 、 $r=0.96$, $P<0.05$) (图5),说明总酚对清除自由基起到了积极作用,且对DPPH自由基的清除效果强于对ABTS阳离子自由基的清除效果,与陈田等^[40]的结果一致。油莎豆油非极性组分DPPH自由基清除率在44.44%~57.28%之间,相关性分析结果表明非极性组分的DPPH自由基清除能力与植物甾醇、多种脂肪酸水平之间存在正相关关系(r 为0.38~0.81),黄健花等^[27]研究发现植物油非极性组分DPPH自由基清除能力与植物甾醇含量呈显著相关性($P<0.05$),与本研究结果类似。酚类物质对自由基具有很好的清除和抑制作用,因其可提供氢原子与自由基反应形成较为稳定的酚氧自由基,从而达到抗氧化作用^[41]。另外,植物甾醇可以很好地清除自由基,因其可将3位上酚羟基的氢提供给自由基,阻断自由基引发的连锁反应,抑制其进一步氧化^[42]。

表3 制备工艺对油莎豆油自由基清除能力的影响

Table 3 Effect of preparation techniques on free radical-scavenging capacity of tiger nut oil

参数	制备工艺				
	水酶	水代	冷榨	热榨	有机溶剂浸出
极性组分DPPH自由基清除率/%	80.25±0.71 ^b	83.76±0.62 ^b	81.77±0.82 ^b	82.33±0.88 ^b	82.91±0.84 ^b
非极性组分DPPH自由基清除率/%	55.71±0.96 ^d	44.44±0.22 ^d	57.28±0.66 ^d	53.83±0.22 ^b	51.49±0.80 ^d
极性组分ABTS阳离子自由基清除率/%	17.73±2.75 ^{ab}	21.05±2.41 ^a	11.89±2.25 ^b	13.03±2.56 ^b	21.74±2.81 ^a

由图5可知,角鲨烯含量与油莎豆油的 p -AV、AV存在显著负相关性($r=-0.89$ 、 $r=-0.92$, $P<0.05$),与PV存在较强的负相关性($r=-0.87$),说明角鲨烯含量越多,油莎豆油的PV、 p -AV、AV越低,氧化程度越小。角鲨烯是一种自由基清除剂,其可终断脂质自动氧化途径中氢过氧化物的链式反应,在油脂中可抑制或延缓油脂氧化^[43]。

2.7 主成分分析结果

通过对5种油莎豆油理化性质、脂肪酸组成、脂质伴随物和氧化稳定性等指标进行PCA,探究油莎豆油品质与5种工艺之间的相关性。由图6可知,PC1贡献率为55.8%,PC2贡献率为24.2%,累积贡献率为80.0%,说明PC1、PC2可以较好地反映大部分指标信息。主成分分析将5种工艺制备的油莎豆油分为4类,第一类为冷榨和水酶油,分布在PC1和PC2的负半轴,该类油脂的AV、PV和 p -AV较低,氧化程度较低,油脂非极性组分对DPPH自由基清除能力较强。第二类为水代油,分布在PC1的负半轴

和PC2的正半轴,该类油脂中角鲨烯、总酚和油酸含量较高,极性组分对DPPH自由基清除能力较强。第三类为有机溶剂浸出油,分布在PC1和PC2的正半轴,该类油脂中总酚、生育酚和植物甾醇含量较高,极性组分对ABTS阳离子自由基清除能力较强。第四类为热榨油,分布在PC1的正半轴和PC2的负半轴,该类油脂的AV、PV和 p -AV较高,氧化程度较高,但其也含有较高含量的生育酚和植物甾醇。

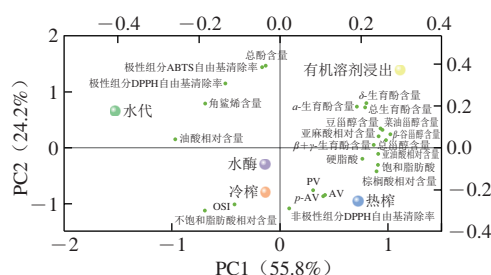


图6 不同工艺油莎豆油理化指标、脂质伴随物、氧化稳定性的主成分分析

Fig. 6 PCA plot of physicochemical indexes, lipid concomitants and oxidation stability of tiger nut oil prepared by different processes

3 结论

不同制备工艺对油莎豆油基本理化性质、营养成分和氧化稳定性有显著影响($P<0.05$),与热榨油相比,水代、冷榨和有机溶剂浸出油的氧化程度较低;有机溶剂浸出法对总酚、植物甾醇和生育酚有较好的富集效果;水代法对油酸、总酚和角鲨烯富集效果较好。冷榨、热榨和水代油的氧化稳定性较好,水代油和有机溶剂浸出油极性组分有较强的自由基清除能力,冷榨、水酶油非极性组分对DPPH自由基清除能力较强。相关性分析结果表明,总酚含量与极性组分自由基清除能力(DPPH自由基、ABTS阳离子自由基清除率)存在显著正相关性($r=0.91$ 、 $r=0.96$, $P<0.05$),甾醇与非极性组分DPPH自由基清除能力存在正相关关系。主成分分析结果表明PC1和PC2可以将5种不同工艺制备的油莎豆油很好地区分开。本研究基于多变量分析比较了不同工艺对油莎豆油品质的影响,可为优质油莎豆油产品的开发提供一定的理论参考。

参考文献:

- [1] 曹琦琦,任永峰,路战远,等.油莎豆的特性及其开发利用研究进展[J].北方农业学报,2022,50(1):66-74. DOI:10.12190/j.issn.2096-1197.2022.01.09.
- [2] 张学昆.我国油莎豆产业研发进展报告[J].中国农村科技,2019(4):67-69.
- [3] ADENOWO A F, KAZEEM M I. Tiger nut as a functional food, pharmacological and industrial agent: a mini review[J]. Annals of Science and Technology, 2020, 5(1): 31-38. DOI:10.2478/ast-2020-0004.

- [4] EZEH O, GORDON M H, NIRANJAN K. Tiger nut oil (*Cyperus esculentus* L.): A review of its composition and physico-chemical properties[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2014, 116: 783-794. DOI:10.1002/ejlt.201300446.
- [5] 金春爱, 王荣灿, 王馨翊, 等. 核桃油与常用植物油中37种脂肪酸和角鲨烯含量比较[J]. 食品工业科技, 2022, 43(12): 261-267. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2021090043.
- [6] 于坤, 禹晓, 程晨, 等. 制油工艺对亚麻籽油品质及脂质伴随物含量的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(16): 233-243. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191020-208.
- [7] 秦玉川, 刘本同, 薛锦松, 等. 冷榨法与热榨法制取山茶油品质差异研究[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(5): 97-104.
- [8] RAI A, MOHANTY B, BHARGAVA R. Supercritical extraction of sunflower oil: a central composite design for extraction variables[J]. Food Chemistry, 2016, 192: 647-659. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.07.070.
- [9] 连四超, 刘玉兰, 陈璐, 等. 油莎豆油亚临界丁烷萃取条件优化及产品品质研究[J]. 中国油脂, 2022, 47(4): 9-14. DOI:10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.210700.
- [10] 刘义军, 卜梦婷, 谭戈, 等. 不同提取方法对牛油果油理化特性、抗氧化性能及脂肪酸组成的对比研究[J]. 四川农业大学学报, 2020, 38(2): 161-167. DOI:10.16036/j.issn.1000-2650.2020.02.006.
- [11] 敬思群, 艾百拉·热合曼, 张艳宜. 水酶法-冻融耦合技术提取油莎豆油工艺优化[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(10): 182-188. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.2012.10.016.
- [12] 杨瑞金, 倪双双, 张文斌, 等. 水媒法提取食用油技术研究进展[J]. 农业工程学报, 2016, 32(9): 308-314. DOI:10.11975/j.issn.1002-6819.2016.09.043.
- [13] 段蕾. 油莎豆油提取及其氧化稳定性研究[D]. 长春: 长春大学, 2020: 1-63.
- [14] 彭丹, 郭贺, 夏子文, 等. 微波辅助提取油莎豆油的工艺优化研究[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(11): 31-34.
- [15] 刘秀妨, 范刘敏, 刘哲, 等. 提取方法对油莎豆油理化特性及抗氧化能力的影响[J]. 粮食与油脂, 2018, 31(10): 45-47.
- [16] 刘玉兰, 田瑜, 王璐阳, 等. 不同制油工艺对油莎豆油品质影响的研究[J]. 中国油脂, 2016, 41(7): 1-5.
- [17] GUO Tingting, WAN Chunyun, HUANG Fenghong, et al. Evaluation of quality properties and antioxidant activities of tiger nut (*Cyperus esculentus* L.) oil produced by mechanical expression or/with critical fluid extraction[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 141: 110915. DOI:10.1016/j.lwt.2021.110915.
- [18] 冯红霞, 常云鹤, 马立志, 等. 水代法制备核桃油过程中冷冻解冻破乳工艺的优化[J]. 食品工业, 2020, 41(1): 105-108.
- [19] 糟帆, 丁彩云, 马玉婷, 等. 冷/热榨亚麻籽油品质及抗氧化活性研究[J]. 中国油脂, 2022, 47(9): 13-18; 25. DOI:10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.210479.
- [20] 刘国艳. 茶叶籽油生理活性成分分析及极性伴随物研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017: 22-24.
- [21] 李文, 王伟, 关荣发, 等. 固相萃取-超高效液相色谱法测定橄榄油中角鲨烯含量[J]. 食品工业, 2021, 42(3): 303-309.
- [22] 徐向华, 张欣, 于瑞祥, 等. 高效液相色谱法同时测定植物油中角鲨烯、生育酚和甾醇[J]. 食品科学, 2015, 36(16): 141-147. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201516026.
- [23] 冯文欢, 吴正章, 张鹏, 等. HPLC-UV法测定植物甾醇中3种甾醇单体的含量[J]. 食品工业科技, 2019, 40(5): 244-248. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2019.05.040.
- [24] 杨福明, 马莺. 高效液相色谱法同时检测植物甾醇与植物甾醇酯[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(6): 134-138; 145. DOI:10.3969/j.issn.1003-0174.2017.06.023.
- [25] 张瑜, 王雪妍, 汪雪芳, 等. 高效液相色谱法测定植物油料油脂中生育酚含量[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(12): 243-248. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.030954.
- [26] 李晓栋. 提高冷榨芝麻油氧化稳定性的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2017: 24-25.
- [27] 黄健花, 宋志华, 刘慧敏, 等. 植物油的不同组分DPPH自由基清除能力及其与微量有益成分含量的相关性[J]. 中国油脂, 2017, 42(2): 67-70; 92. DOI:10.3969/j.issn.1003-7969.2017.02.016.
- [28] 周洋. 加工对亚麻籽油有益脂质伴随物和抗氧化能力的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2018: 18-21.
- [29] 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201701022.
- [30] 符成刚, 刘文玉, 陈友志, 等. 加热温度对新疆马脂理化性质、脂肪酸及挥发性风味化合物的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(16): 54-60. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200628-363.
- [31] 王屋梁, 李凯, 杨晓宇, 等. 制油工艺对花生油品质的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(9): 21-25. DOI:10.3969/j.issn.1003-7969.2019.09.005.
- [32] ROSELLÓ-SOTO E, POOJARY M M, BARBA F J, et al. Tiger nut and its by-products valorization: from extraction of oil and valuable compounds to development of new healthy products[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2018, 45: 306-312. DOI:10.1016/j.ifset.2017.11.016.
- [33] 宋二立, 刘玉兰, 朱文学, 等. 原料品质和制油方法对油莎豆油综合品质的影响[J]. 粮食与油脂, 2022, 35(3): 99-103; 126.
- [34] HU Bin, ZHOU Kang, LIU Yuntao, et al. Optimization of microwave-assisted extraction of oil from tiger nut (*Cyperus esculentus* L.) and its quality evaluation[J]. Industrial Crops & Products, 2018, 115: 290-297. DOI:10.1016/j.indcrop.2018.02.034.
- [35] 周靖, 刘文玉, 陈友志, 等. 制备工艺对番茄籽油品质的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(5): 76-83. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20201201-012.
- [36] 彭常梅, 方锐琳, 赖敏, 等. 不同提取方法对牡丹籽油品质的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(3): 104-111. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200125-277.
- [37] ZENG Junpeng, XIAO Ting, NI Xinggang, et al. The comparative analysis of different oil extraction methods based on the quality of flaxseed oil[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 107: 104373. DOI:10.1016/j.jfca.2021.104373.
- [38] 朱云. 植物油中角鲨烯含量及其在油脂加工与使用过程中的变化[J]. 中国油脂, 2019, 44(12): 136-138.
- [39] 曹子伦, 雷芬芬, 郑竟成, 等. 不同产地南瓜籽油组成及氧化稳定性的差异[J]. 食品科学, 2022, 43(12): 283-288. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210821-271.
- [40] 陈田, 戴思慧, 沈鹏原, 等. 裸仁南瓜籽油活性成分分析及抗氧化能力评价[J]. 食品与机械, 2018, 34(10): 152-157. DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2018.10.031.
- [41] 马莹莹, 姚金彤, 张超, 等. 茶叶籽油酚类化合物抗氧化作用机制研究新进展[J]. 化学工程师, 2018, 32(9): 47-51. DOI:10.16247/j.cnki.23-1171/tq.20180947.
- [42] 田丹丹, 李艳, 梅晓宏. 牛油果中植物甾醇的鉴定及抗氧化、抑菌活性[J]. 食品科学, 2019, 40(3): 30-35. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20171016-118.
- [43] AMAROWICZ R. Squalene: a natural antioxidant[J]. European Journal of Lipid Science & Technology, 2009, 111(5): 411-412. DOI:10.1002/ejlt.200900102.