

精炼过程对油莎豆油品质的影响

蔡 硕¹, 张 霞¹, 朱艳书², 于伟明², 孙立军¹, 王玉堂¹

(1. 西北农林科技大学 食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100;

2. 新疆快乐生活生态农业科技有限公司, 新疆 喀什 844200)

摘要:旨在为油莎豆油的精深加工提供参考,对低温压榨油莎豆原油进行精炼,分析不同精炼工序(脱胶、脱酸、脱色、脱臭)油莎豆油的理化性质、营养成分和抗氧化能力,并对各指标进行相关性分析,明确精炼过程对油莎豆油品质的影响。结果表明:与油莎豆原油相比,脱胶可显著降低油莎豆油的过氧化值,磷脂含量和 $(\gamma + \beta) - \delta$ -生育酚含量;脱酸显著降低油莎豆油的酸值、总酚含量和 α -生育酚含量;脱色显著提高油莎豆油的色度值 a^* 绝对值和 L^* 值,改变其挥发性成分的组成,降低色度值 b^* 值、总酚含量和抗氧化能力,同时损失大量的生育酚;脱臭显著降低油莎豆油色度值 a^* 绝对值、 b^* 值,碘值,磷脂含量和 $(\gamma + \beta) - \delta$ -生育酚含量,增加过氧化值、色度值 L^* 值、紫外消光系数(K_{232} 、 K_{270}),并在脱色的基础上进一步降低其抗氧化能力。相关性分析表明,油莎豆油的抗氧化能力与生育酚[α -、 $(\gamma + \beta) - \delta$ -生育酚]、总酚含量呈显著正相关($p < 0.05$)。综上,各精炼工序对油莎豆油基本理化性质、营养成分和抗氧化能力均有影响,其中脱臭对油莎豆油品质的影响最大。

关键词:油莎豆油;精炼;理化性质;营养成分;抗氧化能力

中图分类号:TS225.1;TS201.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2025)02-0014-09

Effect of refining process on quality of *Cyperus esculentus* L. oil

CAI Shuo¹, ZHANG Xia¹, ZHU Yanshu², YU Weiming²,

SUN Lijun¹, WANG Yutang¹

(1. College of Food Science and Engineering, Northwest Agricultural and Forest University,

Yangling 712100, Shannxi, China; 2. Xinjiang Happy Life Eco-Agriculture Technology

Co., Ltd., Kashgar 844200, Xinjiang, China)

Abstract: In order to provide reference for the deep processing of *Cyperus esculentus* L. oil, low-temperature pressed *Cyperus esculentus* L. crude oil was refined, and the physicochemical properties, nutritional components, and antioxidant capacity of *Cyperus esculentus* L. oil in different refining processes (degumming, deacidification, decolorization, deodorization) were determined, and the correlation of various indicators was analyzed to clarify the effect of refining process on the quality of *Cyperus esculentus* L. oil. The results showed that compared with crude oil, degumming significantly reduced the peroxide value, phospholipid content and contents of $(\gamma + \beta) - \delta$ -tocopherol of *Cyperus esculentus* L. oil. Deacidification significantly reduced the acid value, total phenols content, and α -tocopherol content of *Cyperus esculentus* L. oil. Decolorization significantly increased the a^* absolute value and L^* value of *Cyperus esculentus* L. oil, changed the composition of its volatile components, reduced b^* value, total phenols content and antioxidant capacity, while losing a large amount of

tocopherol. Deodorization significantly reduced the a^* absolute value, b^* value, iodine value, phospholipid content and contents of $(\gamma + \beta) - \delta$ -tocopherol of *Cyperus esculentus* L. oil, increased the peroxide value, L^* value, and UV extinction coefficient (K_{232} , K_{270}), and further reduced its antioxidant capacity on the basis of

收稿日期:2023-09-12;修回日期:2024-10-07

基金项目:国家自然科学基金项目(32272323)

作者简介:蔡 硕(1999),女,硕士研究生,研究方向为油莎豆油精炼及其对高脂膳食小鼠的体内代谢影响(E-mail) cs1547374964@163.com。

通信作者:王玉堂,教授(E-mail) wyt991023@nwsuaf.edu.cn。

decolorization. Correlation analysis showed that the antioxidant capacity of *Cyperus esculentus* L. oil was significantly positively correlated with the tocopherol (α -, ($\gamma + \beta$ -), δ - tocopherol) content and total phenols content ($p < 0.05$). In summary, each refining process has a significant impact on the basic physicochemical properties, nutritional components, and antioxidant capacity of *Cyperus esculentus* L. oil, in which deodorization has the greatest impact on the quality of *Cyperus esculentus* L. oil.

Key words: *Cyperus esculentus* L. oil; refining; physicochemical property; nutritional composition; antioxidant capacity

油莎豆(*Cyperus esculentus* L.)为莎草科、莎草属一年生草本植物,又名铁荸荠、地下核桃、人参果等,其块茎营养物质兼具薯类和坚果类作物特性,是一种优质、高产、综合利用价值很高的新型植物油料资源^[1]。油莎豆单产 11 250 ~ 15 000 kg/hm²,远高于大豆、花生和油菜籽,是目前油料作物中地下块茎(干果)产量最高的作物^[2]。油莎豆富含淀粉(25% ~ 40%)、油脂(20% ~ 30%)、糖类(15% ~ 20%)和蛋白质(5% ~ 10%)以及多种维生素、矿物质和生物活性因子,具有很强的自由基清除能力和抑制脂质过氧化、抗炎、抗菌、抗细胞凋亡等作用^[3]。此外,油莎豆还具有活血、缓解消化不良、预防心脏病和血栓形成等^[4]药用作用。

油莎豆油是油莎豆经过压榨或浸出得到的油脂^[5],其脂肪酸组成与橄榄油相似,富含油酸和亚油酸,并且色泽清亮、风味清香,具有坚果油的香味,是一种优质的食用油^[6]。近年来,随着食品工业的不断发展,制油方式层出不穷,其中压榨作为一种主要的制油工艺,其可最大程度保留油脂中的营养成分,但其得到的原油中常含有色素、黏液、金属离子等杂质,影响油脂的稳定性,不利于后续加工储藏,因此需要适度精炼以在保证油脂营养品质的基础上提升其综合品质。精炼是常见的植物油处理方式,其过程一般包括脱胶、脱酸、脱色、脱臭等,目的是脱除有害物质,改善气味和色泽,提高油脂的品质^[7]。然而,精炼在使油脂获得良好物理特性的同时,也会造成营养成分损失。目前已有精炼对油莎豆油品质影响的相关报道,但一般以溶剂浸出油莎豆油为原料,鲜见关于压榨油莎豆油精炼研究的相关报道。

本研究以低温压榨油莎豆油为原料,分析其在精炼过程(脱胶、脱酸、脱色、脱臭)中理化特性(色泽、相对密度、酸值、过氧化值、紫外消光系数、碘值、皂化值、挥发性成分)、营养特性(总酚含量、磷脂含量、生育酚种类及含量)、极性成分与非极性成分的

体外抗氧化能力(DPPH 自由基清除率、ABTS⁺ 自由基清除率、羟自由基清除率)变化,以期油莎豆油的精深加工提供理论依据和技术参考。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

油莎豆原油(低温压榨工艺制取),购于新疆快乐生活生态农业科技有限公司;磷酸、氢氧化钠、正己烷、碳酸钠等,均为分析纯;甲醇,色谱纯;漂白土;活性炭;没食子酸标准品;福林酚试剂; α -、 β -、 γ -、 δ -生育酚标准品。

1.1.2 仪器与设备

ETS-D5 型恒温磁力搅拌器,德国 IKA 集团;HC-3018R 型高速冷冻离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司;旋转蒸发器,上海研承仪器有限公司;SHZ-D(III)型循环水式真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司;Essentia LC-16 型高效液相色谱仪,岛津仪器苏州有限公司;数显恒温磁力搅拌加热套;UV-1700 型紫外-可见分光光度计,日本岛津公司;Ci7600 色度仪,爱色丽(上海)色彩科技有限公司;RAX170 型折光仪、DMA 4100M 型密度计联用仪,奥地利安东帕公司;PEN3 电子鼻,德国 Airsense 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 油莎豆油的精炼

1.2.2.1 脱胶

取适量油莎豆原油于烧杯中,置于恒温磁力搅拌器上加热到 60℃,预热 5 min 后,加入油质量 0.15% 的体积分数为 85% 的磷酸,连续搅拌,然后加入油质量 3% 的同温蒸馏水,搅拌 20 min,静置沉降,5 000 r/min 离心 20 min,分离上清,得到脱胶油。

1.2.2.2 脱酸

取适量脱胶油加热至 75℃,按 0.5% 超量碱添加质量分数 0.1% 的氢氧化钠溶液,磁力搅拌 20 min,当出现絮状皂析出时,降低搅拌速率并以 1℃/min 升温至 90℃,恒温慢速搅拌 10 min,当油皂

明显分离时停止搅拌,5 000 r/min 离心 20 min 以除去皂。取上层油用油质量 15% 的微沸蒸馏水洗涤 2~3 次至中性,之后升温至 125 °C 脱水干燥,得脱酸油。

1.2.2.3 脱色

取适量脱酸油水浴加热至 90 °C,加入油质量 3% 的漂白土和 0.8% 的活性炭,磁力搅拌 30 min 后,5 000 r/min 离心 20 min,分离上清,得到脱色油。

1.2.2.4 脱臭

取适量脱色油于三口烧瓶内,加入磁力转子和玻璃珠,接通直形冷凝器的冷却水,将三口烧瓶放入水蒸气蒸馏脱臭装置中,启动真空泵,使系统残压维持在 1 kPa 以下,将油预热到 100 °C 以上,开启直接蒸汽导管上的旋塞,通入直接蒸汽,当油温升到 240 °C 时,维持该温度脱臭 100~120 min。脱臭完毕后,关闭直接蒸汽旋塞,使油在搅拌情况下进行自然冷却,当油温降至 70 °C 以下时,关闭真空泵和冷却水,破除真空,得到脱臭油。

1.2.3 油莎豆油理化特性的测定

使用色度仪测定红绿值(a^* 值)、黄蓝值(b^* 值)、明暗度(L^* 值);使用折光仪、密度计联用仪测定相对密度;参照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》测定过氧化值;参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》测定酸值;参照 GB/T 5534—2008《动植物油脂 皂化值的测定》测定皂化值;参照 GB/T 5532—2008《动植物油脂 碘值的测定》测定碘值;参照 GB/T 22500—2008《动植物油脂 紫外吸光度的测定》测定油莎豆油在 232、270 nm 波长下的紫外消光系数(K_{232} 、 K_{270})。

挥发性成分分析:将 5 mL 油莎豆油装入顶空进样瓶,密封,室温下平衡 30 min 后,顶空取样,进电子鼻(预热 40 min)进行数据采集。电子鼻数据采集参数设置为采集时间 60 s、数据采集延迟 300 s。每个样品平行测定 10 次,由 Origin Pro 2022 进行数据分析及作图。电子鼻传感器性能见表 1。

表 1 电子鼻传感器性能

Table 1 Performance of electronic nose sensors

传感器	响应特性
W1C	芳香成分
W5S	对氮氧化合物灵敏
W3C	对芳香族氮化合物灵敏,氨类
W6S	对氢气灵敏
W5C	烷烃芳香成分
W1S	对甲基类成分灵敏

续表 1

传感器	响应特性
W1W	对烯类和硫化化合物、有机化合物灵敏
W2S	对醇类成分灵敏
W2W	对有机硫化物和芳香成分灵敏
W3S	对甲基脂肪族化合物、烷烃类成分灵敏

1.2.4 油莎豆油体外抗氧化能力测定

1.2.4.1 油莎豆油极性和非极性萃取液的制备

极性萃取液:称取 4.0 g 油莎豆油,加入 5 mL 甲醇,旋涡振荡 3 min,3 000 r/min 离心 15 min,取上层清液,重复萃取 4 次,合并萃取液,用甲醇定容至 40 mL,配制成质量浓度为 100 mg/mL 的极性萃取液。

非极性萃取液:用乙酸乙酯溶解上述萃取后残余的非极性部分,并定容至 40 mL,配制成质量浓度为 100 mg/mL 的非极性萃取液。

1.2.4.2 DPPH 自由基清除率测定

参考白章振等^[8]的方法,并适当修改。分别配制 1 mmol/L 的 DPPH-乙醇溶液和 100 mg/mL 的油莎豆油样品溶液,4 °C 冷藏备用。DPPH-乙醇溶液临用前配制成 0.2 mmol/L 的 DPPH 使用液。精密量取 2.5 mL DPPH 使用液和 0.5 mL 样品溶液混匀,避光显色 40 min,于 517 nm 波长处测定吸光度(A_s)。以无水乙醇作为空白对照,于 517 nm 波长处测定吸光度(A_0)。DPPH 自由基清除率(Y_1)按式(1)计算。

$$Y_1 = \frac{A_0 - A_s}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.2.4.3 ABTS⁺ 自由基清除率测定

用分析天平称取 0.192 12 g ABTS,用蒸馏水定容至 50 mL,制备浓度约为 7 mmol/L 的 ABTS 溶液。再称取 0.033 44 g 过硫酸钾,用蒸馏水定容至 50 mL,制备浓度约为 2.45 mmol/L 的过硫酸钾溶液。把 50 mL ABTS 溶液和 50 mL 过硫酸钾溶液混合,在黑暗室温下保存 12 h。然后用无水乙醇将混合液稀释至 734 nm 波长处吸光度为 0.7 左右(无水乙醇与混合液体积比约为 40:1),制备 ABTS⁺ 自由基工作液。取 4 mL ABTS⁺ 自由基工作液和 2 mL 无水乙醇混匀,静置 6 min,于 734 nm 波长下测定其吸光度(A_0);取 4 mL ABTS⁺ 自由基工作液和 2 mL 样品溶液混匀,静置 6 min,于 734 nm 波长下测定其吸光度(A_1)。ABTS⁺ 自由基清除率(Y_2)按式(2)计算。

$$Y_2 = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

1.2.4.4 羟自由基清除率

参考李清清等^[9]的方法,并适当修改。在试管中加入 9 mmol/L 的 FeSO₄ 溶液、8.8 mmol/L 的 H₂O₂ 溶液以及 9 mmol/L 的水杨酸-乙醇溶液各 2 mL,再加入 2 mL 样品溶液,混匀,37℃ 水浴加热 0.5 h,于 510 nm 波长下测定吸光度(A₁),以蒸馏水代替样品溶液,测定吸光度(A₀),以蒸馏水代替 H₂O₂ 溶液测定吸光度(A₂)。羟自由基清除率(Y₃)按式(3)计算。

$$Y_3 = \frac{A_0 - (A_1 - A_2)}{A_0} \times 100\% \quad (3)$$

1.2.5 营养成分含量测定

1.2.5.1 总酚

参考王亚杰等^[10]的方法,并适当修改。

标准溶液的配制:配制 100 μg/mL 的没食子酸标准品母液,并稀释成质量浓度分别为 5、10、20、30、40、50 μg/mL 的标准溶液。

样品前处理:精确称取 1.00 g 油莎豆油于离心管中,加入 1 mL 异丙醇和 5 mL 甲醇,涡旋混合 1 min,50℃ 水浴萃取 30 min,静置冷却后,8 000 r/min 离心 5 min,取上层溶液。重复萃取 3 次,合并上层溶液,45℃ 减压浓缩后,用甲醇定容至 5 mL,待测。

样品测定: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 质量分数 7.5% 的 Na₂CO₃ 溶液和 6.5 mL 蒸馏水,旋涡振荡 1 min,避光放置 1 h 显色,在 765 nm 波长下测定吸光度。通过以没食子酸标准品绘制的标准曲线方程计算总酚含量。

1.2.5.2 磷脂

磷脂含量按 GB/T 5537—2008《粮油检验 磷脂含量的测定》进行测定。

1.2.5.3 生育酚

参考李晴等^[11]的方法,并适当修改。

标准溶液的配制:用乙醇配制 250 μg/mL 的生育酚标准品溶液,再用乙醇稀释为质量浓度分别为 0.50、1.00、5.00、10.00、20.00、50.00、100.00 μg/mL 的系列标准工作液。

样品前处理:称取 0.50 g 油莎豆油于 50 mL 离心管中,加入 10.00 mL 甲醇,振荡提取 10 min,以 4 000 r/min 离心 5 min,取 5.00 mL 提取液,避光氮吹干,用 1.00 mL 甲醇定容,过 0.22 μm 有机相滤膜,待液相色谱测定。

液相色谱条件:反向 C18 色谱柱(250 mm × 4.6 mm,5 μm);柱温 25℃;流动相为甲醇-水(体积比 98:2),等度洗脱,流速 1.0 mL/min;荧光检测器,激

发波长 295 nm,发射波长 330 nm;分离时间 30 min;进样量 20 μL。

以生育酚标准品保留时间定性,将各生育酚峰面积代入以生育酚标准品绘制的标准曲线方程计算样品中各生育酚含量。

1.2.6 数据统计分析

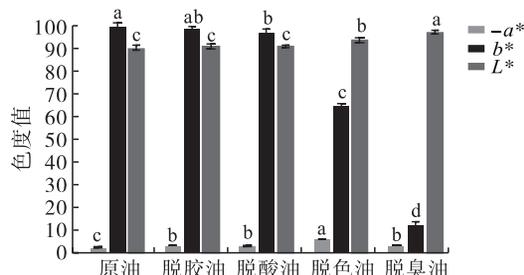
实验结果表示为“平均值 ± 标准差”(n = 3),采用 OriginPro 2022 软件和 GraphPad Prism 9.5.0 软件绘图,采用 SPSS Statistics 24.0(IBM)软件对数据进行方差分析,显著性水平为 p < 0.05。

2 结果与分析

2.1 精炼过程对油莎豆油理化特性的影响

2.1.1 对色泽的影响

油莎豆油中的色素主要分为两类:一类是油脂中天然存在的色素,如类胡萝卜素、叶绿素及黄酮类色素等;另一类是油脂在生产、加工、贮藏、使用过程中产生的加工色素,如美拉德反应产物、甘油三酯和磷脂的氧化产物等。油脂最终呈现的色泽是各种色素共同作用的结果^[12]。色度值中 L* 正值数值越大,代表样品的明亮度越大;a* 正值数值越大,代表样品色泽越偏红,反之则偏绿;b* 正值数值越大,代表样品色泽越偏黄,反之则偏蓝。精炼对油莎豆油色泽的影响见图 1。



注:同一指标不同字母表示有显著性差异(p < 0.05)。下同

Note: Different letters of the same index indicate significant differences (p < 0.05). The same below

图 1 精炼对油莎豆油色泽的影响

Fig. 1 Effect of refining on the color of *Cyperus esculentus* L. oil

由图 1 可知,随着精炼的进行,油莎豆油 b* 值显著降低,L* 值显著增大,a* 值绝对值则先增大后减小,表明油莎豆油随着精炼的进行明亮度越来越高,色泽也变成接近透亮的黄色。实验过程中发现,油莎豆原油、脱胶油与脱酸油的颜色相差不大,更偏向深黄色和亮橙色,而脱色油和脱臭油的颜色逐渐透亮。

2.1.2 对基本理化性质的影响

精炼过程对油莎豆油基本理化性质的影响见表 2。

表2 精炼对油莎豆油基本理化性质的影响

Table 2 Effects of refining on basic physicochemical properties of *Cyperus esculentus* L. oil

指标	原油	脱胶油	脱酸油	脱色油	脱臭油
相对密度	0.912 0 ± 0.001 0 ^d	0.912 1 ± 0.000 1 ^c	0.912 2 ± 0.000 2 ^b	0.912 1 ± 0.000 0 ^c	0.913 2 ± 0.000 5 ^a
过氧化值/(mmol/kg)	4.68 ± 0.21 ^b	4.22 ± 0.06 ^c	4.47 ± 0.06 ^{bc}	4.25 ± 0.01 ^c	5.34 ± 0.43 ^a
酸值(KOH)/(mg/g)	3.32 ± 0.06 ^a	3.43 ± 0.09 ^a	2.82 ± 0.08 ^b	2.74 ± 0.07 ^{bc}	2.62 ± 0.10 ^c
皂化值(KOH)/(mg/g)	176.28 ± 1.02 ^d	177.33 ± 1.15 ^d	198.45 ± 1.05 ^a	195.57 ± 1.05 ^b	183.07 ± 1.30 ^c
碘值(I)/(g/100 g)	71.15 ± 3.16 ^{ab}	76.50 ± 2.27 ^a	77.69 ± 1.61 ^a	76.18 ± 6.30 ^a	68.84 ± 0.77 ^b

注:同行不同字母表示有显著性差异($p < 0.05$)

Note: Different letters in the same row indicate significant differences ($p < 0.05$)

相对密度是油脂重要的物理参数,对于油脂的输送、传热与传质具有重要影响。由表2可知,油莎豆油的相对密度在0.912 0~0.913 2范围内浮动。过氧化值主要反映油脂氧化变质的程度。油莎豆原油的过氧化值为4.68 mmol/kg,脱胶后显著降低至4.22 mmol/kg,脱酸、脱色过程中过氧化值变化不大,而脱臭后油莎豆油的过氧化值显著升高,这是由脱臭过程中的高温和水蒸气易使油莎豆油发生氧化反应产生过氧化物^[13]造成的。油莎豆原油酸值(KOH)为3.32 mg/g,经过脱胶处理后略微增长至3.43 mg/g,原因有可能是磷酸并未完全与油莎豆油中的胶溶性杂质结合而略有残余,导致酸值小幅上升;碱炼脱酸使油莎豆油的酸值(KOH)降至2.82 mg/g,降低了约18%;脱色和脱臭也使油莎豆油酸值有不同程度的降低,脱臭后油莎豆油酸值降低的原因在于脱臭过程中部分游离脂肪酸和无机酸被高温水蒸气从体系中带走。皂化值也常用来评价油脂品质,皂化值较大,说明脂肪酸分子质量较小。脱酸后的油莎豆油皂化值最大,脱臭油皂化值与原油相比略微上升。碘值越大,说明不饱和脂肪酸含量越高,油脂越容易酸败变质^[14]。油莎豆油的碘值(I)小于100 g/100 g,属于不干性油脂。脱胶、脱酸、脱色均使油莎豆油的碘值稍有上升但无显著性差异($p > 0.05$),这与Roodaki等^[13]的研究结果一致;脱臭阶段,油莎豆油的碘值(I)显著下降至68.84 g/100 g,这可能与脱臭过程中的高温环境有关。

2.1.3 对紫外消光系数的影响

不同脂肪酸组成在紫外光谱区表现出不同的吸收光谱,其可以评价油脂的氧化程度。 K_{232} 和 K_{270} 常用来分别评估样品中初级氧化产物与次级氧化产物的含量。精炼过程对油莎豆油紫外消光系数的影响见图2。

从图2可以看出,随着精炼的进行,油莎豆油的 K_{270} 呈先下降后上升的趋势,其中脱臭的影响最大,

同时,相比脱胶、脱酸、脱色,脱臭对油莎豆油 K_{232} 的影响也最大,其原因可能是脱臭过程中高温和水蒸气的双重作用导致油莎豆油产生了更多的初级氧化产物,同时初级氧化产物进一步分解,使次级氧化产物含量也明显上升^[15]。

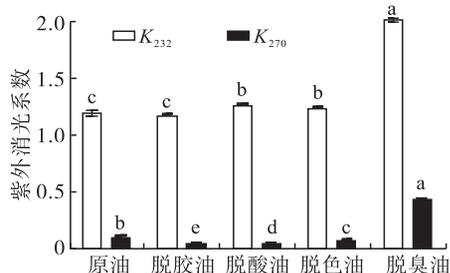


图2 精炼对油莎豆油紫外消光系数的影响

Fig. 2 Effect of refining on the UV extinction coefficient of *Cyperus esculentus* L. oil

2.1.4 对挥发性成分的影响

雷达图能直观地观察到不同样品的挥发性成分在不同传感器中响应信号的差异。油莎豆油挥发性成分雷达图见图3。

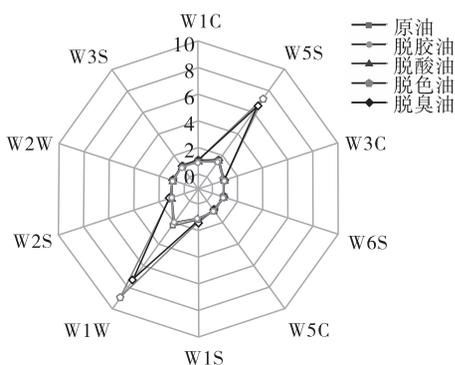


图3 油莎豆油挥发性成分雷达图

Fig. 3 Radar chart of volatile components in *Cyperus esculentus* L. oil

由图3可知:油莎豆原油、脱胶油、脱酸油的各传感器的响应信号相差不大,说明脱胶、脱酸对油莎豆油的挥发性成分几乎无影响;相较于油莎豆原油、

脱胶油、脱酸油、脱色油和脱臭油的 W5S 和 W1W 的响应信号均明显增大,这可能与脱色过程中 90 °C 高温导致的油脂氧化及脱臭进一步去除异味物质^[16]有关。总的来说,传感器 W1W 的响应值最大,其次是传感器 W5S,这表明烯类化合物、硫类化合物、有机化合物和氮化合物在油莎豆油的风味中起着重要作用。

2.2 精炼过程对油莎豆油体外抗氧化能力的影响

精炼过程中油脂的自动氧化容易影响其品质,而植物油的自动氧化是从自由基反应开始的。因此,以 DPPH 自由基、ABTS⁺ 自由基、羟自由基清除率为指标,评价精炼过程中油莎豆油的抗氧化能力。

精炼对油莎豆油极性组分和非极性组分自由基清除率的影响见图 4。

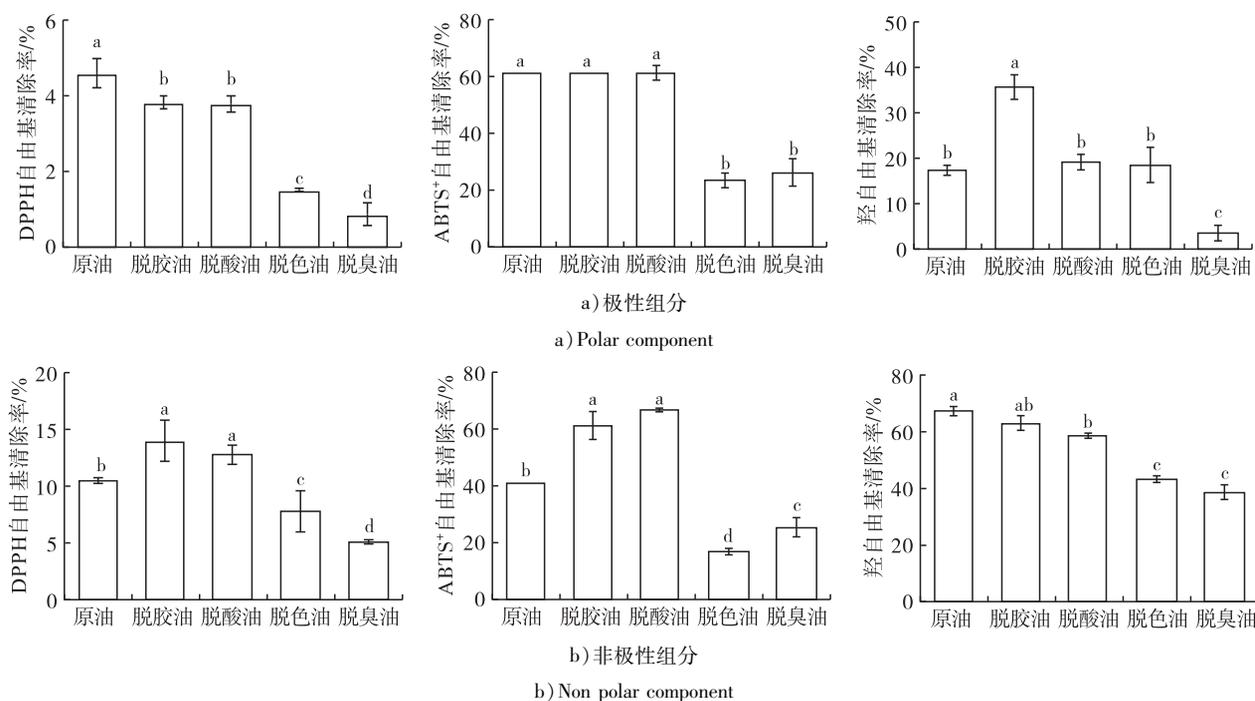


图 4 精炼对油莎豆油极性组分和非极性组分自由基清除率的影响

Fig. 4 Effect of refining on free radical scavenging rate of polar and non polar components in *Cyperus esculentus* L. oil

由图 4 可知,精炼过程中,油莎豆油极性组分的 DPPH 自由基清除能力逐渐降低。油莎豆原油中非极性组分的 DPPH 自由基清除率约为 10%,脱胶后增长至 14%,然后随着精炼的进行逐渐降低至脱臭油的 5% 左右,这与稻米油精炼前后的变化相似^[17]。油莎豆油对 DPPH 自由基的清除能力主要来自非极性组分,然而油莎豆油的 DPPH 自由基清除能力并非极性组分和非极性组分的简单加和^[18],油莎豆油各组分间及各组分中的抗氧化物质是否存在相互作用,仍有待进一步研究。

由图 4 可知:油莎豆油极性组分的 ABTS⁺ 自由基清除能力总体略高于非极性组分;脱胶和脱酸对油莎豆油极性组分的 ABTS⁺ 自由基清除能力无显著影响,但脱色和脱臭影响显著($p < 0.05$)。5 种不同油莎豆油非极性组分对 ABTS⁺ 自由基清除能力大小依次为脱酸油 > 脱胶油 > 原油 > 脱臭油 > 脱色油,脱酸油极性组分和非极性组分都具有最强的 ABTS⁺ 自由基清除能力。

羟自由基可通过细胞膜与脂质、DNA 以及蛋白

质等生物大分子相互作用对组织造成损伤,或引起氧化损伤^[19]。由图 4 可知,油莎豆油极性组分和非极性组分均对羟自由基具有一定的清除作用,且非极性组分的羟自由基清除能力显著大于极性组分。脱胶显著提升了油莎豆油极性组分的羟自由基清除率,然后随着精炼的进行逐步降低至脱臭油的 3.7%。随着精炼的进行,油莎豆油非极性组分对羟自由基的清除能力呈梯度降低的趋势,从原油的 67.10% 下降到脱臭油的 38.69%。

2.3 精炼过程对油莎豆油营养成分的影响

2.3.1 对总酚含量的影响

油莎豆油营养成分的含量与油料品种、生长过程、存储条件和加工方式等因素密不可分^[20]。精炼对油莎豆油总酚含量的影响见图 5。

由图 5 可知,随精炼的进行油莎豆油总酚含量持续降低。油莎豆原油(24.97 mg/kg)、脱胶油(24.57 mg/kg)、脱酸油(20.29 mg/kg)、脱色油(15.17 mg/kg)、脱臭油(14.52 mg/kg)的总酚含量存在差异,精炼过程总酚损失率为 41.85%,其中脱

色过程总酚含量降幅最大,损失率为 25.23%,这主要是因为酚类化合物热稳定性较差,在高温状态下不稳定、易分解所致。总酚在脱胶、脱酸、脱臭过程的损失率分别为 1.60%、17.42%、4.28%,脱酸导致油莎豆油总酚含量降低的原因是大部分酚类物质属于弱酸性,在脱酸过程中容易与碱液发生反应造成损失^[21]。

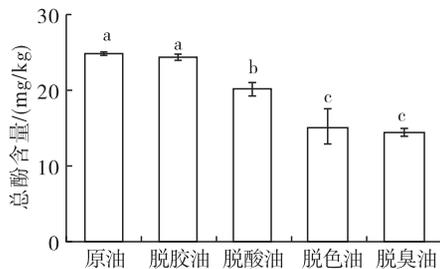


图5 精炼对油莎豆油总酚含量的影响

Fig. 5 Effect of refining on total phenols content in *Cyperus esculentus* L. oil

2.3.2 对磷脂含量的影响

磷脂是一种天然含磷的多种类脂混合物,不仅具有较高的营养价值,还具有调节代谢、改善记忆、预防血管疾病和动脉粥样硬化、延缓衰老等功能。植物原油中除了含有磷脂外,还含有蛋白质、黏液质和糖脂

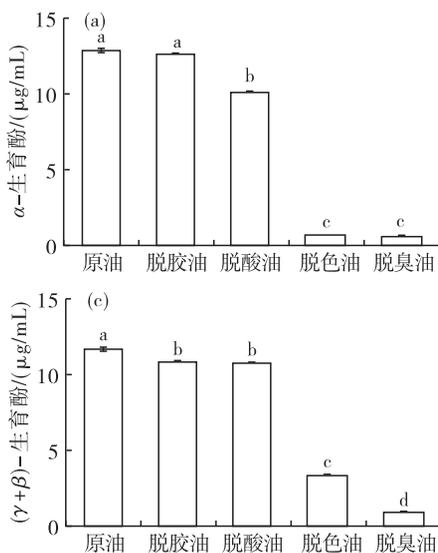


图7 精炼对油莎豆油中生育酚含量的影响

Fig. 7 Effect of refining on tocopherol content in *Cyperus esculentus* L. oil

由图7可知,油莎豆油中的生育酚均以 α -生育酚为主,不同精炼工序对油莎豆油中生育酚含量有显著影响($p < 0.05$)。油莎豆原油中的生育酚总量最高并随着精炼的进行不断降低,最终降至脱臭油的 $2.09 \mu\text{g/mL}$,这可能是由于精炼过程中高温条件不断促进油莎豆油氧化反应发生,生育酚作为其内源抗氧化剂随油脂氧化的深入而被消耗,另外,脱臭过程中部分生育酚由于高真空、高温条件下的挥发性被转移至脱臭馏出物中。相比于其他的生育酚单体,

等油脂伴随物^[22]。由于植物原油中胶体物质以磷脂为主,所以磷脂含量的高低是评价脱胶效果的重要指标。精炼对油莎豆油磷脂含量的影响见图6。

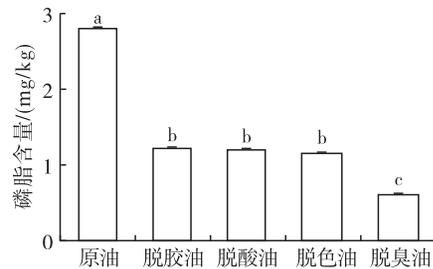


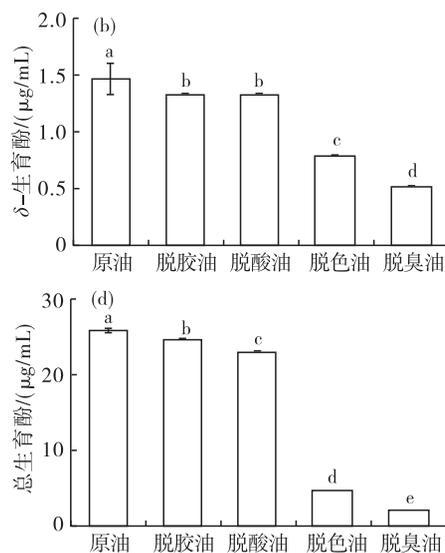
图6 精炼对油莎豆油磷脂含量的影响

Fig. 6 Effect of refining on phospholipids content in *Cyperus esculentus* L. oil

由图6可知,脱胶后油莎豆油中的磷脂含量由 2.82 mg/g 下降至 1.24 mg/g ,脱臭油的磷脂含量为 0.62 mg/g ,脱胶和脱臭对磷脂含量影响显著。

2.3.3 对生育酚含量的影响

采用反相液相色谱法分析时,色谱柱稳定性高、重复性好、易于平衡,但是 β -生育酚和 γ -生育酚很难被完全分离^[23]。本实验采用反相高效液相色谱法对精炼过程油莎豆油中的 α -、 δ -、 $(\gamma + \beta)$ -生育酚含量进行测定,结果见图7。



δ -生育酚具有更强的稳定性^[24],在精炼过程中共损失了65.54%,而 α -生育酚和 $(\gamma + \beta)$ -生育酚分别损失了94.82%和92.19%,脱色和脱臭阶段生育酚含量均显著下降,可能是持续的高温所致^[25]。精炼过程中生育酚含量的变化与2.2中油莎豆油非极性组分对羟自由基清除能力的变化十分相似,推测油莎豆油非极性组分对羟自由基的清除主要依托于生育酚的存在^[26]。油莎豆原油中总生育酚含量为 $25.88 \mu\text{g/mL}$,这与郭婷婷等^[27]测定的油莎豆油中

- (*Cyperus esculentus*): Nutrient profiling using HPLC and UV – spectroscopic techniques[J/OL]. S Afr J Sci, 2022, 118(3/4):11783 [2023 – 09 – 12]. <https://doi.org/10.17159/sajs.2022/11783>.
- [5] 陈星, 陈滴, 刘蕾. 油莎豆全成分分析[J]. 食品科技, 2009, 34(3): 165 – 168.
- [6] 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.
- [7] LIU X, ZHANG Z, SHEN M, et al. Optimization of the refining process for removing benzo (a) pyrene and improving the quality of tea seed oil[J/OL]. Eur J Lipid Sci Technol, 2022, 124(2): 2100143 [2023 – 09 – 12]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.202100143>.
- [8] 白章振, 张延龙, 于蕊, 等. 不同方法提取“凤丹”牡丹籽油品质比较[J]. 食品科学, 2017, 38(1): 136 – 141.
- [9] 李清清, 余旭亚, 耿树香, 等. 复合核桃油的体外抗氧化活性[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(24): 31 – 36.
- [10] 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.
- [11] 李晴, 周晓晴, 陈沙, 等. 反相液相色谱法对米糠油中四种生育酚含量的测定[J]. 湖北农业科学, 2018, 57(11): 87 – 90.
- [12] 张文龙, 黄成义, 赵晨伟, 等. 植物油中的色素及吸附脱色研究进展[J]. 中国油脂, 2022, 47(6): 21 – 28.
- [13] ROODAKI M, SAHARI M A, GHIASSI T B, et al. Effect of refining and thermal processes on olive oil properties [J]. J Agric Sci Technol, 2016, 18(3): 629 – 641.
- [14] 丛凯平, 李婷婷, 吴彩娥, 等. 不同方法提取油茶籽油品质比较及电子鼻分析[J]. 精细化工, 2020, 37(2): 339 – 345.
- [15] XU J, ZHANG Y, LI S, et al. Analysis of physicochemical properties and antioxidant capacity of evening primrose oil during refining[J/OL]. Front Soc Sci Technol, 2021, 3(4): 030409 [2023 – 09 – 12]. <https://doi.org/10.25236/fsst.2021.030409>.
- [16] YOON S H. Optimization of the refining process and oxidative stability of chufa (*Cyperus esculentus* L.) oil for edible purposes[J]. Food Sci Biotechnol, 2016, 25(1): 85 – 90.
- [17] 张志艳, 金俊, 刘睿杰, 等. 化学精炼对稻米油谷维素和总酚含量及清除自由基能力的影响[J]. 中国油脂, 2018, 43(10): 8 – 11.
- [18] 王龙祥, 罗凡, 钟海雁, 等. 红外与微波预处理油茶籽对其原油 DPPH 自由基清除能力的影响[J]. 中国油脂, 2023, 48(1): 37 – 41.
- [19] 包小兰, 袁兴宇, 李欢, 等. 脱胶葵花盘醇溶物提取工艺优化及抗氧化活性研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(12): 149 – 153, 160.
- [20] 刘玉兰, 宋二立, 朱文学, 等. 原油品质和精炼过程对油莎豆油综合品质的影响[J]. 中国油脂, 2022, 47(7): 9 – 14, 21.
- [21] 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.
- [22] 李奕, 宋嘉欣, 李昊辰, 等. 油莎豆油的脱胶和脱酸工艺[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(17): 158 – 165.
- [23] 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、生育酚和甾醇烯[J]. 食品科学, 2015, 36(16): 141 – 147.
- [24] PLAYER M E, KIM H J, LEE H O, et al. Stability of α -, γ -, or δ -tocopherol during soybean oil oxidation [J]. J Food Sci, 2006, 71(8): C456 – C460.
- [25] 孙辰茹. 栀子果油适度加工工艺研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2018.
- [26] 梁桥辉, 郑佩君, 黄桂彬, 等. 肇庆特色黄皮果挥发油成分及清除羟自由基能力[J]. 农业与技术, 2015(9): 25 – 27.
- [27] 郭婷婷, 万楚筠, 黄凤洪, 等. 油莎豆饼油的 SiO₂ 精炼处理研究[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(2): 118 – 122.

(上接第 7 页)

- [18] 赵殷钰, 郑志浩. 中国大豆和大豆油需求: 基于 SDAIDS 模型的实证分析[J]. 中国农村经济, 2015(11): 15 – 28.
- [19] 高颖, 郑志浩, 吕明霞. 中国大豆进口需求实证研究[J]. 农业技术经济, 2012(12): 82 – 87.
- [20] 朱晶, 丁建军, 晋乐. 南北半球季节互补性与中国粮食进口市场选择: 以大豆为例[J]. 中国农村经济, 2014(4): 84 – 95.
- [21] FEENSTRA R C, LUCK P, OBSTFELD M, et al. In search of the Armington elasticity [J]. Rev Econ Stat, 2018, 100(1): 135 – 150.
- [22] LIU K, YAMAZAKI M, KOIKE A. Estimation of Armington elasticities for trade – policy analysis [J]. J Chin Econ Foreign Trade Stud, 2020, 13(1): 21 – 35.
- [23] ANDERSON G, FRIEDMAN G, LE BARD M. The coming war with Japan [M]. New York: St. Martin's Press, 1991.