

# 酸解预处理对酸枣仁油不皂化物含量 及抗氧化活性的影响

崔芯文<sup>1</sup>, 孙明哲<sup>1,2</sup>, 关淳博<sup>1</sup>, 张秀清<sup>1</sup>

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100085; 2. 北京以岭药业有限公司, 北京 102600)

**摘要:** 为了提高酸枣仁油的附加值, 以酸枣仁为原料对其进行酸解预处理, 并采用石油醚提取酸枣仁油。以酸枣仁油中不皂物含量为指标, 采用单因素试验和正交试验优化酸解预处理的工艺条件, 并分析酸解预处理对酸枣仁油不皂化物组成、得率、理化指标及抗氧化活性的影响。结果表明: 酸解预处理酸枣仁的最优工艺条件为酸解时间 2.5 h、酸解温度 50℃、盐酸-乙醇溶液浓度 3.0 mol/L、料液比 1:15, 在此条件下酸枣仁油中不皂化物含量为  $(2.29 \pm 0.03)\%$ , 与未酸解预处理的酸枣仁油相比提高了 3.24 倍; 酸解预处理不影响酸枣仁油不皂化物的组成, 均含有植醇、香叶基香叶醇、角鲨烯、菜油甾醇、豆甾醇、 $\gamma$ -谷甾醇、羽扇豆醇、桦木脂醛; 酸解预处理不影响酸枣仁油得率、过氧化值、皂化值, 但酸枣仁油酸值升高, 碘值降低; 酸解预处理使酸枣仁油对 DPPH· 和 ABTS<sup>+</sup>· 的清除能力增强。综上, 酸解预处理酸枣仁有效提高了酸枣仁油中不皂化物的含量, 使酸枣仁油抗氧化活性显著增强。

**关键词:** 酸枣仁油; 酸解; 不皂化物; 抗氧化活性

中图分类号: TS225.1; TS224.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2025)03-0001-07

## Effect of acid hydrolysis pretreatment on unsaponifiable matter content and antioxidant activity of *Ziziphi spinosae* Semen oil

CUI Xinwen<sup>1</sup>, SUN Mingzhe<sup>1,2</sup>, GUAN Chunbo<sup>1</sup>, ZHANG Xiuqing<sup>1</sup>

(1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100085, China; 2. Beijing Yiling Pharmaceutical Co., Ltd., Beijing 102600, China)

**Abstract:** In order to improve the added value of *Ziziphi spinosae* Semen oil, *Ziziphi spinosae* Semen was pretreated by acid hydrolysis, and *Ziziphi spinosae* Semen oil was extracted by petroleum ether. With the unsaponifiable matter content in the oil as an index, single factor and orthogonal experiments were used to optimize acid hydrolysis pretreatment conditions of *Ziziphi spinosae* Semen. The effects of acid hydrolysis pretreatment on the composition of unsaponifiable matter, yield, physicochemical indexes and antioxidant activity of *Ziziphi spinosae* Semen oil were analysed. The results showed that the optimal processes of acid hydrolysis pretreatment were obtained as follows: acid hydrolysis time 2.5 h, acid hydrolysis temperature 50℃, hydrochloric acid-ethanol solution concentration 3.0 mol/L, and solid-liquid ratio 1:15. Under these conditions, the content of unsaponifiable matter in *Ziziphi spinosae* Semen oil was  $(2.29 \pm 0.03)\%$ , which was increased by 3.24 times compared with that unpretreated with acid hydrolysis. The

acid hydrolysis pretreatment of *Ziziphi spinosae* Semen did not affect the composition of unsaponifiable matter in *Ziziphi spinosae* Semen oil, which contained phytol, geranyl geraniol, squalene, campesterol, stigmasterol,  $\gamma$ -sitosterol, lupeol, and betulinicaldehyde. The acid hydrolysis pretreatment did not affect the yield, peroxide value and saponification value,

收稿日期: 2023-09-20; 修回日期: 2024-09-30

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(2021M700505); 北京市博士后工作经费资助项目

作者简介: 崔芯文(2000), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品生物技术(E-mail) cuixinwen@cau.edu.cn。

通信作者: 张秀清, 副教授(E-mail) xiuqingzhang@cau.edu.cn。

but the acid value of *Ziziphi spinosae* Semen oil increased, and the iodine value decreased. The ability of *Ziziphi spinosae* Semen oil to scavenge DPPH and ABTS<sup>+</sup> free radicals was enhanced. In conclusion, the acid hydrolysis pretreatment of *Ziziphi spinosae* Semen can effectively increase the content of unsaponifiable matter in *Ziziphi spinosae* Semen oil, and significantly improve the antioxidant activity of the *Ziziphi spinosae* Semen oil.

**Key words:** *Ziziphi spinosae* Semen oil; acid hydrolysis; unsaponifiable matter; antioxidant activity

酸枣(*Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H. F. Chou)为鼠李科枣属植物,主要分布在我国河北、陕西、内蒙古、山西等北方地区<sup>[1]</sup>,2002年被我国卫生部列入药食同源名录<sup>[2]</sup>。酸枣仁是酸枣的干燥成熟种子,其油脂含量高达32%,还含有黄酮、皂苷、生物碱等多种活性成分,具有宁心安神、敛汗生津等功效<sup>[3]</sup>。研究表明,酸枣仁油具有镇静催眠<sup>[4-5]</sup>、抗抑郁<sup>[6-7]</sup>、调节血脂<sup>[8]</sup>等多种生物活性,可应用于食品、药品、保健品等领域<sup>[9]</sup>,是一种优质的药食两用资源,开发应用前景广阔。

目前,有关酸枣仁油的研究大多集中在酸枣仁油的提取<sup>[10]</sup>、脂肪酸组成<sup>[11]</sup>及生物活性<sup>[12]</sup>方面,而关于酸枣仁油不皂化物的提取及其组成分析的研究较少。不皂化物是指油脂中不与碱发生皂化反应的类脂物,其中包含植物甾醇、角鲨烯和生育酚等活性成分,具有较高的保健功效<sup>[13]</sup>。酸枣仁油不皂化物的含量约为1.6%<sup>[14]</sup>。张敏等<sup>[15]</sup>通过气相色谱-质谱联用(GC-MS)法在酸枣仁油中检测出叶绿醇、香叶基醇、角鲨烯、菜油甾醇、豆甾醇、 $\gamma$ -谷甾醇等不皂化物,其中 $\gamma$ -谷甾醇和叶绿醇相对含量最高;卢奎等<sup>[16]</sup>在酸枣仁油中检测出叶绿醇、角鲨烯前体物、角鲨烯、3-甲基-二十一烷、豆甾烷、油菜甾醇、 $\beta$ -谷甾醇7种不皂化物,其中角鲨烯的相对含量最高。由此可知,酸枣仁油中不皂化物的主要成分为植物甾醇和萜类。研究表明,植物甾醇不仅以游离甾醇的形式存在,还以脂肪酸酰基酯、糖苷和脂肪酸酰基糖苷的形式存在<sup>[17]</sup>;同样,部分三萜类物质除了以游离形式存在外,还有糖苷(即皂苷)的存在形式<sup>[18-19]</sup>。脂肪酸酰基酯形式的植物甾醇在发生皂化反应时生成游离的甾醇,游离的甾醇和三萜类物质具有亲脂性,易溶于油中;而糖基较强的亲水性使糖苷和脂肪酸酰基糖苷形式的植物甾醇和三萜类物质不易溶出到油中,从而导致所提取的酸枣仁油中不皂化物含量较低。

基于大多数糖苷键能够在酸性环境中水解的特点,本研究对酸枣仁进行酸解预处理,以期通过酸解释放出更多游离形式的植物甾醇和三萜类物质,然

后采用石油醚提取酸枣仁油。通过单因素试验和正交试验优化酸枣仁酸解条件,从而获得不皂化物含量高的酸枣仁油,并探究酸解预处理对酸枣仁油中不皂化物组成和抗氧化活性的影响,以期为提高酸枣仁油的附加值及推动其进一步加工利用提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

生酸枣仁,河北省石家庄以岭药业股份有限公司;正己烷为色谱纯,无水乙醇、无水甲醇、氢氧化钾、氢氧化钠、无水硫酸钠、氯化钠、过硫酸钠、环己烷、三氯甲烷、乙醚、冰醋酸、异丙醇、碘化钾、可溶性淀粉、酚酞、石油醚(60~90℃)、盐酸、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)、过硫酸钾、维生素C、2,2'-联氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)(ABTS)等均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

BJ-800A 不锈钢万能粉碎机,杭州拜杰科技有限公司;HHSY21-NY 电热恒温水浴锅,北京长风仪器仪表公司;DHG-9240A 电热鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;RE-52AA 旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;SHB-IIIS 循环水真空泵,郑州恒岩仪器有限公司;BS200S 电子天平,德国 Sartorius 公司;KQ3200DE 数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;SHZ-28A 恒温振荡水浴锅,太仓市豪城实验仪器制造有限公司;Nexis GC-2030 气相色谱仪(氢火焰离子化检测器),岛津科技有限公司;Agilent 7890B/5977B 气相色谱-质谱联用仪,安捷伦科技有限公司;TU-1810PU 紫外分光光度计,北京普析通用仪器厂。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 酸解预处理酸枣仁制备酸枣仁油

将生酸枣仁粉碎,过0.425 mm(40目)筛,于60℃烘干至恒重。称取12 g 酸枣仁粉于干燥的三角瓶中,加入一定量一定浓度的盐酸-乙醇溶液,密封,在一定温度下以150 r/min 振摇一定时间,得到酸解产物。向酸解产物中加入120 mL 石油醚,在超

声功率 150 W、温度 30℃ 下超声提取 24 min,经减压抽滤得到提取液,将提取液置于 500 mL 分液漏斗中,分层后弃去下层盐酸-乙醇溶液,再加入 50 mL 蒸馏水,盖好旋塞,上下摇晃 1 min,期间适当打开旋塞,释放内压。静置分液漏斗,待溶液分层后,放出下层蒸馏水层,若等待长时间后仍未能分层,可从分液漏斗上口加入 1~2 g NaCl 破乳,加快分层。用 pH 试纸粗测蒸馏水层 pH。重复上述水洗操作,直至石油醚层被洗至中性,再经上口倒出,过无水硫酸钠干燥后,用旋转蒸发仪减压蒸干石油醚即得酸枣仁油。按式(1)计算酸枣仁油得率( $Y_1$ )。

$$Y_1 = m_1/m_2 \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_1$ 为酸枣仁油质量,g; $m_2$ 为原料酸枣仁粉质量,g。

### 1.2.2 酸枣仁油理化指标的测定

酸值的测定参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》;过氧化值的测定参照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》;碘值的测定参照 GB/T 5532—2022《动植物油脂 碘值的测定》;皂化值的测定参照 GB/T 5534—2008《动植物油脂 皂化值的测定》。

### 1.2.3 酸枣仁油中不皂化物含量测定及组成分析

参考 GB/T 5535.2—2008《动植物油脂 不皂化物测定 第2部分:己烷提取法》测定酸枣仁油中的不皂化物含量,再采用 GC-MS 测定不皂化物的组成。

将干燥至恒重的酸枣仁油不皂化物按 10 mg/mL 溶解于正己烷中,加 1~2 g 无水硫酸钠干燥,过 0.22  $\mu\text{m}$  有机系膜后,待 GC-MS 检测。

GC 条件<sup>[20]</sup>:Agilent HP-5 石英毛细管色谱柱(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ );载气为 He,流速 1 mL/min;进样口温度 250℃;进样量 1  $\mu\text{L}$ ,分流比 50:1;升温程序为起始温度 60℃,以 15℃/min 升至 200℃,保持 1 min,以 5℃/min 升至 280℃,保持 5 min,以 2℃/min 升至 300℃,保持 19 min。

MS 条件<sup>[19]</sup>:电离方式为 EI;电子能量 70 eV;倍增电压 200 V;离子源温度 230℃;四极杆温度 150℃;扫描方式为全扫描,扫描范围( $m/z$ )50~550;溶剂延迟时间 3 min;增益因子 0.5。

通过与 NIST14.L 质谱库检索匹配和标准谱图对照分析定性,采用峰面积归一化法对各成分定量。

### 1.2.4 酸枣仁油抗氧化活性的测定

#### 1.2.4.1 DPPH·清除率

用无水乙醇将酸枣仁油配制成质量浓度分别为 2、4、6、8、10 mg/mL 的样品溶液。准确称取 0.039 4 g DPPH,用无水乙醇定容至 100 mL,再用无水乙醇稀释

至 0.1 mmol/L。取 2 mL 不同质量浓度的样品溶液于试管中,分别加入 2 mL 0.1 mmol/L DPPH-无水乙醇溶液,混匀后避光反应 30 min,在 517 nm 处测定吸光值( $A_1$ )。用无水乙醇代替样品溶液作为空白对照,测定其吸光值( $A_0$ ),用无水乙醇代替 0.1 mmol/L DPPH-无水乙醇溶液,测定吸光值( $A_2$ ),以样品相同质量浓度的维生素 C 溶液作为阳性对照。每组试验重复 3 次。按式(2)计算 DPPH·清除率( $Y_2$ )。

$$Y_2 = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

#### 1.2.4.2 ABTS<sup>+</sup>·清除率

用无水乙醇将酸枣仁油配制成质量浓度分别为 2、4、6、8、10 mg/mL 的样品溶液。将 7.0 mmol/L ABTS 溶液与 2.45 mmol/L 过硫酸钾溶液等量混合,避光反应 12 h 得到 ABTS<sup>+</sup>·溶液,使用无水乙醇将其稀释至在 734 nm 处的吸光值为(0.700  $\pm$  0.020),得到 ABTS<sup>+</sup>·工作液。取 0.1 mL 不同质量浓度的样品溶液于试管中,加入 3.9 mL ABTS<sup>+</sup>·工作液,混匀后避光反应 30 min,在 734 nm 处测定其吸光值( $A_1$ )。以无水乙醇代替样品溶液作为空白对照,测定吸光值( $A_0$ ),以样品相同质量浓度的维生素 C 溶液作为阳性对照。每组试验重复 3 次。按式(3)计算 ABTS<sup>+</sup>·清除率( $Y_3$ )。

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

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸解预处理酸枣仁制备酸枣仁油的单因素试验

#### 2.1.1 酸解时间对酸枣仁油中不皂化物含量的影响

在料液比 1:15、盐酸-乙醇溶液浓度 2.0 mol/L、酸解温度 60℃ 的条件下,考察酸解时间(1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h)对酸枣仁油中不皂化物含量的影响,结果见图 1。

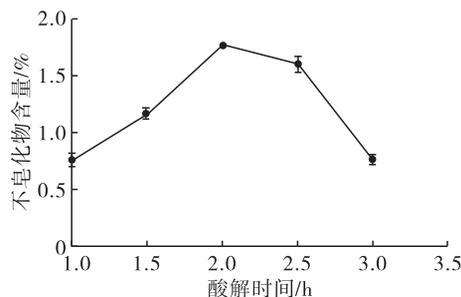


图 1 酸解时间对酸枣仁油中不皂化物含量的影响

Fig.1 Effect of acid hydrolysis time on the content of unsaponifiable matter in *Ziziphi spinosae* Semen oil

由图 1 可知,随着酸解时间的延长,酸枣仁油中不皂化物含量先升高后降低,在酸解时间为 2.0 h 时不皂化物含量最高,为 1.77%。这是因为反应时

间较短时,盐酸还未与酸枣仁中的甾醇糖苷、酰化甾醇糖苷、三萜糖苷等物质中的糖苷键完全反应;而反应时间过长,体系中部分不皂化物在酸性环境中发生降解。因此,最佳酸解时间为 2.0 h。

### 2.1.2 酸解温度对酸枣仁油中不皂化物含量的影响

在料液比 1:15、盐酸-乙醇溶液浓度 2.0 mol/L、酸解时间 2.0 h 的条件下,考察酸解温度(40、50、60、70、80 °C)对酸枣仁油中不皂化物含量的影响,结果见图 2。

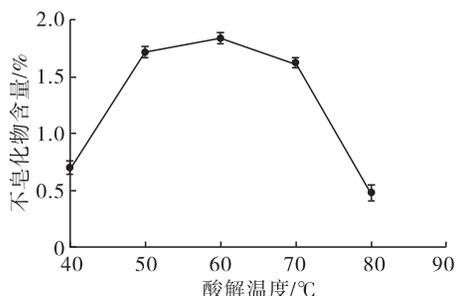


图 2 酸解温度对酸枣仁油中不皂化物含量的影响

Fig. 2 Effect of acid hydrolysis temperature on the content of unsaponifiable matter in *Ziziphi spinosae* Semen oil

由图 2 可知,随着酸解温度的升高,酸枣仁油中不皂化物含量先升高后降低,在酸解温度为 60 °C 时不皂化物含量最高。酸解温度为 40 °C 时,酸枣仁未能与盐酸充分反应,不皂化物含量较低;40 ~ 60 °C 时,随着酸解温度升高,分子热运动加快,酸解反应速率加快,不皂化物含量提高;60 ~ 70 °C 时,盐酸挥发加快,导致盐酸浓度降低,酸解效果下降,不皂化物含量降低。因此,最佳酸解温度为 60 °C。

### 2.1.3 盐酸-乙醇溶液浓度对酸枣仁油中不皂化物含量的影响

在料液比 1:15、酸解温度 60 °C、酸解时间 2.0 h 的条件下,考察盐酸-乙醇溶液浓度(0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mol/L)对酸枣仁油中不皂化物含量的影响,结果见图 3。

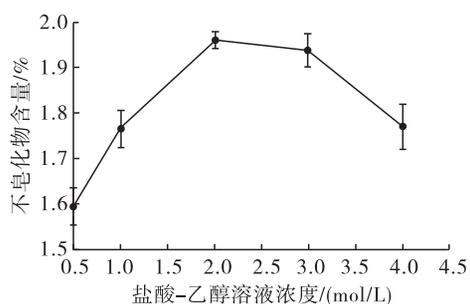


图 3 盐酸-乙醇溶液浓度对酸枣仁油中不皂化物含量的影响

Fig. 3 Effect of hydrochloric acid-ethanol solution concentration on the content of unsaponifiable matter in *Ziziphi spinosae* Semen oil

由图 3 可知,随着盐酸-乙醇溶液浓度的增加,不皂化物含量先升高后降低,在盐酸-乙醇溶液浓度 2.0 mol/L 时达到最大值,为 1.97%。这是因为随着盐酸-乙醇溶液浓度增加,盐酸与酸枣仁中的甾醇糖苷、酰化甾醇糖苷、三萜糖苷等物质中的糖苷键的反应趋于完全,不皂化物含量升高,而随盐酸-乙醇溶液浓度进一步增加,溶液黏度升高,体系黏稠,不利于不皂化物溶出,且过高浓度的盐酸也会造成资源的浪费及成本的增加。因此,最佳盐酸-乙醇溶液浓度为 2.0 mol/L。

### 2.1.4 料液比对酸枣仁油中不皂化物含量的影响

在盐酸-乙醇溶液浓度 2.0 mol/L、酸解温度 60 °C、酸解时间 2.0 h 的条件下,考察料液比(1:5、1:10、1:15、1:20、1:25)对酸枣仁油中不皂化物含量的影响,结果见图 4。

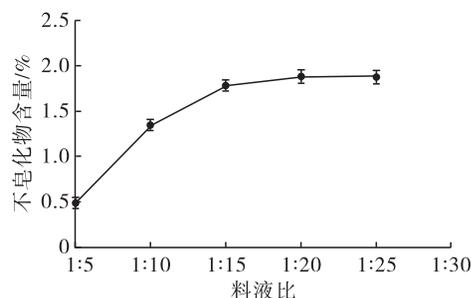


图 4 料液比对酸枣仁油中不皂化物含量的影响

Fig. 4 Effect of solid-liquid ratio on the content of unsaponifiable matter in *Ziziphi spinosae* Semen oil

由图 4 可知,随着溶剂用量的增加,酸枣仁油中不皂化物含量逐渐升高。这是因为随着溶剂用量的增大,物料与溶剂充分接触,并且接触界面的浓度差增大,传质速率提高,促使不皂化物含量增加。当料液比低于 1:15 时,不皂化物含量增加缓慢,考虑到成本及溶剂回收,最佳料液比为 1:15。

## 2.2 酸解预处理酸枣仁制备酸枣仁油的正交试验

根据单因素试验结果,以酸枣仁油中不皂物含量为指标,设计  $L_9(3^4)$  正交试验优化酸枣仁的酸解预处理工艺条件。正交试验因素与水平见表 1,正交试验设计及结果见表 2。

表 1 正交试验因素与水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	A 酸解时间/h	B 酸解温度/°C	C 盐酸-乙醇溶液浓度/(mol/L)	D 料液比
1	1.5	50	1.0	1:10
2	2.0	60	2.0	1:15
3	2.5	70	3.0	1:20

表 2 正交试验设计及结果

试验号	A	B	C	D	不皂化物含量/%
1	1	1	1	1	1.802
2	1	2	2	2	1.744
3	1	3	3	3	1.042
4	2	1	2	3	1.372
5	2	2	3	1	1.314
6	2	3	1	2	1.389
7	3	1	3	2	2.320
8	3	2	1	3	1.400
9	3	3	2	1	1.292
$k_1$	1.529	1.831	1.530	1.469	
$k_2$	1.358	1.486	1.469	1.818	
$k_3$	1.671	1.241	1.559	1.271	
R	0.313	0.590	0.090	0.547	

由表 2 可知,4 个因素对酸枣仁油中不皂化物含量影响程度不同,由强到弱依次为  $B > D > A > C$ ,即酸解温度 > 料液比 > 酸解时间 > 盐酸-乙醇溶液浓度。本试验最优因素水平组合为  $A_3B_1C_3D_2$ ,即最优酸解预处理工艺条件为酸解时间 2.5 h、酸解温度 50 ℃、盐酸-乙醇溶液浓度 3.0 mol/L、料液比 1:15。经验证试验得出最优酸解预处理工艺下酸枣仁油中不皂化物含量为  $(2.29 \pm 0.03)\%$ ,与未酸解预处理的空白对照组  $(0.54 \pm 0.03)\%$  相比,酸枣仁油不皂化物含量显著提高了 3.24 倍 ( $p < 0.01$ ),表明酸解破坏了酸枣仁中以结合形式存在的植物甾醇和萜类物质的糖苷键,游离的甾醇和萜类被更多地释放出来。

### 2.3 酸枣仁油中不皂化物的组成

未经酸解预处理和最优酸解预处理条件下制备的酸枣仁油中不皂化物的组成及相对含量见表 3。由表 3 可知,酸解预处理前后酸枣仁油中不皂化物的组成不变,均含有植醇、香叶基香叶醇、角鲨烯、菜

表 4 酸枣仁油的得率及理化指标

酸枣仁油	得率/%	过氧化值/(mmol/kg)	酸值(KOH)/(mg/g)	皂化值(KOH)/(mg/g)	碘值(I)/(g/100 g)
未酸解预处理	$25.01 \pm 0.54^a$	$1.42 \pm 0.03^a$	$0.29 \pm 0.008^b$	$182.01 \pm 0.16^a$	$119.7 \pm 0.72^a$
酸解预处理	$24.48 \pm 0.26^a$	$1.41 \pm 0.05^a$	$0.31 \pm 0.006^a$	$176.23 \pm 0.25^a$	$117.3 \pm 0.56^b$

注:同列不同字母表示差异显著 ( $p < 0.05$ )

Note: Different letters in the same column indicate significant difference ( $p < 0.05$ )

由表 4 可知,酸解预处理对酸枣仁油得率无显著影响 ( $p > 0.05$ )。过氧化值表征油脂的氧化程度,酸值是衡量油脂水解程度的指标,酸解预处理前后酸枣仁油的过氧化值和酸值均符合 GB 2716—

油甾醇、豆甾醇、 $\gamma$ -谷甾醇、羽扇豆醇和桦木脂醛,说明酸解预处理不影响酸枣仁油不皂化物的组成。未酸解预处理时, $\gamma$ -谷甾醇、角鲨烯为酸枣仁油中不皂化物的主要成分,而酸解预处理后, $\gamma$ -谷甾醇和植醇为酸枣仁油不皂化物的主要成分。酸解预处理后,菜油甾醇的相对含量提升幅度最大,其次为豆甾醇、 $\gamma$ -谷甾醇,角鲨烯的相对含量则下降最多,从 17.807% 下降到 5.972%。

$\gamma$ -谷甾醇、豆甾醇和菜油甾醇属于植物甾醇,结构与胆固醇类似,其可以通过影响胆固醇的吸收、合成和代谢等降低人体胆固醇水平,因此增加植物甾醇摄入量可以治疗高胆固醇血症,从而预防心血管病发作,降低心血管病死亡率<sup>[21]</sup>;角鲨烯是人体胆固醇合成等代谢过程中产生的多不饱和烃类,具有较强的抗氧化性,能够起到降低胆固醇合成、提高免疫系统能力、抑制肿瘤细胞的合成、减轻外界毒性物质对机体的不良影响等作用<sup>[22]</sup>。

表 3 酸枣仁油中不皂化物的组成及相对含量

Table 3 Composition and relative content of unsaponifiable matter in *Ziziphi spinosae* Semen oil

化合物	保留时间/min	相对含量/%	
		未酸解预处理	酸解预处理
植醇	15.955	13.900	14.369
香叶基香叶醇	16.956	6.930	6.207
角鲨烯	25.491	17.807	5.972
菜油甾醇	31.360	2.459	4.927
豆甾醇	32.014	4.910	7.562
$\gamma$ -谷甾醇	33.300	34.194	46.010
羽扇豆醇	34.862	4.270	4.394
桦木脂醛	39.371	15.529	10.559

### 2.4 酸解预处理对酸枣仁油得率及理化指标的影响

对最优酸解预处理条件下制备的酸枣仁油的得率及理化指标进行分析,并以未经酸解预处理制备的酸枣仁油为对照,结果如表 4 所示。

2018 中酸值(KOH)不超过 4 mg/g,过氧化值不超过 0.25 g/100 g(约为 10 mmol/kg)的要求,酸解预处理后,酸枣仁油的酸值升高。油脂皂化值与油脂中脂肪酸的分子质量有关,皂化值越低,说明脂肪酸

分子质量越大或含有较多的不皂化物,酸解预处理后的酸枣仁油皂化值(KOH)为 176.23 mg/g,低于未酸解预处理的,但无显著差异。碘值反映油脂不饱和度,酸枣仁油的碘值在 114 ~ 120 g/100 g<sup>[3]</sup>,属于半干性油,其不饱和程度高于橄榄油(78 ~ 83 g/100 g)<sup>[23]</sup>,酸解预处理后,酸枣仁油的碘值降低。

## 2.5 酸枣仁油的抗氧化活性

### 2.5.1 DPPH·清除能力

酸枣仁油对 DPPH· 的清除能力见图 5。

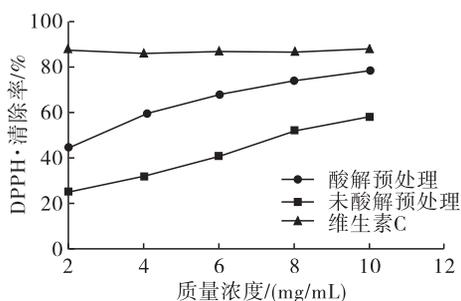


图 5 酸枣仁油对 DPPH· 的清除能力

Fig. 5 DPPH· scavenging ability of *Ziziphi spinosae* Semen oil

由图 5 可知,在质量浓度为 2 ~ 10 mg/mL 时,维生素 C 对 DPPH· 的清除率高于酸枣仁油,酸解预处理前后酸枣仁油对 DPPH· 的清除率均随其质量浓度的增加而增大,且酸解预处理的酸枣仁油对 DPPH· 的清除率高于未酸解预处理的酸枣仁油,未酸解和酸解预处理的酸枣仁油清除 DPPH· 的半数抑制浓度(IC<sub>50</sub>)分别为 7.71 mg/mL 和 2.76 mg/mL。

### 2.5.2 ABTS<sup>+</sup>·清除能力

酸枣仁油对 ABTS<sup>+</sup>· 的清除能力见图 6。

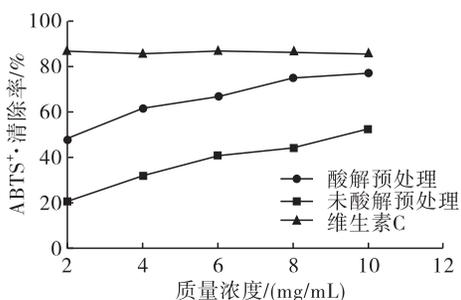


图 6 酸枣仁油对 ABTS<sup>+</sup>· 的清除能力

Fig. 6 ABTS<sup>+</sup>· scavenging ability of *Ziziphi spinosae* Semen oil

由图 6 可知,在质量浓度为 2 ~ 10 mg/mL 时,维生素 C 对 ABTS<sup>+</sup>· 的清除率高于酸枣仁油,酸解预处理前后酸枣仁油对 ABTS<sup>+</sup>· 的清除率均随其质量浓度的增加而增大,且酸解预处理的酸枣仁油对 ABTS<sup>+</sup>· 的清除率远高于未酸解预处理的酸枣仁油,

未酸解和酸解预处理的酸枣仁油清除 ABTS<sup>+</sup>· 的 IC<sub>50</sub> 分别为 9.37 mg/mL 和 2.25 mg/mL。

研究表明,植物油中植物甾醇、生育酚和多酚等微量成分对植物油的营养价值和储存稳定性具有重要作用。向去除内源性抗氧化成分的复配油样中添加不同浓度的植物甾醇和生育酚等,结果发现,添加植物甾醇和生育酚都能增强复配油清除 DPPH· 的能力<sup>[24]</sup>。酸枣仁油不皂化物中的植物甾醇和萜类物质均含有羟基和多个不饱和双键,这些结构使其具有较强的抗氧化性<sup>[25-27]</sup>。酸解预处理后,酸枣仁释放出了更多游离形式的植物甾醇和萜类物质等微量成分,因而酸枣仁油的抗氧化活性随之增强。

## 3 结论

以酸枣仁油中不皂化物含量为指标优化了酸枣仁的酸解预处理工艺条件,并分析了酸解预处理对酸枣仁油不皂化物组成、得率、理化指标及抗氧化活性的影响。结果表明:酸解预处理可以显著提高酸枣仁油中不皂化物含量,最优酸解预处理工艺条件下酸枣仁油的不皂化物含量为(2.29 ± 0.03)%,比未酸解预处理的酸枣仁油提高了 3.24 倍;酸解预处理不影响酸枣仁油不皂化物的组成、得率、过氧化值和皂化值,但酸解预处理的酸枣仁油的酸值升高,碘值降低;经酸解预处理后制备的酸枣仁油对 DPPH· 和 ABTS<sup>+</sup>· 的清除能力增强,抗氧化活性显著提高。综上,酸解预处理酸枣仁有效提高了酸枣仁油中不皂化物的含量,使酸枣仁油的抗氧化活性增强。

## 参考文献:

- [1] HE S R, ZHAO C B, ZHANG J X, et al. Botanical and traditional uses and phytochemical, pharmacological, pharmacokinetic, and toxicological characteristics of *Ziziphi spinosae* Semen: A review [J/OL]. Evid Based Complement Alternat Med, 2020, 2020: 5861821[2024-09-30]. <https://doi.org/10.1155/2020/5861821>.
- [2] NI X, SHERGIS J L, ZHANG A L, et al. Traditional use of Chinese herbal medicine for insomnia and priorities setting of future clinical research[J]. J Altern Complement Med, 2019, 25(1): 8-15.
- [3] 陶冶,程铭,焦文佳,等.不同提取方法对酸枣仁油成分与品质的影响[J].食品工业科技,2018,39(14):165-170,176.
- [4] 贾颖,郭亚菲,孙胜杰,等.超临界 CO<sub>2</sub> 萃取生酸枣仁挥发油的镇静催眠作用研究[J].中华中医药杂志,2018,33(9):4181-4183.
- [5] 彭凯迪,程思,李奥,等.亚临界萃取酸枣仁油的工艺研究及改善睡眠的功效评价[J].中国粮油学报,

- 2017, 32(6): 113 - 120.
- [6] 赵启铎, 舒乐新, 王颖, 等. 酸枣仁油对行为绝望小鼠模型的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(18): 200 - 202.
- [7] GE L, ZHU M M, YANG J Y, et al. Differential proteomic analysis of the anti - depressive effects of oleamide in a rat chronic mild stress model of depression [J]. Pharmacol Biochem Behav, 2015, 131: 77 - 86.
- [8] 吴树勋, 李兰芳, 郎杏彩, 等. 酸枣油及酸枣浸膏降血脂和抗血小板聚集作用的实验研究[J]. 中国中药杂志, 1991(7): 435 - 437.
- [9] 宫丽, 解军波, 赖长江生, 等. 酸枣仁及其副产物综合利用的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(3): 222 - 230.
- [10] 翟莹莹, 龚千锋, 于欢, 等. 响应面法优化酸枣仁油提取工艺研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(9): 14 - 16.
- [11] 马东来, 李新蕊, 司明东, 等. GC - MS 测定不同采收期酸枣仁中脂肪油成分[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(4): 161 - 164.
- [12] 李旭, 和建政, 陈彻, 等. 酸枣仁镇静催眠活性成分及药理作用研究进展[J]. 中华中医药学刊, 2022, 8(2): 23 - 31.
- [13] 苏悦, 杨晶晶, 刘云, 等. 橡胶籽油的皂化物组分及抗氧化活性[J]. 中国油脂, 2021, 46(12): 118 - 122.
- [14] HUA Y, XU X X, GUO S, et al. Wild jujube (*Ziziphus jujuba* var. *spinosa*): A review of its phytonutrients, health benefits, metabolism, and applications [J]. J Agric Food Chem, 2022, 70(26): 7871 - 7886.
- [15] 张敏, 杨茜, 王妮辰, 等. 酸枣仁油中脂溶性成分的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(2): 494 - 499.
- [16] 卢奎, 张玲丽, 王萌, 等. 酸枣仁油的理化性质及成分分析[J]. 中国油脂, 2006, 31(8): 70 - 72.
- [17] PHILLIPS K M, RUGGIO D M, ASHRAF - KHORASSANI M. Phytosterol composition of nuts and seeds commonly consumed in the United States [J]. J Agric Food Chem, 2005, 53(24): 9436 - 9445.
- [18] 郭盛, 段金殿, 唐于平, 等. 中国枣属药用植物资源化学研究进展[J]. 中国现代中药, 2012, 14(8): 1 - 5.
- [19] 毛怡宁, 武文奇, 康莹, 等. 酸枣仁中化学成分的UHPLC - LTQ - Orbitrap - MS 快速分析[J]. 中国中药杂志, 2018, 43(24): 4884 - 4891.
- [20] 黄娇, 陈丹, 熊朝栋, 等. 薏苡种皮油与薏苡仁油中脂肪酸与皂化物组分群的 GC - MS 联用分析[J]. 福建中医药, 2021, 7(6): 18 - 21.
- [21] 张良晓, 李慧, 马飞, 等. 关于我国油料品质提升重要性的思考[J]. 农产品质量与安全, 2023(2): 22 - 27.
- [22] MICERA M, BOTTO A, GEDDO F, et al. Squalene: More than a step toward sterols [J/OL]. Antioxidants (Basel), 2020, 9(8): 688 [2023 - 09 - 20]. <https://doi.org/10.3390/antiox9080688>.
- [23] 陈小静, 闻乐嫣, 向旭雯, 等. 水酶法提取毛叶山桐子鲜果油的工艺优化及品质分析[J/OL]. 中国油脂, 1 - 8 [2023 - 09 - 20]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230234>.
- [24] 马宇晨, 王光宜, 刘乐乐, 等. 植物油中内源性成分的抗氧化作用[J]. 食品工业科技, 2023, 44(24): 119 - 130.
- [25] 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.
- [26] 吴时敏, 吴谋成. 植物甾醇的研究进展与趋向(II): 植物甾醇的应用基础和开发研究[J]. 中国油脂, 2002, 27(3): 60 - 63.
- [27] 张帆. 植物甾醇的生物活性与构效关系初探[D]. 南昌: 南昌大学, 2018.

· 公益广告 ·



节能减排 提质增效  
油脂加工 精准适度

《中国油脂》宣