

## 油脂加工

## 制油工艺对葡萄籽油酚类物质及其抗氧化活性的影响

夏 钰<sup>1</sup>, 张 晖<sup>1</sup>, 肖俊勇<sup>2</sup>, 从仁怀<sup>2</sup>, 钱海峰<sup>1</sup>, 王 立<sup>1</sup>, 齐希光<sup>1</sup>

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 无限极(中国)有限公司, 广州 510000)

**摘要:**以葡萄籽为原料,分别采用亚临界流体萃取法、超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法、溶剂浸提法、冷榨法和热榨法提取葡萄籽油,研究不同制油工艺对葡萄籽油酚类物质及其抗氧化活性的影响。结果表明:亚临界油多酚含量最高,总酚含量为 418.56 mg/kg,类黄酮含量为 155.60 mg/kg,黄烷-3-醇含量为 75.50 mg/kg;超临界油多酚含量最低,总酚、类黄酮和黄烷-3-醇含量分别为 23.15、0.87、5.81 mg/kg。对葡萄籽油中 7 种单体酚定量分析可知,亚临界油酚类物质含量相对其他工艺普遍偏高,其没食子酸、表儿茶素、儿茶素含量分别为 625.09、650.35、565.40 μg/100 g;热榨油的原儿茶酸含量最高,为 541.56 μg/100 g。DPPH、ABTS、ORAC 和 Fe<sup>3+</sup> 还原实验表明,亚临界油抗氧化活性最强;除原儿茶酸外,葡萄籽油酚类物质与抗氧化活性呈显著正相关性。

**关键词:**葡萄籽油;制油工艺;酚类物质;抗氧化活性

中图分类号:TS224;TQ646

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)06-0001-06

## Effects of oil extraction processes on polyphenols and antioxidant activity of grape seed oil

XIA Yu<sup>1</sup>, ZHANG Hui<sup>1</sup>, XIAO Junyong<sup>2</sup>, CONG Renhuai<sup>2</sup>,  
QIAN Haifeng<sup>1</sup>, WANG Li<sup>1</sup>, QI Xiguang<sup>1</sup>

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China;

2. INFINITUS (China) Co., Ltd., Guangzhou 510000, China)

**Abstract:** The grape seed oils were prepared by subcritical fluid extraction, supercritical CO<sub>2</sub> extraction, solvent extraction, cold pressing and hot pressing, and the effects of oil extraction processes on polyphenols and antioxidant activity of grape seed oil were studied. The results showed that the polyphenol content in subcritical oil was the highest, and the contents of total phenols, flavonoids and flavan-3-alcohol were 418.56, 155.60 mg/kg and 75.50 mg/kg, respectively. The polyphenol content in supercritical oil was the lowest, and the contents of total phenols, flavonoids and flavan-3-alcohol were 23.15, 0.87 mg/kg and 5.81 mg/kg, respectively. Quantitative analysis of seven mono-phenols in grape seed oil showed that compared with other oil extraction processes, the mono-phenols contents in subcritical oil were higher, and the contents of gallic acid, epicatechin and catechin were 625.09, 650.35 μg/100 g and 565.40 μg/100 g. The protocatechuic acid content in hot pressed oil was the highest, which was 541.56 μg/100 g. DPPH, ABTS, ORAC and Fe<sup>3+</sup> reduction experiments showed that the antioxidant activity of subcritical oil was the highest. Except for protocatechuic acid, the polyphenols of grape seed oil

were significantly and positively correlated with antioxidant activity.

**Key words:** grape seed oil; extraction process; polyphenols; antioxidant activity

收稿日期:2017-08-29;修回日期:2018-03-29

基金项目:“十三五”重点研发计划(2016YFD0401405)

作者简介:夏钰(1993),女,硕士研究生,研究方向为葡萄籽油加工过程中品质变化(E-mail)XY18811990282@163.com。

通信作者:张晖,教授,博士生导师(E-mail)zhanghui@jiangnan.edu.cn;肖俊勇,工程师,硕士研究生(E-mail)Ken.Xiao@infinitus-int.com。

葡萄籽油是由酿造葡萄酒或果汁压榨的副产物葡萄籽进一步加工获得的高级食用油。葡萄籽营养

丰富,含油 8% ~ 20% (干基)。葡萄籽油主要脂肪酸为亚油酸(66.0% ~ 75.3%)和油酸(13.9% ~ 21.9%)<sup>[1]</sup>,此外葡萄籽油还含有多种微量成分,如多酚、生育酚、植物甾醇等<sup>[2]</sup>。

在工业大规模生产上,葡萄籽油常用制取方法是压榨法和溶剂浸提法<sup>[3]</sup>。压榨法又分为热榨法和冷榨法。冷榨法能很好地保留油中的营养成分,但出油率较低;热榨法出油率高于冷榨法且油风味浓厚,但营养物质有一定损失。溶剂浸提法虽出油率高,却会有溶剂残留,需后续精炼过程。随着科学研究的发展,超声波提取技术、微波辅助提取技术、水酶法<sup>[4]</sup>、超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术<sup>[5]</sup>、亚临界流体萃取技术<sup>[6]</sup>等新型油料加工工艺逐渐运用于植物油提取。

抗氧化物质多酚在植物油营养价值中是具有特殊意义的重要特征指标,且对油脂的生理活性、货架期等有较大的影响。不同葡萄籽品种、生长地区、加工方式和条件对葡萄籽油中酚类成分的种类和含量及抗氧化活性影响很大<sup>[7]</sup>,但这方面的研究工作较少。本研究采用亚临界流体萃取法、超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法、溶剂浸提法、热榨法和冷榨法制取葡萄籽油,探索制油工艺对葡萄籽油中酚类物质和抗氧化活性的影响,以期对葡萄籽油加工工艺提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

葡萄籽,句容市中网食品有限公司;一水没食子酸、无水甲醇、福林酚、正己烷、亚硝酸钠、三氯化铝、香草醛、铁氰化钾、三氯乙酸、三氯化铁、甲酸(99.9%),均为分析纯;1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)、荧光素钠,分析纯,美国 Sigma 公司;2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐(ABTS)、6-羟基-2,5,7,8-四甲基色烷-2-羧酸(Trolox)、2,2'-偶氮二异丁基脒盐酸盐(AAPH),均为分析纯,上海百灵威科技有限公司。乙腈为色谱纯。没食子酸、原儿茶酸、原儿茶醛、儿茶素,标准品,美国 Sigma 公司;表儿茶素、对香豆酸、表儿茶素没食子酸酯(ECG),标准品,上海百灵威科技有限公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

亚临界流体萃取实验成套设备:河南省亚临界萃取设备工程技术研究中心;CA-59-G 螺旋榨油机,德国 IBG 公司;超临界 CO<sub>2</sub> 萃取装置,美国 Waters 公司;L550 台式低速离心机;AR-G2 旋转蒸发器,美国 TA 仪器有限公司;高速万能粉碎机;HZ 9212SB 水浴恒温振荡器;T6-新世纪紫外可见分光

光度计;岛津 LC-20A 紫外检测器,日本岛津公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 葡萄籽油制取

(1)亚临界油:将葡萄籽用粉碎机粉碎,过 20 目筛。取 400 g 葡萄籽粉于亚临界萃取罐中,萃取条件为:二甲醚溶剂萃取,30℃ 下萃取 2 次,每次 45 min,料液比 1:3.5。收集萃取物,3 500 r/min 离心 10 min 得亚临界油样。

(2)超临界油:将葡萄籽用粉碎机粉碎,过 20 目筛。取 180 g 的葡萄籽粉于超临界萃取罐中,萃取条件为:CO<sub>2</sub> 流速 40 g/min,萃取压力 35 MPa,在 40℃ 条件下萃取 1.5 h。收集萃取物,3 500 r/min 离心 10 min 得超临界油样。

(3)浸提油:将葡萄籽用粉碎机粉碎,过 40 目筛。取 100 g 葡萄籽粉于大烧杯中,按料液比 1:6 加入正己烷,40℃ 水浴条件下搅拌萃取 1 h,重复萃取 2 次。混合液旋转蒸发后,3 500 r/min 离心 10 min 得到浸提油样。

(4)冷榨油:取一定量葡萄籽,螺旋榨油机压榨,静置,3 500 r/min 离心 10 min 得到冷榨油样。

(5)热榨油:取一定量葡萄籽,300 W 微波 8 min,待料温接近常温,螺旋压榨,3 500 r/min 离心 10 min 得到热榨油样。

#### 1.2.2 多酚提取液的制备

参考 Zhao 等<sup>[8]</sup>方法并适当修改。取 10 g 油样,10 mL 正己烷溶解,加入 10 mL 80% 甲醇,50℃ 水浴振荡 30 min,8 000 r/min 离心 5 min,收集上清液,再重复两次。5 mL 正己烷洗涤上清液 2 次。浓缩后用 80% 甲醇定容至 10 mL。

#### 1.2.3 总酚含量的测定

采用福林酚法测定多酚提取液总酚含量,并参照 GB/T 8313—2008《茶叶中多酚和儿茶素类含量的检测方法》,以没食子酸为标样,得到标准曲线方程  $y = 0.0105x + 0.0144$ ,  $R^2 = 0.9988$  ( $x$  为没食子酸质量浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;  $y$  为吸光度)。

#### 1.2.4 类黄酮含量的测定

参照 Dewanto 等<sup>[9]</sup>方法并适当修改。2 mL 样液加入 0.5 mL 5% NaNO<sub>2</sub>, 6 min 后加入 1 mL 5% AlCl<sub>3</sub>, 5 min 后加入 2 mL 1 mol/L NaOH, 摇匀,静置 6 min,510 nm 测其吸光度。以芦丁为标样,得到标准曲线方程  $y = 0.0023x + 0.0017$ ,  $R^2 = 0.9997$  ( $x$  为芦丁质量浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;  $y$  为吸光度)。

#### 1.2.5 黄烷-3-醇含量的测定

参照 Sun 等<sup>[10]</sup>测定方法。1 mL 样液依次加入 2.5 mL 20 g/L 香草醛-甲醇溶液、2.5 mL 30% 盐

酸-甲醇溶液。30℃水浴避光15 min,500 nm测其吸光度。以儿茶素为标样,得到标准曲线方程 $y = 0.0054x - 0.0122$ , $R^2 = 0.9986$ ( $x$ 为儿茶素质量浓度, $\mu\text{g/mL}$ ;  $y$ 为吸光度)。

### 1.2.6 单体酚定量分析

前期采用超高效液相色谱串联飞行时间质谱对葡萄籽油多酚提取液进行定性,根据文献报道<sup>[8,11]</sup>和总离子流图上各峰的碎片离子峰特点,初步确定酚类物质有:没食子酸、原儿茶酸、原儿茶醛、儿茶素、表儿茶素、对香豆酸、ECG。采用岛津20A高效液相色谱(RP-HPLC-UV)对多酚提取液中7种单体酚进行定量分析。色谱条件:Waters SYMMETRY C18色谱柱(4.6 mm×250 mm,5  $\mu\text{m}$ );柱温30℃;流速1.0 mL/min;进样量20  $\mu\text{L}$ ;检测波长280 nm;流动相为含0.1%甲酸水溶液(A)和乙腈(B),梯度洗脱程序为0~5 min,5%~8% B;5~20 min,8%~12% B;20~30 min,12%~18% B;30~40 min,18%~35% B;40~50 min,35%~50% B;50~51 min,50%~100% B;51~55 min,100% B;55~56 min,100%~5% B;56~66 min,5% B。

### 1.2.7 DPPH 自由基清除能力的测定

参照 Alvarez-Jubete 等<sup>[12]</sup>方法,取样液1 mL加入1 mL 0.1 mmol/L DPPH 甲醇溶液(现配现用),室温避光静置30 min,517 nm测定吸光度,计算自由基清除率。自由基清除能力以达到相同自由基清除率所需 Trolox 量表示。

### 1.2.8 ABTS 自由基清除能力的测定

按照 Zhao 等<sup>[13]</sup>方法,取25 mL 7 mmol/L ABTS 溶液,加入4 mL 20 mmol/L 过硫酸钾溶液,常温避光反应16 h,用无水乙醇稀释至734 nm下吸光度为 $0.70 \pm 0.02$ ,配制成 ABTS 反应储备液。1 mL 样液加入5 mL ABTS 反应储备液,避光反应20 min后于734 nm处测定吸光度。自由基清除能力以达到相同自由基清除率所需 Trolox 量表示。

### 1.2.9 氧自由基吸收能力(ORAC)的测定

参考 Szydłowska-Czerniak 等<sup>[14]</sup>方法。25  $\mu\text{L}$ 样液加入150  $\mu\text{L}$   $8.16 \times 10^{-5}$  mmol/L 荧光素溶液,振荡3 min,37℃孵育10 min。加入25  $\mu\text{L}$  153 mmol/L AAPH 后测定荧光强度,激发波长485 nm,发射波长525 nm,每5 min测定1次,曲线下面积(AUC)使用 GraphPad Prism6 软件计算。氧自由基吸收能力以达到相同净荧光衰减面积所需 Trolox 量表示。

### 1.2.10 总还原( $\text{Fe}^{3+}$ )能力的测定

参照 Babbar 等<sup>[15]</sup>测定方法。1 mL 样液加入2.5 mL 0.2 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(pH 6.6)和2.5 mL 1% 铁氰化钾溶液,50℃水浴20 min,冷却后加入2.5 mL 10% 三氯乙酸溶液,3 500 r/min 离心10 min,取上清2.5 mL,依次加入2.5 mL 蒸馏水,0.5 mL 0.1% 三氯化铁溶液,静置10 min,700 nm 测定吸光度。总还原能力以达到相同吸光度所需 Trolox 量表示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同制油工艺对葡萄籽油总酚、类黄酮、黄烷-3-醇的影响(见表1)

表1 不同制油工艺制得葡萄籽油总酚、类黄酮、

油样	黄烷-3-醇含量 mg/kg		
	总酚	类黄酮	黄烷-3-醇
亚临界油	418.56 ± 3.66	155.60 ± 0.94	75.50 ± 0.62
超临界油	23.15 ± 0.41	0.87 ± 0.04	5.81 ± 0.12
浸提油	65.69 ± 0.58	6.83 ± 0.05	7.61 ± 0.08
冷榨油	65.99 ± 0.56	25.84 ± 0.43	15.35 ± 0.26
热榨油	120.65 ± 1.07	54.23 ± 0.21	25.63 ± 0.63

由表1可知,不同制油工艺制得的葡萄籽油多酚含量差异很大。总酚、总黄酮和黄烷-3-醇含量变化趋势相同,其含量大小顺序为:亚临界油>热榨油>冷榨油>浸提油>超临界油。亚临界油中总酚含量最高,达到418.56 mg/kg,热榨油次之,为120.65 mg/kg,超临界油最低,为23.15 mg/kg。亚临界油多酚含量最高,这是由于采用两性溶剂二甲醚作为流体萃取。一方面低温萃取能尽可能多地保留营养成分,另一方面两性溶剂可以提高极性成分在油脂中的溶解度。目前市场上的葡萄籽油多以冷榨油为主,与热榨油相比,其优势为色泽浅、只需过滤或干燥即可满足使用要求。郑亚蕾等<sup>[16]</sup>报道北冰红、媚丽、赤霞珠和爱格丽4种葡萄籽冷榨油中总酚含量范围是61~100 mg/kg。热榨油总酚、类黄酮和黄烷-3-醇含量普遍比冷榨油的高。这与李志晓<sup>[17]</sup>报道的油茶籽油多酚含量高低顺序(130℃热榨油>100℃热榨油>冷榨油)一致。Kraljić 等<sup>[18]</sup>在研究热榨菜籽油时也发现加热预处理有利于提高菜籽油中的多酚含量。也有报道<sup>[19]</sup>指出,油炸、烘焙、微波加热、蒸煮和烹饪都有可能破坏多酚与纤维素、果胶、糖之间的键合,从而提高多酚含量。但加热过程也容易使油料发生美拉德反应,风味物质更浓,色泽加深,还需后续精炼过程。超临界油和浸提油的类黄酮和黄烷-3-醇含量很少,说明溶剂的理化性质很大程度上会影响多酚在油脂中的溶解

度,尤其是相对分子质量大、羟基数目较多的酚类物质。

## 2.2 单体酚定量分析(见表2)

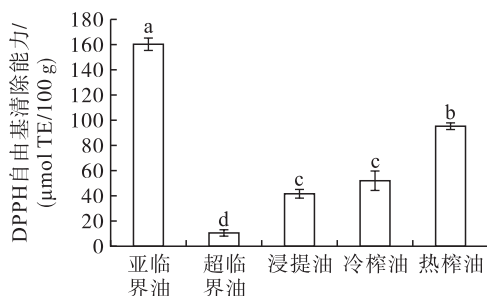
表2 不同工艺制得葡萄籽油单体酚含量

油样	没食子酸	原儿茶酸	原儿茶醛	儿茶素	表儿茶素	对香豆酸	ECG
亚临界油	625.09	210.64	313.37	565.40	650.35	417.06	311.45
超临界油	181.17	77.51	37.07	43.00	68.89	73.98	17.84
浸提油	92.30	7.82	3.56	93.14	424.25	46.03	108.50
冷榨油	202.63	20.52	27.75	114.19	71.13	103.70	15.39
热榨油	222.32	541.56	121.00	85.27	238.07	131.18	37.43

葡萄籽油中的酚类化合物主要分为酚酸类和黄烷醇类,其中酚酸类又可分为苯甲酸类、肉桂酸类和苯甲醛类。葡萄籽油酚酸类以没食子酸为主,黄烷醇类以表儿茶素为主。由表2可知,制油工艺对葡萄籽油中的酚类物质含量及组成影响显著。亚临界油酚类物质含量相对其他工艺普遍偏高。热榨油的原儿茶酸含量(541.56  $\mu\text{g}/100\text{g}$ )最高,可能是因为微波加热或压榨过程中,一些酚类聚合物发生裂解、分子重排形成小分子化合物。此外,热榨油中没食子酸(222.32  $\mu\text{g}/100\text{g}$ )、原儿茶醛(121.00  $\mu\text{g}/100\text{g}$ )和对香豆酸(131.18  $\mu\text{g}/100\text{g}$ )也较超临界油、浸提油和冷榨油的高。热榨油和冷榨油相比较,原料预处理更有利于葡萄籽油多酚含量的提高。一方面,加热处理容易使油料中的蛋白质变性,内部结构变疏松,提高出油率,从而提高多酚含量;另一方面,加热也会导致高分子聚合物原花青素类裂解成单体酚和低寡聚物,而小分子酚类物质较大分子酚类物质更易溶解在油中,与油脂络合<sup>[20]</sup>。浸提油的表儿茶素(424.25  $\mu\text{g}/100\text{g}$ )和表儿茶素没食子酸酯(ECG,108.50  $\mu\text{g}/100\text{g}$ )相比超临界油、冷榨油和热榨油的高。这可能是因为表儿茶素和表儿茶素没食子酸酯相比其他酚类物质,在正己烷中的溶解度和稳定性更高,与油脂络合更紧密。

## 2.3 抗氧化活性

### 2.3.1 清除 DPPH 自由基的能力(见图1)



注:不同字母表明存在显著性差异( $P < 0.05$ )。下同。

图1 不同制油工艺制得葡萄籽油多酚对 DPPH 自由基的清除能力

由图1可知,不同工艺制得葡萄籽油多酚对

DPPH 自由基的清除能力为 10.56 ~ 160.29  $\mu\text{mol TE}/100\text{g}$ ,大小顺序为亚临界油 > 热榨油 > 冷榨油 > 浸提油 > 超临界油。亚临界油多酚的 DPPH 自由基清除能力明显大于其他工艺,高达 160.29  $\mu\text{mol TE}/100\text{g}$ 。其他工艺制得葡萄籽油多酚对 DPPH 自由基清除能力均低于 100  $\mu\text{mol TE}/100\text{g}$ 。

### 2.3.2 清除 ABTS 自由基的能力(见图2)

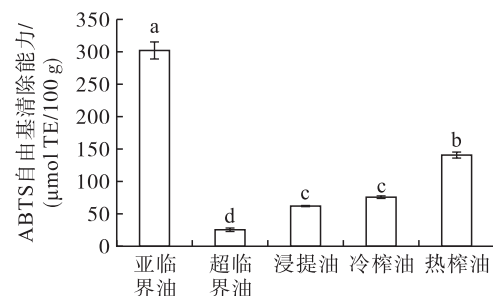


图2 不同制油工艺制得葡萄籽油多酚对 ABTS 自由基的清除能力

由图2可知,不同工艺制得葡萄籽油多酚清除 ABTS 自由基能力为 25.44 ~ 302.29  $\mu\text{mol TE}/100\text{g}$ ,大小顺序为亚临界油 > 热榨油 > 冷榨油 > 浸提油 > 超临界油。与清除 DPPH 自由基的趋势相同。亚临界油酚类物质 ABTS 自由基清除能力明显大于其他工艺,高达 302.29  $\mu\text{mol TE}/100\text{g}$ 。热榨油多酚 ABTS 自由基清除能力为 140.64  $\mu\text{mol TE}/100\text{g}$ 。其他工艺制得葡萄籽油多酚对 ABTS 自由基清除能力均低于 100  $\mu\text{mol TE}/100\text{g}$ 。

### 2.3.3 氧自由基吸收能力(见图3)

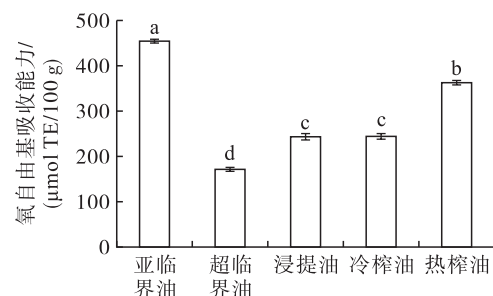


图3 不同制油工艺制得葡萄籽油多酚氧自由基吸收能力

由图3可知,葡萄籽油多酚氧自由基吸收能力为171.72~454.40  $\mu\text{mol TE}/100\text{ g}$ ,大小顺序为亚临界油>热榨油>冷榨油 $\approx$ 浸提油>超临界油,与DPPH和ABTS自由基清除能力的趋势略有不同。这可能是因为ORAC与DPPH、ABTS的反应机制不同。前者基于氢原子转移机制,抗氧化物质与底物竞争和自由基的结合,采用动力学曲线监控并计算抗氧化能力;后两者基于单电子转移机制,抗氧化物质与一种既是氧化剂又是指示剂的物质结合,通过变色程度反映抗氧化能力<sup>[21]</sup>。此外,ORAC实验耗时更长,更偏向于测定亲水性物质的抗氧化能力<sup>[22]</sup>。亚临界油和热榨油多酚具有较明显的氧自由基吸收能力,分别为454.40  $\mu\text{mol TE}/100\text{ g}$ 和362.93  $\mu\text{mol TE}/100\text{ g}$ 。而超临界油多酚的氧自由基吸收能力最低,为171.72  $\mu\text{mol TE}/100\text{ g}$ 。

#### 2.3.4 总还原能力测定(见图4)

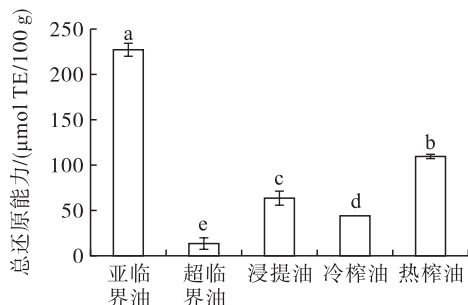


图4 不同制油工艺制得葡萄籽油多酚的总还原能力

由图4可知,葡萄籽油多酚总还原能力为13.56~226.55  $\mu\text{mol TE}/100\text{ g}$ ,大小顺序为:亚临界油>热榨油>浸提油>冷榨油>超临界油。浸提油多酚和冷榨油多酚总还原能力分别为63.60  $\mu\text{mol TE}/100\text{ g}$ 和44.13  $\mu\text{mol TE}/100\text{ g}$ ,与DPPH和ABTS自由基清除能力的趋势不同,与表1中各种工艺制得葡萄籽油中的酚类物质含量变化也不同。这可能与还原反应的机理有关,还原性强的物质不仅还原氧化性物质,还与自由基反应,形成稳定物质<sup>[23]</sup>。此外,还原反应的体系属亲水性,葡萄籽油多酚提取液中可能存在的一些脂溶性成分,如维生素E和植物甾醇,皆可与福林酚试剂、DPPH自由基甲醇体系和ABTS自由基乙醇体系反应,造成一定实验误差。亚临界油多酚有明显的总还原能力,高达226.55  $\mu\text{mol TE}/100\text{ g}$ 。

#### 2.4 葡萄籽油酚类物质与抗氧化活性的相关性分析(见表3)

由表3可知,葡萄籽油总酚、类黄酮、黄烷-3-醇与4个抗氧化评价指标之间存在极显著正相关性( $P<0.01$ ),相关系数高于0.9;除原儿茶酸和表儿茶

素外,其余单体酚均与4个抗氧化评价指标之间存在极显著正相关性( $P<0.01$ ),且原儿茶醛与4个抗氧化评价指标之间的相关性系数均高于0.9;表儿茶素与ORAC抗氧化评价指标呈显著正相关性( $P<0.05$ ),与其他3个抗氧化指标呈极显著正相关性( $P<0.01$ );4个抗氧化评价指标之间均具有极显著正相关性( $P<0.01$ ),且相关性系数均大于0.95。

表3 酚类物质与抗氧化活性的相关性分析

酚类物质	DPPH	ABTS	ORAC	Fe <sup>3+</sup>
没食子酸	0.878 **	0.936 **	0.822 **	0.900 **
原儿茶酸	0.501	0.408	0.591	0.420
原儿茶醛	0.934 **	0.969 **	0.907 **	0.952 **
儿茶素	0.874 **	0.934 **	0.815 **	0.922 **
表儿茶素	0.769 **	0.799 **	0.763 *	0.865 **
对香豆酸	0.911 **	0.960 **	0.861 **	0.935 **
ECC	0.813 **	0.877 **	0.771 **	0.903 **
总酚	0.942 **	0.983 **	0.904 **	0.974 **
类黄酮	0.968 **	0.994 **	0.936 **	0.973 **
黄烷-3-醇	0.954 **	0.989 **	0.916 **	0.968 **
DPPH	1	0.985 **	0.989 **	0.979 **
ABTS	0.985 **	1	0.962 **	0.987 **
ORAC	0.989 **	0.962 **	1	0.968 **
Fe <sup>3+</sup>	0.979 **	0.987 **	0.968 **	1

注:\*\*在0.01水平(双侧)上极显著相关;\*在0.05水平(双侧)上显著相关。

### 3 结论

(1)不同制油工艺对葡萄籽油总酚、类黄酮、黄烷-3-醇含量影响显著。亚临界油多酚含量最高,总酚含量为418.56 mg/kg、类黄酮含量为155.60 mg/kg、黄烷-3-醇含量为75.50 mg/kg。超临界油多酚含量最低,总酚、类黄酮和黄烷-3-醇含量分别为23.15、0.87、5.81 mg/kg。

(2)不同制油工艺对葡萄籽油单体酚含量影响显著。亚临界油酚类物质含量相对其他工艺普遍偏高。没食子酸、表儿茶素、儿茶素含量分别为625.09、650.35、565.40  $\mu\text{g}/100\text{ g}$ 。热榨油则以原儿茶酸含量最高,为541.56  $\mu\text{g}/100\text{ g}$ 。

(3)不同制油工艺对葡萄籽油多酚提取物抗氧化活性影响显著。总酚、类黄酮和黄烷-3-醇与4个抗氧化指标极显著正相关。除原儿茶酸外,其余6种单体酚均与4个抗氧化评价指标之间存在显著正相关性。

综上,不同制油工艺对葡萄籽油酚类物质及其抗氧化活性有显著影响。亚临界流体萃取技术对保留葡萄籽油中多酚有明显优势,生产的葡萄籽油具有更高的抗氧化活性。此外,葡萄籽油中的其他单体酚也将在今后进行进一步的研究。

## 参考文献:

- [1] LUTTERODT H, SLAVIN M, WHENT M, et al. Fatty acid composition, oxidative stability, antioxidant and anti-proliferative properties of selected cold - pressed grape seed oils and flours [J]. Food Chem, 2011, 128 (2): 391 - 399.
- [2] WEN X, ZHU M, HU R, et al. Characterisation of seed oils from different grape cultivars grown in China [J]. J Food Sci Technol, 2016, 53(7): 3129 - 3136.
- [3] ROMBAUT N, SAVOIRE R, THOMASSET B, et al. Optimization of oil yield and oil total phenolic content during grape seed cold screw pressing [J]. Ind Crops Prod, 2015, 63: 26 - 33.
- [4] PASSOS C P, YILMAZ S, SILVA C M, et al. Enhancement of grape seed oil extraction using a cell wall degrading enzyme cocktail [J]. Food Chem, 2009, 115(1): 48 - 53.
- [5] ASHRAF - KHORASSANI M, FAYLOR L T. Sequential fractionation of grape seeds into oils, polyphenols, and procyanidins via a single system employing CO<sub>2</sub> - based fluids [J]. J Agric Food Chem, 2004, 52: 2440 - 2444.
- [6] SILVA C M D, ZANQUI A B, SOUZA A H P, et al. Extraction of oil and bioactive compounds from *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze using subcritical *n* - propane and organic solvents [J]. J Supercrit Fluid, 2016, 112: 14 - 21.
- [7] BEN M H, DUBA K S, FIORI L, et al. Bioactive compounds and antioxidant activities of different grape (*Vitis vinifera* L.) seed oils extracted by supercritical CO<sub>2</sub> and organic solvent [J]. LWT - Food Sci Technol, 2016, 74: 557 - 562.
- [8] ZHAO L, YAGIZ Y, XU C, et al. Identification and characterization of vitamin E isomers, phenolic compounds, fatty acid composition, and antioxidant activity in seed oils from different muscadine grape cultivars [J]. J Food Biochem, 2017, 41(4): e12384.
- [9] DEWANTO V, WU X, ADOM K K, et al. Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50(10): 3010 - 3014.
- [10] SUN B, RICARDO - DA - SILVA J M, SPRANGER I. Critical factors of vanillin assay for catechins and proanthocyanidins [J]. J Agric Food Chem, 1998, 46(10): 4267 - 4274.
- [11] 赵欣. 食用植物油多特征组分同时检测技术研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2015.
- [12] ALVAREZ - JUBETE L, WIJNGAARD H, ARENDT E K, et al. Polyphenol composition and in vitro antioxidant activity of amaranth, quinoa buckwheat and wheat as affected by sprouting and baking [J]. Food Chem, 2010, 119(2): 770 - 778.
- [13] ZHAO H F, DONG J J, LU J, et al. Effects of extraction solvent mixtures on antioxidant activity evaluation and their extraction capacity and selectivity for free phenolic compounds in barley (*Hordeum vulgare* L.) [J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(19): 7277 - 7286.
- [14] SZYDLOWSKA - CZERNIAK A, KARLOVITS G, DI-ANOCZKI C, et al. Comparison of two analytical methods for assessing antioxidant capacity of rapeseed and olive oils [J]. J Am Oil Chem Soc, 2007, 85(2): 141 - 149.
- [15] BABBAR N, OBEROI H S, UPPAL D S, et al. Total phenolic content and antioxidant capacity of extracts obtained from six important fruit residues [J]. Food Res Int, 2011, 44(1): 391 - 396.
- [16] 郑亚蕾, 刘叶, 隋银强, 等. 4个葡萄品种葡萄籽冷榨油的性质与体外抗氧化活性 [J]. 食品科学, 2016, 37(3): 27 - 32.
- [17] 李志晓. 加工过程对油茶籽油微量营养成分和抗氧化性能的影响 [D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2015.
- [18] KRALJIĆ K, ŠKEVIN D, POSPIŠIL M. Quality of rapeseed oil produced by conditioning seeds at modest temperatures [J]. J Am Oil Chem Soc, 2013, 90(4): 589 - 599.
- [19] LAMUELA - RAVENTÓS R M, SINGLETON V L, ORTHOFER R. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin - ciocalteu reagent [J]. Method Enzymol, 1999, 299: 152 - 178.
- [20] CHAMORRO S, GOÑI I, VIVEROS A, et al. Changes in polyphenolic content and antioxidant activity after thermal treatments of grape seed extract and grape pomace [J]. Eur Food Res Technol, 2011, 234(1): 147 - 155.
- [21] HUANG D, OU B, PRIOR R L. The chemistry behind antioxidant capacity assays [J]. J Agric Food Chem, 2005, 53(6): 1841 - 1856.
- [22] 续洁琨, 姚新生, 栗原博. 抗氧化能力指数 (ORAC) 测定原理及应用 [J]. 中国药理学通报, 2006, 22(8): 1015 - 1021.
- [23] CANABADY - ROCHELLE L L, HARSCOAT - SCHIAVO C, KESSLER V, et al. Determination of reducing power and metal chelating ability of antioxidant peptides: revisited methods [J]. Food Chem, 2015, 183: 129 - 135.