

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

王龙祥^{1,2}, 罗凡¹, 钟海雁², 方学智¹, 杜孟浩¹, 胡立松¹

(1. 中国林业科学研究院 亚热带林业研究所, 杭州 311400; 2. 中南林业科技大学 食品科学与工程学院, 长沙 410004)

摘要:为了研究油茶籽油氧化稳定性机制, 了解不同预处理方式对油茶籽油抗氧化能力的影响, 以 DPPH 自由基清除能力为指标, 对油茶籽分别经红外与微波预处理后得到的油茶籽原油及其极性组分和非极性组分抗氧化能力进行分析。结果表明: 油茶籽分别经红外和微波预处理后, 得到的油茶籽原油及其极性、非极性组分 DPPH 自由基清除能力变化显著; 红外预处理的油茶籽所制油茶籽原油及其非极性组分的 DPPH 自由基清除能力高于相应微波预处理, 其最大值分别高 3.53 $\mu\text{g/g}$ 和 6.47 $\mu\text{g/g}$; 微波预处理的油茶籽所制油茶籽原油中极性组分的 DPPH 自由基清除能力最大值比相应红外预处理的高 38.77 $\mu\text{g/g}$ 。油茶籽原油对 DPPH 自由基的清除能力主要来自其极性组分, 非极性组分的 DPPH 自由基清除能力弱于极性组分。

关键词:油茶籽油; 红外; 微波; DPPH 自由基

中图分类号: TS224; TS225.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2023)01-0037-05

Effects of infrared and microwave pretreatment of oil – tea camellia seed on DPPH radical scavenging capacity of its crude oil

WANG Longxiang^{1,2}, LUO Fan¹, ZHONG Haiyan²,
FANG Xuezhi¹, DU Menghao¹, HU Lisong¹

(1. Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Hangzhou 311400, China;

2. School of Food Science and Technology, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: In order to study the oxidation stability mechanism of oil – tea camellia seed oil and understand the effect of different pretreatment on the antioxidant capacity of oil – tea camellia seed oil, the antioxidant capacity of crude oil – tea camellia seed oil and its polar and non – polar components obtained from oil – tea camellia seed pretreated by infrared and microwave were analyzed using the DPPH radical scavenging capacity as the index. The results showed that the DPPH radical scavenging capacity of crude oil – tea camellia seed oil and its polar and non – polar components changed significantly after infrared and microwave pretreatment of oil – tea camellia seed respectively. The DPPH radical scavenging capacity of crude oil – tea camellia seed oil and its non – polar components from the oil – tea camellia seed pretreated by infrared was higher than that of the corresponding microwave pretreatment, and its maximum values were 3.53 $\mu\text{g/g}$ and 6.47 $\mu\text{g/g}$ higher respectively. The highest DPPH radical scavenging capacity of polar component of crude oil – tea camellia seed oil made from microwave

pretreated oil – tea camellia seed was 38.77 $\mu\text{g/g}$ higher than that of corresponding infrared pretreated. The DPPH radical scavenging capacity of crude oil – tea camellia seed oil was mainly from its polar components, while the scavenging effect of non – polar components was weaker than

收稿日期: 2021-09-30; 修回日期: 2022-07-25

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(CAFYBB2017ZA004-10)

作者简介: 王龙祥(1986), 男, 博士, 研究方向为森林食品开发与利用(E-mail) 526572001@qq.com。

通信作者: 罗凡, 副研究员(E-mail) luofan329@163.com。

that of polar components.

Key words: oil – tea camellia seed oil; infrared; microwave; DPPH radical

油茶(*Camellia oleifera* Abel),为多年生灌木或小乔木植物^[1],是我国特有的经济木本油料树种,被广泛种植于我国湖南、浙江、贵州等地^[2]。2016年国家发展改革委、原农业部和原国家林业局共同编制的《全国大宗油料作物生产发展规划(2016—2020年)》将油茶作为我国四大大宗油料作物之一。

油茶籽采收后经过干燥等一系列预处理后进行压榨获得油茶籽原油,油茶籽原油再经过精炼得到成品油茶籽油^[3]。干燥的目的是控制油茶籽中水分含量,提高油脂风味,钝化细胞内脂肪酶,破坏细胞壁使得油脂更容易从胞内渗出。红外预处理是目前研究较多的干燥预处理方式之一,具有干燥效率高、清洁无污染的特点^[4]。微波预处理是一种较新的干燥预处理方式,具有加热均匀、环保等优点^[5-6]。

油茶籽油在原料干燥预处理过程中易发生氧化,其中自由基引发的自动氧化是主要原因之一。DPPH法是测定物质自由基清除能力的常用方法之一,具有稳定、快速、简单、可靠等优点^[7-8]。油茶籽油的抗氧化机制研究尚无明确定论。现有“极性悖论”和“胶体缔合假说”认为油脂中极性物质的抗氧化性决定了油脂的抗氧化性^[9]。还有研究认为油茶籽油的氧化稳定性可能是多酚、甾醇等一系列抗氧化物质共同作用的结果^[10]。这些抗氧化物质存在于油茶籽油不同的组分中。因此,通过对油茶籽油各组分DPPH自由基清除能力的比较,可以分析各组分在抗氧化过程中所起的作用,对深入了解油茶籽油抗氧化机制具有重要意义。

油茶籽经过预处理、压榨后所得的原油,其抗氧化物质能够较完整地保留下来^[11]。研究发现,精炼后油茶籽油的微量营养成分和风味物质等大量损失^[12]。因此,为了能够更好地研究油茶籽油抗氧化机制,本文以油茶籽为原料,研究红外和微波预处理对油茶籽原油及其极性、非极性组分DPPH自由基清除能力的影响,探究油茶籽油各组分抗氧化性变化规律,为探索油茶籽油抗氧化机制提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

油茶籽,购自浙江康能食品有限公司。原料清理时除去未成熟、破损和霉变粒。经测定油茶籽含

水率为(8.81 ± 0.04)%,油茶籽仁含油率为(37.14 ± 1.09)%。

DPPH(96%),麦克林公司;Trolox(水溶性维生素E,97%),Sigma-Aldrich公司;甲醇、乙酸乙酯均为分析纯。

S-114分析天平,北京塞多利斯仪器系统有限公司;MG38-CB-FAA烤箱,美的集团股份有限公司;P70F20L-DG(S0)微波炉,广东格兰仕微波辐射生活电器制造有限公司;6YY-190自动液压榨油机,洛阳金夏液压机械有限公司;UV-2550紫外可见分光光度计,日本岛津公司;THZ-C-1台式冷冻恒温振荡器,江苏太仓市实验设备厂;Avanti J-E冷冻离心机,美国Beckman有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 油茶籽的预处理及油茶籽原油制备

油茶籽的预处理方式及条件见表1。油茶籽预处理完成后通过液压榨油机榨取油茶籽原油,冷藏备用。表1中微波各功率处理最长时间时的温度依次可达到120、140、190、220℃。

表1 油茶籽的预处理方式及条件

预处理方式	预处理条件
红外预处理	90、100、110、120、130、140℃下分别预处理30、60、90、120 min,并设置空白对照
微波预处理	245、420、560、700 W下分别预处理5、10、15、20 min,并设置空白对照

1.2.2 油茶籽原油极性组分与非极性组分提取

参照文献[13]方法,略作改动。称取0.5 g油茶籽原油,加入10 mL甲醇,避光振荡30 min混匀,以3 000 r/min离心15 min,取上层清液,残留液反复萃取4次,合并萃取液,用甲醇溶解,即为极性组分。上述萃取后残余液即为非极性组分,用乙酸乙酯溶解。

1.2.3 DPPH自由基清除能力的测定

油茶籽原油极性组分DPPH自由基清除能力的测定参考文献[14]并略作改动。取1 mL待测液,与3 mL DPPH甲醇溶液混合避光反应30 min,517 nm处测定吸光值,以Trolox为标准物,绘制标准曲线,DPPH自由基清除能力以达到同样自由基清除率所需Trolox量(μg/g)表示^[15]。

油茶籽原油(测定前用乙酸乙酯溶解)及其非

极性组分 DPPH 清除能力测定:将油茶籽原油极性组分 DPPH 自由基清除能力测定中甲醇换成乙酸乙酯,其余方法相同。

1.2.4 数据处理

所有数据采用 Microsoft Excel 2007、Origin 9、

SPSS22 进行统计分析。每个样品均平行测定 3 次。

2 结果与分析

2.1 油茶籽原油 DPPH 自由基清除能力

红外与微波预处理油茶籽原油的 DPPH 自由基清除能力的变化情况如图 1 所示。

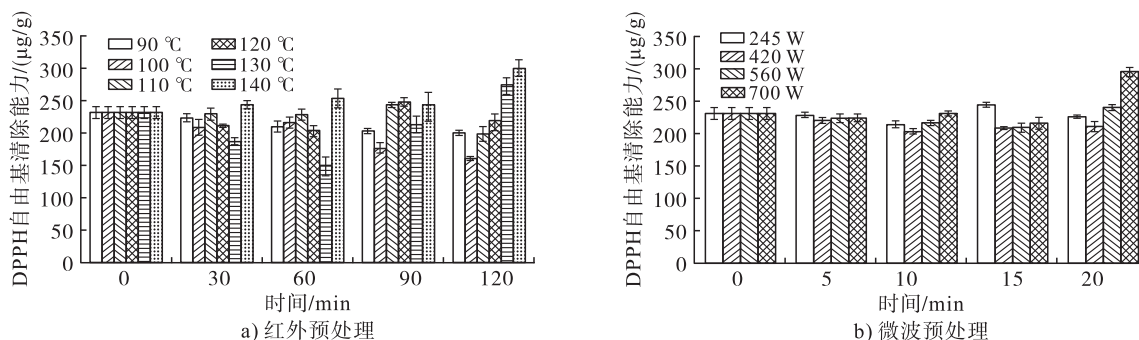


图 1 红外与微波预处理油茶籽原油 DPPH 自由基清除能力变化

由图 1 可知,油茶籽的红外与微波预处理对其原油 DPPH 自由基清除能力有显著性影响 ($p < 0.05$)。红外预处理所制油茶籽原油的 DPPH 自由基清除能力最高点为 140 °C 处理 120 min 处,为 $(300.07 \pm 14.05) \mu\text{g/g}$,比未处理对照样品的 $(231.83 \pm 8.75) \mu\text{g/g}$ 增加了 29.44%;DPPH 自由基清除能力最低点为 130 °C 处理 60 min 处,为 $(149.74 \pm 13.30) \mu\text{g/g}$,比未处理对照样品的减少了 35.41%。红外预处理所制油茶籽原油的 DPPH 自由基清除能力在 90 ~ 120 °C 时随着时间延长而波动降低,130 °C 时随着时间延长先降低后增加,140 °C 时随着时间延长而波动增加。微波预处理所制油茶籽原油的 DPPH 自由基清除能力最高点为 700 W 处理 20 min 处,为 $(296.54 \pm 6.68) \mu\text{g/g}$,是未处理对照样品的 1.28 倍,最低点为 420 W 处理 10 min 处,为 $(203.33 \pm 3.61) \mu\text{g/g}$,是未处理对照样品的 0.88 倍。微波预处理所制油茶籽原油的 DPPH 自由基清除能力在 245 W 时随着时间延长波动降低,420 W 时随着时间延长先降低后略微回升但未超过初始值,而在 560、700 W 时则是先降低后

增加。推测红外或微波处理会加速油茶籽抗氧化物质从细胞中溶出至原油中,但随着时间的不断延长,抗氧化物质因氧化消耗不断减少,导致油茶籽原油 DPPH 自由基清除能力逐渐降低;而在较高温度或功率下油茶籽原油 DPPH 自由基清除能力升高可能是因为某些抗氧化物质的转化增加,例如一些结合酚分解成游离多酚^[16]、美拉德产物的生成^[17]、 α -生育氢醌将生育酚自由基还原为生育酚^[18]等。将两种预处理方式进行对比发现,红外预处理所制油茶籽原油的 DPPH 自由基清除能力最大值比微波预处理的高 1.19%,最小值比微波预处理的低 26.36%。红外预处理所制油茶籽原油 DPPH 自由基清除能力最大值与最小值差值(中值)为 $150.33 \mu\text{g/g}$,而微波预处理的为 $93.21 \mu\text{g/g}$,这说明红外预处理对油茶籽原油 DPPH 自由基清除能力的影响比微波预处理显著。

2.2 油茶籽原油中极性组分 DPPH 自由基清除能力

红外与微波预处理油茶籽原油中极性组分 DPPH 自由基清除能力变化如图 2 所示。

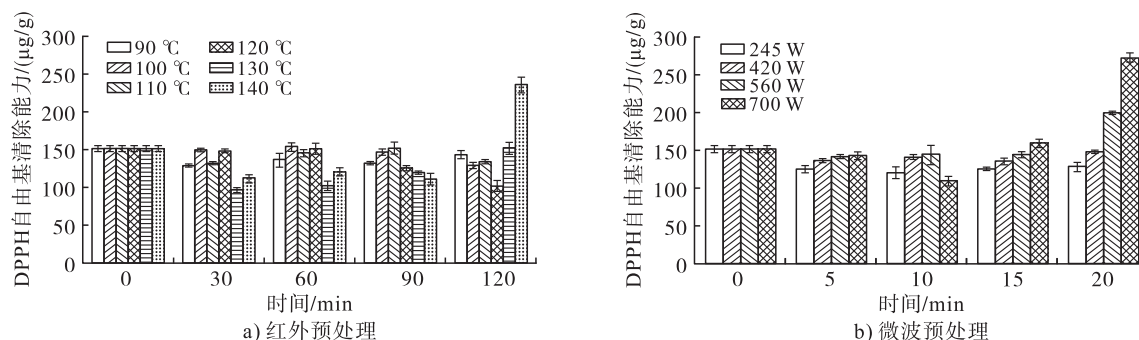
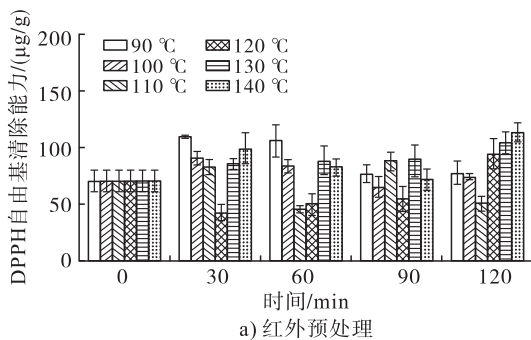


图 2 红外与微波预处理油茶籽原油中极性组分 DPPH 自由基清除能力变化

由图 2 可知,油茶籽的红外与微波预处理对其原油中极性组分 DPPH 自由基清除能力有显著性影响($p < 0.05$)。红外预处理所制油茶籽原油中极性组分的 DPPH 自由基清除能力最高点为 140 °C 处理 120 min 处,为(236.46 ± 9.89) $\mu\text{g/g}$,比未处理对照样品的(154.12 ± 4.26) $\mu\text{g/g}$ 增加 53.43%,最低点为 130 °C 处理 30 min 处,为(94.99 ± 3.18) $\mu\text{g/g}$,比未处理对照样品的降低 38.37%。微波预处理所制油茶籽原油中极性组分的 DPPH 自由基清除能力最高点为 700 W 处理 20 min 处,为(275.23 ± 6.63) $\mu\text{g/g}$,是未处理对照样品的 1.79 倍,最低点为 700 W 处理 10 min 处,为(110.65 ± 5.58) $\mu\text{g/g}$,为



未处理对照样品的 0.72 倍。对比两种预处理方式发现,红外预处理所制油茶籽原油中极性组分的 DPPH 自由基清除能力最大值比微波预处理的低 14.08%,最小值比微波预处理的低 14.15%。红外预处理所制油茶籽原油中极性组分的 DPPH 自由基清除能力最大值与最小值差值(中值)为 141.47 $\mu\text{g/g}$,微波预处理的为 164.58 $\mu\text{g/g}$ 。综上,微波预处理对油茶籽原油中极性组分 DPPH 自由基清除能力的影响比红外预处理显著。

2.3 油茶籽原油中非极性组分 DPPH 自由基清除能力
红外与微波预处理油茶籽原油中非极性组分 DPPH 自由基清除能力变化如图 3 所示。

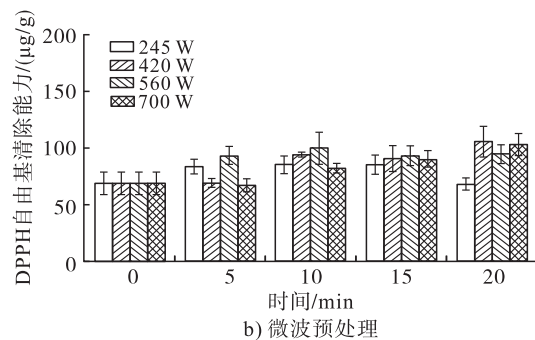


图 3 红外与微波预处理油茶籽原油中非极性组分 DPPH 自由基清除能力变化

由图 3 可知,油茶籽的红外与微波预处理对其原油非极性组分 DPPH 自由基清除能力影响显著($p < 0.05$)。红外预处理所制油茶籽原油中非极性组分的 DPPH 自由基清除能力最高点为 140 °C 处理 120 min 处,为(114.55 ± 8.36) $\mu\text{g/g}$,比未处理对照样品的(70.85 ± 9.45) $\mu\text{g/g}$ 增加了 61.68%,最低点为 120 °C 处理 30 min 处,为(42.65 ± 7.81) $\mu\text{g/g}$,比未处理对照样品的降低了 39.80%。微波预处理所制油茶籽原油中非极性组分的 DPPH 自由基清除能力最高点为 420 W 处理 20 min 处,为(108.08 ± 13.81) $\mu\text{g/g}$,是未处理对照样品的 1.53 倍,最低点为 700 W 处理 5 min 处,为(68.50 ± 5.55) $\mu\text{g/g}$,是未处理对照样品的 0.97 倍。对比两种预处理方式发现,红外预处理所制油茶籽原油中非极性组分的 DPPH 自由基清除能力最大值比微波预处理的低 5.99%,最小值比微波预处理的低 37.74%。红外预处理后所制油茶籽原油中非极性组分 DPPH 自由基清除能力最大值与最小值差值(中值)为 71.90 $\mu\text{g/g}$,微波预处理的为 39.58 $\mu\text{g/g}$,这说明红外预处理对油茶籽原油中非极性组分 DPPH 自由基清除能力的影响强于微波预处理。

对比图 2、图 3 发现,未处理对照组油茶籽原油中极性组分对 DPPH 自由基清除能力比非极性组分

的高 83.27 $\mu\text{g/g}$,油茶籽经红外与微波预处理后,随着温度和时间变化油茶籽原油中极性组分的 DPPH 自由基清除能力一直大于非极性组分的,这说明油茶籽原油的 DPPH 自由基清除能力主要来自其极性组分,非极性组分的 DPPH 自由基清除能力弱于极性组分。另外,发现油茶籽原油 DPPH 自由基清除能力值并非等于其极性组分和非极性组分 DPPH 自由基清除能力值的加和。这可能是某些极性组分在乙酸乙酯提取的非极性组分中也发挥了自由基清除的作用,但是没有甲醇体系下明显,可能是乙酸乙酯体系的抑制作用所致^[16,19]。也有研究认为油茶籽油的氧化稳定性是多酚、生育酚、甾醇类物质等极性和非极性抗氧化物质共同作用的结果^[17,20],故推测极性组分和非极性组分间具有一定的相互作用,导致原油的 DPPH 自由基清除能力并非是两者简单的加和。

3 结论

研究了红外和微波预处理对油茶籽原油及其极性、非极性组分 DPPH 自由基清除能力的影响规律。结果发现,红外和微波预处理对油茶籽原油的 DPPH 自由基清除能力影响显著。红外预处理油茶籽原油及其非极性组分的 DPPH 自由基清除能力高于微波预处理,最大值分别高 3.53 $\mu\text{g/g}$ 和

6.47 $\mu\text{g/g}$ 。微波预处理油茶籽原油中极性组分 DPPH 自由基清除能力比红外预处理的高 38.77 $\mu\text{g/g}$ 。油茶籽原油中非极性组分的 DPPH 自由基清除能力弱于极性组分,原油的 DPPH 自由基清除能力主要来自于极性组分,但并非极性组分和非极性组分的简单加和。油茶籽油各组分及各组分中抗氧化物质是否存在相互作用,有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] 张立伟,王辽卫. 我国油茶产业的发展现状与展望[J]. 中国油脂,2021,46(6):6-9,27.
- [2] 秦声远,戎俊,张文驹,等. 油茶栽培历史与长江流域油茶遗传资源[J]. 生物多样性,2018,26(4):384-395.
- [3] 罗凡,陈志吉,费学谦,等. 不同干燥方式对压榨油茶籽油品质的影响研究[J]. 中国油脂,2019,44(11):3-7.
- [4] 冯有胜. 加热温度和时间对菜籽油质量影响的研究[J]. 中国油脂,2003,28(6):17-19.
- [5] MAZAHERI Y, TORBATI M, AZADMARD - DAMIRCHI S, et al. Effect of roasting and microwave pre-treatments of *Nigella sativa* L. seeds on lipase activity and the quality of the oil[J]. Food Chem,2019,274:480-486.
- [6] MA S Y, FAN D M, WANG L Y, et al. The impact of microwave heating on the granule state and thermal properties of potato starch[J]. Starch, 2015,67(5/6):391-398.
- [7] YU M, HE S D, TANG M M, et al. Antioxidant and sensory characteristics of Maillard reaction products derived from different peptide fractions of soybean meal hydrolysate[J]. Food Chem,2018,243:249-257.
- [8] 李晓芬,熊华斌,张海芬,等. 诃子多酚清除 DPPH 自由基的光谱学研究[J]. 湖北农业科学,2019,58(8):121-125.
- [9] MICKAËL L, CHRISTELLE B, ATIKORN P, et al. What makes good antioxidants in lipid-based systems? The next theories beyond the polar paradox[J]. Crit Rev Food Sci, 2015,55(2):183-201.
- [10] 魏征,郭咪咪,王雅朦,等. 油茶籽油多酚化合物研究进展[J]. 食品科学,2021,42(3):311-320.
- [11] 罗凡,费学谦,李康雄,等. 加工工艺对油茶籽油氧化稳定性及酚类物质含量的影响[J]. 农业工程学报,2016,32(14):293-299.
- [12] 姜建国,吴群,山长柱,等. 油茶籽低温冷榨制油工艺实践[J]. 粮食与食品工业,2008,15(4):17-23.
- [13] 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.
- [14] ESPNÍN J C, SOLER - RIVAS C, WICHERS H J. Characterization of the total free radical scavenger capacity of vegetable oils and oil fractions using 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical[J]. J Agric Food Chem,2000,48(3):648-656.
- [15] VERARDO V, GLICERINA V, COCCI E, et al. Determination of free and bound phenolic compounds and their antioxidant activity in buckwheat bread loaf, crust and crumb[J]. LWT - Food Sci Technol,2018,87:217-224.
- [16] 徐俐,耿阳阳,张红梅. 油茶籽油抗氧化及对自由基清除作用研究[J]. 食品研究与开发,2013,34(17):4-8.
- [17] 杨楠,罗凡,费学谦,等. 油茶籽中美拉德反应产物的抗氧化性及其含量分析[J]. 林业科学研究,2019,32(3):135-141.
- [18] NEUZIL J, WITTING P K, STOCKER R. α -Tocopheryl hydroquinone is an efficient multifunctional inhibitor of radical-initiated oxidation of low density lipoprotein lipids[J]. P Natl Acad Sci USA,1997,94(15):7885-7890.
- [19] DAWIDOWICZ A L, WIANOWSKA D, OLSZOWY M. On practical problems in estimation of antioxidant activity of compounds by DPPH method (problems in estimation of antioxidant activity) [J]. Food Chem, 2012, 131(3):1037-1043.
- [20] 黄滢璋,赵雁武,周振中. 植物甾醇对油脂的抗氧化作用研究[J]. 粮食科技与经济,2012,37(3):38-40.
- [21] 陈谦,钱海,吴华博,等. 高浓度酒精摄入对大鼠学习记忆及海马炎症因子表达的影响[J]. 神经解剖学杂志,2016,32(1):51-55.
- [22] 王斌,陈逸伦,夏文水. 壳寡糖对酒精诱导的新生大鼠脑组织氧化应激损伤和凋亡因子的影响[J]. 食品科学,2022,43(7):105-111.

(上接第31页)

- [15] 林巍,高健,王晓杰,等. 玉米肽对慢性酒精中毒小鼠免疫功能的影响[J]. 食品工业科技,2020,41(1):279-283.
- [16] 高健,林巍,刘晓兰,等. 玉米蛋白水解物免疫活性的研究[J]. 食品与发酵工业,2021,47(1):148-154.
- [17] 林巍,曲国强,刘晓兰,等. 玉米肽对小鼠酒精性脑损伤的保护作用及其机制[J]. 中国油脂,2022,47(3):41-46.
- [18] 林巍,曲国强,刘晓兰,等. 玉米肽改善慢性酒精中毒小鼠认知损伤[J]. 中国油脂,2022,47(4):29-35.
- [19] DEITRICH R, IIMATKIN S, PRONKO S. Oxidation of

ethanol in the brain and its consequences[J]. Alcohol Res Health, 2006, 29(4):266-273.

- [20] KU B M, LEE Y K, JEONG J Y, et al. Ethanol-induced oxidative stress is mediated by p38 MAPK pathway in mouse hippocampal cells[J]. Neurosci Lett, 2007, 419(1):64-67.
- [21] 陈谦,钱海,吴华博,等. 高浓度酒精摄入对大鼠学习记忆及海马炎症因子表达的影响[J]. 神经解剖学杂志,2016,32(1):51-55.
- [22] 王斌,陈逸伦,夏文水. 壳寡糖对酒精诱导的新生大鼠脑组织氧化应激损伤和凋亡因子的影响[J]. 食品科学,2022,43(7):105-111.