

冬瓜籽油的理化性质及成分分析

吕秋冰, 杨芳, 戢得蓉, 段丽丽, 邓韦丝, 杨恒, 杨翌懿, 罗霜

(四川旅游学院 食品学院, 成都 610100)

摘要:对冬瓜籽油的理化性质及成分进行分析。结果表明:冬瓜籽含油量32%,其油脂酸值(KOH) 1.43 mg/g、碘值(I)106.4 g/100 g、过氧化值4.81 mmol/kg、 K_{232} 及 K_{270} 分别为0.36、0.44;紫外吸收光谱发现冬瓜籽油在290~400 nm处具有一定吸收;红外谱图显示冬瓜籽油具有与葵花籽油相似的特征吸收峰;差示扫描量热分析表明相较于富含不饱和脂肪酸油样,冬瓜籽油具有较高的熔融温度;热重分析发现冬瓜籽油在空气气氛下失重速率峰值温度与橄榄油相似;冬瓜籽油含有15种脂肪酸,主要以亚油酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸为主,不饱和脂肪酸含量53.11%;冬瓜籽油的 α - V_E 、叶绿素、类胡萝卜素含量分别为65.2、1.11、1.20 mg/kg。

关键词:冬瓜籽油;理化性质;脂肪酸;营养成分

中图分类号:TS221;TS225.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)03-0090-04

Physicochemical properties and component of Chinese waxgourd seed oil

LÜ Qiubing, YANG Fang, JI Derong, DUAN Lili, DENG Weisi,
YANG Heng, YANG Zhaoyi, LUO Shuang

(College of Food Science, Sichuan Tourism University, Chengdu 610100, China)

Abstract: The physicochemical properties and component of Chinese waxgourd seed oil were analyzed. The results showed that the oil content of Chinese waxgourd seed and acid value, iodine value, peroxide value, K_{232} and K_{270} of Chinese waxgourd seed oil were 32%, 1.43 mgKOH/g, 106.4 g/100 g, 4.81 mmol/kg, 0.36 and 0.44, respectively. UV-Vis results indicated that the Chinese waxgourd seed oil had certain absorbance in the range of 290-400 nm. Infrared spectrum results showed that Chinese waxgourd seed oil had the characteristic absorption peaks similar with sunflower seed oil. Differential scanning calorimetry (DSC) results indicated that Chinese waxgourd seed oil had high melting temperature compared with oil sample with high content of unsaturated fatty acids. Thermal gravity analysis (TGA) results indicated that the peak temperature of decomposition of Chinese waxgourd seed oil was similar to olive oil in air atmosphere. Fifteen kinds of fatty acids were detected in Chinese waxgourd seed oil, the main fatty acids were linoleic acid, palmitic acid, stearic acid and oleic acid, and the content of unsaturated fatty acids reached 53.11%. The contents of α - V_E , chlorophyll and carotenoid in Chinese waxgourd seed oil were 65.2, 1.11 mg/kg and 1.20 mg/kg, respectively.

Key words: Chinese waxgourd seed oil; physicochemical property; fatty acid; nutrient

收稿日期:2017-07-26;修回日期:2017-12-20

基金项目:四川省教育厅科研项目(17ZB0324);2016年地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(201611552045);四川旅游学院大学生科研项目(2018XKZ14,2017XKZ59)

作者简介:吕秋冰(1988),男,讲师,硕士,研究方向为食品加工与检测(E-mail)lvqiubing@126.com。

通信作者:段丽丽,副教授(E-mail)12289484@qq.com。

冬瓜(*Benincasa Hispida Cogn*)别名白瓜、枕瓜等,原产于我国。冬瓜的显著特点是产量高、体积大、水分多,富含碳水化合物、蛋白质、维生素以及膳食纤维等营养成分^[1-2]。冬瓜副产物冬瓜皮已有一定研究^[3-4],而冬瓜籽的研究较少。冬瓜籽富含葫芦巴碱、逆渗透蛋白、类固醇等生物活性物质^[5]。高云涛等^[6]使用丙醇-硫酸铵双水相体系及超声耦合技术提取冬瓜籽抗氧化物质,发现其提取物具

有较高的抗氧化活性。冬瓜籽来源丰富,大量冬瓜籽除少数药用外,大部分被丢弃,造成资源浪费。目前,对冬瓜籽油的研究主要集中在提取工艺上^[7-8]。本文对冬瓜籽油的理化性质及其成分进行研究,以期为开发新型功能油脂冬瓜籽油提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

冬瓜籽,市售,手工剥壳得冬瓜籽仁,粉碎备用。

正己烷、甲醇、无水硫酸钠、氢氧化钾、盐酸、无水乙醇、95%乙醇、环己烷、冰乙酸、一氯化碘、碘化钾、可溶性淀粉、硫代硫酸钠、无水碳酸钠、氢氧化钠、石油醚、三氯甲烷等,均为分析纯。

DSC Q100 型热分析仪、TGA Q500 型热失重分析仪;TA 公司;AB135-S 型电子分析天平;Mettler Toledo 公司;QP2010 型气相色谱-质谱联用仪;岛津(中国)有限公司;Vertex 70 傅里叶变换红外光谱仪;布鲁克公司;RE-2000B 旋转蒸发器;粉碎机;UV-2690A 紫外可见分光光度计。

1.2 实验方法

1.2.1 冬瓜籽油的提取

称取 100 g 冬瓜籽仁粉,用滤纸包好,置于索氏提取器抽提筒中,加入 300 mL 石油醚,回流提取 4 h,将提取液减压旋蒸除去石油醚,得冬瓜籽油,于 -20℃ 储藏备用。

1.2.2 常规理化性质的测定

酸值参照 GB/T 5530—2005 方法测定;过氧化值参照 GB/T 5538—2005 方法测定;碘值参照 GB/T 5532—2008 方法测定; K_{232} 和 K_{270} 的测定:配制 0.01 g/mL 冬瓜籽油正己烷溶液,然后分别测定 232 nm 和 270 nm 处的吸光度。

1.2.3 冬瓜籽油的光谱分析

1.2.3.1 紫外可见光吸收光谱

将冬瓜籽油配成体积比为 1:100 的正己烷溶液,测定其在 290~400 nm 波长处的吸收光谱。

1.2.3.2 红外光谱

采用傅里叶变换红外光谱仪测定冬瓜籽油的红外光谱,扫描范围 3 500~400 cm^{-1} 。

1.2.4 冬瓜籽油的热分析

1.2.4.1 熔融结晶过程分析

采用差示扫描量热仪对冬瓜籽油的熔融和结晶过程进行分析,称取 5 mg 冬瓜籽油于氧化铝坩埚中,升降温范围 -80~60℃,升降温速率 5℃/min,氮气保护。

1.2.4.2 热稳定性分析

称取 10 mg 冬瓜籽油于氧化铝坩埚中,分别在氮气和空气气氛下加热,升温范围 25~700℃,升温

速率 10℃/min。

1.2.5 冬瓜籽油的成分分析

1.2.5.1 营养成分分析

α - V_E 参照 NY/T 1598—2008 方法测定;类胡萝卜素和叶绿素的测定:配制 0.3 g/mL 冬瓜籽油环己烷溶液,分别测定其在 470、670 nm 处的吸光度。按下式分别计算类胡萝卜素和叶绿素含量:

$$\text{类胡萝卜素含量} = \frac{A_{470} \times 10^6}{2\,000 \times 100 \times d}$$

$$\text{叶绿素含量} = \frac{A_{670} \times 10^6}{613 \times 100 \times d}$$

式中: d 为比色皿的厚度,cm; A 为吸光度。

1.2.5.2 脂肪酸组成分析

脂肪酸甲酯制备:2 mL 2% H_2SO_4 MeOH 加入到含有油样的具塞试管,用氮气置换,密封,振荡,在 80℃ 下加热 70 min。加入 500 μL 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液终止反应。

气相色谱条件:Supelco SP-2340 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.2 μm);升温程序为以 14℃/min 从 50℃ 升到 100℃,然后以 9℃/min 升温至 145℃,然后以 7℃/min 升温至 170℃,保持 3 min,然后再以 4.75℃/min 升温至 185℃,保持 1 min,再以 15℃/min 升温至 225℃,保持 3.5 min;载气为高纯氦气,流量 7.0 mL/min;进样口温度 250℃;分流进样,分流比 5:1。质谱条件:电子轰击离子源(EI),离子源温度 250℃;接口温度 250℃,质量扫描范围(m/z)40~400。

2 结果与分析

2.1 冬瓜籽油的常规理化性质

经测定冬瓜籽含油量为 32%,油样澄清透明,色泽金黄,其常规理化指标见表 1。

表 1 冬瓜籽油的常规理化指标

项目	指标
酸值(KOH)/(mg/g)	1.43
过氧化值/(mmol/kg)	4.81
碘值(I)/(g/100 g)	106.4
K_{232}	0.36
K_{270}	0.44
色泽、透明度	金黄,透明

由表 1 可知,冬瓜籽油酸值(KOH)为 1.43 mg/g、过氧化值为 4.81 mmol/kg,均低于 GB 2716—2005《食用植物油卫生标准》中规定,表明提取的冬瓜籽油不需精炼,其理化指标可满足国家食用植物油标准。冬瓜籽油碘值(I)为 106.4 g/100 g,属半干性油。 K_{232} 和 K_{270} 分别表示冬瓜籽油初级氧化物共轭二烯和

二级氧化产物共轭三烯含量,其值较低,表明冬瓜籽油过氧化产物含量较低,具有较好的氧化稳定性。

2.2 冬瓜籽油紫外光谱(见图1)

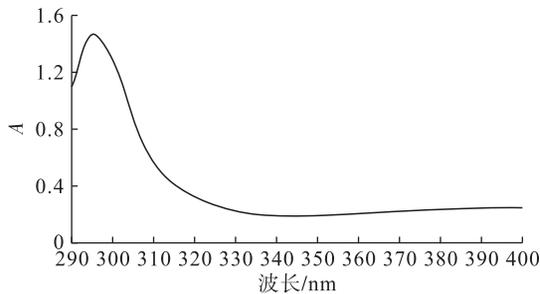


图1 冬瓜籽油的紫外可见吸收光谱

由图1可知,冬瓜籽油在290~400 nm波长范围有一定的紫外吸收。表明冬瓜籽油对UV-A段(320~400 nm)和UV-B段(290~320 nm)两种紫外线有一定防护作用,可应用化妆品行业中开发防晒剂。

2.3 冬瓜籽油红外光谱(见图2)

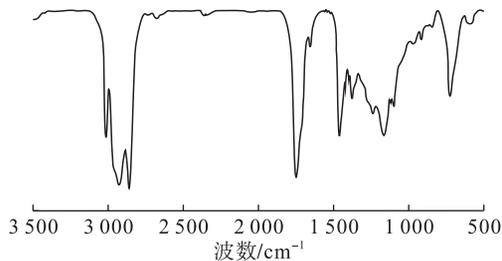


图2 冬瓜籽油的红外光谱图

由图2可知,冬瓜籽油在3009、2924、2854、1746 cm^{-1} 具有特征吸收峰。3009 cm^{-1} 吸收峰是由=C—H伸缩振动引起。2800~3000 cm^{-1} 强的吸收带是由C—H键的伸缩振动引起。—CH₂—和—CH₃的伸缩振动引起的吸收峰分别在2924 cm^{-1} 和2854 cm^{-1} ,其弯曲振动引起的吸收峰出现在1463 cm^{-1} 和1377 cm^{-1} 。1746 cm^{-1} 处强吸收峰是由C=O的伸缩振动引起。C—H的弯曲振动和C—O伸缩振动在650~1500 cm^{-1} 出现。结果显示冬瓜籽油的红外光谱与葵花籽油的红外光谱非常相似^[9]。

2.4 冬瓜籽油的热分析

图3为冬瓜籽油的DSC曲线。

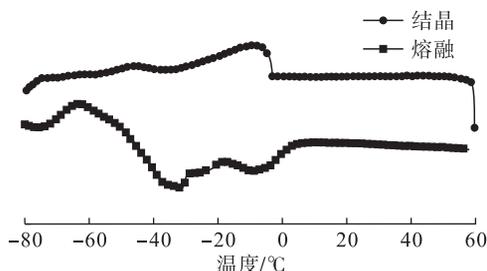


图3 冬瓜籽油的熔融结晶DSC曲线

由图3可知,在-80~60℃,冬瓜籽油的熔融过程出现4个相转变过程,首先出现1个放热峰,紧接着出现3个吸热峰。放热峰起始温度为-74.6℃,可能是甘油三酯部分在冷却过程中没有固化或同质多晶重排成稳定形式^[10]。冬瓜籽油熔融过程的3个吸热峰,第一个和第三个分别在-30.9℃和-8.8℃。相比较富含较多不饱和脂肪酸的Seinat油^[11],冬瓜籽油具有更高的熔融温度,表明其饱和脂肪酸含量较多。0℃以上没有相转变现象发生,表明冬瓜籽油在室温下为液态。

图4、图5分别为冬瓜籽油在氮气和空气气氛下的TG、DTG曲线,橄榄油作为对照。分解起始温度以2%质量损失为准。

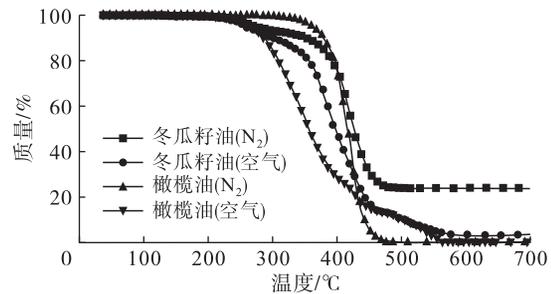


图4 冬瓜籽油和橄榄油分别在氮气和空气气氛下TG曲线

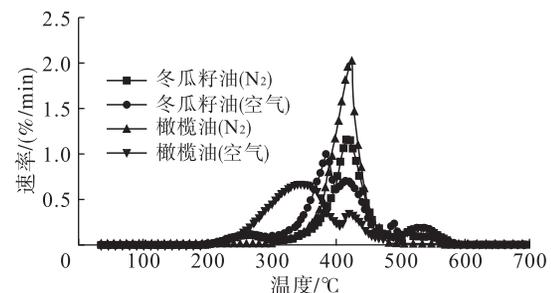


图5 冬瓜籽油和橄榄油分别在氮气和空气气氛下DTG曲线

由图4可知,冬瓜籽油和橄榄油在氮气气氛下的分解温度分别是240.1、337.0℃,在空气气氛下的分解温度分别是223.2、249.9℃。在空气气氛下,橄榄油显示出更好的热稳定性。由图5可知,在氮气气氛下,冬瓜籽油和橄榄油仅有1个失重阶段,分解温度范围为213.7~507℃。在空气气氛下,由于油样与氧气反应,其受热过程更复杂,分解过程经过3个阶段。油样降解的3个不同阶段分别是多不饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸^[12]。橄榄油分解过程的第1阶段最大分解温度为346.6℃,第2阶段最大分解温度为422.5℃,第3阶段最大分解温度为491.7℃。冬瓜籽油分解过程与橄榄油分解过程相似,最大分解温度为第1阶段387.2℃,第2阶段419.0℃,第3阶段490.3℃。结果表明冬

瓜籽油与橄榄油相似,不适合作为煎炸油使用。

2.5 冬瓜籽油的脂肪酸组成(见表2)

表2 冬瓜籽油的脂肪酸组成及相对含量

脂肪酸	保留时间/min	相对含量/%
肉豆蔻酸(C14:0)	24.933	0.13
十五烷酸(C15:0)	27.200	0.10
棕榈酸(C16:0)	29.842	25.05
棕榈油酸(C16:1 n7)	32.800	0.23
顺-10-十七碳烯酸(C17:1)	35.200	0.02
硬脂酸(C18:0)	36.175	19.94
油酸(C18:1 n9)	38.475	10.52
异油酸(C18:1 n7)	38.755	0.81
亚油酸(C18:2 n6)	43.858	41.05
花生酸(C20:0)	44.983	0.98
顺-11-二十碳烯酸(C20:1 n9)	46.067	0.08
α -亚麻酸(C18:3 n3)	46.633	0.40
山萘酸(C22:0)	52.658	0.35
二十三烷酸(C23:0)	59.375	0.05
木蜡酸(C24:0)	61.275	0.23

由表2可知,冬瓜籽油的脂肪酸组成主要为亚油酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸,其中含量最高的是亚油酸(41.05%),其次是棕榈酸(25.05%),不饱和脂肪酸含量53.11%。亚油酸是人体重要的必需脂肪酸,具有降低胆固醇等作用。此外亚油酸在人体内能够转化为 γ -亚麻酸、花生四烯酸,具有调节睡眠等功能。

2.6 冬瓜籽油的营养成分(见表3)

表3 冬瓜籽油的营养成分含量 mg/kg

α -V _E	叶绿素	类胡萝卜素
65.2	1.11	1.20

由表3可知,冬瓜籽油的 α -V_E、叶绿素、类胡萝卜素含量分别为65.2、1.11、1.20 mg/kg。 α -V_E具有高生物活性^[13-14]。与米糠油相比,冬瓜籽油的叶绿素和类胡萝卜素含量较低,油样更明亮透明^[15]。另外,油脂的光致氧化机制与叶绿素和类胡萝卜素有关,冬瓜籽油较低的叶绿素和类胡萝卜素含量,也表明油样具有较好的氧化稳定性。

3 结论

冬瓜籽含油量较高,酸值、碘值、过氧化值等指标表明冬瓜籽油是一种很好的食用植物油。冬瓜籽油在290~400 nm范围内对紫外线具有一定吸收。傅里叶红外光谱分析显示所提取的冬瓜籽油具有与葵花籽油相似的特征吸收峰。热分析表明冬瓜籽油和橄榄油相似,不适合作为煎炸油使用。冬瓜籽油

不饱和脂肪酸含量较高,特别是亚油酸含量高达41.05%。

参考文献:

- [1] 车双辉,杜琪珍. 冬瓜中活性成分的提取分离研究[J]. 食品研究与开发,2004,25(1):104-105.
- [2] 葛燕燕. 浙东特色腌制冬瓜加工工艺与品质特性变化研究[D]. 浙江 宁波:宁波大学,2014.
- [3] 孙静亚,郭君芬,杨玉霞. 冬瓜皮色素的提取及性质的研究[J]. 食品研究与开发,2005,26(3):68-70.
- [4] 康如龙,刘倩,苏小建,等. 冬瓜皮提取物抗氧化活性的研究[J]. 食品科技,2013,38(3):218-220.
- [5] SHIH C T, WU J, JIA S. Purification of an osmotin-like protein from the seeds of *Benincasa hispida* and cloning of the gene encoding this protein[J]. Plant Sci, 2001, 160: 817-826.
- [6] 高云涛,戴建辉,王雪梅,等. 双水相分离与超声提取耦合从冬瓜籽中提取抗氧化活性物质[J]. 食品与发酵工业,2008,34(11):180-184.
- [7] 吴少福,黎冬明,郑国栋,等. 超声辅助提取冬瓜籽油工艺的研究[J]. 中国粮油学报,2011,26(5):57-60.
- [8] 张伟光,邸凯,赵国君,等. 超声辅助水酶法提取冬瓜籽油的工艺研究[J]. 中国油脂,2017,42(11):12-15.
- [9] ROHMAN A, CHE MAN Y B. Quantification and classification of corn and sunflower oils as adulterants in olive oil using chemometrics and FTIR spectra[J]. Sci World J, 2002, 2012:1-6.
- [10] CHIAVARO E, VITTADINI E, RODRIGUES-ESTRADA M T. Differential scanning calorimeter application to the detection of refined hazelnut oil in extra virgin olive oil[J]. Food Chem, 2008, 110:248-256.
- [11] AZHARI S, XU Y S, JIANG Q X, et al. Physicochemical properties and chemical composition of Seinat (*Cucumis melo* var. tibish) seed oil and its antioxidant activity[J]. Grasas Aceites, 2014, 65(1):1-8.
- [12] SANTOS J C O, SANTOS I M G, SOUZA A G, et al. Thermal stability and kinetic study on thermal decomposition of commercial edible oils by thermogravimetry[J]. J Food Sci, 2012, 4:2382-2390.
- [13] O'BRIEN R D. Fats and oils: formulations and processing for applications[M]. 3ed. Boca Raton: CRC Press, 2009: 1-72.
- [14] SBIHI H M, MOKBLI S, NEHDI I A. Physico-chemical properties of *Tecomastans* Linn. seed oil: a new crop for vegetable oil[J]. Nat Prod Res, 2015, 29(13):1249-1255.
- [15] 陈中伟,丁芬,吴其飞,等. 亚临界丙烷、超临界CO₂及正己烷对米糠油提取品质的对比研究[J]. 中国粮油学报,2017,32(3):36-41.