

榨前微波处理对油茶粕活性成分及抗氧化性的影响

罗 凡¹, 王龙祥^{1,2}, 郭少海¹, 钟海雁²

(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 食品学院, 长沙 410004)

摘要:通过不同微波功率和时间辐射油茶籽, 测定油茶粕中茶皂素、蛋白质、粗多糖、总酚、糠氨酸含量以及 DPPH 自由基清除能力的变化规律, 研究榨前微波处理对油茶粕活性成分及抗氧化性的影响。结果表明: 随微波加热时间延长, 低功率(245、420 W)微波处理油茶籽后, 油茶粕中茶皂素含量稍有上升, 随后下降; 较高功率(560、700 W)微波处理后, 茶皂素含量呈上升趋势; 微波处理对油茶粕中蛋白质含量影响不大; 微波处理后油茶粕中粗多糖含量整体呈下降趋势, 但 420、560、700 W 处理 20、5、10 min 后含量分别比初始升高 66.9%、79.6% 和 116.0%; 微波处理后油茶粕中总酚含量呈先降低后升高再降低的趋势, 且微波功率越高, 总酚含量越高; 微波功率较低(245 W)时, 糠氨酸含量先降低后略有升高, 微波功率较高(420、560、700 W)时, 糠氨酸含量先升高后降低。245 W 和 700 W 微波功率处理时油茶粕对 DPPH 自由基清除率先升高后降低, 560 W 时呈整体上升趋势, 420 W 呈波动状态。

关键词:油茶籽; 油茶粕; 微波处理; 活性成分; 抗氧化性

中图分类号: TS224.2; TS201.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2020)03-0110-05

Influences of pre – pressing microwave treatment on active ingredients and antioxidant activity of oil – tea camellia seed meal

LUO Fan¹, WANG Longxiang^{1,2}, GUO Shaohai¹, ZHONG Haiyan²

(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: The changes of tea saponin, protein, crude polysaccharide, total phenol, furosine content and DPPH free radical scavenging ability of oil – tea camellia seed meal were determined by different microwave power and time radiation of oil – tea camellia seed to study the influences of pre – pressing microwave treatment on active ingredients and antioxidant activity of oil – tea camellia seed meal. The results showed that with the prolonging of microwave time of oil – tea camellia seed, the tea saponin content in oil – tea camellia seed meal temporarily increased slightly then decreased after low power microwave (245, 420 W) treatment, but its content increased after high power microwave (560, 700 W) treatment. Microwave treatment had little effect on the content of protein in oil – tea camellia seed meal. The content of crude polysaccharide in oil – tea camellia seed meal decreased, but its content increased by 66.9%, 79.6% and 116.0% respectively, after 420, 560, 700 W microwave treatment for 20, 5, 10 min. After microwave treatment, the content of total phenol decreased first, then increased and then decreased, and the higher the microwave power, the higher the total phenol content. When the microwave power was low (245 W), the furosine content decreased first and then increased slightly, while its content increased first

and then decreased when the microwave power was higher (420, 560, 700 W). When the microwave power was 245 W and 700 W, the scavenging rate of DPPH free radical increased first and then decreased, and it showed an overall

收稿日期: 2019-07-01; 修回日期: 2019-10-31

基金项目: 国家重点研发计划课题(2016YFD0600803); 浙江省科技计划项目(2017C02003)

作者简介: 罗 凡(1980), 女, 副研究员, 博士, 主要从事经济林产品加工利用的研究(E-mail) luofan329@163.com。

upward trend at 560 W, and fluctuated at 420 W.

Key words: oil – tea camellia seed; oil – tea camellia seed meal; microwave treatment; active ingredient; antioxidant activity

油茶 (*Camellia oleifera*), 为山茶科 (Theaceae) 山茶属 (*Camellia*) 植物, 是我国经济效益和生态效益俱佳的特有木本油料树种。油茶饼粕是油茶籽榨油后的残余物, 仅2018年产量就超过150万t^[1], 但大部分油茶饼粕被用作清塘剂或饲料, 甚至被废弃, 造成了很大的浪费。油茶饼粕中除含有少量油脂外, 还含有茶皂素^[2]、多糖^[3]、蛋白质^[4]、多酚^[5]等物质。加大对油茶副产物的研究和开发对于提高油茶资源综合利用, 延长产业链均具有重要意义。

在油茶籽加工的干燥、炒(蒸)制和压榨等过程中, 温度不可避免地对油茶籽内部形态及成分产生重要影响^[6]。本研究组在研究压榨条件对油茶籽油品质的影响中发现, 榨前热处理可能导致油茶籽中天然成分显著变化^[7], 因此研究加热过程对油茶粕中活性成分的影响对副产物的合理开发利用是非常必要的。热风、红外辐射和微波辐射均为广泛应用的物料干燥工艺^[8]。与传统方式相比, 微波加热速度快、时间短、处理温度低、节约能量^[9], 可较好地保持物料原有的色、香、味和营养物质。目前关于微波应用于油茶加工的报道主要集中在微波辅助提油^[10-11]以及微波对油茶籽油品质的影响^[12]等研究, 对于微波处理影响油茶饼粕等副产物活性成分及其利用的报道较少。

本文探索了不同微波功率和时间处理油茶籽后, 油茶粕中茶皂素、多酚、蛋白质、多糖和糠氨酸^[13]等成分含量及DPPH自由基清除能力的变化规律, 旨在摸清微波处理过程中油茶籽(饼粕)内部活性成分的变化规律, 为探索油茶籽理化性质变化机理提供理论基础, 为油茶副产物加工利用提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

油茶籽, 于2018年11月底购自浙江康能食品有限公司油茶基地, 清理除去未成熟粒、破损粒和霉变粒, 油茶籽仁平均含水率8.81%, 含油率37.17%。

福林酚试剂, 购自国药集团化学试剂有限公司; DPPH酶联免疫分析试剂盒, 购自江苏科特生物科技有限公司; 其他试剂均为分析纯; 实验用水为超纯水。

1.1.2 仪器与设备

P70F20L – DG (S0) 微波炉, 输出功率700 W, 广东格兰仕微波生活电器制造有限公司; 6YY – 190 液压榨油机, 洛阳金厦液压机械有限公司; E – 816 Sox 索氏提取仪, 瑞士步琦有限公司; ASE – 12 固相萃取仪, 天津奥特赛恩斯仪器有限公司; UV – 2550 紫外分光光度计, 日本岛津公司; LC – 10AT 高效液相色谱仪, 日本岛津公司。

1.2 实验方法

1.2.1 加热条件及样品准备

称取一定量油茶籽, 平铺于托盘中并分别在微波功率245、420、560、700 W 条件下加热0、5、10、15、20 min, 自然冷却至室温后剥壳, 油茶籽仁液压榨油, 得到油茶饼, 经过粉碎、过筛和脱脂后得到油茶粕, 冷藏备用。

1.2.2 油茶粕中茶皂素含量的测定

取一定量油茶粕, 研磨, 取少量粉状试样用滤纸包好, 置于60℃烘箱中保温4 h, 烘干至恒重, 过60目筛, 准确称取4.5~5.5 g 放入索氏提取器中, 用150 mL 无水乙醇回流提取4 h, 提取液冷却后, 于500 mL 容量瓶中用80%乙醇定容。取1.0 mL 参考SN/T 1852—2006方法测定茶皂素含量。

1.2.3 油茶粕中蛋白质的测定

参考GB 5009.5—2016方法测定油茶粕中的蛋白质含量。

1.2.4 油茶粕中粗多糖的测定

参考SN/T 4260—2015方法测定油茶粕中的粗多糖含量。

1.2.5 油茶粕中总酚的测定

参考GB/T 8313—2008方法提取油茶粕中的总酚, 采用福林酚法^[14]进行含量测定。

1.2.6 油茶粕中糠氨酸的测定

取适量样品于水解管中, 加入10 mL 8 mol/L 盐酸, 充氮气封管, 110℃水解24 h。取出冷却后, 将溶液转移至比色管中定容至10 mL, 取1 mL 清液, 75℃水浴氮吹吹干, 用1 mL 乙腈 – 水(1:1)复溶, 过膜上机待HPLC测定。HPLC条件: 进样量10 μL, Agilent C18 Aq 色谱柱(4.6 mm × 250 μm, 5 μm), 柱温40℃, 波长280 nm, 流动相为1%甲酸水溶液。

1.2.7 油茶粕的抗氧化性测定

取一定量油茶粕水提过滤后,滤液采用 DPPH 酶联免疫分析试剂盒测定计算 DPPH 自由基清除率。

1.2.8 数据处理及分析

所有数据在 Excel 2003 中进行统计、整理,运用 Origin 8.6 进行绘图,利用 SPSS 9.0 统计软件进行单因素分析(ANOVA)和最小显著性检验(LSD)。

2 结果与分析

2.1 油茶粕中主要成分随微波处理的变化规律

2.1.1 茶皂素含量的变化规律(见图 1)

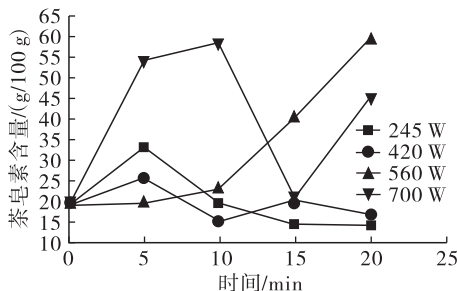


图 1 微波处理后油茶粕中茶皂素含量的变化

从图 1 可以看出,油茶粕初始茶皂素含量为 19.17 g/100 g。低功率微波(245、420 W)处理油茶籽后,油茶粕中茶皂素含量短时内稍有上升,然后下降,至 20 min 加热结束时,含量分别降至 14.12、16.93 g/100 g,分别下降 26.3% 和 11.7%;较高功率微波(560、700 W)处理油茶籽后,油茶粕中茶皂素含量总体呈现上升趋势,其中 560 W 处理油茶籽后,油茶粕中的茶皂素含量逐渐上升,到加热结束,含量达到 59.57 g/100 g,比初始提高 2.11 倍;700 W 处理初期茶皂素含量上升快速且显著,在加热 10 min 后,茶皂素含量达到最高,为 58.73 g/100 g,比初始提高 2.06 倍,随后略有波动,加热 20 min 时,含量为 45.31 g/100 g,仍比初始提高 1.36 倍。高强度微波处理对油茶粕中茶皂素含量的影响可能是微波破坏了细胞壁,增加了茶皂素的提取和可测含量。

2.1.2 蛋白质含量的变化规律(见图 2)

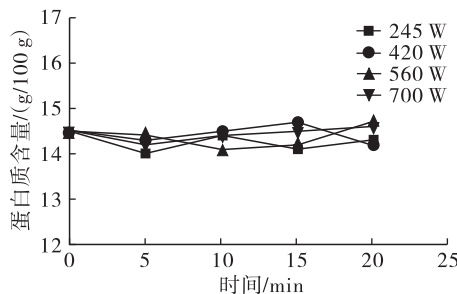


图 2 微波处理后油茶粕中蛋白质含量的变化

从图 2 可以看出,油茶粕初始蛋白质含量为 14.5 g/100 g,经过 20 min 加热,低功率微波(245、

420 W)处理的油茶籽,粕中蛋白质含量分别为 14.3、14.2 g/100 g,略低于初始含量,较高功率微波(560、700 W)处理油茶籽后粕中蛋白质含量分别为 14.7、14.6 g/100 g,略高于初始含量。这可能是微波处理后水分减少引起蛋白质含量的变化。但整体上微波处理对油茶粕中蛋白质含量影响不大。

2.1.3 粗多糖含量的变化规律(见图 3)

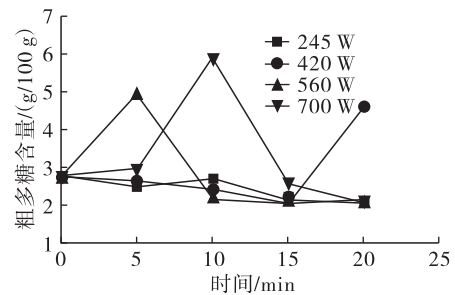


图 3 微波处理后油茶粕中粗多糖含量的变化

从图 3 可以看出,油茶粕中粗多糖初始含量为 2.75 g/100 g,经过 420、560、700 W 微波加热后粗多糖分别在加热 20、5、10 min 时升高到 4.59、4.94、5.94 g/100 g,比初始升高 66.9%、79.6% 和 116.0%,但是预测整体含量呈现下降趋势(420 W 处理 20 min 后无数据),可能源于其热不稳定性。粗多糖含量的升高可能是因为微波的热效应,含量降低源于多糖的降解^[15],或是部分成分参与了美拉德反应。

2.1.4 总酚含量的变化规律(见图 4)

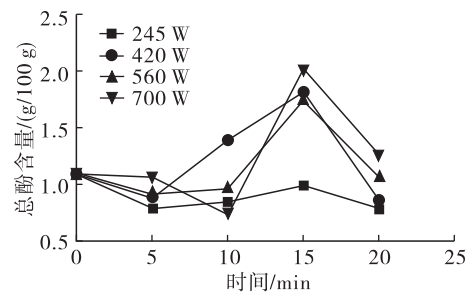


图 4 微波处理后油茶粕中总酚含量的变化

从图 4 可以看出,油茶粕中总酚初始含量为 1.1 g/100 g,经过微波处理其含量整体呈现先降低后升高再降低的趋势。微波处理初期,总酚含量略有下降,其中 245、420、560 W 加热 5 min 后含量降至最低,分别为初始的 70.91%、79.09%、82.73%,而 700 W 微波处理总酚含量在 10 min 后降至最低,为初始含量的 66.36%;之后总酚含量呈现短暂上升趋势,基本在微波加热 15 min 时 4 个功率处理后的总酚含量均达到最大值,分别为 0.98、1.82、1.74、2.03 g/100 g,为初始含量的 89.09%、1.65 倍、1.58 倍和 1.85 倍。姚菲等^[16]研究热处理油茶籽对油茶籽油营养品质的影响时也发现加热后多酚

含量上升的现象。微波加热 15 min 后油茶粕中总酚含量又呈现下降趋势,加热 20 min 时,含量分别为 0.78、0.86、1.07、1.26 g/100 g,微波功率越高,总酚含量越高。加热后油茶粕中总酚含量升高可能是因为加热破坏了细胞壁,增加了酚类溶出,或者释放了结合态酚,也可能是加热改变了与酚相关的蛋白质,导致酚含量的增加,或是单宁热解为小分子酚^[17]。

2.1.5 糠氨酸含量的变化规律(见图 5)

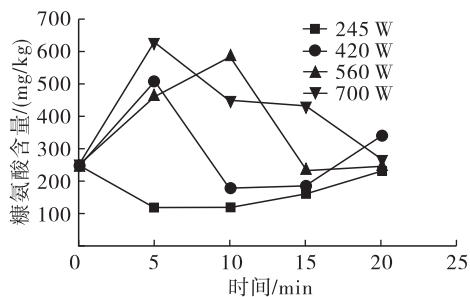


图 5 微波处理后油茶粕中糠氨酸含量的变化

从图 5 可以看出:油茶粕中糠氨酸初始含量为 246.95 mg/kg,当微波功率为 245 W,加热 5 min 时,油茶粕中糠氨酸含量下降至初始含量的 47.83%,后随加热时间延长其含量逐渐上升,至 20 min 加热结束时,其含量比最低点时升高 95.39%,比初始含量低 6.55%;当微波功率为 420、560 W 时,油茶粕中糠氨酸含量随加热时间延长而升高,并分别在加热 5 min 和 10 min 时达到最高点 510.02、585.74 mg/kg,分别比初始含量升高了 1.07 倍和 1.37 倍,随后下降,并分别在加热 10、15 min 降至最低,分别为 178.33、232.92 mg/kg,分别为初始含量的 72.21% 和 94.32%,随后略有升高,至 20 min 加热结束时,含量分别为初始含量的 1.37 倍和 99.64%;当微波功率为 700 W 时,油茶粕中糠氨酸含量随加热时间延长先上升后下降,在加热 5 min 时含量最高达 630.45 mg/kg,随后逐渐下降,至加热结束时含量比最高点下降 57.50%,但仍比初始含量高 8.51%。糠氨酸作为美拉德反应的中间产物,其含量的变化反映了美拉德反应中糠氨酸生成和降解的进程^[18]。从本实验数据可以推测:当微波功率较低(245 W)时,加热 5 min 后少量美拉德反应发生,产生糠氨酸,且至 20 min 加热结束,美拉德反应几乎没有进一步深入;当微波功率较高(420、560、700 W)时,短小时内发生美拉德反应产生大量糠氨酸,且在加热 5~15 min 后美拉德反应进入下一个阶段,糠氨酸参与反应,含量降低。

2.2 油茶粕抗氧化活性的变化规律

图 6 为微波处理油茶籽后油茶粕对 DPPH 自由

基清除率的变化规律。

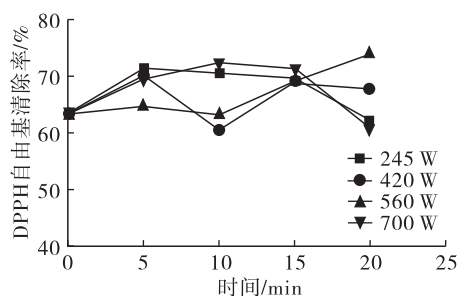


图 6 微波处理后油茶粕对 DPPH 自由基清除率的变化

从图 6 可以看出:微波功率为 245 W 和 700 W 时,油茶粕对 DPPH 自由基的清除率先升高后降低,并分别在加热 5 min 和 10 min 时升到最高,为 71.48% 和 72.38%,比初始值高 12.46% 和 13.87%,之后 DPPH 自由基清除率随加热时间的延长逐渐降低,并在加热 20 min 时分别降低到 62.34% 和 60.88%,比初始降低 1.92% 和 4.22%;微波功率为 560 W 时,油茶粕对 DPPH 自由基清除率随加热时间延长呈现整体上升的趋势,最高点出现在加热 20 min 时,为 74.00%,比初始升高 16.43%;微波功率 420 W 时,油茶粕对 DPPH 自由基清除率呈现先上升后下降再上升的变化趋势,最高点和最低点分别出现在加热 5 min 和 10 min 时,DPPH 自由基清除率分别为 70.14% 和 60.60%,比初始升高了 10.35% 和降低了 4.67%。DPPH 自由基清除率的升高是因为微波使油茶籽中部分活性成分溶出,或美拉德反应产物的生成提高了油茶粕的抗氧化活性。

3 结论

研究了榨前微波处理油茶籽对副产物油茶粕中多种活性成分含量及抗氧化能力的影响规律。研究表明:低功率(245、420 W)微波处理后,油茶粕中茶皂素含量短小时内稍有上升,然后下降;较高功率(560、700 W)微波处理后,油茶粕中茶皂素含量整体呈上升趋势,加热 20 min 时,含量分别比初始提高 2.11 和 1.36 倍;微波处理对油茶粕中蛋白质含量的影响不大;245 W 微波处理后油茶粕中粗多糖含量整体呈下降趋势,经 420、560、700 W 微波加热 20、5、10 min 时含量有所升高;微波处理后油茶粕中总酚含量呈现先降低后升高再降低的趋势,且微波功率越高,总酚含量越高;微波功率较低(245 W)时,糠氨酸含量先下降后稍微提高,当功率较高(420、560、700 W)时,糠氨酸含量先升高后下降,其中 420、560 W 分别处理 10 min 和 15 min 后含量又有略微提高,反映了美拉德反应经历了不同阶段。245、700 W 微波处理,油茶粕对 DPPH 自由

率先升高后降低,560 W 时呈整体上升趋势,420 W 呈波动状态。

参考文献:

- [1] 国家林业和草原局规划财务司. 2018 年全国林业和草原发展统计公报[R]. 北京:国家林业和草原规划财务司,2019.
- [2] 何荣荣,谭运寿,王丽君,等. 响应面法对亚临界水提取茶桔饼中茶皂素的优化研究[J]. 食品工业,2018,39(11):96-101.
- [3] 郭玉华,徐云,张雪茹,等. 油茶籽饼粕多糖的提取工艺优化及结构鉴定[J]. 安徽农业科学,2019,47(1):175-178,197.
- [4] 郭显荣,黄卫文,龚吉军,等. 不同提油方法的油茶粕蛋白制备工艺研究[J]. 食品与机械,2013(6):147-149.
- [5] 侍银宝. 油茶果皮多酚的分离纯化及其生物活性研究[D]. 长沙:中南林业科技大学,2014.
- [6] YANG K M, HSU F L, CHEN C W, et al. Quality characterization and oxidative stability of camellia seed oils produced with different roasting temperatures[J]. J Oleo Sci, 2018, 67(4):389-396.
- [7] 罗凡,费学谦,李康雄,等. 预处理条件对油茶籽液压榨油效率和品质的影响研究[J]. 中国粮油学报,2016,31(4):94-99.
- [8] 龙婷,吴雪辉,容欧,等. 热风-微波联合干燥油茶籽的工艺研究[J]. 南方农业学报,2016,47(7):1181-1186.
- [9] 刘国琴,李琳,胡松青,等. 功率超声和微波处理对花生

油脂肪酸组成的影响[J]. 中国油脂,2005,30(7):46-49.

- [10] 韩晓丹,熊伟,胡居吾,等. 微波干燥-亚临界流体萃取红花茶油的工艺研究及其脂肪酸组成分析[J]. 生物化工,2017,3(4):1-6.
- [11] 纪鹏,周建平,刘向宇. 微波辅助水代法提取油茶籽油条件研究[J]. 现代食品科技,2010,26(5):486-489.
- [12] 龙婷,吴雪辉,容欧,等. 油茶籽预处理方法对茶油品质的影响研究[J]. 中国粮油学报,2017,32(7):79-83.
- [13] 刘斌,姜铁民,李菊芳,等. 婴幼儿配方奶粉加工过程中美拉德反应指示物和过敏原的变化[J]. 中国食品学报,2018,18(8):184-190.
- [14] 罗凡,费学谦,杨楠,等. 热处理延长油茶籽油氧化稳定性的机理研究[J]. 中国油脂,2018,43(9):17-22,29.
- [15] 戴维,仲山民,郑剑. 响应面法优化微波辅助提取油茶饼粕多糖[J]. 食品研究与开发,2017(19):45-49.
- [16] 姚菲,吴苏喜. 微波处理对油茶籽提油速率和油脂品质的影响[J]. 食品工业,2012(5):66-68.
- [17] WANI I A, HAMID H, HAMDANI A M, et al. Physico-chemical, rheological and antioxidant properties of sweet chestnut (*Castanea sativa* Mill.) as affected by pan and microwave roasting[J]. J Adv Res, 2017, 8(4):399-405.
- [18] LEIVA G E, NARANJO G B, MALEC L S. A study of different indicators of Maillard reaction with whey proteins and different carbohydrates under adverse storage conditions[J]. Food Chem, 2017, 215:410-416.

(上接第 109 页)

- [23] ISLAM N, LONSDALE M, UPADHYAYA N M, et al. Protein extraction from mature rice leaves for two-dimensional gel electrophoresis and its application in proteome analysis[J]. Proteomics, 2004, 4(7):1903-1908.
- [24] 曹锐,陈浩,丁毅. 莲种子蛋白质提取方法比较与双向电泳分析[J]. 植物科学学报,2018,36(1):127-135.
- [25] YAO Y, YANG Y W, LIU J Y. An efficient protein preparation for proteomic analysis of developing cotton fibers by 2-DE[J]. Electrophoresis, 2006, 27(22):4559-4569.
- [26] 吴波,阮成江,杜维,等. 油茶种仁总蛋白提取及双向电泳分析[J]. 中国油脂,2018,43(2):79-83.
- [27] 何艺凡,宋倩倩,林文俊,等. 油茶种仁蛋白双向电泳体系的建立[J]. 森林与环境学报,2018,38(1):33-37.
- [28] 孙勇,王旭初,易小平. 香蕉枯萎病菌双向电泳体系的建立及蛋白质组学初步研究[J]. 中国农学通报,2012,28(34):211-218.
- [29] SHAW M M, RIEDERER B M. Sample preparation for two-dimensional gel electrophoresis[J]. Proteomics, 2003, 3(8):1408-1417.

- [30] CARPENTIER S C, WITTERS E, LAUKENS K, et al. Preparation of protein extracts from recalcitrant plant tissues: an evaluation of different methods for two-dimensional gel electrophoresis analysis[J]. Proteomics, 2005, 5(10):2497-2507.
- [31] MATSUSAKI M, KANEMURA S, KINOSHITA M, et al. The protein disulfide isomerase family: from proteostasis to pathogenesis[EB/OL]. [2019-06-28]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030441651930087>.
- [32] 张安英. 草鱼热激蛋白 70(HSP70)的细胞因子功能及参与炎症反应调节的研究[D]. 成都:电子科技大学,2018.
- [33] 周丽. 水稻叶绿体伴侣蛋白 Cpn60 超表达株系农艺性状和抗盐性研究[D]. 杭州:浙江大学,2015.
- [34] SINGH A, MEENA M, KUMAR D, et al. Structural and functional analysis of various globulin proteins from soy seed[J]. Crit Rev Food Sci, 2015, 55(11):1491-1502.
- [35] 刘美兰,华园榕,龙洪旭,等. 油桐乙醛脱氢酶基因 ALDH2B4 和 ALDH2B7 的克隆与表达分析[J]. 植物生理学报,2017,53(8):1459-1467.