

番木瓜籽油的营养特性及稳定性

毛国兴¹,何秋璇¹,刘国琴²,程威威³,沈思强⁴,马路凯¹,刘祎帆¹

(1. 仲恺农业工程学院 轻工食品学院,现代农业工程创新研究院,广州 510225; 2. 华南理工大学 轻工食品学院,广州 510641; 3. 深圳大学 高等研究院,广东 深圳 518060; 4. 广州市果树科学研究所,广州 510405)

摘要:以番木瓜籽为研究对象,采用溶剂提取法提取番木瓜籽油,运用 GC-MS 对番木瓜籽油脂肪酸组成进行分析,对其理化性质和脂溶性伴随物含量进行检测,并对其抗氧化活性及稳定性进行研究。结果表明:以正己烷为提取溶剂,番木瓜籽油得率为(28.62 ± 0.27)%;番木瓜籽油富含不饱和脂肪酸(86.54%),主要是油酸((44.03 ± 1.21)%) 和亚油酸((42.25 ± 1.32)%),脂溶性伴随物主要有β-谷甾醇((5.11 ± 0.16)mg/kg)、菜油甾醇((0.33 ± 0.02)mg/kg)、生育酚((150.41 ± 3.13)mg/kg);此外,番木瓜籽油酸值(KOH)((1.25 ± 0.15)mg/g)、过氧化值((0.25 ± 0.04)mmol/kg)均符合GB 2716—2018 要求;番木瓜籽油对 DPPH 自由基和羟自由基均有较好的清除效果,IC₅₀值分别为 9.21 mg/mL 和 0.53 mg/mL,同时还具有较好的储藏稳定性和热加工稳定性。番木瓜籽可作为一种潜在的油料资源。

关键词:番木瓜籽油;不饱和脂肪酸;甾醇;生育酚;稳定性

中图分类号:TS225.1;TS201.4 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)02-0097-05

Stability and nutritional properties of papaya seed oil

MAO Guoxing¹, HE Qiuxuan¹, LIU Guoqin², CHENG Weiwei³,
SHEN Siqiang⁴, MA Lukai¹, LIU Huifan¹

(1. Academy of Contemporary Agricultural Engineering Innovations, College of Light Industry and Food Sciences, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China; 2. School of Food Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 3. Institute of Advanced Study, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China; 4. Guangzhou Fruit Tree Science Research Institute, Guangzhou 510405, China)

Abstract: Papaya seed oil was extracted by solvent extraction method. Besides, the fatty acid composition of the obtained papaya seed oil was determined by GC-MS. Furthermore, the physicochemical properties and the contents of lipid soluble beneficial components were analyzed. Finally, the antioxidant activity and stability of papaya seed oil were evaluated. The results showed that the oil yield was (28.62 ± 0.27)% when extracted by *n*-hexane. Papaya seed oil contained high unsaturated fatty acid(86.54%),

which were mainly oleic acid ((44.03 ± 1.21)%) and linoleic acid ((42.25 ± 1.32)%). Besides, the lipid soluble beneficial components were mainly tocopherols ((150.41 ± 3.13)mg/kg), β-sitosterol ((5.11 ± 0.16)mg/kg) and campesterol ((0.33 ± 0.02)mg/kg). In addition, the acid value ((1.25 ± 0.15)mgKOH/g) and peroxide value ((0.25 ± 0.04)mmol/kg) met the requirements of national standard GB 2716—2018. The papaya seed oil showed good scavenging effect on DPPH and hydroxyl radicals with the IC₅₀

收稿日期:2020-05-06;修回日期:2020-09-23

基金项目:国家自然科学基金项目(32001622,31771895);广东省重点研发项目(2019B020212001);广东省区域联合基金青年基金项目(2019A1515110823);广州市科技特派员项目(GZKTP201937);广东省普通高校青年创新人才项目(KA2001957);仲恺农业工程学院2020年大学生创新基金(2020A07)

作者简介:毛国兴(1999),男,在读本科,专业为油脂安全与营养(E-mail)1343726004@qq.com。

通信作者:马路凯,副教授(E-mail)m1991k@163.com;刘祎帆,副教授(E-mail)lm_zkng@163.com。

9.21 mg/mL and 0.53 mg/mL respectively, and it had high storage stability and thermal processing stability. The results indicated that papaya seed could be a potential oil source.

Key words: papaya seed oil; unsaturated fatty acid; sterol; tocopherol; stability

番木瓜 (*Carica papaya* L.) 是具有代表性的岭南特色水果之一, 其皮薄多汁, 具有健脾消食、美容养颜等功效^[1]。除鲜食外, 番木瓜及其加工产品用途广泛, 在蛋白酶、化妆品、制革、食品加工、啤酒等领域发挥着重要的作用。随着番木瓜新用途的不断开发及种植的不断推广, 其种植面积不断扩大。番木瓜消费量逐年增加的同时, 产生了大量皮、籽等加工副产物, 如不加以利用直接丢弃, 势必造成资源浪费。因此, 番木瓜加工副产物的综合利用已经成为科研工作者关注的热点之一。

番木瓜籽是番木瓜的核(种子), 其质地硬、体积小, 多为黑褐色粒状。番木瓜籽含有维生素 E 和维生素 C 等多种有益元素, 具有营养细胞、抗衰老等功效。此外, 番木瓜籽还富含油脂^[2]。目前一些关于番木瓜籽油的研究多集中在提取及工艺优化方面, 如: 刘书成等^[3]采用溶剂萃取法对番木瓜籽油进行提取, 得率为 21.27%; 秦贞苗等^[4]采用超临界萃取工艺提取番木瓜籽油, 得率可达 30%。目前关于番木瓜籽油理化性质的研究主要是对常规理化指标(酸值、过氧化值等)的分析, 关于番木瓜籽油脂肪酸组成的报道较少, 关于番木瓜籽油中脂溶性伴随物的组成、抗氧化性以及热稳定性未见相关报道。因此, 本研究采用传统溶剂提取法提取番木瓜籽油, 探究番木瓜籽油储藏稳定性和热加工稳定性, 并对番木瓜籽油的理化性质、脂肪酸组成、营养成分及抗氧化活性进行研究, 以期对番木瓜籽油的开发和工业应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

番木瓜籽(红日 2 号), 由广州市果树科学研究所提供, 洗净后用纱布拭去表面多余水分, 自然风干, 置于干燥处待用; 大豆油、玉米油, 均购自广州沃尔玛超市; 正己烷、无水乙醇、冰乙酸、碘化钾、氢氧化钾等均为分析纯; 特丁基对苯二酚(TBHQ)、维生素 C(V_C)、角鲨烯, 购自阿拉丁试剂公司; 生育酚标品(α -, γ -, δ -), 购自 Sigma 试剂。

1.1.2 仪器与设备

101A-3 鼓风干燥箱; 粉碎机; SC-3610 低速离心机; RV10 IKA 旋转蒸发器; SHZ-D III 循环水式多用真空泵; LC-20A 高效液相色谱仪, 日本岛

津公司; Agilent GC 7890-MSD 5977 气相色谱-质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; TU-1900 紫外可见分光光度计; Milli-Q 超纯水系统, 美国 Millipore 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 番木瓜籽油的提取

称取一定量经破碎、过 0.425 mm 孔径(40 目)筛的番木瓜籽粉于提取瓶中, 以液料比 5:1 加入正己烷, 在 80 °C 下提取 2 h, 冷却后过滤, 将滤液在 45 °C 真空旋转蒸发除去溶剂, 即得番木瓜籽油。按下式计算番木瓜籽油得率(y)。

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

式中: m_1 为番木瓜籽油质量; m_2 为番木瓜籽粉质量。

1.2.2 番木瓜籽油脂肪酸组成的测定

脂肪酸的甲酯化及 GC-MS 测定参考文献[5]。采用面积归一化法定量。

1.2.3 生育酚含量的测定

生育酚含量参考文献[6]进行测定。

1.2.4 β -谷甾醇和菜油甾醇含量的测定

β -谷甾醇和菜油甾醇含量均采用反相高效液相色谱法(RP-HPLC)测定^[7]。

1.2.5 番木瓜籽油的理化性质测定

酸值, GB 5009.229—2016 冷溶指示剂滴定法; 过氧化值, GB 5009.227—2016 滴定法; 碘值, GB/T 5532—2008; 茴香胺值, GB/T 24304—2009。

1.2.6 番木瓜籽油抗氧化活性的测定

1.2.6.1 DPPH 自由基清除能力测定

DPPH 自由基清除能力测定参考文献[8]方法, 平行测定 3 次, 取平均值。以特丁基对苯二酚(TBHQ)作为对照。

1.2.6.2 羟自由基清除能力测定

参考文献[9]方法测定羟自由基清除能力, 同时以 V_C 作为对照。

1.2.7 番木瓜籽油的稳定性测定

储藏稳定性: 参考文献[10], 取 3 份新鲜提取的番木瓜籽油样各 20 mL 于 50 mL 耐热玻璃瓶中, 分别敞口避光置于 60、25 °C 和 4 °C 鼓风干燥箱中, 每 2 d 取样 1 次, 待温度达到室温后, 立即测定番木瓜籽油的过氧化值。

热加工稳定性: 参考文献[5], 分别取番木瓜籽油、市售大豆油和玉米油各 15 mL 于 50 mL 耐热玻

璃瓶中,每种油样设置3个平行组,敞口放置(180 ± 1)℃烘箱中连续加热3 h,每1 h取样1次,冷却至室温后,立即测定油样的过氧化值。

1.2.8 数据处理

数据处理及作图采用 Origin、SPSS 统计分析软件,结果为“平均值 ± 标准偏差”。Duncan's multiple range test 方法分析结果差异,显著水平为 0.05。

2 结果与分析

2.1 番木瓜籽油的得率

采用正己烷为提取溶剂对番木瓜籽油进行提取,得率为(28.62 ± 0.27)%,表明番木瓜籽可作为潜在的油料资源。

2.2 番木瓜籽油的脂肪酸组成(见表1)

表1 番木瓜籽油的脂肪酸组成

脂肪酸	含量/%
棕榈酸	10.50 ± 0.05
硬脂酸	2.31 ± 0.02
油酸	44.03 ± 1.21
亚油酸	42.25 ± 1.32
亚麻酸	0.26 ± 0.02
花生酸	0.65 ± 0.03
饱和脂肪酸	13.46
单不饱和脂肪酸	44.03
多不饱和脂肪酸	42.51
不饱和脂肪酸	86.54

注:油酸与亚油酸比值为1.04。

由表1可知,番木瓜籽油中主要含有棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸等,不饱和脂肪酸含量较高(86.54%),主要是油酸((44.03 ± 1.21)%) 和亚油酸((42.25 ± 1.32)%),油酸与亚油酸比值为1.04,表明番木瓜籽油的油酸和亚油酸含量较为均衡。饱和脂肪酸主要为棕榈酸、硬脂酸和花生酸,但含量较低(13.46%)。油酸具有降低血脂、软化血管、降低胆固醇等重要作用,油酸含量已成为评定食用油品质的重要指标之一^[11-12],番木瓜籽油中油酸含量较高,表明其可作为一种富含油酸的新型油脂。亚油酸具有降血脂、软化血管、降血压等作用^[13],番木瓜籽油亚油酸含量高达(42.25 ± 1.32)%,表明番木瓜籽油具有较高的营养价值,可作为一种富含多不饱和脂肪酸的油脂资源。此外,脂肪酸组成还与油脂的氧化稳定性相关,据报道,油酸、亚油酸和亚麻酸的氧化速率比值约为1:10.3:21.6^[14],且高油酸植物油在高温油炸过程中相较于其他常规植物油更稳定,番木瓜籽油中油酸含量较高,表明其可能具有较好的氧化稳定性,尤其是热加工过程中

可能具有较好的氧化稳定性。

2.3 番木瓜籽油的营养成分(见表2)

表2 番木瓜籽油脂溶性伴随物的组成及含量

脂溶性伴随物	含量/(mg/kg)
α-生育酚	79.19 ± 2.10
γ-生育酚	1.91 ± 1.00
δ-生育酚	69.31 ± 2.50
总生育酚	150.41 ± 3.13
β-谷甾醇	5.11 ± 0.16
菜油甾醇	0.33 ± 0.02

由表2可知,番木瓜籽油中脂溶性伴随物主要有生育酚、β-谷甾醇和菜油甾醇。番木瓜籽油中总生育酚含量为(150.41 ± 3.13)mg/kg,主要是α-生育酚((79.19 ± 2.10)mg/kg)和δ-生育酚((69.31 ± 2.50)mg/kg),γ-生育酚含量较少((1.91 ± 1.00)mg/kg),在检出限范围(0.05 mg/kg)内未测到β-生育酚。其中,α-生育酚是目前公认为活性最高的生育酚单体^[15-16],表明番木瓜籽油可能具有较好的氧化稳定性。

植物甾醇可以抑制人体对胆固醇的吸收,对冠心病、动脉粥样硬化等有显著的预防和治疗效果,同时还具有较强的抗炎作用^[17]。番木瓜籽油中β-谷甾醇含量为(5.11 ± 0.16)mg/kg,高于玉米油中β-谷甾醇的含量(2.55 mg/kg)^[7],此外番木瓜籽油中还含有少量菜油甾醇((0.33 ± 0.02)mg/kg)。

2.4 番木瓜籽油的理化性质(见表3)

表3 番木瓜籽油的理化性质

项目	指标
酸值(KOH)/(mg/g)	1.25 ± 0.15
过氧化值/(mmol/kg)	0.25 ± 0.04
碘值(I)/(g/100 g)	109.66 ± 0.25
茴香胺值	1.97 ± 0.10

由表3可知:番木瓜籽油碘值(I)为(109.66 ± 0.25)g/100 g,表明其为半干性油,可以作为潜在的食用油资源,也可用于工业肥皂、油漆和油墨生产;番木瓜籽油酸值(KOH)为(1.25 ± 0.15)mg/g,说明番木瓜籽油中含有一定量的游离脂肪酸,游离脂肪酸可能会影响番木瓜籽油的氧化稳定性;番木瓜籽油过氧化值较低((0.25 ± 0.04)mmol/kg),表明在提油过程中油脂氧化劣变程度低,品质较好;与GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》中植物原油的理化指标进行对照,番木瓜籽油的酸值和过氧化值均在国家标准范围之内,表明其可作为一种潜在的植物油资源。刘书成等^[3]提取得到的番木

瓜籽油的酸值和过氧化值指标都达到食用油的标
准,与本实验的结果基本一致。

2.5 番木瓜籽油的抗氧化活性

番木瓜籽油对 DPPH 自由基和羟自由基的清除
效果如图 1 所示。

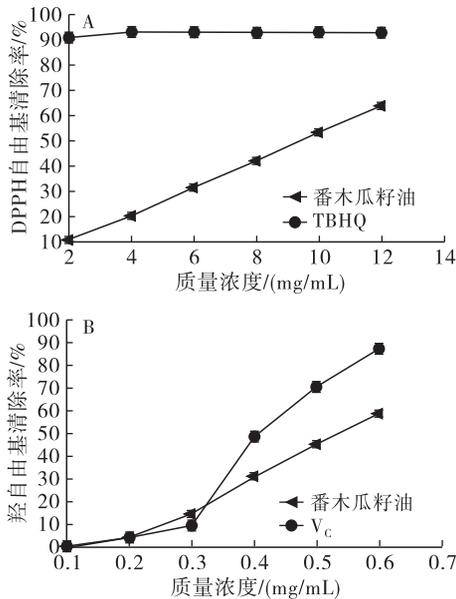


图 1 番木瓜籽油对 DPPH 自由基(A)
和羟自由基(B)的清除率曲线

由图 1A 可以看出,随着番木瓜籽油质量浓度
的增加,其对 DPPH 自由基的清除率呈线性增加趋
势,表明番木瓜籽油具有较好的清除 DPPH 自由
基的能力。由图 1B 可知:在实验范围内随着番木
瓜籽油质量浓度的增加,其对羟自由基清除能力
增强;在质量浓度 0.1~0.2 mg/mL 范围内,番木
瓜籽油对羟自由基的清除能力与 V_c 基本一致,在
质量浓度 0.2~0.3 mg/mL 范围内,番木瓜籽油
对羟自由基清除能力强于 V_c;当质量浓度大于
0.4 mg/mL 时,番木瓜籽油对羟自由基的清除
能力虽弱于 V_c,但随着质量浓度增加,其清除
能力逐渐增加,表明番木瓜籽油具有较好的抗
氧化能力。

通过 SPSS 软件拟合分析,番木瓜籽油清除
DPPH 自由基和羟自由基的 IC₅₀ 值分别为 9.21
mg/mL 和 0.53 mg/mL。

2.6 番木瓜籽油的稳定性

探究了番木瓜籽油在模拟储藏过程中过氧化
值变化规律,结果如图 2 所示。

由图 2 可知:在储藏期间(10 d),不同温度
下番木瓜籽油过氧化值均随着储藏时间的延长而
增大,说明番木瓜籽油在储藏过程中伴随着不
饱和脂肪酸的氧化;60℃ 储藏过程中番木瓜
籽油过氧化值变化幅度最大,储藏 10 d 后其过
氧化值为(2.63±0.08)

mmol/kg,25℃ 储藏 10 d 的番木瓜籽油过氧化
值为(1.11±0.03) mmol/kg,4℃ 下番木瓜
籽油的过氧化值的变化幅度最小,储藏 10 d 过
氧化值为(0.45±0.03) mmol/kg,表明低温有
利于番木瓜籽油的储藏。实验期间,番木瓜
籽油的过氧化值均在 GB 2716—2018《食品
安全国家标准 植物油》范围内,表明其具有较
好的储藏稳定性。

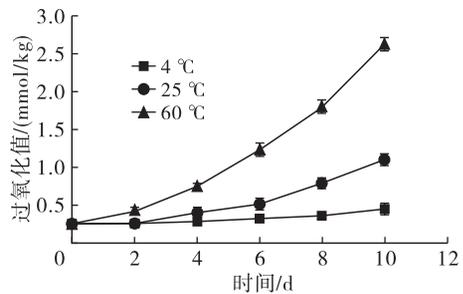


图 2 不同温度下番木瓜籽油过氧化值的变化

番木瓜籽油、大豆油和玉米油的热加工稳定
性实验结果如图 3 所示。

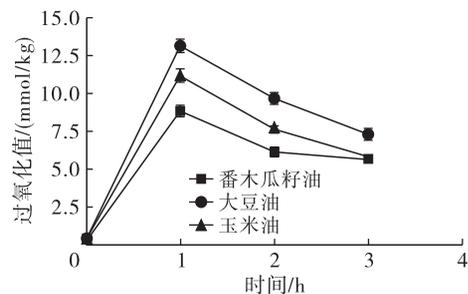


图 3 180℃下番木瓜籽油、大豆油和玉米油过氧化值的变化

由图 3 可知,180℃ 加热 3 h,3 种油的过氧
化值均呈现快速升高后降低的趋势,这主要是
由于受高温影响,油脂中的不饱和脂肪酸迅速
发生氧化劣变,但生成的过氧化产物极不稳定,
又发生分解。实验期间,3 种油在加热 1 h 时
过氧化值即达到最高,其中以大豆油最高
(13.17±0.31) mmol/kg,其次为玉米油
(11.18±0.31) mmol/kg,番木瓜籽油最低
(8.85±0.28) mmol/kg,这主要是由于其脂
肪酸组成不同。由表 2 可知,番木瓜籽油中
油酸与亚油酸比值为 1.04,油酸((44.03±
1.21)%) 和亚油酸((42.25±1.32)%) 含量
较为均衡,油酸具有较好的氧化稳定性;而玉
米油是一种典型的 n-6 型植物油,亚油酸含
量较高,大豆油中不仅含有亚油酸,还有一定
量的亚麻酸^[5],亚麻酸较易氧化,导致生成
的过氧化物含量较高。

3 结论

选用正己烷对番木瓜籽油进行提取,得率
为(28.62±0.27)%。番木瓜籽油的酸值(KOH)
(1.25±0.15) mg/g 和过氧化值((0.25±0.04)

mmol/kg)指标达到了GB 2716—2018标准要求。

番木瓜籽油不饱和脂肪酸含量(86.54%)较高,主要是油酸((44.03 ± 1.21)%) 和亚油酸((42.25 ± 1.32)%) ;同时富含生育酚,含量为(150.41 ± 3.13) mg/kg;此外还含有少量β-谷甾醇、菜油甾醇。番木瓜籽油清除DPPH自由基和羟自由基的IC₅₀值分别为9.21 mg/mL和0.53 mg/mL。在模拟储藏过程(60℃,10 d)中番木瓜籽油过氧化值均处于国标限量范围内,180℃加热3 h,其过氧化值较低(<10 mmol/kg)。

参考文献:

- [1] 张健唯,安娜,张智,等. 番木瓜籽油的功效及提取方法研究进展[J]. 绿色科技, 2017(14): 269-271.
- [2] PASSERA C, SPETTOLI P. Chemical composition of papaya seeds[J]. Plant Food Hum Nutr, 1981, 31(1): 77-83.
- [3] 刘书成,邓楚津,钟益强,等. 番木瓜籽油的提取工艺优化及其理化特性[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(8): 42-46.
- [4] 秦贞苗,赖伟勇,张俊清,等. 番木瓜籽油的超临界萃取工艺及其脂肪酸组成分析[J]. 广州化工, 2015, 43(18): 50-51,71.
- [5] 马路凯. 植物油中丙二醛、4-羟基-2-己烯醛和4-羟基-2-壬烯醛的热响应机制研究[D]. 广州:华南理工大学, 2019.
- [6] 李柰,樊琛,李小波,等. 食用植物油中生育酚含量测定方法优化及分析[J]. 食品科学技术学报, 2015, 33

(3): 59-63,69.

- [7] 邱丰艳,丁力,曹红云. 高效液相色谱法测定油脂中β-谷甾醇的含量[J]. 中国油脂, 2014, 39(7): 91-95.
- [8] 邓叶俊,黄立新,张彩虹,等. 皱皮木瓜籽油提取工艺优化及其理化性质和抗氧化活性[J]. 食品科学, 2017, 38(10): 229-235.
- [9] 董迪迪,王鸿飞,周增群,等. 杨梅籽油抗氧化活性及其调节血脂作用的研究[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(5): 53-57.
- [10] 邓金良,刘玉兰,肖天真,等. 不同抗氧化剂对花生油和大豆油氧化稳定性及预测货架期的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(8): 35-40.
- [11] 朱绪春,乌云塔娜,姜仲茂,等. 3种野生扁桃油脂的理化性质及脂肪酸组成研究[J]. 中国油脂, 2016, 41(3): 93-95.
- [12] 曹永强,谢甫绶,董丽杰,等. 大豆种子油酸含量研究进展[J]. 大豆科学, 2015, 34(2): 329-334.
- [13] 张可,滕域晰,胡凯,等. 共轭亚油酸合成原料的研究进展[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(3): 139-146.
- [14] 曹君,李红艳,邓泽元. 植物油氧化稳定性的研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(7): 378-382,386.
- [15] 周洋,杨文婧,操丽丽,等. 生育酚抑制油脂氧化机制研究进展[J]. 中国油脂, 2018, 43(8): 32-38.
- [16] 张建飞,朱雪梅,熊华,等. α-生育酚在玉米油、大豆油和茶油中的抗氧化动力学研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(4): 27-32.
- [17] 刘威良,姬显,黄艾祥. β-谷甾醇的研究及开发进展[J]. 农产品加工, 2019(1): 77-79,82.

(上接第96页)

饱和脂肪酸主要为油酸、亚油酸和棕榈油酸。秤砣枣核中的不饱和脂肪酸含量最高,达84.55%。亚油酸含量最高的为秤砣枣核油,达到49.91%,其次为滩枣核油、北樱枣核油和鸡心枣核油,贡枣核油、晋枣核油、骨头枣核油、敦煌大枣核油中棕榈油酸含量较高。通过聚类分析、主成分分析与线性判别分析,8种枣核油可以依据脂肪酸组成与含量进行分类和区分,为大枣品种及其种质资源研究提供了参考依据。

参考文献:

- [1] SUN X, GU D, FU Q, et al. Content variations in compositions and volatile component in jujube fruits during the blacking process[J]. Food Sci Nutr, 2019, 7(4): 1387-1395.
- [2] 田梦琪. 枣核中化学成分的研究[D]. 西安:西北大学, 2019.

- [3] 刘世军,段长浩,唐志书,等. 利用大枣核壳制备糠醛的工艺研究[J]. 应用化工, 2017, 46(11): 2143-2145.
- [4] 刘文韬,刘子畅,周航,等. 冬枣核油的营养成分和抗氧化能力分析[J]. 中国油脂, 2020, 45(2): 141-144.
- [5] 刘颖,范婷婷,李笑梅,等. 葡萄籽油提取与微胶囊化研究[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(1): 65-69.
- [6] 陈向明,王华苓,马芹芬. 山核桃外蒲壳提取物对食用油脂的抗氧化性研究[J]. 中国粮油学报, 2007, 22(6): 109-112.
- [7] 吴定,黄卉卉,孙嘉文,等. 瓜蒌籽油超临界CO₂萃取工艺条件优化研究[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(9): 61-65.
- [8] 郑辉煌,丁立好,黄彬,等. 4种豆类植物种子油脂的提取与分析[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(7): 75-79.
- [9] RECHE J, ALMANSA M S, HERNANDEZ F, et al. Fatty acid profile of peel and pulp of Spanish jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) fruit[J]. Food Chem, 2019, 295: 247-253.