

收割方式与微波预处理 对压榨菜籽油品质的影响

黄颖,郑畅,刘昌盛*

(中国农业科学院油料作物研究所,油料油脂加工技术国家地方联合工程实验室,
农业部油料加工重点实验室,油料脂质化学与营养湖北省重点实验室,湖北武汉 430062)

摘要:采用一次与分段两种收割方式收集油菜籽,在 2450 MHz、800 W 的微波条件下处理 7 min,冷却至室温后低温压榨制油,分析并比较了不同收割方式与预处理方式下菜籽油品质的变化。结果表明,不同收割方式下的菜籽油部分脂肪酸组成、酸价、过氧化值存在显著差异($P < 0.05$)。与分段收割原料油相比,一次收割原料菜籽油的植物甾醇和维生素 E 分别高出 16.31% 和 6.56%;总酚降低了 36.90%,1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)自由基清除能力、铁离子还原抗氧化剂能力(FRAP)减少了近 50%,最终表现为氧化诱导期(IP)缩短了 0.55 h。与对照组相比,微波预处理组维生素 E 和植物甾醇增加了 18.76~19.90 和 378.25~548.81 mg/kg,Canolol 和总酚含量分别增加了 595.16~835.77 $\mu\text{g/g}$ 和 119.24~130.29 mg/100 g,DPPH 自由基清除活力、FRAP 总抗氧化能力、IP 值则提高了 20.72~33.13 倍、22.98~31.62 倍、2.11~2.43 倍。微波预处理能有效提高菜籽油中微量成分含量,赋予其更好的氧化稳定性和更高的营养价值。

关键词:菜籽油,分段收割,一次收割,低温压榨,微波预处理,油脂品质

Effects of Harvesting Methods and Microwave Pretreatment on the Quality of Pressed Rapeseed Oil

HUANG Ying, ZHENG Chang, LIU Chang-sheng*

(Oil Crops and Lipids Process Technology National & Local Joint Engineering Laboratory, Key Laboratory of
Oilseeds Processing, Ministry of Agriculture, Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition,
Oil Crops Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China)

Abstract: The rapeseeds, collected by one-time and two-stage harvesting, were treated with microwave oven (2450 MHz, 800 W) for 7 min, then pressed at low temperature. The changes in quality of rapeseed oil under different harvesting and pretreatment methods were analyzed and compared. The results showed that there were significant differences in fatty acid composition, acid value and peroxide value of rapeseed oil under different harvesting methods ($P < 0.05$). Compared with two-stage harvesting of raw material oil, the phytosterols and vitamin E in one-time harvested of the raw material rapeseed oil were 16.31% and 6.56% higher, respectively. The total phenolic content (TPC) decreased by 36.90%, 1,1-diphenyl-2-trinitrophenylhydrazine (DPPH) free radical scavenging ability, the iron ion reduction antioxidant capacity (FRAP) were reduced by nearly 50%, and oxidation induction period (IP) was shortened by 0.55 h. Compared with control group, the increases of vitamin E and total sterol in the microwave pretreatment groups were 18.76~19.90 and 378.25~548.81 mg/kg. Canolol and TPC increased by 595.16~835.77 $\mu\text{g/g}$ and 119.24~130.29 mg/100 g, respectively. DPPH, FRAP and IP values of microwave pretreatment groups increased by 20.72~33.13 times, 22.98~31.62 times, 2.11~2.43 times of the control group. Therefore, microwave pretreatment could effectively improve the content of trace components in rapeseed oil, and give it better oxidative stability and higher nutritional value.

Key words: rapeseed oil; two-stage harvesting; one-time harvesting; low temperature pressing; microwave pretreatment; oil quality

中图分类号: TS225.1+6

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2019)24-0008-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2019.24.002

引文格式: 黄颖, 郑畅, 刘昌盛. 收割方式与微波预处理对压榨菜籽油品质的影响[J]. 食品工业科技, 2019, 40(24): 8-13.

收稿日期: 2019-03-11

作者简介: 黄颖(1991-), 女, 硕士, 研究实习员, 研究方向: 油脂化学, E-mail: 543521116@qq.com。

*** 通讯作者:** 刘昌盛(1978-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 油料加工技术研究, E-mail: 13871392234@163.com。

基金项目: 自然科学基金资助项目(31772010); 现代农业产业技术体系(CARS-13); 中国农业科学院基本科研业务费专项院级统筹项目(Y2019LM12)。

油菜是我国主要油料作物之一,2017 年其种植面积高达 6653.01 千公顷,总产量超过 1300 万吨,菜籽油产量占国产植物油的 50% 以上^[1]。油菜在维护国家食用油供给安全、促进农业供给侧改革、增加农民收入和提升人民健康水平,满足人民多元化需求以及生态保护等方面具有十分重要的作用。当前,我国油菜产业正处于转型升级关键时期,提高菜籽油产量及改善菜籽油品质刻不容缓。其中涉及到两大技术问题,即油菜的耕、种、收环节实现机械化作业和油菜籽加工技术的高效开发。

油菜机械化收割是加快发展油菜生产的一个重要环节,其生产水平的高低对种植面积、总产量、菜籽品质优劣等有显著影响;分段收割是指对油菜进行田间收获时,先对油菜进行割倒、晾晒,待籽粒后熟时,再进行脱粒清选作业。一次收割是在油菜的角果成熟后期,一次性对田间油菜完成切割、脱粒、清选等作业的联合收获方式^[2]。

目前,冷榨工艺被广泛应用于食用植物油的生产中。其低温压榨过程避免了反式脂肪酸及苯并芘等有害物质的生成,同时维持菜籽油色浅、味清等良好特性,尽可能多地保留菜籽多酚、植物甾醇、维生素等活性成分;但它本身也存在不足,例如氧化稳定性差、出油率低等问题,但通过适当的微波预处理可有效解决以上技术缺陷;适当的微波预处理能提高种子出油率,增加油中功能组分含量,延长油脂货架期^[3-5]。

关于提高油菜籽的收获效率、节约收获时间、减轻劳动强度等方面的报道较多,而对于发挥微波优势,探讨由不同收割方式引起油脂品质差异的研究还鲜有涉及。因此,本文从收获方式的具体应用出发,对分段收割和一次收割两种方式进行比较分析,试图利用微波技术对不同收割方式下收集的油菜籽进行预处理,探讨其对菜籽油基础理化性质、营养品质及抗氧化性的影响,以期为我国菜籽油的实践生产和优质开发利用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

菜籽(中油杂 28) 采自湖北省荆州市农科院试验田;福林酚、六水合三氯化铁、TPTZ、5- α 胆甾烷、生育酚标品、植物甾醇标品 美国 Sigma-Aldrich 公司;异丙醇、正己烷、甲醇 色谱纯,德国 Merck 公司;DPPH(1,1-二苯基-2-三硝基苯肼) 日本和光纯药工业株式会社;正己烷、无水乙醇、无水乙醚、三氯甲烷、冰乙酸、石油醚(30~60 $^{\circ}\text{C}$)、异丙醇、无水硫酸钠 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钾、氢氧化钠 分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

密闭式微波消解仪(最大功率 4800 W,频率 2450 MHz) 美国 CEM 公司;CA59G 冷榨机 德国 Komet 公司;6890N 气相色谱仪、7890A 气相色谱仪 美国 Agilent 公司;DU800 紫外-可见分光光度计 德国 Beckman Coulter 公司;ACQUITY 超高效液相色谱仪 美国 Waters 公司;LC-6AD 高效液相色谱

谱仪 日本 Shimadzu 公司;743 氧化稳定性测定仪 瑞士 Metrohm 公司;Multifuge 高速冷冻离心机 美国 Thermo Fisher 公司;ME104 型分析天平 METTLER TOLEDO 仪器(上海)有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 菜籽油样品的制备 在田间收获时,首先于 2018 年 5 月 7 日对油菜进行人工放倒,晾晒几日后,于 5 月 15 日机械收割,完成对油菜的分段收割;而一次收割则是于 5 月 15 日直接对油菜进行机械切割。为控制单一变量,更好地比较两种收割方式对于低温压榨菜籽油品质的影响,实验中保持油菜籽的最终收割时间一致。清理两种收割方式下收集的油菜籽,调节其初始水分至 12%,密封保存在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中充分溶胀 12 h。随后取出,分装于 8 个直径为 90 mm 的平皿中(每盘定量 50 g),置于微波炉转盘上,在功率 800 W 下处理 7 min。设置自动降温程序,使其快速冷却至室温。采用螺旋压榨机收集油样(出油温度 <60 $^{\circ}\text{C}$),以 8000 r/min 离心 15 min。将得到的菜籽油注入到具有良好密封性的干净油壶中,置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 下冷藏,并尽快完成油脂品质的相关检测。其中对照组为清理后的菜籽不经过微波预处理的菜籽,直接入冷榨机压榨,离心(8000 r/min,15 min),获得菜籽油。

1.2.2 脂肪酸组成的测定 甲酯制备,参考 GB/T 5009.168-2016^[6]:称取 60.0 mg(精确到 0.1 mg)油样于 10 mL 离心管中,加入 4 mL 异辛烷,溶解后继续加入 200 μL 氢氧化钾甲醇溶液(2 mol/L),震荡 30 s,静置至澄清。最后加入约 1 g 硫酸氢钠,剧烈摇晃,中和氢氧化钾。待盐沉淀后,将上层溶液转移至样品瓶中,待测。气相色谱条件参考欧洲标准 EN14103 方法,色谱柱为 HP-INNOWAX(30 m $\times$ 0.32 mm,0.25 μm)载气为氮气,流速为 1.5 mL/min,进样口温度为 260 $^{\circ}\text{C}$,分流比为 80:1,升温程序:210 $^{\circ}\text{C}$,保持 9 min,20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min。采用峰面积归一化法作为定量分析方法,结果以各组分的质量分数表示。

1.2.3 酸价、过氧化值的测定 分别参照采用 GB/T 5009.229-2016^[7]、GB/T 5009.227-2016^[8]测定。

1.2.4 维生素 E 的测定 采用高效液相色谱法,参考 AOCS Official Method Ce 8-89。称取 2.0000 g(精确至 0.0001 g)油样于 25 mL 棕色容量瓶中。加入一定量的正己烷(色谱级),充分溶解样品,随后定容。配制好流动相(正己烷/异丙醇 = 99.5:0.5, V/V),注入 20 μL 试样,分离后比照标准色谱图,鉴定样品中各生育酚类型,记录峰面积,并采用外标法定量分析。色谱条件:硅胶柱(Inertsil HPLC 色谱柱,4.8 mm $\times$ 250 mm $\times$ 5 μm);采用二极管阵列检测器,检测波长为 292 nm(α -生育酚)和 298 nm(γ -生育酚),检测温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,流速为 1 mL/min。

生育酚标曲的绘制:根据样品中 α -生育酚及 γ -生育酚的含量范围,配制 α -生育酚标准溶液的浓度为 2.3、4.6、11.5、23.0、46.0、69.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, γ -生育酚标准溶液的浓度为 2.64、5.28、13.20、26.40、52.80、

79.20 $\mu\text{g/mL}$ 。用上述液相条件,在对应波长下分别测定它们的色谱峰面积,并用浓度与其对应的峰面积作图,得到 α -生育酚的标准曲线为 $Y = 9862.2X - 15127, R^2 = 0.998$; γ -生育酚的标准曲线为 $Y = 10866X - 9006.6, R^2 = 0.999$;其中 Y 为峰面积, X 为浓度。

1.2.5 植物甾醇的测定 适当调整 Damirchi 等^[9]的实验方法,对植物甾醇进行皂化分析。向 0.20 g 油样中加入 0.5 mL 配置好的 5- α 胆甾醇溶液(0.5 mg/mL),再与 10 mL 2 mol/L KOH(95% 乙醇, V/V)充分混合,并在 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中振荡 60 min。取出,冰水冷却。随后量取 4 mL 水和 10 mL 正己烷,用正己烷萃取 3 次。利用真空旋转蒸发器去除溶剂,将干燥的不皂化物溶于 1 mL 正己烷,进行进一步分析。根据色谱中标样的保留时间,对油样中的每一种植物甾醇进行鉴定,以 5- α 胆甾醇为内标进行定量。

$$X_s = \frac{0.25 \times A_s \times 1000}{A_y \times M}$$

式中: X_s 表示单一甾醇组分的含量, mg/kg; 0.25 表示 5- α 胆甾醇的质量, 0.5 mg/mL $\times$ 0.5 mL, mg; A_s 表示单一甾醇峰面积; A_y 表示 5- α 胆甾醇峰面积; M 表示油样质量, g。

GC 测试条件: DB-5HT 色谱柱(30 mm $\times$ 0.22 mm, 填料粒度为 0.1 μm); 检测器温度为 320 $^{\circ}\text{C}$; 载气为氮气, 流速 2 mL/min, 分流比为 25:1; 程序升温条件: 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 310 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min; 进样量 1 μL 。

1.2.6 总酚含量的测定 参照采用 Folin-Ciocalteu 比色法, 并稍加改动^[10-11]。准确称取 1.2500 g(精确至 0.0001 g)油样于 10 mL 离心管中, 依次加入 1.5 mL 正己烷和 1.5 mL 80% 的甲醇水(V/V)溶液。在 2500 r/min 下振荡 5 min, 离心(2500 r/min, 10 min), 取下层清液。在相同条件下重复萃取 3 次, 合并得到提取液。取 0.5 mL 提取液于 10 mL 比色管中, 向其加入 5 mL 去离子水和 0.5 mL 福林酚试剂, 均匀混合 3 min。随后加入 1 mL 澄清的饱和碳酸钠溶液, 加水定容。在避光环境下静置 60 min, 于 $\lambda = 765 \text{ nm}$ 处测定样品的吸光度。结果以芥子酸当量(SA)表示, 单位为 mg/100 g。

1.2.7 抗氧化性的测定 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基清除能力(DPPH $\cdot$)、铁离子还原抗氧化剂能力(FRAP)评价参考文献[12]。氧化诱导期(IP)的测定参考文献[13]。

1.2.7.1 DPPH 自由基清除活力的测定 将 0.5 mL 多酚提取液与 2.5 mL DPPH 试剂(浓度为 0.0964 mol/L)涡旋混合 30 s, 避光反应 30 min 后于 $\lambda = 515 \text{ nm}$ 处进行紫外测定。以甲醇调零, 结果以 $\mu\text{mol TE}/100 \text{ g}$ 表示(注: TE 即水溶性维生素, 也表示为 Trolox), 计算公式如下:

$$\text{DPPH 清除率: } Y(\%) = [(A_{\text{control}} - A_{\text{sample}}) / A_{\text{control}}] \times 100$$

其中: A_{control} 表示空白样的吸光度值; A_{sample} 表示样品的吸光度值。以清除率为 Y 值, 标准液浓度为 X 值, 得到线性回归方程: $Y = 0.0213X - 0.027 (R^2 =$

0.998), 此即为 DPPH 法的标准曲线。

$$X_{\text{DPPH}} = \frac{V \times X_1 \times 100}{M_{\text{TE}} \times m_{\text{oil}}} \quad \text{式(1)}$$

式中: X_{DPPH} 表示样品油中 DPPH 活力, $\mu\text{mol/mL}$; V 表示提取液的体积, 4.5 mL; X_1 表示标准液浓度, $\mu\text{g/mL}$; M_{TE} 表示 TE 的质量分数, 250.3 g/mol; m_{oil} 表示油样质量, g。

1.2.7.2 FRAP 总抗氧化能力的测定 取 0.5 mL 上述提取液于比色管中, 加入 2 mL 配制好的 FRAP 溶液, 用去离子水定容至 10 mL, 漩涡 30 s, 静置 20 min, 最后于 $\lambda = 593 \text{ nm}$ 处测定其吸光值, 结果用 $\mu\text{mol TE}/100 \text{ g}$ 表示。标准曲线为 $Y = 0.0093X - 0.0185 (R^2 = 0.996)$ 。式中各字母代表含义同式 1。

1.2.7.3 IP 值测定 采用 Rancimat 743 型油脂氧化稳定性测定仪测定菜籽油的氧化诱导时间。称取 3.0 g 油样于玻璃反应容器中, 在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下加热, 空气流量为 20 L/h, 此氧化过程中释放的挥发性产物被收集在装有去离子水的烧瓶中。通过测量去离子水中的电导率变化, 记录氧化过程。结果以时间(h)表示。

1.3 数据处理

采用 SPSS 18.0 进行显著性分析, 有关数据重复 3 次; 所有显著性分析均在 $P = 0.05$ 水平。

2 结果与分析

2.1 菜籽油的脂肪酸组成

表 1 反映了微波预处理前后两种收割方式下制取的低温压榨菜籽油的脂肪酸变化。结果表明, 一次和分段收割菜籽油的脂肪酸组成一致, 而部分脂肪酸含量(硬脂酸、油酸、亚麻酸、花生酸、花生一烯酸、芥酸)具有显著性差异($P < 0.05$)。一次收割菜籽油中油酸含量为 63.48%, 比分段收割高 3.96%; 亚麻酸含量为 9.21%, 比分段收割高 0.79%; 亚油酸含量为 18.76%, 比分段收割低 0.98%。这是由种子形成期差异造成的^[14-15]。就这三类必需脂肪酸而言, 在一次收割菜籽油中含量更高, 为脂肪酸总量的 91.45%; 而分段收割菜籽油中含量相对较低, 为 87.86%。此外, 微波预处理油菜籽对其脂肪酸组成及含量无显著影响($P > 0.05$), Oomah 等^[16]曾对大麻籽进行过相关处理和分析, 发现经微波后制取的油脂中脂肪酸无明显变化。吴雨等^[17]也利用此手段加工米糠, 并得出相同结论。

2.2 菜籽油的酸价和过氧化值

由表 2 可知, 样品油的酸价小于 1.0 mg/g, 过氧化值小于 6.0 mmol/kg, 均符合国家三级菜籽油标准^[18], 且微波前后差异显著($P < 0.05$)。一次收割的低温压榨菜籽油, 测得其两项指标为 0.37 mg KOH/g 和 0.94 mmol/kg, 分别高于分段收割(0.19 mg KOH/g 和 0.84 mmol/kg)。由于油脂的氧化速度与所含脂肪酸的不饱和程度相关, 这意味着一次收割菜籽油的氧化速度将更快, 从而使酸价和过氧化值更高, 这与 2.1 脂肪酸结果一致。经过微波预处理后两个指标均有所增加, 一次收割分别增加了 0.46 mg KOH/g 和 0.21 mmol/kg, 分段收割分别增加了 0.58 mg KOH/g

表1 收割方式和微波预处理对菜籽油脂脂肪酸组成及含量的影响(%)

脂肪酸组成	一次收割		分段收割	
	原料	微波	原料	微波
棕榈酸(C16:0)	4.14 ± 0.02 ^b	4.07 ± 0.01 ^b	3.93 ± 0.10 ^a	4.06 ± 0.01 ^{ab}
硬脂酸(C18:0)	2.11 ± 0.02 ^a	2.13 ± 0.03 ^a	2.40 ± 0.07 ^b	2.43 ± 0.01 ^b
油酸(C18:1)	63.48 ± 0.04 ^b	63.78 ± 0.04 ^b	59.52 ± 1.69 ^a	60.58 ± 0.05 ^a
亚油酸(C18:2)	18.76 ± 0.02 ^a	18.16 ± 0.03 ^a	19.74 ± 2.29 ^a	18.52 ± 0.02 ^a
亚麻酸(C18:3)	9.21 ± 0.03 ^b	9.43 ± 0.03 ^b	8.42 ± 0.30 ^a	8.61 ± 0.02 ^a
花生酸(C20:0)	0.49 ± 0.00 ^a	0.50 ± 0.00 ^{ab}	0.52 ± 0.02 ^{bc}	0.54 ± 0.02 ^c
花生一烯酸(C20:1)	1.21 ± 0.00 ^a	1.25 ± 0.04 ^a	2.48 ± 0.06 ^b	2.38 ± 0.01 ^b
芥酸(C22:1)	0.60 ± 0.01 ^a	0.68 ± 0.03 ^a	2.99 ± 0.05 ^c	2.88 ± 0.00 ^b

注:同行字母不同表示差异显著(P<0.05),表2~表4同。

表2 收割方式和微波预处理对菜籽油酸价和过氧化值的影响

指标	一次收割		分段收割	
	原料	微波	原料	微波
酸价(mg KOH/g)	0.37 ± 0.06 ^b	0.83 ± 0.02 ^c	0.19 ± 0.01 ^a	0.77 ± 0.01 ^c
过氧化值(mmol/kg)	0.94 ± 0.17 ^a	1.15 ± 0.25 ^c	0.84 ± 0.13 ^a	1.13 ± 0.26 ^b

和0.29 mmol/kg。Anjum等^[19]认为微波会引起水解从而产生游离脂肪酸,使酸价增加。Parag等^[20]曾报道微波过程中产生的活性自由基会加速脂质氧化。Uquiche等^[4]也比较了微波预处理前后榛子油的品质变化,发现油脂的酸价、过氧化值均有一定程度的升高。

2.3 菜籽油的主要营养成分

维生素E是一类天然抗氧化剂,可以通过改变自动氧化反应链来抑制脂肪和油脂中的脂质氧化,近年来在油料作物种子中作为一种附加值化合物而备受关注。研究表明,菜籽中维生素E的含量范围约为210~1200 mg/kg,主要以α-生育酚、γ-生育酚形式存在,且两者之比在0.54~1.70之间^[5]。植物甾醇作为关键营养组分,可以降低人体内血清胆固醇水平,防止动脉粥样硬化,抗炎、抗细菌和抗过敏等^[21-23],尤其在提高植物油稳定性方面发挥着重要作用^[5]。

对一次及分段收割的菜籽进行微波预处理后榨油,并测得其生育酚及甾醇总量及单量变化,结果如

表3所示。菜籽油中的维生素E主要以α-生育酚和γ-生育酚形式存在,且α-生育酚含量低于γ-生育酚,这与前期报道一致^[24]。一次收割菜籽的低温压榨油中维生素E总含量为788.39 mg/kg,比同等加工工艺下的分段收割菜籽油高出6.56%。而植物甾醇也表现出相同趋势,整体高出16.31%。这说明提前将油菜放倒会使光能利用率降低,造成维生素E、甾醇合成量减少^[25-27];此外,微波预处理能不同程度地提高菜籽油中的营养成分含量,维生素E的增长范围在2.38%~2.69%,植物甾醇的增长范围在6.17%~10.40%。这主要是由于微波有效破坏了菜籽结构,使细胞膜破裂,促进了生育酚及植物甾醇等活性物质的释放^[3]。

2.4 菜籽油的抗氧化性

为了进一步研究收割方式和微波工艺对菜籽油中多酚含量及其抗氧化能力的影响,本文对菜籽油样品进行了抗氧活性测定。Canolol作为新型菜籽多酚,表4中显示一次收割和分段收割的原料油中含量极低(0~2.21 μg/g),而微波后显著增加(595.16~

表3 收割方式和微波预处理对菜籽油中维生素E和植物甾醇的影响

营养成分(mg/kg)	一次收割		分段收割	
	原料	微波	原料	微波
α-生育酚	303.91 ± 1.91 ^c	320.03 ± 1.07 ^d	263.14 ± 3.95 ^a	282.78 ± 0.16 ^b
γ-生育酚	484.48 ± 3.42 ^a	487.12 ± 0.86 ^a	476.72 ± 11.02 ^a	476.98 ± 1.00 ^a
β、δ-生育酚	-	-	-	-
维生素E总量	788.39 ± 5.33 ^b	807.15 ± 1.93 ^a	739.86 ± 14.98 ^a	759.76 ± 1.16 ^a
菜籽甾醇	766.39 ± 25.08 ^{ab}	843.69 ± 65.69 ^{ab}	654.96 ± 26.91 ^a	762.10 ± 24.60 ^{ab}
菜油甾醇	1862.87 ± 59.49 ^{bc}	1998.34 ± 142.30 ^c	1607.96 ± 48.13 ^a	1747.56 ± 60.23 ^{ab}
β-谷甾醇	3504.65 ± 80.81 ^b	3670.14 ± 272.40 ^b	3010.80 ± 98.46 ^a	3312.86 ± 112.13 ^{ab}
甾醇总量	6133.92 ± 165.39 ^b	6512.17 ± 480.40 ^b	5273.71 ± 173.50 ^a	5822.52 ± 196.96 ^{ab}

注:“-”表示无检出;表4同。

表4 收割方式和微波预处理对菜籽油抗氧化性的影响

Table 4 Effects of harvesting methods and microwave pretreatment on antioxidant activity of rapeseed oil

	一次收割		分段收割	
	原料	微波	原料	微波
Canolol($\mu\text{g/g}$)	—	595.16 ± 21.53^b	2.21 ± 0.40^a	837.98 ± 7.76^c
总酚($\text{mg}/100\text{ g}$)	7.97 ± 0.03^a	127.21 ± 6.42^b	12.63 ± 1.27^a	142.92 ± 6.10^c
DPPH($\mu\text{mol TE}/100\text{ g}$)	11.05 ± 2.36^a	377.19 ± 13.08^b	20.84 ± 1.58^a	452.61 ± 4.17^c
FRAP($\mu\text{mol TE}/100\text{ g}$)	16.20 ± 0.73^a	528.47 ± 37.93^b	28.25 ± 2.02^a	677.43 ± 4.17^c
IP(h)	9.14 ± 0.78^a	31.39 ± 0.01^b	9.69 ± 2.56^a	30.17 ± 0.14^b

837.98 $\mu\text{g/g}$),这是由于微波能产生热效应,使菜籽中天然存在的芥子酸脱羧转化为 Canolol^[28]。一次收割菜籽油中总酚浓度为 7.97 $\text{mg}/100\text{ g}$,比分段收割(12.63 $\text{mg}/100\text{ g}$)少 36.90%。这可能是由于分段收割降低了生长菜籽的新陈代谢,使其酶降解速率减慢,尽可能多地保留了酚类物质。微波后油样的总酚含量显著增加,提升了 10~15 倍($P < 0.05$),这说明微波预处理能一定程度地破坏植物细胞结构和酚酸酯,使更多的酚类化合物随油脂溶出^[29]。Yang 等^[30]曾报道,当菜籽原料在初始水分为 9%,800 W 功率下微波处理 7 min 时,油中总酚含量从未经处理的 34.42 增加至 96.91 $\text{mg}/100\text{ g}$ (单宁酸当量)。Wataniyakul 等^[31]也对微波预处理后的脱脂米糠油进行了总酚含量测定,结果表明相比于原料油增加了 55%。

DPPH 法和 FRAP 法被广泛应用于评价植物油的抗氧化性能。由表 4 可知,一次收割低温压榨菜籽油中 DPPH 自由基清除活力、FRAP 总抗氧化能力分别为 11.05、16.20 $\mu\text{mol TE}/100\text{ g}$,相比于分段收割,减少了 46.98%、42.65%。两种收割方式下获取的菜籽在经过微波加工后榨油,其 DPPH 自由基清除活力和 FRAP 总抗氧化能力均显著提高,增长幅度高达 20 倍以上($P < 0.05$)。这与微波预处理有效提高了油中的总酚含量有关,酚类物质可以通过捕获自由基及螯合金属离子造成自由基能力下降,增加油脂体外抗氧化活性,从而有效延迟油脂的自动氧化^[32]。

油脂的氧化稳定性是衡量油脂品质的重要指标之一。氧化酸败会使油的营养价值降低,改变油脂的色泽及粘度,减少货架期。采用 743 型 Rancimat 油脂氧化酸败仪可测定样品的氧化稳定性^[3,33]。如表 4 所示,原料油的氧化诱导期维持在 9~10 h,说明菜籽油本身就具备良好的氧化稳定性。微波显著提高了两种收割方式下低温压榨菜籽油的氧化稳定性($P < 0.05$),这是多种因素共同作用的结果。可能与酚类抗氧化剂^[34]及维生素 E、甾醇类活性成分的增加有关;微波加热能有效钝化油菜籽中的过氧化物酶、脂肪氧化酶的活性^[35-36]。黄颖等^[37]对芝麻作出类似报道,结果显示在一定功率下随着微波预处理时间的延长,芝麻油的氧化稳定性逐渐增强。

3 结论

不同收割方式的压榨菜籽油中部分脂肪酸存在显著性差异,特别是油酸、亚麻酸类不饱和脂肪酸。一次收割原料菜籽油中维生素 E、甾醇类微量成分含

量高出分段收割原料油 6.56%、16.31%;而总酚、DPPH、FRAP 类抗氧化指标则呈现相反趋势,分别低于分段收割原料油 36.90%、46.98%、42.65%。微波预处理不影响脂肪酸组成及含量,并能有效改善菜籽油的营养品质和氧化稳定性。相比于对照组,微波菜籽油的酸价和过氧化值发生了不同程度的升高。在营养指标的测定上,一次收割微波菜籽油中维生素 E 和植物甾醇含量分别增加了 18.76 和 378.25 mg/kg ,二次收割微波菜籽油中增量更为突出,为 19.90 和 548.81 mg/kg ;两种微波油的酚类物质含量显著上升,其中一次收割和分段收割微波菜籽油中 Canolol 分别增至 595.16 $\mu\text{g/g}$ 和 837.98 $\text{mg}/100\text{ g}$;此外,一次和分段收割微波菜籽油的抗氧化活性分别提高了 20 倍和 30 倍以上,氧化诱导期也分别延长了 22.25 和 20.48 h。

综上所述,两种收割方式各有长短:一次收割使菜籽油拥有更多的微量活性成分,分段收割则在抗氧化性上表现更佳,而微波预处理的技术优势适用于各类油菜籽。

参考文献

- [1] 张芳,程勇,谷铁城,等.我国油菜种业发展现状及对策建议[J].中国农业科技导报,2011,13(4):15-22.
- [2] 罗海峰,汤楚宙,官春云,等.油菜机械化收获研究进展[J].农机化研究,2015(1):1-8.
- [3] Azadmard-Damirchi S, Habibi-Nodeh F, Hesari J, et al. Effect of pretreatment with microwaves on oxidative stability and nutraceuticals content of oil from rapeseed[J].Food Chemistry, 2010,121(4):1211-1215.
- [4] Uquiche E, Marcia Jeréz, Jaime Ortíz. Effect of pretreatment with microwaves on mechanical extraction yield and quality of vegetable oil from Chilean hazelnuts(*Gevuina avellana* Mol)[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2008,9(4):495-500.
- [5] Yang M, Huang F, Liu C, et al. Influence of microwave treatment of rapeseed on minor components content and oxidative stability of oil[J].Food and Bioprocess Technology, 2013,6(11):3206-3216.
- [6] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.GB/T 5009.168-2016 食品中脂肪酸的测定[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [7] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.GB/T 5009.229-2016 食品中酸价的测定[S].北京:中国标准出版社,2016.

- [8] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB/T 5009.227-2016 食品中过氧化值的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [9] Damirchi S A, Savage G P, Dutta P C. Sterol fractions in hazelnut and virgin olive oils and 4,4'-dimethylsterols as possible markers for detection of adulteration of virgin olive oil[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2005, 82(10): 717-725.
- [10] Anna K, Eleni P, Maria T. Oxidative stability and minor constituents of virgin olive oil and cold pressed rapeseed oil[J]. European Food Research & Technology, 2002, 214(4): 294-298.
- [11] Yang M, Zheng C, Zhou Q, et al. Minor components and oxidative stability of cold-pressed oil from rapeseed cultivars in China[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2013, 29(1): 1-9.
- [12] 陈萌. 微波预处理油菜籽对压榨饼浸出油品质的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2013.
- [13] Tabee E, Azadmard-Damirchi S, Jägerstad M, et al. Effects of α -tocopherol on oxidative stability and phytosterol oxidation during heating in some regular and high-oleic vegetable oils[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2008, 85(9): 857-867.
- [14] 陈社员, 官春云, 王国槐, 等. 基因工程技术与油菜育种[J]. 中国油料作物学报, 2002, 24(4): 76-79.
- [15] 黄锐之, 刘智宏, 郎春秀, 等. 植物中多不饱和脂肪酸生物合成的基因工程[J]. 植物生理学报, 2001, 37(6): 547-550.
- [16] Oomah B D, Busson M, Godfrey D V, et al. Characteristics of hemp (*Cannabis sativa* L.) seed oil[J]. Food Chemistry, 2002, 76(1): 33-43.
- [17] 吴雨, 张淑蓉, 钟宁, 等. 微波处理对米糠稳定性及脂肪酸组成的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(19): 77-81.
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 1536-2004 菜籽油[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [19] Anjum F, Anwar F, Jamil A, et al. Microwave roasting effects on the physico-chemical composition and oxidative stability of sunflower seed oil[J]. Journal of American Oil Chemists Society, 2006, 83: 777-784.
- [20] Parag R S, Hewedi F M, Abo-Raya S H, et al. A comparative study on the deterioration of oils by microwave and conventional heating[J]. Grasas y Aceites, 1991, 42(3): 187-193.
- [21] Beveridge T H J, Li T S C, Drover J C G. Phytosterol content in American ginseng seed oil[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(4): 744-750.
- [22] Moreau R. Plant sterols in functional foods[J]. Phytosterols As Functional Food Components & Nutraceuticals, 2004, 136(6): 289-290.
- [23] Hendriks H F J, Weststrate J A, Van Vliet T, et al. Spreads enriched with three different levels of vegetable oil sterols and the degree of cholesterol lowering in normocholesterolaemic and mildly hypercholesterolaemic subjects[J]. European Journal of Clinical Nutrition, 1999, 53(4): 319-327.
- [24] Schwartz H, Ollilainen V, Piironen V, et al. Tocopherol, tocotrienol and plant sterol contents of vegetable oils and industrial fats[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2008, 21(2): 152-161.
- [25] Lin K, Huang M, Huang W, et al. The effects of red, blue, and white light-emitting diodes on the growth, development, and edible quality of hydroponically grown lettuce (*Lactuca sativa* L. var. capitata)[J]. Scientia Horticulturae, 2013, 150(2): 86-91.
- [26] 储昭庆, 李李, 宋丽, 等. 油菜素内酯生物合成与功能的研究进展[J]. 植物学通报, 2006(5): 543-555.
- [27] 孙玉良. 黄瓜、南瓜和瓠瓜种子发育过程中生理生化指标的研究[D]. 济南: 山东农业大学, 2012.
- [28] Spielmeyer A, Wagner A, Jahreis G. Influence of thermal treatment of rapeseed on the canolol content[J]. Food Chemistry, 2009, 112(4): 944-948.
- [29] 郑畅, 杨湄, 周琦, 等. 微波预处理对葵花籽油和红花籽油品质的影响[J]. 中国油脂, 2016, 41(7): 39-42.
- [30] Yang M, Zheng C, Zhou Q, et al. Influence of microwaves treatment of rapeseed on phenolic compounds and canolol content[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(8): 1956-1963.
- [31] Wataniyakul P, Pavasant P, Goto M, et al. Microwave pretreatment of defatted rice bran for enhanced recovery of total phenolic compounds extracted by subcritical water[J]. Bioresource Technol, 2012, 124(3): 18.
- [32] 严奉伟, 郭晔华, 程武. 菜籽多酚与 BHA 在菜籽油中的协同抗氧化作用[J]. 食品与机械, 2009, 25(5): 10-13.
- [33] 王宪青, 余善鸣, 刘妍妍. 油脂的氧化稳定性与抗氧化剂[J]. 肉类研究, 2003(3): 18-20.
- [34] Veldsink J W, Muuse B G, Meijer M M T, et al. Heat pretreatment of oilseeds: Effect on oil quality[J]. European Journal of Lipid Science & Technology, 2015, 101(7): 244-248.
- [35] Vetrimani R, Jyothirmayi N, Rao P H, et al. Inactivation of lipase and lipoxygenase in cereal bran, germ and soybean by microwave treatment[J]. LWT-Food Science and Technology, 1992, 25(6): 532-535.
- [36] Maheshwari P N, Stanley D W, Van De Voort F R. Microwave treatment of dehulled rapeseed to inactivate myrosinase and its effect on oil and meal quality[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1980, 57(7): 194-199.
- [37] 黄颖, 郭萍梅, 郑畅, 等. 微波预处理对芝麻油营养成分及抗氧化能力的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(2): 7-10.

本刊已被知网、万方、维普、超星全文收录。