

干燥方式对番茄籽油的得率、脂肪酸组成和抗氧化活性的影响

贾雪峰¹, 王 强², 金新文¹, 杨永军^{3,*}

(1.新疆农垦科学院农产品加工研究所, 新疆石河子 834000;

2.重庆第二师范学院生物与化学工程系, 重庆 400067;

3.新疆绿翔糖业有限责任公司, 新疆额敏 834601)

摘要:研究热风干燥、真空干燥、微波干燥、真空冷冻干燥等不同干燥方式对番茄籽油(TSOs)的得率、脂肪酸组成和抗氧化活性的影响。结果表明,不同干燥处理对TSOs有显著影响,其中微波干燥处理后其TSOs的得率最高(23.17%);真空冷冻干燥处理番茄籽TSOs饱和脂肪酸含量较低(22.33%),而不饱和脂肪酸含量较高(77.67%);热风35℃干燥、热风65℃干燥、真空干燥、微波干燥、真空冷冻干燥处理的番茄籽TSOs对DPPH·自由基的IC₅₀值分别为10.5、12.1、8.6、9.1、8.3mg/mL,真空冷冻干燥处理的番茄籽TSOs抗氧化活性最高。

关键词:番茄籽油,干燥方式,脂肪酸组成,抗氧化活性,IC₅₀

Influence of drying method on extraction ratio, fatty acid compositions and antioxidant activity of tomato seed oils

JIA Xue-feng¹, WANG Qiang², JIN Xin-wen¹, YANG Yong-jun^{3,*}

(1.Institute of Agro-products Processing Science and Technology, Xinjiang Academy of Agricultural and Reclamation Science, Shihezi 834000, China;

2.Department of Biological and Chemical Engineering, Chongqing University of Education, Chongqing 400067, China;

3.Xinjiang Lvxiang Sugar Co., Ltd., E' min 834601, China)

Abstract: The influences of different drying methods, including hot-air drying, vacuum drying, microwave drying and vacuum-freeze drying, on the extraction ratio, fatty acid compositions and antioxidant activity of tomato seed oils (TSOs) were investigated. Results showed that the extraction ratio of TSOs was significantly affected by different drying methods and the high extraction ratio of TSOs obtained from microwave drying was 23.17%. TSOs obtained from vacuum-freeze drying were poorer in saturated fatty acid (22.33%), but richer unsaturated fatty acid (77.67%) compared to other drying methods. IC₅₀ values of TSOs obtained from hot-air drying (35℃), hot-air drying (65℃), vacuum drying, microwave drying and vacuum-freeze drying were 10.5, 12.1, 8.6, 9.1 and 8.3mg/mL, respectively. It clearly demonstrated that TSOs obtained from vacuum-freeze drying had higher antioxidant activity than those other TSOs.

Key words: tomato seed oil; drying methods; fatty acids composition; antioxidant activity; IC₅₀

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)06-0151-04

番茄是世界上一种重要的蔬菜作物,2008年其产量达到1.3亿t^[1],三分之一被用来工业化生产^[2],番茄产品深加工过程中产生大量废弃物(3%~5%,占番茄鲜重),其中约60%是番茄籽^[3-5]。因此,如何高效利用这些番茄废弃物成为番茄加工企业亟待解决的问题^[6]。我国目前是世界第三大番茄酱生产国和第一大番茄酱出口国,2009年生产番茄酱超过100万t,由于缺乏相应的副产物深加工技术,目前番茄籽基本上用

作饲料和肥料,资源利用率和附加值低^[7]。番茄籽中含有20%~36.9%的油脂,比大豆含油量还高^[8-9],其中不饱和脂肪酸占到油脂的70%以上,同时番茄籽油(TSOs)还富含生育酚和植物甾醇等生物活性成分,是一种优质的食用植物油资源。若将这些废弃的番茄籽作为生产油脂的原料,将会产生超过14万t的优质的保健植物油^[1]。现代医学和营养学的研究表明,TSOs具有抗氧化、调节心血管疾病和增强免疫等多种保健功能,具有极高的营养和药用价值,已成为当前保健植物油领域研究与开发的热点^[11-13]。番茄籽油的提取受到很多因素的影响,主要分为来自样品处理、提取方法、加工过程等三大类影响因素^[1-2,14]。张海德等^[15]研究了不同干燥条件对棕榈油提取率的影响,Cantarelli等^[2]分析了不同番茄籽前处理方法对提取油脂的影响,

收稿日期:2012-10-08 * 通讯联系人

作者简介:贾雪峰(1979-),男,硕士,助理研究员,研究方向:天然提取物功能活性研究。

基金项目:新疆农垦科学院引导项目(YYD201111);重庆市自然科学基金项目(CSTC2012jjA80002)。

结果发现,不同前处理对番茄籽油的脂肪酸组成有显著的影响。本实验研究了5种不同干燥方式(热风35℃干燥、热风65℃干燥、真空干燥、微波干燥、真空冷冻干燥)对番茄籽油的得率、脂肪酸组成和抗氧化活性的影响,对于番茄籽油的科学研究、引导番茄籽产业发展、指导消费及宣传具有重要意义。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

番茄籽 新疆鸿翔番茄制品有限责任公司; DPPH 美国Sigma-Aldrich公司; 正己烷、乙酸乙酯、氢氧化钾、甲醇、三氟化硼、氯化钠等试剂 均为国产分析纯; 所用水 为双蒸水; 所用溶液 均自行配制。

微波炉 广州格兰仕微波炉电器有限公司; LSC真空冷冻干燥机 德国Martin Christ公司; DHG-9240A型电热恒温鼓风干燥箱、DZF-6020型真空干燥箱、DK-8D型三孔电热恒温水槽 上海齐欣科学仪器有限公司; FA2004A型分析天平 上海精天科贸有限公司; DZ600/2S型真空封口机 上海人民包装有限公司; GC-MS-QP2010型气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的干燥 称取五份番茄籽原料,每份250g并分别标号A~E。将A样平铺于烘箱中,置于35℃热风干燥;取B样均匀铺于65℃恒温鼓风干燥箱中干燥;将C样平铺于微波炉专用盘中,进行干燥;将D样均匀平铺于真空干燥箱内干燥(65℃);将E样冷冻过夜后置于冷冻干燥机(-50℃,100Pa)中干燥。各样品均干燥至含水量约为8%。干燥样品进行粉碎,将番茄籽粉(>100目)真空密封后置于常温干燥器中以待分析。

1.2.2 番茄籽油的提取 分别取干燥粉碎后的番茄籽,以正己烷(≥98.5%)作溶剂,用索氏提取器提取5h,在75℃干燥箱中挥干残留溶剂,得番茄籽油。番茄籽油的精炼方法见文献[8]。TSOs得率(%)=提取的油脂/番茄籽干重×100。

1.2.3 样品甲酯化 移取20μL番茄籽油,加入0.5mol/L氢氧化钾甲醇溶液5mL,70℃水浴10min(至油珠完全消失),冷却后加14%三氟化硼甲醇溶液3mL,70℃水浴5min,冷却,加正己烷2mL,饱和氯化钠溶液2mL,离心分层,上清液供GC-MS分析用。

1.2.4 番茄籽油脂肪酸组成分析 色谱条件:DB-1毛细管柱(30m×0.25mm,0.25μm),载气为氮气,流速14.4mL/min,分流比为60:1,进样量:1μL;升温程序:初始温度150℃,保持10min,以0.75℃/min的速率升温到205℃,再以2℃/min的速率升温到240℃,终温保持10min。质谱条件:采用GC-MS全扫描模式,质量扫描范围为m/z 33~450;电离方式:电子轰击(ED);电子能量:70eV;离子源温度:230℃。积分方法为面积归一法。

1.2.5 番茄籽油清除DPPH自由基的测定 参照Kalantzakis等^[9]进行实验,将DPPH·4mL(10⁻⁴mol/L乙酸乙酯)与不同浓度的样品溶液1mL(10%乙酸乙酯)混匀后于波长517nm处测定吸光度A_i,同时,将DPPH·4mL与体积分数为10%的乙酸乙酯1mL混匀后测定吸光度A_c,将不同浓度的样品溶液1mL与乙酸

乙酯4mL混匀后测定吸光度A_j,按下式计算DPPH·自由基清除率:

$$\text{DPPH自由基清除率}(\%)=[1-(A_i-A_j)/A_c]\times 100$$

以样品浓度对清除率作图,求出清除率为50%时所需样品浓度,即半清除浓度(IC₅₀)。

1.2.6 数据统计分析 采用SPSS 15数据处理软件,各组数据结果均以平均值±SD(n=3)表示,并进行方差分析,LSD法多重比较,p<0.05为差异具有显著性。

2 结果与分析

2.1 不同干燥处理对番茄籽油得率的影响

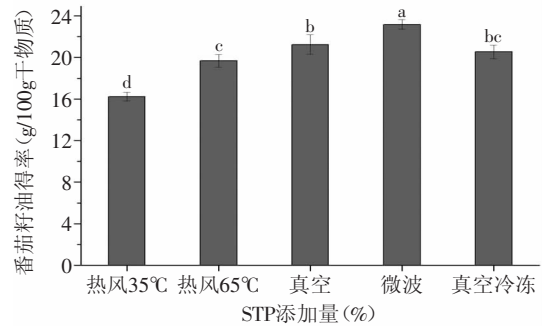


图1 不同干燥处理对番茄籽油得率的影响

Fig.1 Effect of different drying methods on yield of tomato seed oils (% w/w)

注:不同小写字母表示差异显著(p<0.05)。

对番茄籽采用热风35℃干燥、热风65℃干燥、真空干燥、微波干燥和真空冷冻干燥的方式进行处理,测定所得番茄籽TSOs得率,结果见图1。结果显示,不同干燥方式处理对干番茄籽TSOs有显著影响(p<0.05),其中微波干燥处理的番茄籽TSOs得率最高,达到23.17%±0.46%。微波干燥比其他干燥后番茄籽油的得率高,原因可能是微波干燥过程已经把部分油脂成分提取出来,提高了油脂提取的效率;并且热风干燥所需时间更长,较高温度情况下,油脂可能发生损失或者氧化变性。

2.2 不同干燥处理对番茄籽油脂肪酸组成的影响

从表1可知,组成番茄籽油的脂肪酸主要是棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸4种,这与文献[1,8]报道的数据基本一致,而其中高含量的亚油酸(48.37%~55.71%)可为人类及哺乳动物提供丰富的必需脂肪酸。4种主要脂肪酸相对百分含量总和在6种提取的番茄籽油中都约为所有脂肪酸组分总和的93.12%~96.11%。与其他4种干燥方式相比,真空冷冻干燥处理番茄籽TSOs的亚油酸和α-亚麻酸含量最高。

上述数据还表明,干燥方式对番茄籽油脂肪酸组成中的不饱和脂肪酸含量及饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸与多不饱和脂肪酸的比例也存在一定影响。真空冷冻干燥处理番茄籽TSOs,就其脂肪酸组成而言,饱和脂肪酸含量较低(22.33%),而热风35℃、热风65℃、微波干燥处理的TSOs饱和脂肪酸含量分别为27.95%、29.93%、28.09%,差异显著(p<0.05);真空冷冻干燥处理TSOs不饱和脂肪酸含量较高(77.67%),而热风35℃、热风65℃、微波干燥处理的TSOs不饱和脂肪酸含量分别为72.05%、70.07%、71.91%,差异显

表1 不同干燥方法对番茄籽油脂肪酸组成的影响(%)

Table 1 Effect of different drying method on fatty acid composition of tomato seed oil

脂肪酸种类	干燥方式					
	热风35℃干燥	热风65℃干燥	真空干燥	微波干燥	真空冷冻干燥	
饱和脂肪酸	棕榈酸	18.12±1.21 ^b	20.43±1.08 ^a	14.23±0.29 ^d	16.62±0.93 ^{bc}	16.23±0.68 ^c
	硬脂酸	6.34±0.56 ^a	5.25±0.24 ^b	4.25±0.12 ^c	6.78±0.28 ^a	3.78±0.26 ^c
	花生酸	3.15±0.12 ^b	3.75±0.05 ^a	3.04±0.25 ^b	4.02±0.34 ^a	2.08±0.08 ^c
不饱和脂肪酸	油酸	21.36±0.91 ^{ab}	20.21±0.43 ^b	22.31±1.09 ^a	20.78±0.96 ^{ab}	20.39±0.89 ^b
	亚油酸	49.25±1.04 ^b	48.37±1.12 ^b	54.32±1.08 ^a	48.94±1.19 ^b	55.71±0.85 ^a
	α-亚麻酸	0.55±0.08 ^b	0.32±0.04 ^c	0.53±0.08 ^b	0.47±0.05 ^b	0.74±0.02 ^a

注:同一行不同小写字母表示差异显著($p < 0.05$)。

著($p < 0.05$),具体数据详见表1。真空干燥也有相似结果。含量较高的多不饱和脂肪酸有预防心血管疾病、延缓人体衰老等保健作用,说明真空干燥和真空冷冻干燥处理番茄籽的TSOs营养价值比较均衡。

上个世纪初开始,国外学者就对番茄籽油的脂肪酸组成进行了深入研究^[9]。由于产地、生长环境、番茄种类等影响因素不同,所含的脂肪酸种类和含量也差异较大。同时大量研究表明,番茄籽油的产量和脂肪酸组成与其提取的前处理方法等因素有关^[1-2,14]。Cantarelli等^[2]通过分析不同番茄籽前处理方法对提取油脂的影响,结果发现,高温前处理(95℃/10min)可以提高番茄籽油中亚油酸和α-亚麻酸的含量,分别提高了5.2%和0.7%;而低温前处理(60℃/10min)有利于提高番茄籽油中油酸的含量。

2.3 不同干燥处理对番茄籽油清除DPPH自由基的影响

自由基是新陈代谢的副产物,在体内稳态平衡失调的情况下,过多的自由基和活性氧的产生、反应会导致许多疾病的发生、发展及有机体的衰老过程。因此,探讨食用油新资源对自由基的清除作用具有重要意义。DPPH在有机溶剂中是一种稳定的自由基,在517nm附近有强吸收(呈深紫色)。而当有自由基清除剂存在时,DPPH的孤对电子被配对,其517nm吸收消失或减弱,通过测定吸收减弱的程度,可评价自由基清除剂的活性。实验采用5种不同的干燥方式对番茄籽进行干燥,粉碎后(>100目)测定其TSOs清除DPPH自由基(DPPH·)的能力,结果见图2。由图2可知,5种干燥处理的番茄籽TSOs对DPPH·的清除率,番茄籽油浓度<12mg/mL的范围内,随TSOs浓度的增加而增大,相同浓度条件下,DPPH·的清除能力为:真空冷冻干燥>真空干燥>微波干燥>热风35℃干燥>热风65℃干燥,存在显著性差异($p < 0.05$);番茄籽油浓度>12mg/mL时,清除能力均趋于平缓。

热风35℃干燥、热风65℃干燥、真空干燥、微波干燥、真空冷冻干燥处理的番茄籽TSOs对DPPH·的IC₅₀值分别为10.5、12.1、8.6、9.1、8.3mg/mL。Valavanidis等^[17]研究了不同食用油清除DPPH·的能力,结果显示,特级初榨橄榄油、商业橄榄油、玉米油、葵花籽油、大豆油的IC₅₀分别为11、17.5、15、14、10mg/mL,即经过真空干燥、微波干燥或真空冷冻干燥处理的番茄籽TSOs的IC₅₀显著低于多数的食用植物油,提示番茄籽油的抗氧化活性高于多数的食用植物油。

此外,国内外研究发现,正己烷等有机溶剂萃取

的番茄籽油中确实存在植物甾醇、番茄红素和β-胡萝卜素等活性成分,而这些活性成分良好的电子提供者,具有良好的清除自由基及抗氧化活性^[13-14]。基于此,与其他天然保健植物油相比,番茄籽油具有较高的清除自由基能力,可用于开发研制抗衰老的保健食品和辅助药物。

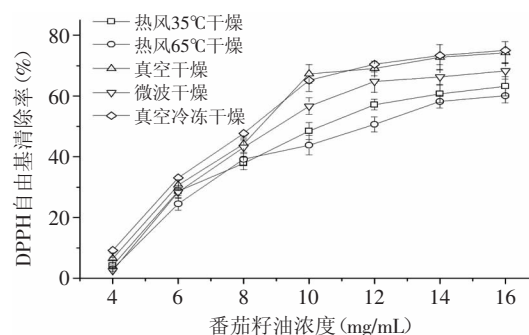


图2 不同干燥处理对番茄籽油清除DPPH自由基的影响

Fig.2 Effect of different drying methods on DPPH radical scavenging activity of tomato seed oils

3 结论

番茄籽是生产番茄制品时的副产物,番茄籽油含有大量的不饱和脂肪酸、生育酚和植物甾醇,是一种优质的食用植物油资源。为提高番茄籽油的品质,本实验比较热风35℃干燥、热风65℃干燥、真空干燥、微波干燥、真空冷冻干燥等5种干燥方式处理番茄籽对TSOs的影响,通过测定TSOs得率、脂肪酸组成和抗氧化活性,比较5种干燥方法的优劣。结果表明,5种干燥方法对TSOs得率、脂肪酸组成和抗氧化活性都有显著影响($p < 0.05$)。其中真空冷冻干燥处理的番茄籽的TSOs品质和抗氧化活性最高,故优于其他4种干燥方法,较适于工业生产。不过由于真空冷冻干燥操作复杂,与大规模工业生产搭配的批量生产工艺尚需探讨。

参考文献

- [1] Shao D, Atungulu G G, Pan Z, et al. Study of optimal extraction conditions for achieving high yield and antioxidant activity of tomato seed oil[J]. Journal of Food Science, 2012, 77 (8): 202-208.
- [2] Cantarelli P R, Regitano-darce M A B, Palm E R. Physicochemical characteristics and fatty acid composition of tomato seed oils from processing wastes[J]. Scientia Agricola, (下转第158页)

13.26%, 乳化性及乳化稳定性略有提高, 分别提高了2.27%和3.53%。但SEM观察改性前后鸡蛋清蛋白的微观结构区别不是很明显。总体来讲, 磷酸化改性后, 蛋清蛋白的功能特性有一定的改善, 增加了蛋白质的利用范围。

参考文献

- [1] 李俐鑫, 迟玉杰, 孙波. 蛋清蛋白质凝胶质构特性的研究[J]. 食品工业科技, 2007, 28(8): 58-63.
- [2] Conrads T P, Issaq H J, Veermtm T D. New tools for quantitative phosphoproteome analysis[J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 2002, 290: 885-890.
- [3] 姜铮, 王芳, 何湘, 等. 蛋白质磷酸化修饰的研究进展[J]. 生物技术通讯, 2009, 20(2): 233-237.
- [4] Dickinson E. Structure formation in casein-based gels, foams, and emulsions[J]. *Physicochem Eng Aspects*, 2006, 288: 103-111.
- [5] Liang Zhao, Ren'an Wu, Guanghui Han, *et al.* The highly selective capture of phosphopeptides by zirconium phosphonate-modified magnetic nanoparticles for phosphoproteome analysis[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2008, 19(8): 1176-1186.
- [6] Dean E McNulty, Roland S Annan. Hydrophilic interaction chromatography for fractionation and enrichment of the phosphoproteome[J]. *Methods in Molecular Biology, Phospho-Proteomics*, II, 2009, 527(1): 93-105.
- [7] Yi Jun Zhou, Fei Gao, XiaoFeng Li, *et al.* Alterations in phosphoproteome under salt stress in *Thellungiella* roots [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(32): 3673-3679.
- [8] Matheis. Phosphorylation of casein and lysozyme by phosphorus oxychloride[J]. *J Agric Food Chem*, 1983, 31: 379-387.
- [9] Sung H Y, Chen H J, Liu T Y, *et al.* Improvement of the functionalities of soy protein isolate through chemical phosphorylation[J]. *J Food Sci*, 1983, 48, 716-721.
- [10] Huang Y T, Kinsella J E. Functional properties of phosphorylated yeast protein: solubility, water-holding capacity and viscosity[J]. *Agric Food Chem*, 1986, 34(4): 670-674.
- [11] 李瑜. 三聚磷酸钠改性小麦分离蛋白的研究[J]. 粮食与油脂, 2002(2): 4-5.
- [12] 卢寅泉, 陈彤华, 陈连就. 磷酸化大豆蛋白功能特性的研究[D]. 上海: 中国科学院上海冶金研究所, 2000.
- [13] 熊柳, 孙高飞, 王建化, 等. 花生分离蛋白磷酸化改性的研究[J]. 食品科学, 2010, 31(10): 35-41.
- [14] 徐保立, 李斌. 食品添加剂对鸡蛋清凝胶强度的影响[J]. 食品工业科技, 2010, 31(8): 3-5.
- [15] 宁正祥. 食品成分分析手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1987.
- [16] 彭倩, 张坤生, 任云霞. 猪血红蛋白的提取及磷酸化的研究[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(3): 7-10.
- [17] 姚玉静, 杨晓泉, 张新会. 大豆分离蛋白的磷酸化改性研究[J]. 食品与发酵工业, 2001, 27(6): 5-8.
- [18] Sarka Beranova-Giorgianni, Dominic M. Desiderio and francesco giorgianni. phosphoproteome analysis by in-gel isoelectric focusing and tandem mass spectrometry[J]. *Methods in Molecular Biology*, 2009, 519: 383-396.
- [19] Anton Iliuk, Keerthi Jayasundera, Rachel Schluttenhofer, *et al.* Functionalized soluble nanopolymers for phosphoproteome analysis[J]. *Methods in Molecular Biology, Nanoproteomics*, Part 5, 2011, 790(1): 277-285.
- [10] 李芳成, 侯天德, 张继, 等. 番茄籽油对实验性高血脂大鼠血脂水平和血清转氨酶的影响[J]. 西北师范大学学报: 自然科学版, 2007, 43(1): 80-82.
- [11] Gaspar J. Tomato seed oil extract is a novel bio-material used in treatment in certain cancers and AIDS: Hungary, 60144-T[P], 1990-12-28.
- [12] 李晓梅. 西红柿籽油和大豆油对小鼠免疫细胞的影响[J]. 内蒙古预防医学, 1997, 22(4): 172-173.
- [13] 邹远东. 用蕃茄籽油与红素调合制备的软胶囊油丸的功及用途: 中国, 1343518[P]. 2001-09-28.
- [14] Eller F J, Moser J K, Kenar J A, *et al.* Extraction and analysis of tomato seed oil[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2010, 87: 755-762.
- [15] 张海德, 韩林, 王铭. 不同干燥条件对槟榔油提取率的影响[J]. 食品科学, 2008, 29(10): 260-262.
- [16] Kalantzakis G, Blekas G, Pegklidou K, *et al.* Stability and radical-scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2006, 108(4): 329-335.
- [17] Valavanidis A, Nisiotou C, Papageorgiou Y, *et al.* Comparison of the radical scavenging potential of polar and lipidic fractions of olive oil and other vegetable oils under normal conditions and after thermal treatment[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52: 2358-2365.

(上接第153页)

1993, 50: 117-120.

[3] Celmaa A R, Cuadros F, Lopez-Rodriguez F. Characterisation of industrial tomato by-products from infrared drying process[J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2009, 87: 282-291.

[4] Valle M D, Camara M, Torija M E. Chemical characterization of tomato pomace[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2006, 86: 1232-1236.

[5] Schieber A, Stintzing F C, Carle R. By-products of plant food processing as a source of functional compounds - recent developments[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2001, 12: 401-413.

[6] Sogi D S, Bhatia R, Garg S K, *et al.* Biological evaluation of tomato waste seed meals and protein concentrate[J]. *Food Chemistry*, 2005, 89: 53-56.

[7] 郑刚, 郭小佩, 赵国华, 等. 制备工艺对番茄皮膳食纤维理化性质的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(16): 24-28.

[8] 董海洲, 张绪霞, 刘传富, 等. 番茄籽油的提取研究[J]. 中国粮油学报, 2007, 22(6): 113-117.

[9] Rabak F. The utilization of waste tomato seeds and skins[J]. *US Dept Agric Bull*, 1917, 632: 15.

[10] 李芳成, 侯天德, 张继, 等. 番茄籽油对实验性高血脂大鼠血脂水平和血清转氨酶的影响[J]. 西北师范大学学报: 自然科