

新疆地区不同扁桃品种低温压榨油的特性

周琦^{1,2},张会娜^{1,2},黄凤洪^{1,2*},李述刚^{3,4*},杨涓^{1,2},郑畅^{1,2}

(1. 中国农业科学院油料作物研究所,湖北 武汉,430062; 2. 油料脂质化学与营养湖北省重点实验室,湖北 武汉,430062;
3. 湖北工业大学轻工学部食品与制药工程学院,菲利普斯亲水胶体研究中心,湖北 武汉,430068;
4. 湖北工业发酵协同创新中心,湖北工业大学,湖北 武汉,430068)

摘要:以新疆地区 8 个扁桃主栽品种为研究对象,采用低温压榨法制油。从油脂的主要理化特性、脂肪酸组成、微量营养成分(总酚、植物甾醇、维生素 E 含量)、氧化稳定性(氧化诱导时间、热氧化稳度)和特征风味成分方面进行对比分析。结果发现:原料中莎车 – 纸皮中粗脂肪含量最高,莎车 – 18 氨基酸含量最高;莎车 – 9、莎车 – 纸皮、莎车 – 塔西和莎车 – 黄 4 个品种低温压榨油中油酸含量高于 70%;莎车 – 9、莎车 – 纸皮和莎车 – 塔西品种均含有 6 种以上生育酚和生育三烯酚,植物甾醇总量位于前 3 位,氧化稳定性也优于其他品种。挥发性成分测定结果表明,扁桃仁油中关键风味物质主要包括己醛、苯甲醛、苯乙醛、壬醛、反式 – 2,4 – 癸二烯醛、香兰素、苯乙醇、己酸和甲基胡椒酚。综合而言,莎车 – 9、莎车 – 纸皮和莎车 – 塔西 3 个扁桃品种的低温压榨油营养品质、风味品质以及氧化稳定性俱佳,是适宜低温压榨加工的优良品种。

关键词:低温压榨;扁桃;活性成分;氧化稳定性;挥发性风味成分

中图分类号:TS229 **文献标识码:**A **文章编号:**1007 – 9084(2016)05 – 0672 – 09

Characteristics of cold – pressed almond oil from different cultivars in Xinjiang region

ZHOU Qi^{1,2},ZHANG Hui – na^{1,2}, HUANG Feng – hong^{1,2*}, LI Shu – gang^{3,4*}, YANG Mei^{1,2}, ZHENG Chang^{1,2}

(1. Oil Crops Research Institute of Chinese Academy of Agricultural Sciences,

2. Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition, Wuhan 430062, China;

3. Glyn O. Phillips Hydrocolloid Research Centre, School of Food and Pharmaceutical Engineering,
Faculty of Light Industry, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

4. Hubei Collaborative Innovation Centre for Industrial Fermentation, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract:To better use the specific oil species of almond, comparison study was performed for cold pressed oil extracted from 8 almond cultivars from Xinjiang region. The chemical composition, fatty acid, antioxidant properties (total phenol, phytosterol, vitamin E), thermal stability (IP value and DSC) and flavor properties of the oils were determined. Results showed that SC – 18 and SC – Zhipi had higher content of total fat and amino acid than others. Oleic acid exceeded 70% in SC – 9, SC – Zhipi, SC – Taxi and SC – Huang cultivars. Three cultivars (SC – 9, SC – Zhipi, SC – Taxi) had more than 6 types tocopherol and tocotrienols, and were the top three in phytosterol content among all cultivars. They had longer IP time and thermal oxidation temperature than others. The key flavor of almond oil mainly included hexanal, benzaldehyde, benzeneacetaldehyde, nonanal, vanillin 2,4 – decadienal, (E,E) –, phenylethyl alcohol, hexanoic acid, estragole. In summary, almond oils produced from SC – 9, SC – Zhipi and SC – Taxi had better quality including nutrition, oxidation stability and flavor quality. Thus, those three cultivars were suitable for cold pressed process.

Key words:Cold press; Almond; Active ingredient; Oxidation stability; Volatile flavor profile

收稿日期:2016-02-26
基金项目:国家自然科学基金(31401644);华农塔大联合基金(HNTDLH1402);中国农业科学院科技创新工程(CAAS – ASTIP – 2013 – OCRI)
作者简介:周琦(1985 –),女,湖北人,硕士,助理研究员,从事油料油脂风味研究,E – mail:shinojoybaby@126.com
* 通讯作者:黄凤洪(1965 –),男,湖北人,研究员,博士,从事油料加工技术研究,E – mail:huangfh@oilcrops.cn
李述刚(1979 –),男,湖南人,教授,硕士,从事食品科学教学与研究,E – mail:lishugang2010@163.com

扁桃(*Amygdalus communis* L.)又名巴旦木,为蔷薇科李亚科桃属乔木,是世界上主要木本坚果植物,全球主要产地为美国(加州)、澳大利亚、西班牙和中国(新疆)等。2010年扁桃产量占木本坚果世界产量的第三位、贸易量的第一位,是全球重要经济作物之一^[1]。我国食用植物油对外依存度高,除几种大宗油料以外,应依靠不同地区油料资源优势,多油并举,合理开发各种新的油料资源,如木本的油茶籽、核桃、杏仁等,以满足我国油脂需求量的不断增长^[2]。扁桃营养成分丰富,具有独特的保健作用和药用价值。扁桃含有粗蛋白10%~28%,脂肪54%~61%,含油量不仅比其他油料作物油菜籽、棉籽、黄豆、山杏等的含油量高,而且其酸值、碘值、皂化值均低,从其油的物理化学性质看,其质量比核桃油、棉籽油、豆油好,属优质食用油^[3]。作为我国扁桃主产区的新疆地区有3个种,5个变种,40多个品种(系)^[4],品种之间籽粒大小、色泽、种皮厚薄差异较大,对后续加工利用产生较大影响。

目前,对扁桃油的研究主要集中在不同制油工艺(溶剂提取、低温压榨、水酶法、超临界二氧化碳萃取法)对扁桃油感官品质、理化营养品质及加工品质的影响方面^[2,5,6]。同时对于不同品种扁桃仁的含油量、氨基酸及营养特性也有报道^[7,8,9],但对于不同主栽品种在加工后表现出的油脂特性及其风味感官特征却鲜有报道。低温压榨制油工艺(cold-pressed)是近年来逐步发展并被认可的新型制油工艺,具有无溶剂残留的优势。多项研究结果表明,压榨植物毛油的质量与水化脱胶油接近,且最大限度保留了油脂中微量营养成分^[10]。本文采用低温压榨的方式制取扁桃仁油脂,从油脂中微量营养成分、氧化稳定性和挥发性风味成分分析等方面考察不同品种低温压榨油脂之间的差异,从而为扁桃的开发利用、品种选育及加工提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新疆地区8个扁桃主栽品种,包括:莎车-9号(SC-9)、莎车-18号(SC-18)、莎车-MP(SC-MP)、莎车-茉莉(SC-茉莉)、莎车-纸皮(SC-纸皮)、莎车-塔西(SC-塔西)、莎车-钩子(SC-钩子)、莎车-黄(SC-黄),由新疆石河子大学提供。标准品 α -、 β -、 γ -、 δ -生育酚(纯度大于99%), α -、 β -、 γ -、 δ -生育三烯酚(纯度大于99%),菜籽甾醇、菜油甾醇、豆甾醇、 β -谷甾醇、 Δ^5 -燕麦甾醇(纯度大于99%)均购买于美国 Chromadex

公司。

1.2 仪器与设备

冷榨机(CA59G,德国 Komet 公司);万分之一电子天平(AL104,瑞士梅特勒公司),气相色谱仪(Gas Chromatography, Agilent 7890A,美国 Agilent 公司);高效液相色谱仪(liquid chromatography, Agilent 1100 型,美国 Agilent 公司)。气相色谱/质谱联用仪(Gas Chromatography-mass spectrometer, Agilent 7890A/5975C,美国 Agilent 公司)。

1.3 测定方法

1.3.1 基础指标的测定 原料中水分、粗脂肪、粗蛋白和氨基酸组成分别按照 GB/T 5528-2008、GB/T 5515-2008、GB/T 14489.2-2008、GB/T 5009.124-2003 方法执行;低温压榨油中酸价、过氧化值分别按照 GB/T 5530-2008 和 GB/T 5538-2008 执行。压榨出油率为油脂(g)/原料(g)×100%。

1.3.2 脂肪酸组成 称20mg油脂于10mL离心管中,加入2.5mL正己烷和100 μ L 0.5mol/L 甲醇钠溶液,漩涡混合5min,在5000r/min下离心10min,取上清液待测。气相色谱条件:色谱柱为 HP-INNOWAX(30m×0.32mm×0.25 μ m),载气为氮气,流速为1.5mL/min,进样口温度为260℃,分流比为80:1,升温程序:210℃保持9min,20℃/min升到250℃,保持10min。

1.3.3 生育酚和生育三烯酚 称取样品0.3~0.5g,加入10mL乙酸乙酯:环己烷(1:1),取3mL溶液采用凝胶色谱进行分离,收集待测组分浓缩后,用甲醇定容至2mL。高效液相色谱条件:C18柱;流动相为甲醇:水=98:2;柱温为30℃;紫外检测波长为296nm;进样量为10 μ L。采用保留时间定性,外标法定量。

1.3.4 植物甾醇 称取0.03g(精确到0.0001g)试样于10mL离心管中,加入3mL 2mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液,涡旋30s后于90℃水浴摇床,皂化1h后冷却。皂化液中加入2mL去离子水和2mL正己烷提取,涡旋5min于4000r/min下离心10min,取上层清液1mL于进样瓶中待测。气相条件:色谱柱为 Agilent(HP-5,0.25 μ m×0.320mm×30m)毛细管色谱柱;进样口温度为260℃;柱箱60℃保持1min,以10℃/min升温至310℃,保持20min;载气流速为3mL/min;进样量为1 μ L;进样方式为无分流进样。采用保留时间定性,外标法定量。

1.3.5 总酚 称取1.25g油样于10mL塑料离心管中,加入1.5mL正己烷和1.5mL 80%甲醇-水溶

液,在漩涡混合仪上漩涡混合 5min。5 000r/min 下离心 10min,保留下层溶液,重复萃取 3 次。合并提取物,离心 5min,储藏于 4℃ 下备用。取下层溶液于 10mL 比色管中,福林酚溶液用蒸馏水稀释 2 倍,加入 5mL 去离子水和 0.5mL 福林酚试剂。反应 3min 后,加入 2 mL 的饱和碳酸钠溶液,并加蒸馏水定容至 10mL。混匀后放置 30min,在 765nm 下测定吸光值。结果以芥子酸 mg/100g 表示。称 0.005g 芥子酸,去离子水定容 50mL,分别取 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 和 0.7mL 于 10mL 比色管中,加 5mL 水,0.5mL 显色剂,反应 3min 后,加 2mL 饱和碳酸钠,去离子水定容 10mL,混匀,放置 30min,紫外分光光度计 765nm 处比色。

1.3.6 氧化诱导时间 采用氧化诱导仪(Rancimat 743,瑞士万通)的方法测定扁桃油的氧化诱导时间^[11]。称取 3g 菜籽油样品于玻璃反应试管中,油脂样品在恒温 110℃ 下,向油脂中以恒定速率通干燥空气,空气流量为 20L/h,油脂中易氧化的物质被氧化成小分子易挥发的酸,挥发的酸被空气带入盛水的电导率测量池中,在线测量测量池中的电导率,记录电导率对反应时间的氧化曲线,对曲线求二阶导数,记录下油脂加速氧化的诱导时间,IP 值以小时(h)表示。

1.3.7 热氧化温度 氮气流速为 100mL/min,称取 4~5mg 扁桃油样品放置于铝盒中(T70529,TA 公司),空铝盒作为参考。样品和参考铝盒同时放置于热量计中,样品从室温降低到 10℃ 维持 10min。升温程序:从 10℃ 开始以 10℃/min 加热到 350℃,热氧化温度测定重复 3 次。

1.3.8 挥发性风味成分 称取 2g 油脂样品,置于 20mL 顶空瓶中,在 70℃ ±2℃ 的油浴中平衡 20min,将萃取头插入顶空瓶,推出纤维头,萃取 30min 后抽回纤维头并拔出萃取头。将萃取头插入 GC-MS 仪进样口,推出纤维头,在 250℃ 条件下解析 5min,抽

回纤维头后拔出萃取头,同时启动仪器采集数据。

气相色谱条件:HP-5MS 毛细管柱(30m × 0.25mm × 0.25μm,最高温度 325℃);采用不分流方式进样,进样口温度:250℃;程序升温条件:起始温度 35℃,保持 2min,以 5℃/min 的速率升温至 180℃,保持 5min;载气为氦气,流速 1.0mL/min。

质谱条件:离子源温度:230℃,四级杆温度:150℃,辅助加热通道温度:280℃;电离方式为电子轰击(electron impact, EI),电压 1 241V,电子能量 70eV;扫描质量范围为:50~240amu。

1.4 数据统计

采用 SPSS16.0 中邓肯多重比较对实验数据进行显著性差异分析。

2 结果与分析

2.1 不同品种扁桃原料基础品质差异分析

新疆地区 8 种扁桃原料收获季节相同,水分含量控制在 4.24%~5.15%,国际植物遗传资源研究所推荐 5%~6% 的含水量是比较适合种子保存的水分含量范围,说明扁桃种仁易保存。从表 1 数据分析可知,扁桃种仁中粗脂肪含量在 52.0%~58.72% 之间,粗蛋白含量均在 30% 以上,SC-纸皮的含油量最高;粗蛋白含量均在 30.51%~37.73%,粗蛋白含量最高是 SC-9。氨基酸总量占种仁总质量的 20.51%~23.92% 在相同压榨方式下,原料中粗脂肪含量影响其压榨出油率,8 个扁桃品种压榨出油率在 43.56%~54.1% 之间,粗脂肪含量越高其压榨出油率越高。8 个扁桃品种包含 17 种氨基酸,其中含量较高的有天门冬氨酸(2.32%~2.87%)、谷氨酸(5.40%~6.50%)、甘氨酸(1.14%~1.44%)、亮氨酸(1.33%~1.52%)以及赖氨酸(1.93%~2.34%)(表 2)。所有品种中氨基酸总含量最高的是 SC-18,其余 7 个品种间无显著差异(P>0.05)。

表 1 不同扁桃品种的基础品质差异
Table 1 Quality parameters of different almond cultivars

指标 Index/%	SC-9	SC-18	SC-MP	SC-茉莉 SC-moli	SC-纸皮 SC-zhipi	SC-塔西 SC-taxi	SC-钩子 SC-gouzi	SC-黄 SC-huang
压榨出油率	44.28	49.94	52.01	46.78	54.01	49.76	43.56	52.67
水分 Moisture	4.93	4.39	4.41	4.64	4.24	4.65	5.15	4.47
粗脂肪 Crude fat	52.00	54.08	55.05	55.78	58.72	57.62	56.61	58.01
粗蛋白 Crude protein	37.73	33.78	30.51	31.75	33.04	34.04	34.71	32.56

2.2 不同品种扁桃仁油脂肪酸组成

扁桃仁油富含不饱和脂肪酸,而不饱和脂肪酸具有多种重要的生理功能。脂肪酸含量高低依次为油酸、亚油酸、棕榈酸、棕榈一烯酸和硬脂酸(表 3)。

SC-9 的油酸含量最高达 75.92%,亚油酸含量最低;而 SC-茉莉的油酸含量最低,亚油酸含量相对最高达 26.11%。SC-9、SC-纸皮、SC-塔西和 SC-黄 4 个品种中油酸含量高于 70%,其余 4 个品种

(SC-18、SC-MP、SC-茉莉、SC-钩子)中油酸含量在65%~70%之间,8个品种扁桃仁油中亚油酸含量在17.41%~22.04%之间。扁桃仁油中油酸含量与茶油相当,显著高于菜籽油、豆油、葵花籽油、花生油等。油酸含量略高于橄榄油,明显高于菜籽油、葵花籽油、扁桃油、茶油和棕榈油等。

表2 不同扁桃品种的氨基酸组成
Table 2 Amino acids composition of different almond cultivars

指标 Index	SC-9	SC-18	SC-MP	SC-茉莉 SC-moli	SC-纸皮 SC-zhipi	SC-塔西 SC-taxi	SC-钩子 SC-gouzi	SC-黄 SC-huang
天门冬氨酸 Aspartic acid	2.46	2.87	2.40	2.32	2.70	2.35	2.50	2.48
苏氨酸 Threonine	0.59	0.69	0.65	0.61	0.67	0.62	0.65	0.64
丝氨酸 Serine	0.89	1.02	0.94	0.91	0.97	0.90	0.94	0.93
谷氨酸 Glutamate	5.48	6.50	5.77	5.78	5.65	5.46	5.46	5.40
甘氨酸 Glycine	1.14	1.44	1.30	1.37	1.24	1.14	1.16	1.20
丙氨酸 Alanine	0.94	1.09	0.99	0.96	1.04	0.95	1.01	1.00
胱氨酸 Cystine	0.42	0.51	0.46	0.45	0.43	0.46	0.42	0.45
缬氨酸 Valine	0.99	1.10	1.00	0.96	1.08	1.00	1.05	1.06
蛋氨酸 Methionine	0.21	0.24	0.23	0.22	0.21	0.23	0.22	0.23
异亮氨酸 Isoleucine	0.81	0.91	0.84	0.81	0.86	0.79	0.82	0.84
亮氨酸 Leucine	1.37	1.52	1.39	1.33	1.48	1.36	1.42	1.43
酪氨酸 Tyrosine	0.65	0.72	0.67	0.62	0.69	0.65	0.65	0.68
苯丙氨酸 Phenylalanine	0.96	1.10	1.01	0.98	1.01	0.93	0.97	1.00
赖氨酸 Lysine	0.50	0.64	0.65	0.63	0.57	0.56	0.55	0.55
组氨酸 Histidine	0.44	0.51	0.48	0.47	0.45	0.43	0.44	0.45
精氨酸 Arginine	2.00	2.34	2.02	1.96	2.07	1.93	1.94	1.98
脯氨酸 Proline	0.66	0.72	0.65	0.63	0.68	0.66	0.70	0.71
总和 Total	20.51a	23.92c	21.45b	21.01ab	21.80b	20.42a	20.90ab	21.03ab

表3 不同品种扁桃仁油脂的脂肪酸组成
Table 3 Fatty acid composition and relative content in different almond oils/%

品种 Cultivar	棕榈酸 Palm acid	棕榈一烯 Palmtoleic acid	硬脂酸 Stearic acid	油酸 Oleic acid	亚油酸 Linoleic acid
SC-9	6.54	0.62	1.17	75.92	15.74
SC-18	5.81	0.38	1.61	71.12	21.07
SC-MP	6.44	0.54	1.38	69.90	21.73
SC-茉莉 SC-moli	6.28	0.56	1.79	65.24	26.11
SC-纸皮 SC-zhipi	6.45	0.46	1.40	72.57	19.10
SC-塔西 SC-taxi	6.49	0.54	1.4	73.43	18.19
SC-钩子 SC-gouzi	7.00	0.50	1.53	68.90	22.04
SC-黄 SC-huang	6.30	0.53	1.14	74.60	17.41

2.3 不同品种扁桃油中植物甾醇、V_E和总酚含量

表4中数据表明,8种扁桃仁油中均含有β-谷甾醇,但仅有SC-9品种中含有菜籽甾醇、菜油甾醇和豆甾醇,且其β-谷甾醇显著高于其他7个品种,总植物甾醇含量达到128.06mg/100g;SC-纸皮和SC-塔西的植物甾醇总量分别为58.04和56.81mg/100g,其余品种β-谷甾醇含量在27.96~51.79mg/100g之间。表4中8种扁桃种仁压榨油的总酚含量在3.0~9.52mg/100g,品种间具有显著差异(P<0.05)。其中总酚含量最低的品种为SC-MP,含量仅为3.0mg/100g,而SC-茉莉品种中总酚含量是SC-MP品种的3倍,其余6个品种中总酚含量均为4.71~8.4mg/100g之间。同时利用高效液相色谱法测定扁桃油中7种维生素E异构体

(α-,β-,γ-生育酚,α-,β-,γ-,δ-生育三烯酚)的含量见表4。扁桃油中共含有3种生育酚和4种生育三烯酚,其中SC-黄中仅含有6.7mg/100gα-生育酚和1.62mg/100gβ+γ-生育酚。SC-18、SC-MP、SC-茉莉和SC-钩子4个品种压榨油的维生素E异构体分量种类一致,包括α-生育酚、β+γ-生育酚、α-生育三烯酚,SC-9和SC-纸皮中多含有β+γ生育三烯酚,但仅含有0.21mg/100g,而SC-塔西中不但含有β+γ生育三烯酚,还含有δ-生育三烯酚(0.78mg/100g),5个品种(SC-18、SC-MP、SC-茉莉、SC-钩子和SC-黄)中不含β+γ生育三烯酚和δ-生育三烯酚,可能是由于含量太低未达到检出限所致。

表 4 不同扁桃压榨油的植物甾醇、维生素 E 和总酚的比较
Table 4 Comparison of phytosterols, vitamin E and total phenolics in different almond oil/(mg/100g)

指标 Index	SC - 9	SC - 18	SC - MP	SC - 茉莉 SC - moli	SC - 纸皮 SC - zhipi	SC - 塔西 SC - taxi	SC - 钩子 SC - gouzi	SC - 黄 SC - huang
菜籽甾醇 Brassicaterol	9.93	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
菜油甾醇 Campesterol	5.1	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
豆甾醇 Stigmasterol	31.03	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
β - 谷甾醇 β - Sitosterol	82	36.29	27.96	51.79	58.04	56.81	50.6	29.31
总甾醇 Total phytosterols	128.06	36.29	27.96	51.79	58.04	56.81	50.6	29.31
总酚 Total phenolics	5.51	6.12	3.00	9.52	4.71	8.40	5.56	5.26
α - 生育酚 α - Tocopherol	33.29	20.43	39.47	29.12	30.31	33.46	42.98	6.7
β + γ - 生育酚 β + γ - Tocopherol	5.86	1.03	4.6	2.36	6.48	4.48	9.96	1.62
α - 生育三烯酚 α - Tocotrienols	0.41	0.31	0.46	0.26	0.39	0.29	0.35	n. d.
β + γ 生育三烯酚 β + γ - Tocotrienols	0.21	n. d.	n. d.	n. d.	0.21	0.23	n. d.	n. d.
δ - 生育三烯酚 δ - Tocotrienols	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.78	n. d.

2.4 不同品种扁桃油的氧化稳定性

油脂在 110℃ 下加速氧化时,8 个品种扁桃仁油的氧化诱导时间在 3.43h ~ 6.5h 之间波动(表 5),品种间存在显著差异(P < 0.05),氧化诱导时间越长,表明其氧化稳定性越好。氧化诱导时间(IP 值)从大到小的品种依次为:SC - 9、SC - 纸皮、SC - 塔西、SC - 黄、SC - 钩子、SC - MP、SC - 18 和 SC - 茉莉。除了利用加速氧化条件下油脂的氧化电导率来测定诱导时间外,油脂氧化温度也是反映油脂氧化稳定性的一种指标。图 1 可以看出采用示差热量扫

描仪(DSC)测定的油脂热氧化趋势一致,但起始氧化温度有所区别。品种 SC - 9、SC - 纸皮和 SC - 塔西的氧化诱导时间接近,同时 DSC 测得的起始氧化温度为 158℃ 左右。而其他品种 IP 值和起始氧化温度分别在 3.43h ~ 5.91h 和 149.76℃ ~ 155.48℃ 之间,SC - 9、SC - 纸皮和 SC - 塔西的氧化诱导时间和起始氧化温度均高于其他品种,这可能与扁桃仁油脂中维生素 E 的种类和含量有关,维生素 E 含量越高其油脂的氧化稳定性越好^[11]。

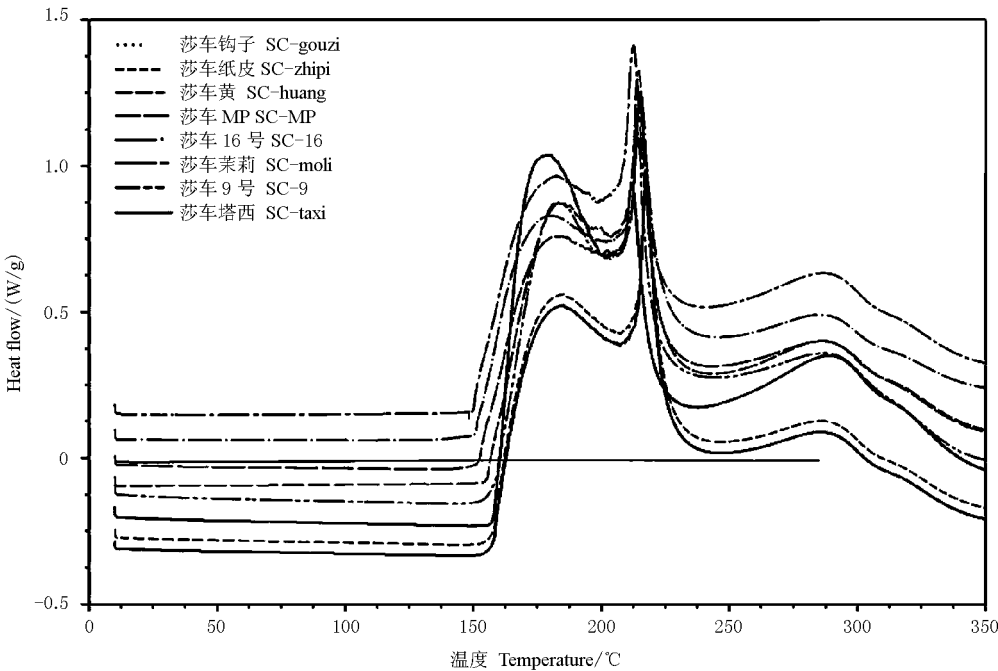


图 1 不同品种扁桃仁油脂的 DSC 分析图
Fig. 1 DSC analysis of different almond oil

续表 6

序号 No.	物质名称 Compound name	CAS 号 CAS number	匹配度 Matching degree	SC - 黄 SC - huang	SC - MP	SC - 18	SC - 纸皮 SC - zhipi	SC - 塔西 SC - taxi	SC - 9	SC - 钩子 SC - gouzi	SC - 茉莉 SC - moli
3	己酸 Hexanoic acid	142 - 62 - 1	83	5.22	4.28	n. d.	0.95	3.12	n. d.	n. d.	7.57
酸类 Acids total				5.22	4.28	n. d.	0.95	5.24	1.25	6.20	34.92
1	壬烯 1 - nonene	124 - 11 - 8	90	1.44	0.88	n. d.	n. d.	0.62	n. d.	n. d.	2.20
2	癸烯 1 - decene	872 - 05 - 9	59	1.48	0.88	n. d.	n. d.	1.15	n. d.	n. d.	n. d.
3	己烯 1 - hexene1	592 - 41 - 6	89	2.12	0.68	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
4	萆澄茄油烯 Alpha. - cubebene (-) - A -	17699 - 14 - 8	76	n. d.	n. d.	0.85	n. d.	n. d.	n. d.	1.34	n. d
烯类 Alkene total				5.04	2.44	0.85	0	1.77	0	1.34	2.2
1	十二烷 Dodecane	112 - 40 - 3	96	n. d.	n. d.	0.92	n. d.	n. d.	0.42	0.80	n. d.
2	十四烷 Tetradecane	629 - 59 - 4	89	0.46	n. d.	1.52	n. d.	n. d.	n. d.	0.74	n. d
3	甲基胡椒酚 Estragole	140 - 67 - 0	95	0.78	1.04	0.72	0.55	0.65	2.05	2.08	0.70
4	甲基己基甲酮 2 - octanone	111 - 13 - 7	90	n. d.	n. d.	n. d.	2.67	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
烷烃类、酚、酮类 Others total				1.24	1.04	3.16	3.22	0.65	2.47	3.62	0.7

3 讨论与结论

从原料组分分析,扁桃种仁含有丰富的油脂、蛋白质和氨基酸。扁桃种仁中粗脂肪含量在 52.0%~58.0%之间,粗蛋白含量均在 30%以上,8 个品种中 SC-18 和 SC-纸皮中粗脂肪和氨基酸含量较高。张风云计算了扁桃种仁的氨基酸分值(AAS)、化学分值(CS)和必需氨基酸指数(EAAI),依据世界卫生组织和粮农组织(WHO/FAO)提出的必需氨基酸评分模式和鸡蛋蛋白质模式,对扁桃氨基酸营养进行了评价^[7],结果表明,扁桃种仁粗蛋白质和氨基酸含量均很高,必需氨基酸含量高于鸡蛋和核桃仁,远高于水产海参和粮食面粉。扁桃种仁氨基酸组成中含量最高的几种分别是谷氨酸、天门冬氨酸、精氨酸以及亮氨酸,这与侯国峰^[8]等人报道一致,但该文报道中含量超过 20%的只有河北承德的品种。本研究表明供试的新疆地区 8 个品种氨基酸含量均超过 20%,具有显著优势。曹红等研究表明扁桃总氨基酸含量为 21.24%,除色氨酸外,其余 7 种人体必需氨基酸的总含量为 5.74%,占总氨基酸含量的 27.02%,比市售的美国大杏仁高^[9]。谷氨酸对脑内兴奋性神经起着重要的保护作用;天门冬氨酸对心肌能量代谢和心肌保护起着重要作用;精氨酸具有很多营养生理作用,如参与 NO 和多胺的合成,是尿素循环的中间物,可以刺激部分激素的释放,参与免疫反应等。

低温压榨油能有效保留油脂中的微量营养成分。坚果中含有丰富的具有生理活性的多酚类物质,抗氧化性是植物多酚一个重要性质,由于植物多

酚酚羟基中邻位酚羟基极易被氧化,使植物多酚具有很强抗氧化性和清除自由基能力^[13,14]。相同的制取工艺不同的扁桃品种的总酚含量存在显著差异^[14],SC-茉莉品种中的总酚含量达到 9.52mg/100g,SC-MD 中总酚含量仅为 3.0mg/100g,SC-茉莉总植物甾醇含量达到 128.06mg/100g,SC-纸皮和 SC-塔西的植物甾醇总量分别为 58.04mg/100g 和 56.81mg/100g。蔡达^[5]等人报道的低温压榨扁桃仁中总植物甾醇含量仅为 10.69mg/100g,其中 β-谷甾醇含量为 7.85mg/100g,这可能与品种有很大关系。另外,油脂中的维生素 E 种类及含量对油脂的氧化稳定性起着非常重要的作用。从总量来看,品种 SC-钩子的维生素 E 总量最高,达到 53.29mg/100g。蔡达等人报道测定的维生素 E 种类不全,低温压榨油中仅含有 α-生育酚 0.02mg/100g、γ-生育酚 1.52mg/100g、δ-生育酚 0.09mg/100g^[5]。朱振宝等人测定水酶法和索氏提取法制得的扁桃油中维生素 E 总量则与本文中数据基本一致^[6]。

在 110℃ 下进行油脂氧化诱导加速实验,以氧化诱导时间来评估抗氧化性能差异,其中 SC-9、SC-纸皮、SC-塔西 3 个品种的低温压榨油 IP 值分别为 6.5h、6.47h 和 6.26h,在 8 个品种中处于较高水平。氧化起始温度是油脂在 DSC 仪器中随着温度的上升,扫描曲线首次出现吸收峰时拐点处的温度,反映了油脂的氧化稳定性。Ostrowska-Ligeza 等^[15]通过对不同橄榄油氧化起始温度的考察及不同升温速率条件下的氧化起始温度,研究橄榄油的氧化稳定性,明确氧化起始温度是影响油脂氧化稳

定性的重要参数。本实验研究结果发现 SC-9、SC-纸皮、SC-塔西 3 个品种的氧化起始温度分别为 157.88℃、157.49℃ 和 158.52℃,起始氧化温度越高表明油脂氧化稳定性越好。从 2 种氧化性能评估方式上看,上述 3 个品种的低温压榨油脂具有良好的氧化稳定性。影响油脂氧化稳定性的因素比较复杂,如油脂中三酰甘油分子各脂肪酸的位置,维生素 E、 β -胡萝卜素、甾醇、磷脂等物质的含量等^[16]。因此 SC-9、SC-纸皮、SC-塔西低温压榨油较好的氧化稳定性可能与其较高含量的微量营养成分有关。

总体来说,低温压榨油中脂肪酸组成中 SC-9、SC-纸皮、SC-塔西中油酸含量高于 70%,亚油酸含量低于其他品种,具有更好的氧化稳定性。且这 3 个品种的植物甾醇总量位于供试的 8 个品种中的前 3 位,均含有 6 种以上生育酚和生育三烯酚,生育三烯酚在某些情况下具有比 α -生育酚更优良的功能,如抗氧化、抗癌和降低胆固醇等特性^[17]。生育三烯酚的这些特殊功能与其本身的结构有关,由于生育三烯酚含有不饱和侧链,所以能更有效地渗透于含有饱和脂肪酸层的组织中,同时也可较容易地分布在细胞膜脂质层内,从而起到了很好的抗氧化和清除自由基效能。因此,相同加速氧化条件下 SC-9、SC-纸皮和 SC-塔西这 3 个品种的氧化稳定性比其他品种更佳。

除了油脂的微量活性成分和氧化稳定性外,风味品质也是评价扁桃油的重要方面。多数醛类挥发性物质的风味阈值相对较低,因此醛类挥发性物质对扁桃仁油整体香气的贡献相对较大。在 8 种不同来源的扁桃仁油中,不同品种中不饱和醛类物质(C6~C11)是扁桃仁油香气的主要组成部分,并且多数呈现较强的不同香气,如油脂味、甜香味、青草味、花香味及香草味等。己醛通常被认为是优质橄榄油中所含有的挥发性成分,而一般直链饱和醛类,如戊醛、庚醛等对扁桃仁油香气的整体贡献相对较小。辛醛和壬醛一般被认为是来源于油酸和亚油酸的典型脂肪酸氧化产物^[18],另外,8 种扁桃仁油中均含有苯甲醛和苯乙醛,且含量较高,对整体香气的形成有一定的贡献,该物质主要来源于苯丙氨酸的降解产物^[19]。扁桃仁油中存在 5 种醇类物质,含量范围在 1.95%~18.61%。在所有醇类化合物中,苯乙醇含量最高,并具有强烈的杏仁味和青草味,对扁桃仁油整体香气贡献值较大,其余醇类物质可能具有较高的香气阈值,香味活性值相对较低,对扁桃

油整体香气的贡献比较小。酸类化合物对扁桃仁油香气也有一定的贡献,8 种扁桃仁油中共鉴别出 3 种挥发性酸(柠檬酸、乙酸和己酸)。Daviadek 等研究发现植物油中挥发酸主要来自羰基裂解途径^[20,21],具有奶酪味、酸味、辛辣味等。己酸(C6 化合物)主要通过脂氧合酶途径来源于多不饱和脂肪酸的降解,同时还伴有挥发性醛类和酮类的产生。

综合分析,新疆资源扁桃品种优良,通过低温压榨制油得到的油脂品质之间存在显著差异,其中 SC-9、SC-纸皮和 SC-塔西这 3 个品种制得的压榨油活性成分含量高、氧化稳定性好、风味优良,是适宜油脂加工的优质主栽品种。1) 新疆地区扁桃种仁品质优良,8 个品种扁桃仁原料中粗脂肪含量为 52.0%~58.0%,粗蛋白含量均在 30% 以上,氨基酸总量为 20.51%~23.92%,其中 SC-18 和 SC-纸皮中粗脂肪和氨基酸含量较高。2) 低温压榨油中,SC-9、SC-纸皮、SC-塔西和 SC-黄 4 个品种中油酸含量高于 70%,其余 4 个品种油酸含量在 65%~70% 之间;从活性成分种类和含量比较,SC-9、SC-纸皮和 SC-塔西 3 个品种中均含有 6 种以上生育酚和生育三烯酚,植物甾醇总量分别为 128.06、58.04 和 56.81mg/100g 均高于其他品种。经氧化诱导时间和热氧化温度分析,3 个品种的氧化稳定性无显著差异,且优于其他品种,可能是由于这些品种中活性成分种类和含量丰富。3) 利用顶空固相微萃取-气质联用分析,扁桃仁油含有 27 种挥发性成分,其中关键风味物质主要包括己醛、苯甲醛、苯乙醛、壬醛、反式-2,4-癸二烯醛、香兰素、苯乙醇、己酸和甲基胡椒酚。SC-9、SC-纸皮和 SC-塔西 3 个扁桃品种的低温压榨油营养品质、风味品质以及氧化稳定性俱佳。

参考文献:

- [1] 杜宣利,杨帆,姜丽娟,等.长柄扁桃油的开发与研究进展[J].粮食与食品工业,2012,19(6):46-49.
- [2] 朱振宝,刘梦颖,易建华.提取方法对 3 种坚果油脂理化性质及氧化稳定性的影响[J].食品工业科技,2015,36(2):110-117.
- [3] 尤努斯江·吐拉洪,马木提·库尔班,木妮热·依布拉克.巴旦木的营养保健作用研究进展[J].中国食物与营养,2008(10):56-58.
- [4] 张建成,屈红征.扁桃的栽培利用及其发展前景[J].河北果树,2004(1):4-5.
- [5] 蔡达,刘红芝,刘丽,等.不同工艺制备杏仁油品质比较及相关性分析[J].中国粮油学报,2014,29

(2):47-52.

[6] 朱振宝,刘 旷,易建华,等. 3 种不同方法提取大扁杏仁油脂性质比较[J]. 中国粮油学报,2015,30(2):57-60.

[7] 张风云,毛富春. 巴旦杏仁氨基酸营养评价[J]. 西北农业学报,2000,9(3):83-85.

[8] 侯国峰,李 聪,陈 邦,等. 不同产地长柄扁桃种仁成分分析[J]. 西北植物学报,2014,34(9):1 843-1 848.

[9] 曹 红,李予霞. 巴旦杏中的氨基酸含量分析[J]. 石河子大学:自然科学版,1998,2(3):236.

[10] 程园园,刘大川,刘 晔,等. 4 种油料压榨油的品质评价[J]. 中国油脂,2016,41(1):7-10.

[11] Yang M, Zheng C, Zhou Q, et al. Minor components and oxidative stability of cold - pressed oil from rapeseed cultivars in China[J]. J Food Compos Anal. 2013, 29(1):1-9.

[12] 李素玲,王 强,田金强,等. 杏仁油挥发性风味物质的分离鉴定[J]. 食品工业科技,2011,32(4):160-165.

[13] Fukuda T, Ito H, Yoshida T. Antioxidative polyphenols from walnuts (*Juglans regia* L.) [J]. Phytochem,2003, 63(7):795-801.

[14] 王 艳,周 波,钟海雁. 制取工艺对杏仁油中总酚含量及抗氧化能力的影响[J]. 食品与机械,2014,30(6):149-152.

[15] Ostrowska - Ligeza E, Witold B, Dorota K, et al. Kinetics of commercial olive oil oxidation: dynamic differential scanning calorimetry and Rancimat studies [J]. Euro J Lipid Sci Tech,2010,112(2):268-274.

[16] Arranz S, Cert R, Perez - Jimenez J, et al. Comparison between free radical scavenging capacity and oxidative stability of nut oils[J]. Food Chem,2008,110(4):985-990.

[17] 夏向东,吕飞杰,台建祥. 生育三烯酚的研究进展[J]. 食品与发酵工业,2001,27(8):65-69.

[18] Lee J, Kim D, Chang P. Headspace - solid phase micro-extraction (HS - SPME) analysis of oxidized volatiles from free fatty acids (FFA) and application for measuring hydrogen donating antioxidant activity [J]. Food Chem,2007,105(1):414-420.

[19] Adamiec J, Rössner J, Velíšek J. Minor strecker degradation products of phenylalanine and phenylglycine[J]. Euro Food Res Tech,2001,212(2):135-140.

[20] Doleschall F, Recseg K, Kemény Z, et al. Comparison of differently coated SPME fibres applied for monitoring volatile substances in vegetable oils[J]. Euro J Lipid Sci Tech,2003,105(7):333-338.

[21] Daviádek T, Robert F, Devaud S, et al. Sugar fragmentation in the Maillard reaction cascade formation of acetic acid by a hydrolytic dicarbonyl cleavage mechanism[J]. J Agri Food Chem,2006,54(18):6 677-6 684.

(责任编辑:肖唐华)