

不同种类榛子油脂脂肪酸组成及抗氧化活性

祝美云¹, 田文翰^{1,2}, 梁丽松^{2,*}, 李如华³, 王贵禧²

(1.河南农业大学食品科学技术学院, 河南 郑州 450002; 2.中国林业科学研究院林业研究所 国家林业局林木培育实验室, 北京 100091; 3.中国林业科学研究院森林生态环境与保护研究所, 北京 100091)

摘要: 对欧洲榛巴塞罗那、平榛1#、平欧杂交榛辽榛3#和达维4个品种榛子油脂的基本理化性质、脂肪酸组成和抗氧化活性进行研究, 并比较不同品种之间的差异。结果表明: 不同品种榛子油脂的基本理化性质之间存在显著差异, 碘值为137.15~147.50g I₂/100g, 皂化值为144.99~159.03mgKOH/g, 平榛油脂具有较低的酸值和碘值, 欧洲榛油脂的酸值较高, 平欧杂交榛油脂具有较高的碘值, 两个品种平欧杂交榛油脂的皂化值之间具有较大差异。榛子油脂中的脂肪酸组成以油酸含量最高, 为67.69%~82.26%; 其次是亚油酸, 为11.37%~14.24%; 不饱和脂肪酸含量为84.37%~94.31%, 其中多不饱和脂肪酸含量为11.84%~16.39%。榛子的DPPH自由基半数清除质量浓度IC₅₀在23.63~42.40mg/mL, 抗氧化活性: 辽榛3#>平榛1#>达维>巴塞罗那。说明: 我国平榛和平欧杂交榛相比于欧洲榛, 在不饱和脂肪酸含量和抗氧化能力方面存在优势。

关键词: 榛子; 油脂; 理化性质; 脂肪酸; 抗氧化活性

Fatty Acid Composition and Antioxidant Activity of Kernel Oils from Different Hazelnut Varieties

ZHU Mei-yun¹, TIAN Wen-han^{1,2}, LIANG Li-song^{2,*}, LI Ru-hua³, WANG Gui-xi²

(1. College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; 2. Key Laboratory of Forest Silviculture of State Forestry Administration, Research Institute of Forestry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China; 3. Research Institute of Forest Ecological Environment and Protection, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: In this study, kernel oils from different hazelnut varieties, European hazel (*Corylus avellana* L.), *Corylus heterophylla*, and their hybrids Liaozhen No.3 and Dawei were comparatively analyzed for their physicochemical properties, fatty acid composition and antioxidant activity. Obvious differences in physicochemical properties of hazelnut kernel oil were observed among the different varieties, which ranged from 137.15 to 147.50 g I₂/100 g in iodine value and from 144.99 to 159.03 mg KOH/g in saponification value. Acid and iodine values were lower in *Corylus heterophylla* kernel oil, whereas *Corylus avellana* L. kernel oil presented a higher acid value and kernel oil from both hybrids had a higher iodine value. In addition, there was a considerable difference in saponification value between both hybrids. Oleic acid (67.69%~82.26%) was the most abundant one in each hazelnut variety followed by linoleic acid (11.37%~14.24%). The contents of unsaturated and polyunsaturated fatty acids were 84.37%~94.31% and 11.84%~16.39%, respectively. In DPPH free radical scavenging assay, the IC₅₀ values of kernel oils from these hazelnut varieties were between 23.63 mg/mL and 42.40 mg/mL and in decreasing order were Liaozhen No.3, *Corylus heterophylla*, Dawei and *Corylus avellana* L.. These results suggest that *Corylus heterophylla* and its hybrids with *Corylus avellana* L. are superior to *Corylus avellana* L. in terms of unsaturated fatty acid content and antioxidant activity.

Key words: hazelnut; oil; physicochemical properties; fatty acid; antioxidant activity

中图分类号: TS255.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)23-0047-04

榛子属榛属(*Corylus*)植物, 广泛分布在亚洲、欧洲和北美洲的温带地区^[1]。欧洲榛(*C. avellana* L.)是国外广泛栽培的主要品种, 具有大果丰产的特点, 为目前世界上的主

要栽培品种, 我国每年有大量进口。平榛(*C. heterophylla* Fisch.)是我国野生榛资源, 具有抗寒性好、适应性强的特点, 但果实小、果壳厚、出仁率低, 影响了我国榛

收稿日期: 2012-08-06

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD01A1701)

作者简介: 祝美云(1955—), 女, 副教授, 学士, 研究方向为果蔬贮藏加工。E-mail: zmyfood@126.com

*通信作者: 梁丽松(1972—), 女, 副研究员, 博士, 研究方向为农产品贮藏加工。E-mail: anna20020123@yahoo.com.cn

子资源的发展。近年来,我国在榛子的杂交育种方面取得重要进展,培育出了平欧杂交榛(*Corylus heterophylla* Fisch.×*Corylus acellana* L.),具有抗寒、大果、丰产、适应性强的特点,平欧杂种榛正成为我国榛子产业的主要栽培种。

榛子是世界四大坚果之一,在国际贸易中具有重要作用^[2]。榛子独特的风味和丰富的营养深受消费者喜爱,并可加工为多种食品如榛子油^[3]、榛子粉^[4]、饮料等^[5-8],具有广阔的市场前景。榛子脂肪含量为57.1%~62.1%,其油为干性油,多含不饱和脂肪酸,色清黄味香,为优质食用油。榛子脂肪中亚油酸和油酸含量超过50%,可以降低胆固醇,每周吃5次榛仁,每次吃6g,能使心肌梗塞死发病率减少50%,并可起到预防心脏病的作用^[9]。榛子油脂以其优良的品质引起了国内外学者的重视,目前已有报道证明不同品种的榛子油脂性质有一定的差别^[10-12],这些研究中以欧洲榛居多^[13-15],但对欧洲榛、平榛和杂交榛等不同榛种之间的油脂差异未见报道。本实验对欧洲榛、平榛、杂交榛油脂的酸值、碘值、皂化值以及脂肪酸的组成和抗氧化活性进行比较分析,为了解不同种类榛子的营养价值和深入进行产品深开发奠定基础,同时为平欧杂交榛优良品种的筛选提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

巴塞罗那(巴塞罗那, Barcelona)是从美国进口的榛仁(属欧洲榛),平榛(平榛1#)采自辽宁铁岭,平欧杂交榛(辽榛3#、达维)采自山东安丘。自然成熟后采收,将榛子晒干后去壳得到种仁,将榛仁粉碎后于-18℃低温冰箱中保存备用。

UV-1910紫外-可见分光光度计、SCT-06索氏抽提器北京普析通用仪器有限责任公司;SP-206气相色谱仪北京北分瑞利分析仪器公司。

1.2 方法

1.2.1 理化性质测定

粗脂肪提取采用索氏抽提法;酸值采用GB/T 5530—2005《动植物油脂 酸值和酸度测定》^[16];碘值采用GB/T 5532—2008《动植物油脂 碘值的测定》^[17];皂化值采用GB/T 5534—2008《动植物油脂皂化值的测定》^[18]。

1.2.2 脂肪酸组成测定

气相色谱法。脂肪酸甲酯化:称取油脂50mg,置于10mL量瓶内,加入2mL石油醚和苯的混合溶剂(体积比1:1),轻轻摇匀使之溶解。再加入2mL 0.4mol/L氢氧化钾-甲醇溶液,混匀。在室温条件下静置1h,加蒸馏水使全部有机相甲醇溶液升至瓶颈上部,澄清后吸取上清液待测^[19]。

气相色谱条件:色谱柱:弹性石英毛细管柱HP-

FFAP(30m×0.250mm, 0.25μm);升温程序:初始温度50℃,以10℃/min升至250℃,保持5min;气化温度为260℃;载气为氮气,压力0.4MPa;进样量1μL。利用面积归一法进行定量分析,分别求得各个组分的相对含量,并计算出总不饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸、多不饱和脂肪酸含量。

1.2.3 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)法测定榛子油脂抗氧化活性

根据Brand-Williams等^[20]的方法改进,将DPPH配制成为 6.0×10^{-5} mol/L的乙醇溶液备用。测定时,在试管中依次加入2.5mL DPPH和0.5mL无水乙醇,混匀3min后,用1cm比色皿在517nm波长处测吸光度,记为 A_0 ;加入2.5mL DPPH溶液和0.5mL试样混匀后测定吸光度,记为 A_i ;加入2.5mL无水乙醇和0.5mL试样混匀测定吸光度,记为 A_j 。油脂样品质量浓度设置5个梯度:20、16、12、8、4mg/mL。每一吸光度平行测定3次,取其平均值。按公式计算清除率。

$$\text{清除率}/\% = (1 - \frac{A_i - A_j}{A_0}) \times 100$$

以样品质量浓度为横坐标,以清除率为纵坐标作图,并求出清除率为50%时样品的质量浓度 IC_{50} ,样品清除自由基能力以半数清除质量浓度 IC_{50} 表示。

1.3 数据处理

运用BF-2002色谱工作站和SPSS11.70软件进行数据处理。

2 结果与分析

2.1 不同种类榛子油脂基本理化性质比较

表1 不同种类榛子油脂理化性质比较
Table 1 Physicochemical properties of kernel oils from different hazelnut varieties

指标	巴塞罗那	平榛1#	辽榛3#	达维
碘值/(g I ₂ /100g)	144.89±3.14 ^{ab}	137.15±0.20 ^b	147.50±1.23 ^a	145.51±5.11 ^{ab}
皂化值/(mg KOH/g)	149.56±2.20 ^{bc}	150.50±2.81 ^{ab}	144.99±3.09 ^c	159.03±2.13 ^a

注:同行小写字母不同表示差异显著($P \leq 0.05$)。下同。

碘值反应的是油脂的不饱和程度和干性,碘值越大表明不饱和程度越大,油的干性也越大;皂化值反应的是油脂平均相对分子质量的大小,皂化值越大相对分子质量越小。榛子油脂的碘值在137.15~147.50g I₂/100g之间,皂化值在144.99~159.03mg KOH/g之间,不同种类之间存在差异。由表1可知,平榛1#的碘值最低,辽榛3#碘值最高,二者差异显著。4个种类榛子油脂碘值均大于130g I₂/100g,均属干性油。就皂化值而言,辽榛3#的皂化值最低,达维的皂化值最高,二者差异显著,巴塞罗那和平榛1#榛子油脂的皂化值水平相当。

2.2 不同种类榛子油脂脂肪酸种类及含量

表2 不同榛子油脂脂肪酸种类与含量

Table 2 Fatty acid composition of kernel oils from different hazelnut varieties

序号	化合物	相对含量/%			
		巴塞罗那	平榛1#	辽榛3#	达维
1	月桂酸(C _{12:0})		0.03±0.001		
2	肉豆蔻酸(C _{14:0})		0.10±0.003	0.03±0.003	
3	棕榈酸(C _{16:0})	5.69±0.26 ^a	5.12±0.34 ^c	5.44±0.18 ^b	4.64±0.54 ^d
4	棕榈油酸(C _{16:1})	0.34±0.07 ^a	0.29±0.03 ^b	0.21±0.05 ^c	0.20±0.03 ^c
5	硬脂酸(C _{18:0})	0.04±0.006 ^b	1.94±0.02 ^a	0.01±0.0001 ^b	0.03±0.007 ^b
6	油酸(C _{18:1})	78.62±1.13 ^b	67.69±2.84 ^d	82.26±1.78 ^a	78.34±3.79 ^c
7	亚油酸(C _{18:2})	14.24±2.13 ^a	12.57±1.54 ^c	11.37±2.87 ^d	13.28±1.13 ^b
8	α-亚麻酸(C _{18:3})	0.31±0.02 ^b	0.31±0.03 ^b	0.14±0.005 ^c	0.77±0.06 ^c
9	γ-亚麻酸(C _{18:3})	0.39±0.03 ^c	2.59±0.06 ^a	0.29±0.03 ^d	0.98±0.02 ^b
10	花生酸(C _{20:0})	0.27±0.06 ^c	6.55±0.24 ^a	0.21±0.04 ^c	1.28±0.03 ^b
11	花生四烯酸(C _{20:4})	0.03±0.01 ^c	0.92±0.01 ^a	0.04±0.00 ^c	0.31±0.01 ^b
12	山萘酸(C _{22:0})	0.05±0.00 ^c	1.38±0.00 ^a		0.17±0.00 ^b

由表2可知,平榛1#检测出12种脂肪酸,巴塞罗那、辽榛3#、达维均检出10种脂肪酸。4个种类榛子油脂中均以油酸含量最高,含量为67.69%~82.26%,油酸含量最高的辽榛3#比含量最低的平榛1#高出14.57%,二者差异显著;巴塞罗那与达维油酸含量水平相当。4个种类榛子油脂中亚油酸的含量仅次于油酸,达到11.37%~14.24%,其中巴塞罗那含量最高,其次为达维、平榛1#、辽榛3#,各品种之间差异显著。月桂酸只在平榛1#中检出,含量占0.03%,肉豆蔻酸在平榛1#和辽榛3#中检出量分别占0.10%和0.03%,山萘酸在巴塞罗那、平榛1#、达维中检出分别占0.05%、0.92%、0.31%,其他9种脂肪在4个种类的榛子油脂中均能检出。4个种类榛子油脂中棕榈酸的含量较为稳定,含量在4.64%~5.69%,达维<平榛1#<辽榛3#<巴塞罗那。平榛1#中检出花生酸的含量为6.55%,显著高于其他3个种类的榛子油脂。棕榈油酸、硬脂酸、α-亚麻酸、γ-亚麻酸、花生四烯酸在4个种类的榛子油脂中均能检出,也存在一定差异性,但是其含量都相对较小。以上分析可见,不同种类榛子油脂中脂肪酸组成存在差异。

2.3 榛子油脂中不饱和脂肪酸组成

由图1可知,不同种类榛子油脂中的不饱和脂肪酸含量很高,均达到84%以上,其中,平榛1#的总不饱和脂肪酸含量显著低于其他3个种类的榛子油脂,为84.37%,其他3个种类之间没有显著差异。在不饱和脂肪酸中,单不饱和脂肪酸所占比例远远高于多不饱和脂肪酸,其中辽榛3#榛子油脂中单不饱和脂肪酸所占比例最高,与其他3个品种差异显著,平榛1#榛子油脂中单不饱和脂肪酸所占比例最低,与其他3个品种差异显著,欧洲榛巴塞罗那和平欧杂交榛达维的单不饱和脂肪酸含量之间没有显著差异。

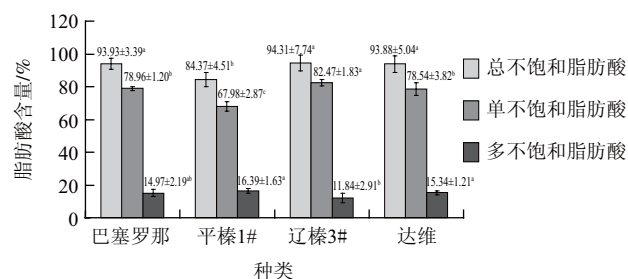


图1 榛子油脂不饱和脂肪酸含量比较

Fig.1 Comparison of unsaturated fatty acid composition of kernel oils from different hazelnut varieties

2.4 不同种类榛子油脂抗氧化能力

$$\text{平榛1# } y = 1.2458x + 18.141 (R^2 = 0.991)$$

$$\text{辽榛3# } y = 1.767x + 7.980 (R^2 = 0.982)$$

$$\text{达维 } y = 1.0093x + 10.433 (R^2 = 0.993)$$

$$\text{巴塞罗那 } y = 1.2135x - 2.854 (R^2 = 0.985)$$

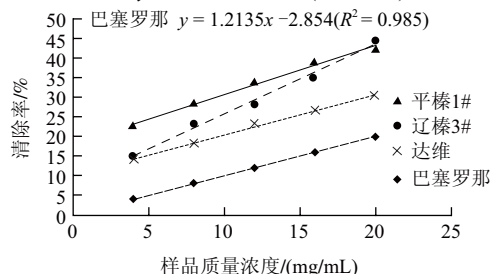


图2 榛子油脂对DPPH自由基的清除能力

Fig.2 DPPH free radical scavenging activity of kernel oils from different hazelnut varieties

由图2可知,巴塞罗那IC₅₀=43.56mg/mL,平榛1# IC₅₀=25.57mg/mL,辽榛3# IC₅₀=23.78mg/mL,达维 IC₅₀=39.20mg/mL。由此可见不同种类榛子油脂的抗氧化程度存在差异,其抗氧化活性为辽榛3#>平榛1#>达维>巴塞罗那。其中辽榛3#与平榛1#抗氧化活性较为接近,而达维与巴塞罗那的抗氧化活性较为接近。油脂中存在很多的抗氧化物质,如不饱和脂肪酸、脂溶性的维生素、以及酚类物质等等,油脂的抗氧化性与这些物质的量和结构均有一定的关系,不同的榛子油脂中这些抗氧化物质的差异很可能导致了油脂抗氧化性的差异的产生,这部分将在以后进一步的研究。

3 结论与讨论

3.1 不同种类的榛子油脂的理化性质存在差异。平榛具有较低的碘值和较高的皂化值,辽榛3#具有较低的皂化值和较高的碘值,达维具有较高的皂化值,巴塞罗那具有较低的皂化值。从碘值结果可知,平榛1#<巴塞罗那<达维<辽榛3#,平榛1#与辽榛3#之间存在显著差异(P<0.05),说明辽榛3#中不饱和脂肪酸含量最高,平榛1#不饱和脂肪酸含量最低。4个种类榛子油脂碘值均大于

130gI₂/100g, 都属干性油。皂化值结果显示: 辽榛3#<巴塞罗那<平榛1#<达维, 4个种类的榛子存在显著差异, 说明4个种类的榛子油脂的平均分子质量之间存在差异。

3.2 不同种类的榛子油脂脂肪酸组成存在差异。平榛1#脂肪酸含量最为丰富, 达到12种, 各脂肪酸含量分布较为平均, 但不饱和脂肪酸含量较低。平欧杂种榛的不饱和脂肪酸略高于欧洲榛, 辽榛3#不饱和脂肪酸含量最高。

3.3 榛子油脂中脂肪酸组成含量丰富, 不饱和脂肪酸含量高, 且油酸和亚油酸之和含量高达80%, 是高级食用油。不饱和脂肪酸对于人体有重要的意义, 但过多的摄入多不饱和脂肪酸对人体也存在一定的危害, 如亚油酸是人体必需的脂肪酸, 具有降低血清总胆固醇功效, 但如果亚油酸的摄入量超过15%则其降胆固醇的效果下降, 同时高密度胆固醇含量也降低^[21]。榛子油脂中单不饱和脂肪酸的含量远高于多不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸, 单不饱和脂肪酸含量在84.37%~94.31%; 多不饱和脂肪酸含量在11.84%~16.39%, 其中亚油酸含量在11.37%~14.24%。可见榛子油脂的不饱和脂肪酸的分布从营养学角度上来讲符合人体对不饱和脂肪酸摄入量的要求。

3.4 不同榛子油脂抗氧化活性存在差异, 辽榛3#和平榛1#抗氧化能力强于欧洲榛。

参考文献:

- [1] 解明. 国外欧洲榛子栽培现状[J]. 北方果树, 1998(6): 1-2.
- [2] 姬玉英. 榛子的栽培引种概况[J]. 新疆林业, 2001(2): 41-42.
- [3] 宋玉卿, 于殿宇, 王瑾, 等. 水酶法提取榛子油工艺条件的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 261-264.
- [4] 马勇, 周佩. 榛子粉的主要成分和功能特性研究[J]. 食品与发酵工业, 2008, 34(11): 72-75.
- [5] 张斌. 榛子油和榛子蛋白质饮料的工艺要点[J]. 冷饮与速冻食品工业, 2006, 12(2): 25-26.
- [6] 赵义涛, 李凤林, 张丽丽. 野生榛子果酒生产工艺的探讨[J]. 中国酿造, 2006(8): 75-77.
- [7] 王立江, 匡明, 李延辉. 榛子保健酱油的生产工艺[J]. 中国调味品, 2005(5): 46-48.
- [8] 郭新力, 张海悦, 王玥, 等. 榛子酸奶的研制[J]. 食品科技, 2006(5): 82-83.
- [9] 张宇和, 柳鑾, 梁维坚. 中国果树志·板栗榛子卷[M]. 北京: 中国林业出版社, 2005: 190-200.
- [10] 郭永强, 邢世岩, 韩克杰, 等. 欧洲榛子种仁营养成分多性状联合选择[J]. 山东农业大学学报, 2004, 35(3): 343-346.
- [11] BONVEHI S J, COLL F V. Oil content stability and fatty acid composition of the main varieties of catalonian hazelnuts(*Corylus avellana* L.) [J]. Food Chem, 1993, 48: 237-241.
- [12] KIRBASLAR F G, ERKMEN G. Investigation of the effect of roasting temperature on the nutritive value of hazelnuts[J]. Plant Foods for Human Nutrition, 2003, 58(3): 1-10.
- [13] PARCERISA J, BOATELLA J, CODONY R, et al. Influence of variety and geographical origin on the lipid fraction of hazelnuts(*Corylus avellana* L.) from Spain[J]. Food Chem, 1993, 48: 411-414.
- [14] PARCERISA J, BOATELLA J, CODONY R, et al. Comparison of fatty acid and triacylglycerol composition of different hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.) cultivate in Catalonia (Spain)[J]. J Agric Food Chem, 1995, 43: 13-16.
- [15] 宋新芳, 邢世岩, 董雷雷. 平榛脂肪及脂肪酸成分分析和综合评价[J]. 中国粮油学报, 2008, 23(1): 189-193.
- [16] GB/T 5530—2005 动植物油脂 酸值和酸度测定[S].
- [17] GB/T 5532—2008 动植物油脂 碘值的测定[S].
- [18] GB/T 5534—2008 动植物油脂 皂化值的测定[S].
- [19] 寇秀颖, 于国萍. 脂肪和脂肪酸甲酯化方法的研究[J]. 食品研究与开发, 2005, 26(2): 46-47.
- [20] BRAND-WILLIAMS W, CUVELIER M E, BERSET C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity[J]. LWT-Food Science and Technology, 1995, 28(1): 25-30.
- [21] 黄凤洪, 黄庆德, 刘昌盛. 脂肪酸的营养与平衡[J]. 食品科学, 2004, 25(增刊1): 262-265.