

菜籽多酚的制备、检测及其在加工过程中的变化研究进展

陈 萌^{1,2}, 杨 湄², 刘昌盛², 黄凤洪^{2*}

(1. 华中农业大学食品科技学院, 湖北 武汉, 430070; 2. 中国农业科学院油料作物研究所, 湖北 武汉, 430062)

摘要: 菜籽多酚是菜籽中的一种重要的活性物质, 具有抗肿瘤、降血糖、抑菌、抗氧化、清除自由基等多种生物活性, 应用前景广阔。菜籽经压榨后, 大部分的多酚都残留在菜籽饼粕中, 影响菜籽饼粕的利用, 因此研究菜籽多酚的提取、纯化、检测及其在菜籽油加工过程中的变化对于菜籽饼粕高效利用和菜籽多酚的开发意义重大。本文简述了菜籽多酚及其分类, 综述了菜籽多酚的制备和检测方法、菜籽多酚在菜籽油加工过程中的变化研究, 以期的菜籽多酚的开发和利用提供参考依据。

关键词: 菜籽多酚; 制备; 检测; 加工

中图分类号: S565.4, TS224.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9084(2013)01-0102-07

Review of rapeseed polyphenols preparation, detection and changes in processing

CHEN Meng^{1,2}, YANG Mei², LIU Chang-sheng², HUANG Feng-hong^{2*}

(1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2. Oil Crops Research Institute of the Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China)

Abstract: Rapeseed polyphenols is an important active substance of rapeseed with diverse biological activities including antitumor, hypoglycemic, antibacterial, antioxidant, scavenging free radicals. Most of the polyphenols remained in rapeseed meal after pressing, which limited the utilization of rapeseed meal. In this paper, the methods of extraction, purification and detection of rapeseed polyphenols were reviewed, and polyphenols' changes during seed oil processing was also discussed.

Key words: Polyphenols from rapeseed; Preparation; Detection; Processing

多酚广泛存在于植物体中, 是一类复杂的酚类次生代谢产物, 具有多元酚结构^[1]。有些植物多酚的酚羟基中的邻位酚羟基极易被氧化, 且对活性氧等自由基有较强的捕捉能力, 因此具有很强的抗氧化性和清除自由基的能力。菜籽中含有极其丰富的营养成分, 包括 38% ~ 45% 的油脂和 20% ~ 25% 的蛋白质, 另外还有 1.5% ~ 3% 的多酚类物质^[2], 其多酚含量是其他油料种子的 10 ~ 30 倍^[3]。研究证实, 菜籽多酚具有抗肿瘤、降血糖、抑菌、抗氧化、清除自由基等生理功能和生物活性^[4~9], 具有广阔的开发前景。

油菜籽制油后, 大部分多酚都残留在菜籽饼粕

中^[10], 少部分多酚转移至油中。菜籽多酚能与蛋白质结合, 影响菜籽蛋白在动物体内的消化吸收, 对菜籽饼粕而言, 多酚是一种抗营养因子, 对菜籽油而言, 多酚是一种高效的天然抗氧化剂和营养物质。因此一方面要采取合适的方法尽可能地将多酚从菜籽饼粕中分离出去, 提高菜籽饼粕的利用率; 另一方面又要使多酚尽可能多地保留在菜籽油中, 提高菜籽油的品质。由于菜籽多酚的化学性质活跃, 易在分离过程中发生氧化、离解、聚合等反应而改变化学结构, 使菜籽多酚的提取和纯化有一定的难度; 菜籽多酚的结构和种类复杂多样, 目前其检测仅限于一些结构简单的多酚, 对于大分子多酚或以聚合物形

收稿日期: 2012-10-30

基金项目: 中国农业科学院油料作物研究所所长基金(1610172009002)

作者简介: 陈 萌(1988-), 硕士研究生, 主要从事油脂品质研究, E-mail: yochenmengyao@163.com

* 通讯作者: 黄凤洪, 博士, 研究员, 主要从事植物蛋白与油脂工程研究, E-mail: huangfh@oilcrops.cn

式存在的多酚,还难以检测其结构;此外,研究加工过程中多酚的变化规律并通过不同的手段改变多酚的变化规律,对于提高菜籽饼粕的利用和菜籽油的品质有着重要的意义,因此菜籽多酚的制备(主要指提取、纯化)、检测与加工过程中的变化一直是本领域的研究热点。本文重点阐述这三方面的研究进展,为菜籽多酚的进一步研究提供参考。

1 菜籽多酚的分类

菜籽多酚分为酚酸和单宁,酚酸又包括游离酚酸和结合酚酸。游离酚酸占总酚的 6.5% ~ 9.0%,其中主要是芥子酸,占其总量的 70% ~ 85%,另外还含有少量游离的 p-水杨酸、香草酸、龙胆酸、原儿茶酸、丁香酸、p-香豆酸、阿魏酸(顺式及反式)、咖啡酸和绿原酸等^[11]。菜籽饼粕中游离态酚酸含量约为 2g/kg^[12];结合酚酸占总酚的 80%,其中主要是芥子碱(也称为芥子酸胆碱酯),在菜籽中的含量约为 0.4% ~ 1.0%^[13]。结合酚酸经碱水解,会产生少量的 p-水杨酸、香草酸、原儿茶酸、丁香酸、p-香豆酸、阿魏酸和咖啡酸^[14]。

单宁是一类复杂的多酚化合物,分子量为 500 ~ 3 000Da,分为水解单宁和缩合单宁。菜籽中的单宁绝大多数是缩合单宁。缩合单宁是黄烷-3-醇的低聚体、二聚体和多聚体,经酸、碱、酶等水解后可形成多羟基的水解单宁(一般是 D-葡萄糖)和酚酸,如没食子酸和鞣酸,缩合单宁经酸解(一般是正丁醇-HCL)后可产生花青素。Nacz 等报道菜籽壳中含有 0.14% ~ 23% 的单宁,且菜籽品种和生长环境对单宁含量有很大的影响^[12]。

2 菜籽多酚的制备

2.1 提取方法

多酚的提取方法有很多种,已经报道的主要是有机溶剂萃取法、超声波辅助浸提法、微波辅助浸提法、生物酶解提取法、超临界流体萃取法等。有机溶剂萃取法工艺简便、成本低、纯度高,但其提取率低、耗时长;超声辅助浸提法提取率高、提取物不易被破坏,但产品纯度不高;微波辅助浸提法产率高,提取时间短,溶剂使用量少;生物酶解法条件温和,提取率高,稳定性强,无污染;超临界流体萃取法溶剂用量少,提取率高,提取物纯度高,安全无污染。目前还未见生物酶解法和超临界流体萃取法提取菜籽多酚的报道。

2.1.1 有机溶剂萃取法 该方法主要用于可溶性酚类化合物的提取,常用溶剂有乙醇、甲醇、丙醇、丙

酮、乙酸乙酯和乙醚等。多酚具有一定的极性,易与蛋白质和多糖以氢键、疏水键结合形成稳定的化合物,而有机溶剂能破坏氢键,释放多酚。在有机溶剂中加入少量的酸或一定比例的水,形成强极性的萃取剂,可以提高多酚提取率^[15]。一般来说,以酸酯多酚为主体的酚类可采用丙酮-水体系萃取,因醇类溶剂易造成醇解反应使多酚分子降解;而以缩合单宁为主体的酚类可采用弱酸性醇-水体系萃取,使以共价键与植物组织分子相联的单宁降解溶出;从乙醚萃取物中可得到低分子量酚类物质,用乙酸乙酯或丙酮-水溶液萃取可得到中等分子量单宁化合物,而在热碱浸提物中可得到大分子量多酚。该方法工艺简便、成本低、纯度高因而使用广泛,但存在提取率低、耗时长、产品安全性低等不足。汤务霞等以菜籽饼为原料,优化了丙酮法提取多酚的工艺条件:提取温度 70℃,料液比 1:12,提取时间 30min,丙酮体积分数 35%,在此条件下菜籽饼多酚得率为 20.64mg/g(湿基)^[16]。

2.1.2 超声波辅助提取法 该方法是利用超声波产生的强烈振动、高加速度、强烈的空化效应、搅拌作用等,加速有效成分进入溶剂,从而提高提取率,缩短提取时间,并可避免高温对提取成分的不良影响。超声波提取法具有简便快捷、提取温度低、时间短、提取率高、提取物结构不易被破坏的特点,但存在产品纯度不高的缺点^[17]。潘丽军等^[18]以菜籽皮为原料,对超声波辅助法提取菜籽皮中原花色素的条件进行研究。结果表明:原料粒度 60 目,乙醇体积分数 54%,料液比 1:12(脱脂菜籽皮:乙醇,g/mL),超声时间 22.5min 的条件下,原花色素的提取率为 37.12%。而用传统溶剂法提取菜籽皮原花色素时,在料液比 1:10,乙醇体积分数 50%,温度 55℃,pH5,摇床振荡 2h 的条件下,原花色素提取率仅为 20%。

2.1.3 微波辅助浸提法 微波辅助提取技术是利用微波提高提取率的一种技术。在微波提取过程中,微波辐射能够导致植物细胞内的极性物质吸收微波能,产生大量热量,使细胞内温度迅速上升,液态水汽化,从而使产生的压力在细胞膜和细胞壁上形成微小孔洞,使胞外溶剂可以进入细胞内溶解并释放出胞内物质,因此可以有效地提高产率,减少提取时间和溶剂使用量^[17]。Oskoueian 等在 4g 菜粕中加入 20g 甲醇,在 280W 的微波功率下加热 4min,过滤,旋蒸干燥,以得到菜籽多酚的提取物^[19]。

2.1.4 生物酶解提取法 生物酶解提取技术是根据酶反应具有高度专一性的特点,选择相应的酶,水

解或降解细胞壁组成成分:纤维素、半纤维素和果胶,从而破坏细胞壁结构,使细胞内的成分溶解、混悬或胶溶于溶剂中,达到提取目的。酶法提取最大的优势是反应条件温和。由于酶法提取是在非有机溶剂下进行,所得产物纯度、稳定性、活性都较高,无污染,解决了有机溶剂提取法有机溶剂回收困难、用量大等缺点。此外,酶法提取在缩短提取时间、降低能耗、降低提取成本等方面也具有一定优势^[17]。已见利用该方法提取茶多酚、山楂总黄酮和红花黄色素的报道,结果显示酶法提取要显著优于传统的水浸提取法^[20~22],但还未见该方法在提取菜籽多酚上的报道。

2.1.5 超临界流体萃取法 超临界流体萃取法(SFE)是一种新型的萃取分离技术,以超临界流体作为萃取剂,利用其兼有液体和气体双重性质的特点,通过控制温度和压力进行选择性地萃取分离。目前常采用CO₂为超临界流体溶剂^[23]。此法可避免使用有毒溶剂,溶剂回收简单方便,节省能源;在低温下操作,可防止多酚高温氧化,特别适合热敏性天然产物的提取分离;可制备高纯度植物多酚,并能保持植物多酚的原有化学特征。但工艺中必须确保整个系统处于超临界状态,所以对设备要求高,一次性投资大^[17]。已见该方法在甘草黄酮、葡萄多酚、苹果多酚、茶多酚、花生多酚上的报道^[24~27],但还未见其在菜籽多酚上的报道。

2.2 纯化方法

用上述方法提取出来的多酚只是粗品,要得到纯度更高的产品或单品,还需进一步分离纯化。目前,已报道的多酚分离纯化方法主要有沉淀法、膜分离法、层析法等。

2.2.1 沉淀法 沉淀法是利用无机盐、生物碱、蛋白质或高分子聚合物(聚乙烯吡咯烷酮、环糊精等)从粗品溶液中沉淀多酚,再用酸或硫化氢分解沉淀回收多酚,或者用丙酮等提取多酚的方法。其中无机盐类(主要是金属盐)最为常用,其它3类沉淀剂成本较高。目前常用的金属离子有Al³⁺、Zn²⁺、Fe²⁺、Mg²⁺、Ba²⁺、Ca²⁺等,其中Al³⁺、Zn²⁺较为理想。离子沉淀法的优点是减少了有机溶剂的使用量,工艺简单,生产安全,部分沉淀剂成本低,选择性强,所得产品纯度较高。缺点是在制备过程中pH值波动较大,易造成部分酚类物质被氧化破坏,在沉淀、过滤、溶解过程中多酚损失大、工艺操作控制较严格。此外,有些金属盐残留对多酚产品安全性也构成隐患,使其广泛应用受到了限制^[28]。潘丽军等以菜籽饼粕为原料,采用离子沉淀法对多酚粗提液

纯化,所得较适参数组合为:用氯化锌作为沉淀剂,用量为粗提液中多酚质量的1.5倍,pH6.0,在此工艺条件下,获得的菜籽多酚成品为淡黄色粉末,得率1.66%,纯度90.03%^[18]。

2.2.2 膜分离法 膜分离法是以选择性透过膜为分离介质,以膜两侧的压力差为动力,原料中的不同组分有选择地透过膜,从而对酚类提取物进行分离、纯化的技术。超滤是膜分离法中用途最广泛的方法之一。膜分离法的优点是在常温条件下操作,不破坏植物多酚,适合热敏性多酚分离纯化,操作工艺简单,能耗较低,不污染环境。缺点是产品纯度偏低,膜价格偏高,清洗困难,过滤速度慢^[28]。已见该方法用于纯化茶多酚、金银花多酚等的报道^[29,30],但未见其在菜籽多酚上的报道。

2.2.3 层析法 层析法是利用物质在固定相与流动相之间不同的分配比例,将多组分混合物进行分离的方法。该方法最大的特点是分离效率高,能分离各种性质极相似的物质,而且它既可以用于少量物质的分析鉴定,又可用于大量物质的分离纯化制备。常用于多酚分离的层析法有柱层析、薄层层析、高效液相层析和固相萃取。

柱层析是先把填料装入柱内,然后在柱顶滴入要分离的样品溶液,使它们首先吸附在柱的上端形成一个环带,当样品完全加入后,再选用适当的洗脱剂(流动相)进行洗脱。常用的柱填料有葡聚糖凝胶、纤维素、聚酰胺、硅胶等。分离纯化多酚类物质最有效的是葡聚糖凝胶Sephadex LH-20。严奉伟采用串柱法,用特1号大孔树脂对菜籽多酚的粗提液进行了粗分,再用Sephadex LH-20柱细分,使菜籽多酚得到了较好的分离纯化^[31]。大孔树脂廉价易得,一次性处理量大,分离效果较好,适于工业化纯化多酚。

薄层层析是将吸附剂、载体或其他活性物质均匀涂铺在平板上形成薄层后,流动相流经该薄层固定相而将样品分离的层析方法。按所用固定相材料不同,可分为吸附、分配、离子交换、凝胶过滤等,其中吸附层析使用最为普遍,常用的吸附剂有硅胶、氧化铝等。该方法主要用于少量物质的快速分离和定性分析。

高效液相层析(HPLC)可分为分析型HPLC和制备型HPLC。分析型HPLC的目的是定量或者定性测定混合物中各组分的性质和含量。制备型HPLC的目的是分离混合物,对产品的单体进行分离纯化,获得一定数量的纯净组分。制备型HPLC相比传统的纯化方法而言是一种更有效的分离方

法,具有分析速度快、分离效能高、自动化等特点,但是该方法分离纯化的产量有限,只适合于实验室应用。

固相萃取法(SPE)是近年发展起来一种液固萃取和柱液相色谱技术相结合的样品预处理技术。主要用于样品的分离、纯化和浓缩。根据填料类型的不同,固相萃取可分为正相、反相、离子交换和吸附型。固相萃取的操作一般有四步,即活化、上样、淋洗、洗脱。Koski 等用 SPE 小柱对冷榨和精炼菜籽油中的极性多酚进行了分离纯化,方法是:用 2mL 甲醇活化 500mg C18 固相萃取柱,加入 3mL 菜籽油的甲醇提取物,以 10mL 甲醇洗脱,洗脱液在 35℃ 氮吹,用甲醇回溶并过滤,得到纯化后的多酚浓缩液^[10]。该方法操作简单,样品回收率高,精密度好,但因 SPE 小柱只有小注射器一般大小,处理量较小,所以主要还是用于实验室分析。

3 菜籽多酚的检测

3.1 总酚含量

总酚的检测主要有福林酚法和普鲁士蓝法(P-B 法)。福林酚法包括 Folin-Denis 法(F-D)和 Folin-Ciocalteu 法(F-C),目前使用最多的是 F-C 法。F-C 法的原理是在一定范围酚羟基的数目、还原性与氧化试剂所形成的有色物质的量呈线性关系。F-C 法与 F-D 法的区别是,在反应体系加入 Li 盐,克服了 F-D 法不稳定的特点。F-C 法测定出的是多酚类化合物的相对总量,不能区分样品中多酚和其他易氧化物质,也不能区分单宁和非单宁类多酚^[32]。Folin Ciocalteu 试剂是 F-C 比色法中最重要的试剂,具有氧化性^[32]。P-B 法对反应时间很敏感,若反应时间控制不恰当,结果误差较大,因此,常选用福林酚法测定菜籽总酚含量。

菜籽或菜籽油中总酚测定的标准物不尽相同,有芥子酸、咖啡酸、鞣酸等。其中,芥子酸做标准物最多,在 725nm 波长下检测,结果用芥子酸当量表示。为弥补福林酚法专一性不强以及对微量多酚成分测定的灵敏度不够等不足,采用液相色谱质谱法(HPLC-MS)和液相色谱质谱-质谱(HPLC-MS-MS)法定性定量分析油菜籽中可溶性多酚含量。

3.2 多酚定性定量

3.2.1 酚酸定性定量 已有文献报道了多种酚酸定性定量的分析方法,包括薄层色谱(TLC)、毛细管电泳(HPCE)、超临界流体色谱(SFC)和高效液相色谱(HPLC)等。除了 TLC 只能对酚酸定性之外,其他方法均能同时对酚酸进行定性和定量。

TLC 操作简便、快速,对设备要求低、杂质干扰小、分析成本较低,是测定酚酸化合物常用的方法,但是该方法分离效果差,故不适用于复杂体系。HPCE 具有高效快速、进样体积小、溶剂消耗少和抗污染能力强等特点,且与 HPLC 法相比溶剂无毒性。但由于毛细管直径小,使光路太短,用一些检测方法(如紫外吸收光谱)时,灵敏度较低,且电渗会因样品组成而变化,进而影响分离重现性。SFC 一般用 CO₂ 做流动相,既可分析 GC 难以处理的高沸点、热不稳定的样品,且比 HPLC 的柱效高、分析时间短。SFC 可以使用 GC 和 LC 检测器,也可与 MS-IR 等在线联结,进行简便、快速的定性定量分析,但是由于流动相较贵,因此应用受到限制。

HPLC 是 20 世纪 60 年代后,在液相色谱-柱色谱的基础上加以改进而发展起来的新型高效分离分析技术。目前 HPLC 的分析对象包括高沸点、不易挥发、受热易分解、分子量较大、不同极性的有机化合物、生物活性物质、有机和无机离子化合物等。HPLC 法具有样品预处理简单、色谱柱选择范围宽、流动相种类及比例可任意变化、分析时间较短和检测方式多样等优点。另外 HPLC 还可与质谱(MS)联用,更加精确地对酚酸定量定性,因此 HPLC 在菜籽酚酸的定性定量上应用较多^[34]。Khattab 等用 HPLC 和反相 C18 色谱柱检测了菜籽中芥子碱、芥子酸、芥子碱葡萄糖苷的含量,结果显示芥子碱是菜籽中最主要的多酚类化合物,占菜籽多酚总量的 69.76%~87.15%,同时发现脱脂菜籽粉、压榨饼和压榨粕中酚酸总量分别是 11.95~16.13、13.10~15.00、9.16~14.55mg/g,芥子碱含量分别是 8.65~11.89、9.90~11.31、6.11~10.11mg/g,芥子碱葡萄糖苷含量分别是 1.13~6.65、2.37~4.01、1.35~1.99mg/g;芥子酸占多酚总量的 0.86%~3.76%,在脱脂菜籽粉中的含量是 0.09%~0.59%^[35]。

3.2.2 单宁定性定量 由于单宁性质和结构非常复杂,目前对单宁定性的研究还较少,对单宁的定量也仅限于缩合单宁总量的测定。缩合单宁的定量常用正丁醇-盐酸法(PA)和香草醛-盐酸法(VA)。PA 的原理是利用原花色素在热酸的作用下能水解产生红色物质,生成的有色物质比较稳定,在暗处保存几天都不会变色。VA 的原理在于原花色素(5,7-OH A 环形)与香草醛-盐酸产生红色物质。需要注意的是,丙酮能与香草醛反应生成色素,干扰结果,因此该方法不适合测定丙酮提取物。两种方法均采用分光光度法测定,可以在水解多酚和其他酚类物质共存的情况下选择性测定缩合单宁。PA 比

VA 简单可靠,专一性更强,重复性更好。但受多酚分子结构影响太大,因此,对于缩合单宁含量低的样品,最好用香草醛-盐酸法^[32]。Nacz 等用这两种方法分别对菜籽壳中可溶性缩合单宁(SCT)的含量进行了测定,结果显示 PA 和 VA 测定出的含量分别为 76.3 ~ 1 539 mg/100 g 和 23.4 ~ 2 719mg/100 g^[36]。

目前已见报道的被定性出的单宁有儿茶素、原花青素。单宁定性方法有紫外光谱法(UV)、红外光谱法(IR)、质谱法(MS)、高效液相色谱法(HPLC)、核磁共振法(NMR)等。NMR 可以在不破坏植物内部成分的情况下通过波谱测定样品中的多酚含量,避免传统方法在样品干燥、提取和化学测定中的误差,是一种精确对缩合单宁定量的方法。此方法也可用于多酚的定性。有报道该方法用于松针树叶中缩合单宁的定量^[37],肉桂多酚聚合物的定性等研究^[38],但还未见该方法对菜籽多酚定性和定量的报道。

4 加工过程中菜籽多酚的变化

4.1 预处理油菜籽对菜籽油中菜籽多酚的影响

为提高压榨油得率和油脂的营养品质,常在压榨前对菜籽进行一定的预处理,主要有高温蒸汽、微波、湿热、水酶法处理等。前三种处理方法都有一个共同点,即对菜籽热处理。研究发现对菜籽进行热处理能钝化种子中酶的活性,使蛋白质变性,加速细胞壁的渗透性,在压榨时能促进菜籽中微量成分的释放,增加油中的多酚含量,从而显著改善菜籽油的氧化稳定性;水酶法处理能破坏细胞结构,促进油脂释放,但酶解后抗氧化活性成分依然保留。

Zacchi 等通过对油菜籽进行高温蒸汽预处理(145℃,5min)后,发现菜籽油中多酚含量显著增加,由处理前的 382mg/kg 增加到 3 599mg/kg。其中 Vinylsyringol 的增加极为显著(Vinylsyringol 是芥子酸脱羧后形成的产物,在菜籽油中大量存在,因其首次在 canola 菜籽中被发现,也称为 canolol),由处理前的 204mg/kg 增加到 1 980mg/kg。另外还发现多酚增加的程度与高温蒸汽预处理时间有关^[46]。

Azadmard - Damirchi 等对油菜籽进行微波预处理,发现微波不仅能提高油的产量和品质,提高直接压榨能力,降低能耗,缩短加工时间,还能增加油中的一些营养成分,如多酚、甾醇、生育酚等,油脂氧化稳定性也得到明显提高^[40]。有研究报道微波能显著增加冷榨油中 canolol 的含量,但过高的温度(>160℃)会导致其含量降低^[41]。

Szydłowska - Czerniak 等对油菜籽进行湿热处

理(温度 120℃,湿度 11%)后冷榨制油,发现冷榨油中总酚含量由初始的 114.3mg AC/kg 增加到 647.9mg AC/kg。另外还发现总酚含量随湿热处理温度和湿度的增加而增加,且处理温度比湿度对菜籽油总酚含量和抗氧化活性影响更大^[42]。

Szydłowska - Czerniak 等将两种菜籽在 120℃(水分 11%)下以低浓度的纤维素酶和果胶酶(浓度为 0.05%)处理后所得菜籽油中多酚含量分别为 83.3mg AC/100g 和 74.0mg AC/100g^[43]。且在研究中发现酶促条件下(酶浓度为 0.05%),菜籽油中总酚含量随操作温度(90 ~ 120℃)和菜籽水分(7% ~ 11%)的增加而增加^[44]。

4.2 精炼对菜籽多酚的影响

菜籽油中的多酚在精炼过程中逐步减少,完全精炼后的菜籽油中几乎不含任何极性多酚^[5]。Zacchi 等研究发现脱胶使油中多酚有微量损失,且不同的脱胶方法(水化脱胶、超级脱胶)对油中多酚含量影响甚微^[45]。脱色白土的种类及用量会使多酚含量有不同程度的减少,实验发现用 Tonsil Optimum 210 FF 脱色后,总酚减少了 30% ~ 40%。脱酸和脱臭对多酚的影响很大,几乎能脱除油中所有的多酚^[39]。

4.3 制油方式对菜籽多酚的影响

Zacchi 等研究发现溶剂浸出油比压榨油中的多酚含量高,可能是由于更多的多酚物质溶解在浸出溶剂中^[45]。刘琴等通过对实验室溶剂除油的菜籽粕与工业高温粕比较发现,高温榨油过程会使菜籽粕中的总酚含量、抗氧化性、芥子酸和芥子碱含量有所下降^[46]。Li 等分别用 CO₂ 超临界萃取和正己烷萃取菜籽压榨饼中的残油,发现油中主要的多酚组分都是芥子碱,但正己烷萃取油中保留的芥子酸、芥子碱、芥子碱葡萄糖苷和总酚的含量均高于超临界萃取油^[47]。

5 结语

目前国内外对菜籽酚酸定性定量研究的报道较多,但对单宁在该方面的研究和报道还较少,很多菜籽多酚结构尚未明确,有待进一步研究;菜籽中不溶性多酚的存在使得对菜籽多酚的提取率偏低,对菜籽多酚的提取工艺亦有待深入探讨;菜籽油加工过程对菜籽多酚有不同程度的影响,如何在菜籽制油过程中使多酚尽可能地保留在油中,并减少其在饼粕中的含量的问题值得深入研究;菜籽多酚具有良好的抗氧化、抑菌等生物活性,但目前的应用还仅局限于食品工业,在其他领域如医药、化妆品等方面的

应用还需要加大研究与推广力度。

参考文献:

- [1] 邓义书,包海蓉. 植物多酚提取纯化方法的研究[A]. 2009 年中国水产学会学术年论文集[C]. 2009.
- [2] 章绍兵. 水酶法从油菜籽中提取油和生物活性物质的研究[D]. 无锡:江南大学,2008.
- [3] Nacz M, Pink J, Zadernowski R, et al. Multivariate model for the prediction of total phenolic acids in crude extracts of polyphenols from canola and rapeseed meals: A preliminary study[J]. Chemistry and Materials Science, 2002, 79 (8): 759 - 762.
- [4] 严奉伟,王 辰,严赞开,等. 菜籽多酚对 S180 小鼠肉瘤及其免疫功能的影响[J]. 中国粮油学报, 2007, 5: 81 - 84.
- [5] 严奉伟,郝晶晶. 菜籽多酚抑菌作用研究[J]. 食品工业, 2011(2): 1 - 2.
- [6] 严奉伟,严赞开,王 辰,等. 菜籽多酚在四氧嘧啶致糖尿病小鼠体内的降血糖作用[J]. 食品科技, 2006 (12): 198 - 201.
- [7] 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 - 14.
- [8] 严奉伟,吴媛瑾,张 欣. 菜籽多酚与 V_C 在棉籽油中的抗氧化效果与协同增效作用[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(8): 11 - 14.
- [9] 李霄雁,马建勇. 菜籽多酚在芝麻油中的抗氧化性研究[J]. 内蒙古科技与经济, 2008, 22(1): 44 - 48.
- [10] Koski A, Pekkarinen S, Hopia A, et al. Processing of rapeseed oil: effects on sinapic acid derivative content and oxidative stability[J]. Eur Food Res Technol, 2003, 217(2): 110 - 114.
- [11] Nacz M, Wanasundara P, Shahidi F. Facile spectrophotometric quantification method of sinapic acid in hexane - extracted and methanol - ammonia - water - treated mustard and rapeseed meals[J]. Agricultural and Food Chemistry, 1992, 40 (3): 444 - 448.
- [12] Nacz M, Amarowicz R, Sullivan A, et al. Current research developments on polyphenolics of rapeseed/canola: a review[J]. Food Chemistry, 1998, 62 (4): 489 - 502.
- [13] Kozłowska H, Nacz M, Shahidi F, et al. Phenolic acids and tannins in rapeseed and canola[A]. Shahidi F. Canola and rapeseed: production, chemistry, nutrition and processing technology [C]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. 193 - 210.
- [14] Krygier K, Sosulski F, Hogge L. Free, esterified and insoluble phenolic acids. 2. Composition of phenolic flour and hulls[J]. J Agric Food Chem, 1982, 30: 334 - 336.
- [15] 王忠猛,谢江辉,杨晓红,等. 植物多酚的分离、检测及其在抗性领域的应用进展[J]. 广东农业科学, 2007(6): 69 - 73.
- [16] 汤务霞,田景元,汤 超. 丙酮法提取菜籽饼多酚及体外抗氧化性研究[J]. 食品工业, 2012(1): 54 - 57.
- [17] 林樱姬,赵 萍,王 雅. 植物多酚的提取方法和生物活性研究进展[J]. 陕西农业科学, 2009(6): 105 - 107.
- [18] 潘丽军,范婷婷,姜绍通,等. 超声波辅助法提取菜籽皮中原花色素工艺优化[J]. 食品科学, 2010, 31 (10): 47 - 52.
- [19] Oskoueian E, Abdullah N, Hendra R, et al. Bioactive compounds, antioxidant, xanthine oxidase inhibitory, tyrosinase inhibitory and anti - inflammatory activities of selected agro - industrial by - products[J]. Int J Mol Sci, 2011, 12(12): 8 610 - 8 625.
- [20] 张卫红,张效林. 复合酶法提取茶多酚工艺条件研究[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(11): 5 - 7.
- [21] 王 晓. 酶法提取山楂叶中总黄酮的研究[J]. 食品工业科技, 2003, 23(3): 7 - 39.
- [22] 薛伟明,张效林,亢茂德,等. 红花黄色素的酶法提取应用研究[J]. 化学工程, 1999, 27(1): 42 - 46.
- [23] 冯 丽,宋曙辉,赵 霖,等. 植物多酚及其提取方法的研究进展[J]. 中国食物与营养, 2007(10): 39 - 41.
- [24] 高保英. 复合酶法以及微波法提取甘草黄酮的比较研究[J]. 湖北中医杂志, 2004(6): 52 - 53.
- [25] 姜守刚,蒋建勤,王建营,等. 茶多酚的提取分离和分析鉴定研究[J]. 药学进展, 2005, 29(2): 72 - 77.
- [26] 魏福祥,曲恩超. 超临界 CO₂ 从苹果渣中萃取苹果多酚的工艺研究[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(7): 60 - 63.
- [27] 石莉莉,罗金跃. 超临界 CO₂ 提取花生壳中多酚类物质[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(5): 21 - 24.
- [28] 李群梅,杨昌鹏,李 健,等. 植物多酚提取与分离方法的研究进展[J]. 保鲜与加工, 2010, 56(10): 16 - 19.
- [29] 潘仲巍,朱锦富,李慧芬,等. 超滤膜分离技术提取茶多酚的研究[J]. 泉州师范学院学报, 2008, 26(04): 52 - 58.
- [30] 于 涛,钱 和. 膜分离技术在提取银杏叶黄酮类化合物中的应用[J]. 无锡轻工大学学报, 2004, 23(6): 55 - 58.
- [31] 严奉伟. 菜籽多酚的提取、纯化、结构鉴定与功能活性评价[D]. 武汉:华中农业大学, 2005.
- [32] 程春龙,李俊清. 植物多酚的定量分析方法和生态作用研究进展[J]. 应用生态学报, 2006, 17(12): 2 457 - 2 460.

- [33] Singleton O, Lamuela R. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin Ciocalteu reagent [J]. *Methods in Enzymology*, 1999,299:152 – 178.
- [34] 姚瑞祺. 植物多酚提取分离方法研究进展[J]. *农产品加工·学刊*,2011(5):84 – 85.
- [35] Khattab R, Eskin M, Aliani M, et al. Determination of sinapic acid derivatives in canola extracts using high – performance liquid chromatography[J]. *J Am Oil Chem Soc*,2010,87(2):147 – 155.
- [36] Nacz M, Pink J, Amarowicz R, et al. Multivariate model for the prediction of soluble condensed tannins in crude extracts of polyphenols from canola and rapeseed hulls[J]. *J Am Oil Chem Soc*,2001,78(4):411 – 414.
- [37] Yu Z, Dahlgren R A. Evaluation of methods for measuring polyphenols in conifer foliage [J]. *J Chem Ecol*, 2000,26(9):2119 – 2140.
- [38] Anderson R A, Leigh Broadhurst C L, Polansky M M, et al. Isolation and characterization of polyphenol type – A polymers from cinnamon with insulin – like biological activity[J]. *J Agric Food Chem*,2004,52(1):65 – 70.
- [39] Zacchi P, Eggers R. High – temperature pre – conditioning of rapeseed:A polyphenol – enriched oil and the effect of refining[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*,2008,110(2):111 – 119.
- [40] Azadmard – Damirchi S, Alirezalu, K, Achachloue F B. Microwave pretreatment of seeds to extract high quality vegetable oil [J]. *World Academy of Science, Engineering and Technology*,2011,81:513 – 516.
- [41] Spielmeier A, Wagner A, Jahreis G. Influence of thermal treatment of rapeseed on the canolol content [J]. *Food Chemistry*,2009,112(4):944 – 948.
- [42] Szydłowska – Czerniak A, Karlovits G, Ágnes Sosna – Sárdi, et al. Effect of Hydrothermal treatment of rapeseed on antioxidant capacity of the pressed rapeseed Oil [J]. *J Am Oil Chem Soc*,2009,86(8):817 – 825.
- [43] Szydłowska – Czerniak A, Karlovits G, Hellner G, et al. Effect of enzymatic and hydrothermal treatments of rapeseeds on quality of the pressed rapeseed oils:part II. Oil yield and oxidative stability [J]. *Process Biochemistry*,2010,45(2):247 – 258.
- [44] Szydłowska – Czerniak A, Karlovits G, Hellner G, et al. Effect of enzymatic and hydrothermal treatments of rapeseeds on quality of the pressed rapeseed oils. Part I: Antioxidant capacity and antioxidant content [J]. *Process Biochemistry*,2010,45(1):7 – 17.
- [45] Zacchi P, Eggers R, Jaeger P, et al. High temperature – short time pre – conditioning of rapeseed:a polyphenol – enriched oil and the effect of degumming[A]. *Proceedings of the 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering*[C]. Riode Janeiro,2005.
- [46] 刘琴,吴梨,石嘉悒,等. 油菜籽多酚的分布及加工过程对菜籽多酚含量的影响[J]. *食品科学*,2010,31(19):33 – 37.
- [47] Li H, Wu J, Rempel C B, et al. Effect of operating parameters on oil and phenolic extraction using supercritical CO₂ [J]. *J Am Oil Chem Soc*,2010,87:1081 – 1089.

(责任编辑:肖唐华)