

微波处理对葡萄种子油物理化学性质的影响^{*}

梁俊¹, 陈萍², B Dave Oomah³, David Godfrey³, Giuseppe Mazza³

(1 西北农林科技大学 园艺学院果树所, 陕西 西安 710065; 2 陕西省中医药研究院 中药研究所, 陕西 西安 710003;

3 Food Research Program, Agriculture and Agri-Food Canada, Pacific Agri-Food Research Centre,
Summerville, British Columbia, Canada V0H 1Z0)

[摘 要] 研究了葡萄种子微波干燥对葡萄种子油物理化学性质的影响。结果表明, 微波处理提高了葡萄种子油的产率, 增加了油的粘度、共轭双烯值、过氧化值和皂化值, 降低了叶绿素和类胡萝卜素含量(K_{410} 和 K_{670} 值)及对甲氧基苯胺值。醇洗葡萄种子去单宁处理降低了油色素值, 提高了共轭双烯值、对甲氧基苯胺值、过氧化值和皂化值。

[关键词] 葡萄种子油; 微波; 加热效应; 油质量; 物理化学性质

[中图分类号] S124+.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-2782(2002)01-0052-05

葡萄种子是酿酒工业残渣的主要成分。葡萄酿酒和葡萄果汁工业每年都有大量的残渣产生。这种包含葡萄种子的副产品到目前为止尚未被开发。从20世纪70年代初起, 人们就一直关心酿酒和果汁工业上废弃残渣的比较经济的处理方法。随着工业化进程的加快和消除环境污染项目的实施, 科学家们开始研究这种有潜在价值的副产品的回收利用问题^[1, 2]。Amerine等^[3]曾提出过从酿酒工业中回收这种副产品, 包括酒石酸盐、葡萄种子油、单宁、动物饲料和肥料。包含葡萄种子的酿酒工业残渣中含有相当量的果渣(380~520 g/kg)和约30~50 g/kg的葡萄^[1, 4]。从葡萄种子中可提取出大量有营养价值的产品和功能型食品, 如花青素、多酚类化合物、单宁、食用纤维、油和白藜芦醇(一种化学抗癌剂)^[5~8]。

葡萄种子中油的含量随葡萄品种和生长环境条件而有所不同, 但一般都在110~220 g/kg^[2]。红葡萄种子中油脂含量要比白葡萄种子高^[9]。含糖量高的葡萄品种, 其葡萄种子油含量也高^[10]。Kinsella^[11]简要总结了用作烹饪油的葡萄种子油的处理、特性、组成和应用, 并指出因其饱和脂肪酸含量低, 加工的食品可降低血液中的胆固醇。El-zeany等^[11]称葡萄种子油是一种很好的抗胆固醇病食用油和有食疗作用的油, 特别对动脉粥样硬化患者有良好作用。葡萄种子油作为一种特殊的特殊油种正在越来越广泛地应用于保健产品、芳香治疗品和化妆品中。

1 材料和方法

葡萄种子 采用机械方法采收的葡萄, 经过14 d发酵, 再经水平叶浆压榨机(Bucher-108)压榨后得到含有葡萄种子的残渣。葡萄种子由该残渣经旋转鼓风分离机(Tyler, PQ, 加拿大)用5 mm和3 mm筛子分离10 min得到, 再在实验室用实验室分离器(Cuthbert公司, Winnipeg, 加拿大)经空气分离净化, 这样得到的葡萄种子试验中称为未处理的葡萄种子。从残渣中得到的葡萄种子产率为 (221 ± 11) g/kg。

处理方法 对葡萄种子样品采用3种不同的热处理方法。样品在流动床(Lab-Line仪器公司, Melrose Park, IL, 美国)中于50℃干燥2 h。葡萄种子在型号为NN-S766WC(加拿大Mitsubishi电子公司, Mississauga, 安大略, 加拿大)的松下家用微波炉中以最大输出功率950 W于2 450 MHz微波干燥24 min, 微波中每隔3 min冷却并重新将样品混合均匀。葡萄种子在上述同一微波炉中连续微波干燥9 min。为了去除单宁, 未经处理的葡萄种子样品用自来水淋洗2 min, 然后用3倍体积的950 mL/L乙醇在搅拌(1 200 r/min, Caframo RZR50 Warton, 安大略, 加拿大)下提取8 h; 真空过滤除去乙醇, 再用950 mL/L乙醇用同样方法提取2次, 最后1次过滤后, 葡萄种子于25℃空气中干燥48 h。

* [收稿日期] 2001-02-16

[基金项目] 联合国开发计划署资助(CPR/91/110)

[作者简介] 梁俊(1963-), 男, 陕西高陵人, 副研究员, 硕士, 主要从事果树营养研究。

以上。所有葡萄种子样品均用样品粉碎机(Thomas Wiley Mill, 美国)粉碎,并过1 mm 筛网。

所有粉碎样品采用石油醚法^[12]提取油。1份未经处理的葡萄种子样品经液压器(Carber Press, 27.46 MPa, 加拿大)冷压来提取油,试验中称为冷压油。以在西班牙生产和包装的商品葡萄种子油(A ceites Borges Pont, S. A. Catalonia, 西班牙)产品为商品油,作为本试验的参照油。

分析方法 粉碎的葡萄种子油含量采用索氏提取法用石油醚提取6 h 测定。水分含量采用AOAC中描述的方法^[13]测定。葡萄种子油的皂化值、对甲氧基苯胺值和共轭双烯、三烯酸值采用AOCS中描述的方法^[14]测定,油的过氧化值使用 PeroXO quant 定量过氧化分析试剂(Pierce, Rockford, 美国)测定。油的色值用100 mL/L 油的正己烷溶液在410和670 nm 的吸光度表示,采用分光光度法测定(DU-640B, 贝克曼仪器公司, Fullerton, 美国)。油的粘度用可控制压力的Bohlin 电流计式CVO(Bohlin 仪器公司, 英国)测定,测定时使用钢质球碟几何体(20 mm, 2.9)在2.5~10 Pa 的剪切力范围内于25 测定。

试验至少重复3次。统计分析采用SA S 统计分析系统的通用线性模式(GLM),即Duncan 试验比较, Pearson 相关性分析。

2 结果和讨论

2.1 微波处理对葡萄种子温度和失重的影响

在葡萄种子的微波干燥过程中,种子的失重和种子温度都在不断增加(如图1)。微波干燥9 min 后,种子失重102.5 g/kg;此后,种子失重缓慢。种子温度在微波加热到9 min,葡萄种子温度从25 快速增加到110 ,此后保持恒定。到9 min 获得稳定不变的温度表明葡萄种子中已无游离水分,继续微波,种子吸收微波能量会突然减少。由于微波加热9 min 以后种子失重很少,因此种子样品可以连续9 min 在微波炉中进行干燥。在微波干燥过程中,种子失重和种子温度均随干燥时间而平行增加,这表明种子失重和种子温度之间存在线性相关,经统计相关性良好($r^2=0.968$)。当对干燥时间回归时,失重曲线符合能量模型($y=ax^b$, $r^2=0.981$),这与以前关于种子油的报道一致^[13]。在微波炉加热大豆和其

他种子过程中,也观察到了类似的温度和失重效应^[15]。

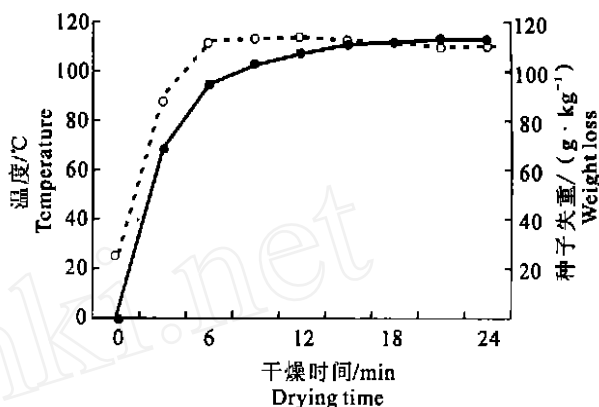


图1 微波时间与种子温度和失重的关系

---: 温度/ ; ---: 种子失重/(g·kg⁻¹)

Fig 1 Relationship between heating time and weight loss and temperature of grape seed in a microwave oven
---: Temperature/ ; ---: Weight loss

2.2 微波对葡萄种子油物理化学性质的影响

葡萄种子的含水量和含油量分别为 (126 ± 1) , (146 ± 1) g/kg。在不同处理中,葡萄种子水分含量和油含量完全不同。表1 依未处理、空气干燥、微波烘干24 min 到微波连续烘干9 min 顺序,水分含量依次降低,连续微波加热9 min 的种子水分含量最低(25 g/kg)。本试验测定的葡萄种子含油量 $((148 \pm 5)$ g/kg)与Izzo等^[9]得到的葡萄种子含油量相近(139 g/kg)。表1 表明,微波处理能提高种子的出油率,这一发现与芝麻种子烘焙的报道一致^[14]。与石油醚提取油相比,葡萄种子的冷压仅提取出相当于前者36%的油,然而,油的品质却高于溶剂法提取的油,这从表1 的低色值和表2 的低过氧化值可清楚地看出。对葡萄种子的各种处理大大降低了葡萄种子油中的叶绿素(吸收波长在670 nm)和类胡萝卜素色素(吸收波长在410 nm)的吸光值(表1)。商品油和冷压油的颜色最淡,在上述2个波长下的吸光度值最低(表1)。Albi等^[16]近来亦报道,植物油的热处理可降低色素。然而微波干燥大豆和芝麻同样可导致油变褐^[15]。通常在油的加工过程中,在670 nm 油吸光值的降低可能是由于叶绿素的降解,降解的产物在漂白过程中是难以去除的^[17]。本研究由微波干燥处理的葡萄种子获得的油的吸光值与微波处理过的大豆提取的大豆油的吸光值类似^[15]。

表 1 葡萄种子和葡萄种子油的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of grapeseed and grapeseed oil

样品 Sample	葡萄种子 Grapeseed		葡萄种子油 Grapeseed oil		
	水分/ (g · kg ⁻¹) Moisture	出油率/(g · kg ⁻¹) Oil yield	胡萝卜素(410 nm) 吸光度 Carotenoid K ₄₁₀	叶绿素(670 nm) 吸光度 Chlorophyll K ₆₇₀	粘度/(m · Pa · s) Viscosity
CK(未处理) Untreated	126 a	146 b	1.185 a	0.439 a	22.2 e
空气干燥 Air-dried	35 c	142 b	0.882 b	0.335 b	35.5 d
微波烘干 24 min Microwaved 24 min	29 d	154 a	0.819 c	0.299 c	44.1 b
微波烘干 9 min Microwaved 9 min	25 e	153 a	0.805 d	0.283 d	44.3 b
去单宁 Tannin-removed	67 b	145 b	0.428 e	0.154 e	41.6 c
冷压油 Cold-pressed	NA	53 c	0.179 f	0.060 f	46.3 a
商品油 Commercial	NA	NA	0.082 g	0.022 g	41.9 c

注:同一序列中标相同字母者,表示在方差分析(Duncan 多范围检验)中在 5% 水平时无显著性差异,NA 表示未检测。表 2 同。
Note: Those in a column followed by the same letter show no significant difference by Duncan's multiple-range test at the 5% level NA stands for "not analysed".

依表 1, 葡萄种子由未处理到微波干燥 9 min 的处理顺序, 油的粘度明显增加。常规加热(流动床干燥机)葡萄种子会促使油的粘度增加, 微波干燥, 会使油的粘度较未处理增加 1 倍。粘度的增加可能与由于碳链长度的增加而形成二聚物和多聚物有关^[16], 也可能与具有较高熔点的饱和脂肪酸有关^[17]。冷压油的粘度最大, 与商品红花油的粘度接近((47.5 ± 1.5) m · Pa · s, 在同一条件下测定), 商品葡萄种子油的粘度与去单宁的葡萄种子油的粘度接近。本研究测定的粘度值略微低于 Kensella^[1]报道的葡萄种子油在 25 的粘度范围 51 ~ 60 m · Pa · s。

2.3 微波对葡萄种子油化学性质的影响

葡萄种子通过微波干燥后其油的共轭双烯值明显增加, 而与微波干燥的时间无关(表 2), 在葡萄种

子的烘焙过程中, 也观察到了类似的共轭双烯值增加的现象^[18]。去除单宁的葡萄种子导致了油的共轭双烯值含量大大增加, 部分原因是由于色素组成的变化较大地影响了该波长下的吸光值, 这也可能表示去除单宁的同时也去除了抗氧化剂(如维生素 E)而引起大量亚油酸的氧化。冷压油的共轭双烯值明显高于微波处理、空气干燥和未处理的葡萄种子油的共轭双烯值。商品葡萄种子油的共轭双烯含量与空气干燥和未处理的葡萄种子接近。由未处理、微波处理 24 min 和冷压葡萄种子得到的油, 其共轭三烯值几乎相同(表 2), 这表明在这些处理过程中, 亚油酸的氧化差异非常小。空气干燥的葡萄种子, 其油的共轭三烯值最低, 连续微波干燥葡萄种子能明显增加油的共轭三烯值。商品葡萄种子油具有最高的共轭三烯值是由于经过了某些物理化学精炼处理。

表 2 葡萄种子油的化学性质

Table 2 Chemical properties of grapeseed oil

样品 Sample	双烯值 Diene value	三烯值 Triene value	对甲氧基苯胺值 Anisidine value	皂化值 Saponification value	过氧化值/ (mmol · kg ⁻¹) Peroxide value
CK(未处理) Untreated	0.428 d	0.015 c	8.5 b c	187.1 e	4.8 c
空气干燥 Air-dried	0.424 d	0.009 e	9.1 b c	195.9 b	4.5 d
微波烘干 24 min Microwaved 24 min	0.486 c	0.015 c	7.2 c	192.4 d	5.6 a
微波烘干 9 min Microwaved 9 min	0.491 c	0.020 b	7.5 c	196.0 b	5.4 b
去单宁 Tannin-removed	0.778 a	0.013 d	10.4 b	199.3 a	5.6 a
冷压油 Cold-pressed	0.518 b	0.014 cd	3.2 d	194.4 bc	1.9 f
商品油 Commercial	0.412 d	0.243 a	18.2 a	192.9 cd	2.1 e

经加热处理的种子,其油的对甲氧基苯胺值(AV)均 < 10 (新鲜全精炼油的推荐值),且与未处理的葡萄种子没有显著差异(表 2)。种子的醇洗去除单宁使得对甲氧基苯胺值增加。冷压葡萄种子得到的油具有最低的 AV 值,表明在无热的情况下,油的羰基化合物水平低。商品葡萄种子油的非常高的 AV 值也许恰好反映了油的长时间存放的结果。芝麻种子在电炉中烘焙时也观察到了 AV 值升高的现象^[15]。

分别采用空气干燥、微波烘干和去单宁处理,葡萄种子油皂化值明显增加,尤以去单宁过程最明显(表 2)。醇洗葡萄种子引起油的皂化值增加可能是由于种子中三甘油酯的断裂导致游离脂肪酸增加的缘故。高温也能使三甘油酯分解形成大量游离脂肪酸^[19]。空气干燥、连续微波处理和冷压葡萄种子处理得到的油有相似的皂化值。葡萄种子的间歇冷却微波处理,使得油的皂化值降低,与商品葡萄种子油的皂化值接近。本研究测定的葡萄种子油的皂化值在精炼油的标准范围内(185~196)^[19]。

冷压葡萄种子压榨的油,过氧化值为 1.9 mmol/kg ,葡萄种子在微波炉中连续加热 24 min 后提取的油的过氧化值显著提高到 5.6 mmol/kg (表

2)。与未处理的葡萄种子提取的油相比,葡萄种子的微波处理显著地提高了提取油的过氧化值($P < 0.0001$),并且与加热时间无关。然而,与种子的微波间歇加热 24 min 相比,连续微波炉加热葡萄种子会使提取油的过氧化值明显降低。与未处理的葡萄种子相比,空气干燥的葡萄种子油的过氧化值有所降低。去单宁的葡萄种子,油的过氧化值较高,可能反映了样品的某些亚油酸的降解。葡萄种子在烘焙时会导致其油的过氧化值升高,这以前也有报道^[18]。微波处理葡萄种子后葡萄种子油的过氧化值的变化与芝麻种子在 160℃ 烘焙时油的过氧化值的变化相似($1.4 \sim 5.4 \text{ mmol/kg}$)^[15]。虽然试验观察到各处理的过氧化值存在显著差异,但其变化不大,而且过氧化值远低于一般推荐的葡萄种子油的过氧化值($< 10 \text{ mmol/kg}$)。

上述数据表明,葡萄种子的微波条件作用能够改变油的品质。葡萄种子处理的结果,有些产生了积极的效果,如叶绿素水平的降低。微波干燥葡萄种子具有速度快的优点,通过恰当控制可用于生产高品质的油,这可望在食品工业和植物产品工业中得到应用。

[参考文献]

- [1] Kinsella J E. Grapeseed oil[J]. Food Technol, 1974, 28: 58- 60
- [2] Rice A C. Solid waste generation and byproduct recovery potential from winery residues[J]. Am J Enol Vitic, 1996, 27: 21- 26
- [3] Amerine M A, Berg H W, Cruess W V. The Technology of Winemaking[M]. 2th ed AVI Publishing: Westport, CT, 1967.
- [4] Larrauri J A, Ruperez P, Saura Calixto F. Antioxidant activity of wine pomace[J]. Am J Enol Vitic, 1996, 47: 369- 372
- [5] Bourzeix M, Weyland D, Heredia N. Study of catechins and procyanidins in grape clusters, wine and other vine products[J]. Bull O IV, 1986, 59: 1171- 1254
- [6] Mazza G. Anthocyanins in grapes and grape products[J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 1995, 35: 341- 371
- [7] Pezet R, Cuenat P H. Resveratrol in wine: Extraction from skin during fermentation and post-fermentation standing of must from gamay grapes[J]. Am J Enol, 1996, 47: 287- 290
- [8] Girard B, Mazza G. Functional grape and citrus products[A]. Mazza G. Functional Foods, Biochemical and Processing Aspects[C]. Lancaster, PA: Technomic Publishing, 1998. 139- 191.
- [9] Izzo R, Muratore G. Seed lipids from some varieties of grapes grown in Sicily: I. Fatty acid composition[J]. Riv Ital Sostanze Gras, 1993, 70: 601- 604
- [10] Teodorescu S, Doholici V, Hudea N, et al. Production and utilization of secondary products of winemaking[J]. Bull O IV, 1974, 47: 578- 588
- [11] El-Zeany B A, Abdel-Dawy M, Amer M M. Egyptian grapeseed oil. I. Extraction, constants, fatty acids and unsaponifiables[J]. Grasas Aceites, 1982, 33: 158- 161.
- [12] Oomah B D, Mazza G. Microwave oven drying for moisture determination in flax, canola and yellow mustard seeds[J]. Lebensm Wiss- Technol, 1992, 25: 523- 526
- [13] AOAC. Official methods of analysis[M]. 14th ed Washington D C: Association of Official Analytical Chemists, 1992
- [14] AOCS. Official methods and recommended practices of the American oil chemist's society[M]. 4th ed Champaign IL: AOCS, 1993

- [15] Yoshida H, Takagi S. Effect of seed roasting temperature and time on the quality characteristics of sesame (*Sesamum indicum*) oil[J]. J Sci Food Agric, 1997, 75: 19- 26
- [16] Albi T, Lanzon A, Guinda A, et al Microwave and conventional heating effects on some physical and chemical parameters of edible fats[J]. J Agric Food Chem, 1997, 45: 3 000- 3 003
- [17] Eskin N A M, McDonald B E, Przybylski R, et al Canola Oil[A]. Hui, Y H. Bailey's industrial oil and fat products, Vol 2, Edible Oil and Fat Products: Oil and Oilseeds, 5th ed[C]. New York: Wiley, 1996 1- 95
- [18] Gattusa A M, Fazio G, Cilluffo V, Grapeseed II. Characteristics and composition of the oil[J]. Rivista Soc Ital Aliment, 1983, 12: 47- 54
- [19] Molero-Gomez A, Pereyra-Lopez C, Martinez de la Ossa E. Recovery of grapeseed oil by liquid and supercritical carbon dioxide extraction: a comparison with conventional solvent extraction[J]. Chem Eng J, 1996, 61: 827- 831

Physic-chemical quality of grapeseed oil affected by microwave heating of grapeseed

LIANG Jun¹, CHEN Ping², B Dave Oomah³, David Godfrey³, Giuseppe Mazza³

(1 Institute of Pathology, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Xi'an, Shaanxi 710065, China;

2 Academy of Traditional Chinese Medicine of Shaanxi Province, Xi'an 710003, China;

3 Food Research Program, Agriculture and Agri-Food Canada, Pacific Agri-Food Research Centre,
Summerland, British Columbia, Canada V0H 1Z0)

Abstract: The effect of microwave and air-drying of grapeseeds on the physic-chemical quality of their oils were investigated. Microwave treatment improved oil yield and increased viscosity, conjugated dienes, peroxide values and saponification value while reducing chlorophyll (K₆₇₀) and carotenoid (K₄₁₀) pigment contents and *p*-anisidine values. Removal of tannin by washing grapeseed with alcohol resulted in oil with low pigment content (K₄₁₀ and K₆₇₀ values), high peroxide value and diene, *p*-anisidine, and saponification values. The results demonstrate the impact of using microwave heating in producing oil from grapeseed.

Key words: grapeseed oil; microwave; heating effect; oil quality; physic-chemical quality