

不同工艺制备辣椒籽油的体外抗氧化活性比较

Comparing antioxidant activity of pepper seeds oil in vitro produced by different process

刘 安¹ 罗 松² 李祁广² 杨鑫迪² 徐丹丹² 肖文军^{1,2,3}

LIU An¹ LUO Song² LI Qi-guang² YANG Xin-di² XU Dan-dan² XIAO Wen-jun^{1,2,3}

(1. 湖南农业大学国家植物功能成分利用工程技术研究中心, 湖南 长沙 410128; 2. 湖南农业大学园艺园林学院植物资源工程系, 湖南 长沙 410128; 3. 湖南省植物功能成分利用协同创新中心, 湖南 长沙 410128)

(1. National Research Center of Engineering Technology for Utilization of Botanical Functional Ingredients, Changsha, Hunan 410128, China; 2. Department of Plant Resources Engineering, College of Horticulture and Landscape Architecture, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China; 3. Provincial Co-Innovation Center of Utilization of Botanical Function Ingredients, Changsha, Hunan 410128, China)

摘要:采用体外抗氧化活性试验模型,以 Vc 和 V_E 作对照,比较研究超临界 CO₂ 萃取、石油醚萃取及超临界 CO₂ 萃取后脱色脱胶 3 种工艺制备的辣椒籽油的体外抗氧化活性。结果表明,不同工艺制备的辣椒籽油的还原能力以及对羟基自由基、超氧阴离子自由基和 H₂O₂ 的清除率从高到低依次为超临界萃取后脱色脱胶、超临界萃取、石油醚萃取,对 DPPH 自由基清除率从高到低依次为石油醚萃取、超临界萃取、超临界萃取后脱色脱胶;超临界萃取后脱色脱胶、超临界萃取、石油醚萃取 3 种工艺制备的辣椒籽油对超氧阴离子自由基的 IC₅₀ 分别为 0.09、0.13、0.34 mg/mL,对羟基自由基的 IC₅₀ 分别为 0.98、1.73、2.19 mg/mL,对 DPPH 自由基的 IC₅₀ 分别为 38.47、10.82、2.00 mg/mL;综合比较,采用超临界 CO₂ 萃取后脱色脱胶制备的辣椒籽油体外抗氧化性最好

关键词:辣椒籽油;超临界萃取;石油醚萃取;脱色;脱胶;体外抗氧化

Abstract: The antioxidant activity in vitro experimental model method is adopted, with control of Vc and V_E, a comparative study of supercritical CO₂ extraction and petroleum ether extraction and supercritical CO₂ extraction after degumming and bleaching of three kinds of process technology for preparation of pepper seed oil antioxidant activity. The results show that the reduction ability of pepper seed oil and the hydroxyl radical, superoxide anion free radicals and H₂O₂ scavenging rate from high to low process followed by super-

critical fluid extraction after degumming and bleaching, supercritical fluid extraction, petroleum ether extraction, DPPH free radical scavenging rate from high to low craft followed by petroleum ether extraction, supercritical fluid extraction, supercritical fluid extraction degumming and bleaching; Super critical fluid extraction after degumming and bleaching, supercritical fluid extraction, petroleum ether extraction of three kinds of technology to prepare the pepper seed oil on superoxide anion free radical IC₅₀ respectively 0.09 mg/mL, 0.13 mg/mL, 0.34 mg/mL. The IC₅₀ of hydroxyl radicals respectively for 0.98 mg/mL, 1.73 mg/mL, 2.19 mg/mL. The IC₅₀ of DPPH free radical respectively for 38.47 mg/mL, 10.82 mg/mL, 2.00 mg/mL; It is showed that the three kinds of process, pepper seed oil using supercritical CO₂ extraction after decolorization of the best.

Keywords: pepper seed oil; supercritical extraction; petroleum ether extraction; decolorization; degumming

中国辣椒资源丰富,常年种植面积约 135 万 hm²,总产量 3 500 万 t,产值约 700 亿元,居世界首位^[1]。辣椒籽约占辣椒全果干重的 40%,其大多作为辣椒加工的副产物被丢弃,导致资源浪费并产生污染^[2]。研究^[3-4]表明,辣椒籽中含油 20%~25%,主要成分为亚油酸、硬脂酸、棕榈酸、亚麻酸、油酸等,约占总量的 85%,且亚油酸含量约为不饱和脂肪酸的 70%,开发利用前景十分广阔。张军等^[5]通过 SD 大鼠试验研究了辣椒籽油抗氧化活性,结果表明,辣椒籽油能明显降低高血脂大鼠的甘油三酯和血清总胆固醇,还能通过提高大鼠红细胞内 SOD 活力来清除机体内的超氧阴离子。但辣椒籽油生产制备工艺对其抗氧化活性的影响研究尚未见报道。从国内外对亚油酸与亚麻酸等多不饱和脂肪酸抗氧化活性^[6-7]研究结果,可知多不饱和脂肪酸对在抗氧化作用

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目(编号:SCX1505);湖南省科技重大专项(编号:2015NK1003)

作者简介:刘安,女,湖南农业大学在读硕士研究生。

通讯作者:肖文军(1969—),男,湖南农业大学教授,博士。

E-mail: xiaowenjungong@163.com

收稿日期:2016-02-28

中具有重要作用,但制备工艺的不同,会使辣椒籽油中多不饱和脂肪酸占比不同,从而影响辣椒籽油的抗氧化活性。本研究拟采用超临界 CO₂ 萃取、石油醚萃取及超临界 CO₂ 萃取后脱色脱胶制备辣椒籽油,并比较 3 种工艺对其抗氧化活性的影响,旨在为辣椒籽油的深层开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

干辣椒籽:一级,市售;
V_c:纯度≥98%(HPLC 检测),国药集团化学试剂有限公司;
V_E:纯度≥98%(HPLC 检测),德国 Ruibio 公司。

1.2 试剂

1,1-二苯基-2-苦基肼(DPPH):分析纯,美国 Sigma 公司;
石油醚:沸程 60~90 ℃,纯度≥98%,百灵威科技有限公司;
铁氰化钾、三氯乙酸、三氯化铁、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、无水乙醇、浓盐酸、三羟基氨基甲烷、邻苯三酚、30%双氧水、水杨酸、七水合硫酸亚铁:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.3 仪器设备

电子分析天平:FA2014N 型,上海精密科学仪器有限公司;
数显恒温水浴锅:HH-2 型,金坛市金城国胜实验仪器厂;
封闭电炉:MB 型,北京科伟永兴仪器有限公司;
紫外可见分光光度计:WFZ UV-2102 PCS 型,尤尼柯(上海)仪器有限公司;
超声波清洗器:KQ3200E 型,昆山市超声仪器有限公司;
离心机:800 型,江苏金坛市大地自动化仪器厂。

1.4 方法

1.4.1 辣椒籽粉的制备 将辣椒籽用粉碎机打碎成粉,并选用 60 目筛过筛,得到过筛后的辣椒籽粉。
1.4.2 不同工艺辣椒籽油的制备
(1) 超临界 CO₂ 萃取:采用超临界 CO₂ 萃取工艺,并选用 60 目过筛后的辣椒籽粉,在温度 40 ℃、压力 35 MPa 条件下萃取 120 min。
(2) 超临界 CO₂ 萃取后脱色脱胶:在超临界 CO₂ 萃取的辣椒籽油中加入少量磷酸搅拌,再加入沸水振荡静止分层制备脱胶辣椒籽油,然后在脱胶辣椒籽油中加入活性炭,120 ℃加热 30 min,过滤。
(3) 石油醚萃取:取辣椒籽粉,以沸程为 60~90 ℃的石油醚为提取剂,在料液比 1:6(g/mL)、温度 60 ℃条件下提取 90 min,即可获得石油醚萃取辣椒籽油。
1.4.3 还原能力的测定 分别将超临界 CO₂ 萃取、石油醚萃取及超临界 CO₂ 萃取后脱色脱胶 3 种工艺制备的辣椒籽油用无水乙醇溶液配成 0.04,0.08,0.12,0.16 mg/mL,取 1.00 mL 上述溶液于试管中,参照文献[8]和[9]的方法测定

其还原能力。以 V_c 和 V_E 作对照,分别用去离子水和无水乙醇配置成与本试验溶液质量浓度相等的对照液。
1.4.4 清除超氧阴离子(O₂⁻·)能力的测定 分别将超临界 CO₂ 萃取、石油醚萃取及超临界 CO₂ 萃取后脱色脱胶 3 种工艺制备的辣椒籽油用无水乙醇溶液配成 0.02,0.04,0.06,0.08 mg/mL,取 1.00 mL 上述溶液于试管中,参照文献[10]的方法测定其清除 O₂⁻· 的能力。以 V_c 和 V_E 作对照,分别用去离子水和无水乙醇配置成与本试验溶液质量浓度相等的对照液。
1.4.5 清除 H₂O₂ 能力的测定 分别将超临界 CO₂ 萃取、石油醚萃取及超临界 CO₂ 萃取后脱色脱胶 3 种工艺制备的辣椒籽油用无水乙醇溶液配成 0.02,0.04,0.06,0.08 mg/mL,取 2.50 mL 上述溶液于试管中,参照文献[11]的方法测定其清除 H₂O₂ 的能力。以 V_c 和 V_E 作对照,分别用去离子水和无水乙醇配置成与本试验溶液质量浓度相等的对照液。
1.4.6 清除 DPPH 自由基(DPPH·)能力的测定 分别将超临界 CO₂ 萃取、石油醚萃取及超临界 CO₂ 萃取后脱色脱胶 3 种工艺制备的辣椒籽油用无水乙醇溶液配成 2,4,6,8 mg/mL,取 3 mL 上述溶液于试管中,参照文献[12]的方法测定其清除 DPPH· 的能力。以 V_c 和 V_E 作对照,分别用去离子水和无水乙醇配置成与本试验溶液质量浓度相等的对照液。
1.4.7 清除羟基自由基(·OH)能力的测定 分别将超临界 CO₂ 萃取、石油醚萃取及超临界 CO₂ 萃取后脱色脱胶 3 种工艺制备的辣椒籽油用无水乙醇溶液配成 0.2,0.4,0.6,0.8 mg/mL,取 1 mL 上述溶液于试管中,参照文献[13]的方法测定其清除·OH 的能力。以 V_c 和 V_E 作对照,分别用去离子水和无水乙醇配置成与本试验溶液质量浓度相等的对照液。

2 结果与分析

2.1 不同工艺制备辣椒籽油的还原能力比较

由图 1 可知,3 种工艺制备的辣椒籽油的还原能力均随着质量浓度的增加而增强,从高到低的依次为超临界萃取后脱色脱胶、超临界萃取、石油醚萃取。这是由于石油醚与超临界 CO₂ 的极性不同以及脱色脱胶工艺除去了超临界 CO₂ 辣椒籽油中部分胶类杂质和色素,使得 3 种工艺制备的辣椒籽油的物质组成有所不同所致。与 V_c 和 V_E 相比,3 种工艺制备辣椒籽油的还原能力均优于 V_E 而比 V_c 稍弱。

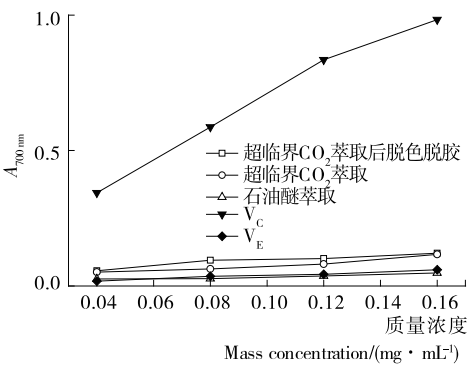


图 1 不同工艺制备辣椒籽油的还原能力比较
Figure 1 Reducing power of pepper seed oil produced different processes

2.2 不同工艺制备辣椒籽油清除超氧阴离子($O_2^- \cdot$)能力比较

由图 2 可知,3 种工艺制备的辣椒籽油对 $O_2^- \cdot$ 的清除率均随着质量浓度的增大而增加,其清除能力从高到低依次为超临界萃取后脱色脱胶、超临界萃取、石油醚萃取,其 IC_{50} 分别为 0.09,0.13,0.34 mg/mL。可见石油醚萃取的辣椒籽油对 $O_2^- \cdot$ 的清除率仅为超临界 CO_2 萃取后脱色脱胶辣椒籽油的 1/3 左右。与 V_c 和 V_E 相比,3 种辣椒籽油随质量浓度增加对 $O_2^- \cdot$ 的清除率均只有小幅增长,明显小于 V_c 的增幅,当质量浓度为 0.06 mg/mL 时,清除能力均比 V_c 弱,而超临界 CO_2 萃取及其脱色脱胶制备的辣椒籽油对 $O_2^- \cdot$ 的清除率均优于 V_E 。

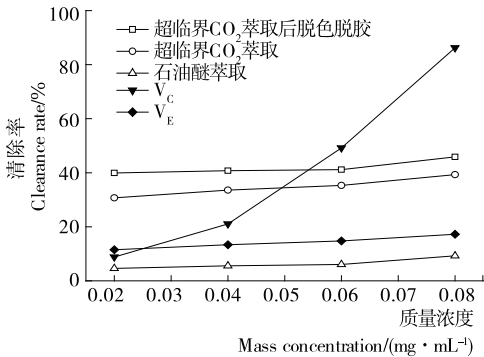


图 2 不同工艺制备辣椒籽油清除 $O_2^- \cdot$ 能力比较
Figure 2 Superoxide anion radicals scavenging rate of pepper seed oil produced by different processes

2.3 不同工艺制备辣椒籽油清除 H_2O_2 能力比较

由图 3 可知,3 种工艺制备的辣椒籽油对 H_2O_2 的清除率从高到低依次为超临界萃取后脱色脱胶、超临界萃取、石油醚萃取,当质量浓度超过 0.04 mg/mL 后,3 种辣椒籽油对 H_2O_2 的清除率均在 90% 以上,且随着质量浓度的增大清除率随之增加。与 V_c 和 V_E 相比,3 种工艺制备的辣椒籽油对 H_2O_2 的清除能力均比 V_c 、 V_E 强。

2.4 不同工艺制备辣椒籽油清除 DPPH 自由基(DPPH·)能力比较

由图 4 可知, V_c 对 DPPH· 的清除率一直稳定在 95% 左右,而超临界 CO_2 萃取后脱色脱胶以及石油醚萃取制备的

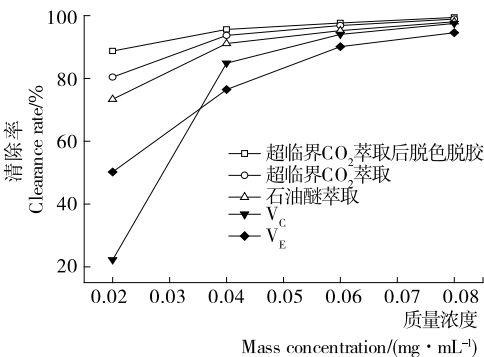


图 3 不同工艺制备辣椒籽油清除 H_2O_2 能力比较
Figure 3 Hydrogen peroxide scavenging rate of pepper seed oil produced by different processes

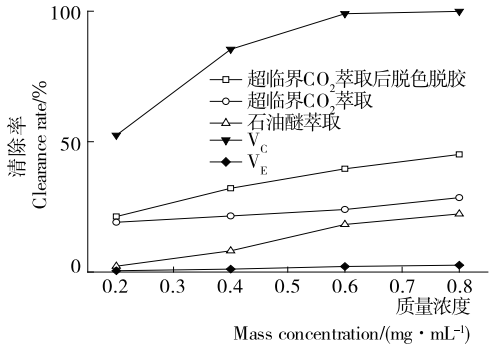


图 4 不同工艺制备辣椒籽油清除 DPPH· 能力比较
Figure 4 DPPH radicals scavenging rate of pepper seed oil produced by different processes

辣椒籽油对 DPPH· 的清除率随着质量浓度的增加而持续增加,超临界 CO_2 萃取的辣椒籽油对 DPPH· 的清除率仅在 2~4 mg/mL 时迅速增加。从高到低的工艺依次为石油醚萃取、超临界萃取、超临界萃取后脱色脱胶, IC_{50} 分别为 2.00, 10.82, 38.47 mg/mL,在 2~8 mg/mL 时,超临界 CO_2 萃取后脱色脱胶辣椒籽油对 DPPH· 清除率较低均在 5% 以下,而石油醚萃取辣椒籽油对 DPPH· 的清除率均在 50% 以上;与 V_c 和 V_E 相比,超临界 CO_2 萃取及其脱色脱胶制备的辣椒籽油对 DPPH· 的清除率均比 V_c 和 V_E 低,而石油醚萃取制备的辣椒籽油却优于 V_E ,但比 V_c 稍弱。这是因为 DPPH 分子结构中的氮原子上的单一电子有吸电子作用,当 DPPH 溶液中加入抗氧化剂时,氮原子吸收来自抗氧化剂的电子达到清除 DPPH· 的效果^[14]。

2.5 不同工艺制备辣椒籽油清除羟基自由基($\cdot OH$)能力比较

由图 5 可知,3 种工艺制备的辣椒籽油对 $\cdot OH$ 的清除率均随质量浓度的增加而增加,其中超临界萃取后脱色脱胶的辣椒籽油表现优异, IC_{50} 分别为 0.98, 1.73, 2.19 mg/mL,其中石油醚萃取制备的辣椒籽油对 $\cdot OH$ 的清除率显著低于超临界 CO_2 萃取及其脱色脱胶制备的辣椒籽油;与 V_c 和 V_E 相比,3 种工艺制备的辣椒籽油对 $\cdot OH$ 的清除率均优于 V_E 而比 V_c 稍弱。

3 结论

通过以上研究,说明不同工艺制备辣椒籽油对其体外抗

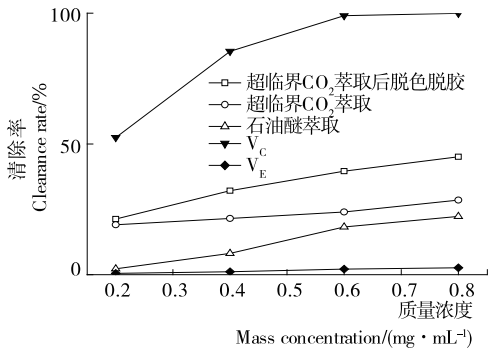


图 5 不同工艺制备辣椒籽油清除 $\cdot OH$ 能力比较
Figure 5 Hydroxyl free radicals scavenging rate of pepper seed oil produced by different processes

(下转第 219 页)

167-171.

[36] 何余堂, 何婉莺, 刘贺, 等. 壳聚糖涂膜对鲜食玉米保鲜的技术研究[J]. 沈阳师范大学学报: 自然科学版, 2015, 33(4): 498-501.

[37] EISSA H A A. Effect of chitosan coating on shelf life and quality of fresh-cut mushroom[J]. Journal of Food Quality, 2007, 30(5): 623-645.

[38] 唐琳, 刘树, 海张娜. 壳聚糖涂膜技术对 MP 莴苣保鲜效果的研究[J]. 山东师范大学学报: 自然科学版, 2003, 18(4): 79-81.

[39] 于有伟, 李惠, 邸金花, 等. 壳聚糖植酸天然复合涂膜对鲜切莲藕保鲜效果的研究[J]. 中国食品学报, 2012, 12(3): 131-136.

[40] 余江涛, 谢晶. 生菜保鲜技术研究现状[J]. 食品与机械, 2013, 29(5): 226-229.

[41] 郭娟, 张进, 闫丹丹. 鲜切生菜联合保鲜技术研究[J]. 食品与机械, 2015, 31(2): 199-202.

[42] TECHAVUTHIPORN C, BOONYARITTHONGCHAI P. Effect of prestorage short-term Anoxia treatment and modified atmosphere packaging on the physical and chemical changes of green asparagus[J]. Postharvest Biology & Technology, 2016, 117: 64-70.

[43] 高雪, 王然, 朱俊向, 等. 冰温结合自发气调包装贮藏对鲜切西兰花保鲜效果的影响[J]. 中国食品学报, 2013, 13(12): 122-128.

[44] 徐长妍, 刘杰, 陈焕霓. 鲜切西兰花不同 PE 薄膜保鲜包装技术研究[J]. 食品科技, 2011, 36(7): 40-44.

[45] RODOV V, HOREV B, GOLDMAN G. et al. Model-driven development of micro perforated active modified atmosphere packaging for fresh-cut produce[J]. Acta Horticulturae, 2007, 746(746): 83-88.

[46] 孙炳新, 杨金玲, 赵宏侠, 等. 鲜切果蔬包装的研究现状与进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(7): 392-396, 400.

[47] 陈学红, 秦卫东, 马利华, 等. 高氧气调包装对鲜切莴苣抗氧化活性的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(8): 313-317.

[48] 刘敏, 谢晶. 菠菜 MAP 保鲜及低温贮藏研究[J]. 湖北农业科学, 2008, 47(9): 1 073-1 076.

[49] 余江涛, 谢晶. 臭氧水处理结合气调包装对鲜切生菜保鲜效果的影响[J]. 食品与机械, 2015, 31(1): 111-115.

[50] TOMAS-CALLEJAS A, BOLUDA M, ROBLES P A, et al. Innovative active modified atmosphere packaging improves overall quality of fresh-cut red chard baby leaves[J]. LWT- Food Science and Technology, 2011, 44(6): 1 422-1 428.

[51] 庄荣福, 李金雨, 林光荣, 等. 金针菇的贮藏保鲜技术及其生理生化基础[J]. 福建农业大学学报, 2000, 29(3): 319-322.

[52] 张琪, 张伟阳, 陈晓东, 等. 聚乳酸薄膜真空包装对金针菇保鲜效果的研究[J]. 食品工业, 2014, 35(3): 91-95.

(上接第 167 页)

[3] 郭艳华, 胡思前. 马蹄皮提取物的抗氧化活性研究[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(10): 128-130.

[4] 罗杨合. 马蹄皮资源化利用研究[J]. 应用化工, 2009, 38(9): 1 368-1 370.

[5] 王颖, 曾霞, 周天, 等. 荸荠多糖提取条件研究[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(10): 49-51.

[6] 王颖, 王国红, 曾霞, 等. 响应面法优化荸荠多糖的提取工艺[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(6): 112-116.

[7] 王忠合, 王军, 黎建文. 荸荠多糖的提取及特性研究[J]. 食品科技, 2012, 37(7): 196-198, 205.

(上接第 170 页)

氧化活性的影响较大,其中采用超临界 CO₂ 萃取后脱色脱胶制备的辣椒籽油体外抗氧化性最好。但是还需经过细胞试验等来确定其体内抗氧化活性。

参考文献

[1] 王继榜. 我国辣椒产业现状及发展趋势综述[J]. 安徽农学通报, 2013, 19(19): 64-78.

[2] 韩文杰, 张俊强, 袁新英, 等. 辣椒籽油的抗氧化性和生产方法的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(4): 149-152.

[3] 张甫生, 宁娜, 肖丽, 等. 精炼辣椒籽油的品质分析研究[J]. 食品工业, 2013, 34(5): 163-167.

[4] 朱姐. 辣椒籽综合开发利用前景分析[J]. 中国调味品, 2014, 39(1): 120-123.

[5] 张军, 韩伟, 马寅斐, 等. 辣椒籽油抗氧化降血脂保健功能研究[J]. 农产品加工: 创新版, 2009(6): 32-34.

[6] ZAMARIA N. Alteration of polyunsaturated fatty acid status

[8] 扈瑞平, 张兴夫, 杜玲, 等. 沙葱多糖 Seavage 法除蛋白工艺的研究[J]. 内蒙古大学学报: 自然科学版, 2009, 50(6): 658-662.

[9] 梁艳, 应苗苗, 吕英华, 等. 微波辅助提取仙人掌多糖的工艺研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(7): 159-162.

[10] HU Chun, CAI Yi-zhong, LI Wen-de, et al. Anthocyanin characterization and bioactivity assessment of a dark blue grained wheat extract[J]. Food Chemistry, 2007, 104(3): 955-961.

[11] 郭晓青, 陈晓靓, 杨春梅, 等. 紫苏叶活性成分及抗氧化性研究[J]. 食品与机械, 2014, 30(4): 179-181, 185.

[12] 贾小丽, 程烨, 孙艳辉, 等. 牛蒡多糖的提取工艺及抗氧化性分析[J]. 粮食与食品工业, 2015, 22(6): 51-56.

andmetabolism in health and disease[J]. Reprod Nutr. Dev., 2004, 44(3): 273-282.

[7] 来伟旗, 张岭, 刘臻, 等. 多不饱和脂肪酸抗氧化功能的人体实验[J]. 职业与健康, 2011, 27(23): 2 707-2 708.

[8] 黄明亚, 陈祥贵, 何宇新, 等. 加工工艺对石榴浓缩汁抗氧化能力的影响[J]. 食品与机械, 2011, 27(6): 92-95.

[9] 李加兴, 余娇, 黄诚, 等. 猕猴桃籽油的体外抗氧化活性[J]. 食品科学, 2012, 35(23): 51-54.

[10] 杨宏志, 李静. 亚麻木酚素的抗氧化性能[J]. 食品科学, 2011, 32(3): 27-29.

[11] 王静, 张京楼, 王铎喜, 等. 海参多肽的抗氧化性能研究[J]. 食品与机械, 2010, 26(2): 62-70.

[12] 张乔会, 王建中, 逢锦慧, 等. 杜香多糖的抗氧化活性及物理性质研究[J]. 食品与机械, 2015, 31(5): 206-209.

[13] 刘光宪, 冯建雄, 王辉, 等. 不同纯化方法对花生多糖抗氧化活性的影响[J]. 食品与机械, 2014, 30(1): 189-191.

[14] 李铨军, 崔胜云. 抗坏血酸清除 DPPH 自由基的作用机理[J]. 食品科学, 2011, 32(1): 86-90.