

滇牡丹籽油的脂肪酸组成及不同天然抗氧化剂对其货架期的影响

张水滔,徐娟,高明,汪靖然,张紫荆,李云仙

(西南林业大学 化学工程学院,昆明 650224)

摘要:采用气相色谱法测定了滇牡丹籽油中的主要脂肪酸组成及含量,通过 Rancimat 法测定了滇牡丹籽油的氧化稳定性,并分析比较了不同天然抗氧化剂对滇牡丹籽油的抗氧化效果,进而推测出滇牡丹籽油在常温 20℃ 下的货架期。结果表明:滇牡丹籽油的主要脂肪酸组成为油酸 0.46%、亚油酸 15.48%、亚麻酸 74.09%、棕榈酸 6.62%、硬脂酸 1.37%,其中不饱和脂肪酸含量高达 90.03%;天然抗氧化剂的抗氧化效果为原花青素 > 滇牡丹籽黄酮 > 二氢杨梅素 > V_E > V_C > 茶多酚 > β -胡萝卜素,添加 0.04% 原花青素时,常温 20℃ 下滇牡丹籽油的货架期为 179.83 d。

关键词:滇牡丹籽油;Rancimat 法;氧化稳定性;天然抗氧化剂;货架期

中图分类号:TS225;TS202.3 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)03-0124-03

Fatty acid composition of peony seed oil and its shelf life affected by different natural antioxidants

ZHANG Shuitao, XU Juan, GAO Ming, WANG Jingran,
ZHANG Zijing, LI Yunxian

(School of Chemical Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: The composition and content of main fatty acids in peony seed oil were determined by gas chromatography, and the oxidation stability of peony seed oil was determined by Rancimat method, and the antioxidant effects of different natural antioxidants on peony seed oil were compared to conjecture the shelf life of peony seed oil at room temperature 20℃. The results showed that peony seed oil was mainly composed of oleic acid 0.46%, linoleic acid 15.48%, linolenic acid 74.09%, palmitic acid 6.62% and stearic acid 1.37%, and the content of unsaturated fatty acid was up to 90.03%. The antioxidant effect of natural antioxidant procyanidine was the best, followed by peony seed flavonoids, two hydrogen myricetin, V_E , V_C , tea polyphenols and β -carotene. The shelf life of peony seed oil stored at room temperature 20℃ was 179.83 d with 0.04% procyanidine added.

Key words: peony seed oil; Rancimat method; oxidation stability; natural antioxidant; shelf life

滇牡丹(*Paeonia delavayi*)是芍药科(Paeoniaceae)芍药属(*Paeonia*)的一种药赏多用型植物,为我国西南地区特有种,是珍贵的牡丹育种材料^[1-2]。牡丹籽油又称丹皮籽油^[3-4],是我国特有的木本坚果油。

研究发现,牡丹籽油因富含不饱和脂肪酸(含量高达 90%),特别是人体中的必需脂肪酸—— α -亚麻酸(含量高达 40%)而倍受关注^[5-6]。

滇牡丹籽油在储存加工过程中极易受光、热和某些金属的影响,发生氧化酸败^[7]。解决这个问题最为有效且最为普遍的办法就是添加抗氧化剂,但效果良好的合成抗氧化剂 TBHQ 等存在一些安全问题^[8],而天然抗氧化剂更加符合消费者对于绿色、健康的追求^[9]。

收稿日期:2017-06-24;修回日期:2017-11-17

基金项目:云南省大学生创新创业训练计划项目

作者简介:张水滔(1994),男,在读本科,专业为应用化学(E-mail)1055405121@qq.com。

通信作者:李云仙,实验师,博士(E-mail)9177257@qq.com。

目前,油脂稳定性检测的方法主要包括 Sylvester 实验法、FIRA - Astell 仪器法、活性氧法、油脂氧化稳定性测定仪实验法(Rancimat 法)和 CDM 法等^[10]。Rancimat 法是将样品在一定的温度下连续通入空气测定其氧化诱导时间,氧化诱导时间越长表明该油脂样品的氧化稳定性越好^[11-12],此法测定时保证每个样品不受干扰,且省时省力、准确方便。本研究首先采用气相色谱法测定滇牡丹籽油的脂肪酸组成及含量,然后采用 Rancimat 法对添加不同天然抗氧化剂滇牡丹籽油的氧化稳定性进行测定,进而推测出滇牡丹籽油在常温 20℃ 下的货架期,考察不同天然抗氧化剂对滇牡丹籽油的抗氧化效果,为滇牡丹籽油的生产、储存提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

滇牡丹籽油(机械榨取,购于云南丽江);油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、硬脂酸甲酯、棕榈酸甲酯、正庚烷均为色谱纯;98% 浓硫酸、石油醚、甲醇、氢氧化钾均为分析纯; β -胡萝卜素(97%)、茶多酚(98%)、维生素 E(V_E)(98%)、二氢杨梅素(98%)、原花青素($\geq 95\%$)、抗坏血酸(V_C)(99.7%)均为食品级;滇牡丹籽黄酮为实验室自制。

1.1.2 仪器与设备

AUX220 型电子天平(日本岛津),873 型油脂氧化稳定测定仪(瑞士万通),GC-7890A 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司),RV10 控制型旋转蒸发器(德国 IKA),PS-10 型超声波清洗仪,HH-S420 型恒温水箱,DHG-9123A 型电热恒温鼓风干燥箱。

1.2 实验方法

1.2.1 滇牡丹籽油的脂肪酸组成及含量测定

甲酯化:取 1.0 g 左右油样,加入 20 mL 1% 的氢氧化钾-甲醇溶液,加热回流至溶液澄清透明后再加入 25 mL 1 mol/L 的硫酸-甲醇溶液,煮沸 40 min,撤离火源,冷却。将冷却后的溶液转入分液漏斗,加入 10 mL 正庚烷洗涤烧瓶并转入分液漏斗中,在分液漏斗中加入 50 mL 蒸馏水,洗涤至中性,分离脂层,干燥,用进样器取 2 μ L 上机。

气相色谱条件:HP-innowax 色谱柱;汽化室温度 250℃;二阶程序升温,初始温度 140℃,以 5℃/min 升温至 180℃,再以 10℃/min 升温至 240℃,保持 1 min;FID 检测器温度 300℃;进样量 2 μ L,磺基水杨酸为内标物。

1.2.2 滇牡丹籽油氧化稳定性的测定

按照文献[13]的方法以 Rancimat 法测定未添

加及添加天然抗氧化剂滇牡丹籽油的氧化诱导时间。测定样品质量 3 g(精确至 0.01 g),空气流速 10 L/h,温度范围设为 80~120℃。参考 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》确定 7 种天然抗氧化剂 β -胡萝卜素、茶多酚、 V_E 、二氢杨梅素、原花青素、 V_C 、滇牡丹籽黄酮添加量均为 0.04%(为保证抗氧化剂充分溶解,可适当利用超声波处理)。

1.2.3 温度外推法计算货架期^[14-15]

根据 1.2.2 测定 80~120℃ 未添加及添加天然抗氧化剂滇牡丹籽油的氧化诱导时间,按照以下公式(Arrhenius 经验公式变形)绘制氧化诱导时间的自然对数与目标温度的线性拟合曲线,用外推法推算常温 20℃ 下未添加及添加天然抗氧化剂时滇牡丹籽油的货架期。

$$T = \frac{\ln t - \ln A}{B}$$

式中: A 、 B 为计算系数; T 为目标温度,℃; t 为氧化诱导时间,h。

2 结果与分析

2.1 滇牡丹籽油脂肪酸组成

滇牡丹籽油经甲酯化后,在设定的气相色谱条件进行实验,根据各脂肪酸的保留时间定性,面积归一化法定量,分析得到滇牡丹籽油主要脂肪酸组成及含量,结果如表 1 所示。

表 1 滇牡丹籽油的主要脂肪酸组成及含量

脂肪酸	保留时间/min	含量/%
油酸	6.718	0.46
亚油酸	7.330	15.48
亚麻酸	8.303	74.09
棕榈酸	4.558	6.62
硬脂酸	6.416	1.37
不饱和脂肪酸		90.03

由表 1 可知,滇牡丹籽油的脂肪酸主要由油酸、亚油酸、亚麻酸、棕榈酸、硬脂酸组成,其中亚麻酸含量高达 74.09%。亚麻酸具有预防心脑血管病、降血脂、降低临界性高血压、抑制癌症的发生和转移、抑制过敏反应、抑制衰老和增强智力的作用。滇牡丹籽油中不饱和脂肪酸含量超过 90%,其具有调节血脂、清理血栓、免疫调节、维护视网膜提高视力和补脑健脑的作用。

2.2 滇牡丹籽油氧化稳定性

按照 1.2.2 的方法测定 80~120℃ 下未添加天然抗氧化剂滇牡丹籽油的氧化诱导时间,并利用温度外推法得到 $\ln t$ 与 T 的线性拟合曲线如图 1 所示。

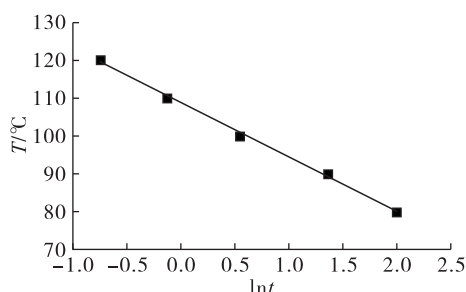


图1 滇牡丹籽油的温度外推法线性拟合曲线

由图1可知, $\ln t$ 与 T 的线性拟合关系良好, 随着温度的升高, 氧化诱导时间逐渐缩短, 且温度每升高 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 其氧化诱导时间缩短约为 50% 。说明滇牡丹籽油在给氧量一定的条件下, 其氧化稳定性对温度的变化非常敏感。

按照 1.2.3 的方法, 绘制添加不同天然抗氧化剂滇牡丹籽油的 $\ln t - T$ 曲线, 并采用温度外推法推算出常温 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下添加不同天然抗氧化剂时滇牡丹籽油的货架期, 结果如表 2 所示。

表2 添加不同天然抗氧化剂对滇牡丹籽油货架期的影响

天然抗氧化剂	110 °C 的氧化诱导时间/h	常温 20 °C 的货架期/d	相关系数
空白	0.92	20.21	0.997 9
β -胡萝卜素	4.51	92.45	0.997 2
茶多酚	5.75	106.19	0.995 6
V_E	5.84	128.28	0.998 2
二氢杨梅素	7.06	148.63	0.997 7
原花青素	7.81	179.83	0.998 9
V_C	5.28	119.98	0.998 4
滇牡丹籽黄酮	7.51	170.91	0.998 8

由表 2 可知, 空白组的滇牡丹籽油在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的氧化诱导时间为 0.92 h , 常温 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的货架期为 20.21 d 。而添加 7 种不同天然抗氧化剂之后, 滇牡丹籽油的氧化诱导时间均有不同程度延长, 说明这些天然抗氧化剂对滇牡丹籽油的氧化有一定的抑制作用, 添加 β -胡萝卜素后滇牡丹籽油在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的氧化诱导时间最短, 为 4.51 h , 常温 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的货架期为 92.45 d ; 添加原花青素后滇牡丹籽油在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的氧化诱导时间最长, 达到 7.81 h , 常温 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的货架期为 179.83 d 。

3 结论

(1) 采用气相色谱法测定了滇牡丹籽油的主要脂肪酸组成, 为油酸 0.46% 、亚油酸 15.48% 、亚麻酸 74.09% 、棕榈酸 6.62% 、硬脂酸 1.37% , 其中不饱和脂肪酸含量高达 90.03% 。滇牡丹籽油不饱和脂肪酸含量高, 其中亚麻酸含量高达 74.09% , 说明滇牡丹籽油是一种具有很高营养价值和保健功能的

功能性食用油。

(2) 通过 Rancimat 法测定了不同天然抗氧化剂对滇牡丹籽油的抗氧化作用。结果表明, 在天然抗氧化剂添加量为 0.04% 的情况下, β -胡萝卜素的抗氧化效果最差, $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的氧化诱导时间只有 4.51 h , 常温 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的货架期为 92.45 d ; 原花青素的抗氧化效果最好, $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的氧化诱导时间最长, 达到 7.81 h , 常温 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的货架期为 179.83 d 。

参考文献:

- [1] 龚洵, 潘跃芝, 杨志云. 滇牡丹的多样性和现状评估[J]. 西北植物学报, 2003, 23(2): 218-223.
- [2] 张艳丽, 李正红, 马宏, 等. 滇牡丹花色类群性状变异分析[J]. 中国观赏园艺研究进展, 2011, 33(2): 183-190.
- [3] 庞雪凤, 何东平, 胡传荣, 等. 牡丹籽油的提取及蛋白制备工艺的研究[J]. 食品工业, 2013, 34(8): 73-76.
- [4] 何春年, 肖伟, 李敏, 等. 牡丹种子化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(11): 1428-1431.
- [5] KIM K B, NAM Y A, KIM H S, et al. α -Linolenic acid: nutraceutical, pharmacological and toxicological evaluation[J]. Food Chem Toxicol, 2014, 70: 163-178.
- [6] HAN J G, LIU Z, LI X Q, et al. Diversity in seed oil content and fatty acid composition in three tree peony species with potential as sources of ω -3 fatty acids[J]. J Hort Sci Biotechnol, 2016(9): 175-179.
- [7] 邱海丽, 刘树彬, 于宏伟, 等. 食用植物油的抗氧化研究进展[J]. 煤炭与化工, 2013, 36(4): 31-34.
- [8] OKUBO T, YOKOYAMA Y, KANO K, et al. Cell death induced by the phenolic antioxidant *tert*-butylhydroquinone and its metabolite *tert*-butylquinone in human monocytic leukemia U937 cells[J]. Food Chem Toxicol, 2003, 41: 679-688.
- [9] 郑诗超, 张锐利, 汪学荣, 等. 天然抗氧化剂在油脂中的应用研究[J]. 中国食品添加剂, 2003(5): 77-79, 86.
- [10] 曹万新, 徐廷丽. 功能性油脂研究进展[J]. 中国油脂, 2004, 29(12): 42-45.
- [11] 张若梅. 油脂抗氧化稳定性测试[J]. 粮油食品科技, 2001, 9(4): 13-15.
- [12] 李一哲, 李法社, 包桂蓉, 等. 小桐子及其油脂的理化特性分析[J]. 中国油脂, 2013, 38(3): 87-89.
- [13] 孙航, 徐娟, 刘祥义, 等. 丽江野生植物油的脂肪酸组成及氧化稳定性研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(1): 40-42.
- [14] 徐娟, 孙航, 刘守庆, 等. 野生香薷籽脂肪脂肪酸组成及氧化稳定性研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(3): 69-71.
- [15] 陆浩, 杨会芳, 毕艳兰, 等. 山核桃油的理化性质及脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2010, 35(5): 73-76.