

蒙古扁桃种仁油抗氧化性研究

斯琴巴特尔, 李松, 乌兰图亚

(内蒙古师范大学 生命科学与技术学院, 呼和浩特 010022)

摘要:采用 ISO 6885:1998 推荐的茴香胺值法、共轭烯烃值法和 3 种不同的自由基清除法对蒙古扁桃种仁油抗氧化性进行研究。结果表明:在 4℃ 密封避光存放 390 d 之内, 蒙古扁桃种仁油的茴香胺值维持在较低水平, 其日均增量为 0.03, 具有较长的劣变质诱导期; 在常温储存 15 月期间, 蒙古扁桃种仁油共轭二烯含量明显增加, 但共轭三烯含量甚微, 高温处理导致蒙古扁桃种仁油的深度氧化, 其共轭三烯含量增加, 且随着储存时间的延长, 发生深度氧化程度越大; 蒙古扁桃种仁油对超氧阴离子自由基、羟自由基和 DPPH 自由基均具有较强的清除能力。

关键词:蒙古扁桃; 种仁油; 抗氧化性

中图分类号:TS201.6; TS227 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2018)05-0084-04

Antioxidant activity of *Prunus mongolica* seed kernel oil

Sechenbaater, LI Song, Ulantooya

(College of Life Science and Technology, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022, China)

Abstract: The antioxidant activity of *Prunus mongolica* seed kernel oil was studied using anisidine value method recommended by ISO 6885:1998, conjugated olefin value method and three different free radical scavenging methods. The results showed that the *p*-anisidine value of *Prunus mongolica* seed kernel oil maintained lower level, and the daily increment was 0.03 during 390 d sealed dark storage at 4℃, which indicated that *Prunus mongolica* seed kernel oil had longer deterioration induction period. The content of conjugated diene increased significantly, while the content of conjugated triene was in a minimal within 15 months storage at room temperature. High temperature treatment led to oil further oxidation, and the content of conjugated triene increased. The degree of further oxidation increased with the storage time prolonging. *Prunus mongolica* seed kernel oil had strong scavenging ability for superoxide anion radical, hydroxyl radical and DPPH radical.

Key words: *Prunus mongolica*; seed kernel oil; antioxidant activity

油脂及富含油脂的食品在人们的膳食中占有较大的比例。油脂中不饱和脂肪酸由于受光照、空气、温度、重金属及微生物等因素的影响而易发生酸败^[1-2], 不仅使食品的营养价值降低、感官性状恶化, 而且在酸败过程中产生对人体有害的过氧化物和自由基, 可导致人体衰老、肿瘤、心血管病等疾病的发生^[3]。过氧化值是我国国标(GB/T 5538—2005)指定的衡量油脂酸败的重要指标之一。但过

氧化值只能衡量油脂初期氧化酸败的程度, 到了氧化后期, 由于过氧化物本身不稳定, 容易分解成醛类、酮类等化合物, 而且还能与其他油脂分子生成有毒的次级氧化物, 虽然过氧化值下降了, 但酸败程度更大, 毒性更大^[4]。随着研究工作的深入, 对油脂酸败变质的检测手段也趋于多样化, 为针对性地采取抗氧化措施、延长油脂的保质期、提高产品的营养价值和商品价值提供了便利条件。不同植物油脂由于结构和组成不同, 其氧化稳定性差异较大。蒙古扁桃是荒漠区少有的油料灌木之一, 其种仁油脂含量为 45%~54%, 脂肪酸组成多样、不饱和度达 98%^[5], 富含维生素 E、维生素 A、黄酮类物质等内源抗氧化成分, 具有较强的氧化稳定性^[6]。本文

收稿日期: 2017-08-22; 修回日期: 2018-02-11

基金项目: 内蒙古自治区科技计划项目(20140712)

作者简介: 斯琴巴特尔(1958), 男(蒙古族), 教授, 研究方向为植物生理生化(E-mail: siqinbt@imnu.edu.cn)。

深入研究蒙古扁桃种仁油的抗氧化性,旨在为蒙古扁桃种仁油的开发利用提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

蒙古扁桃种子于2016年8月采自内蒙古自治区阿拉善盟阿拉善左旗吉兰泰蒙古扁桃野生种群。储存于实验室阴凉干燥处,种子水分含量低于9%。

p-茴香胺、2,2-联苯基-1-苦基肼基(DPPH),分析纯,Sigma公司;正己烷、异辛烷、焦性没食子酸、邻苯三酚、邻二氮菲、水杨酸、钨酸钠、冰乙酸、硫酸亚铁,分析纯,天津市化学试剂一厂。

T6型紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;ME204分析天平;RV 10 IKA旋转蒸发仪。

1.2 实验方法

1.2.1 蒙古扁桃种仁油的提取

将蒙古扁桃种子剥去内果皮取出种仁,粉碎至60~80目,以正己烷为溶剂参照GB/T 5009.6—2003用索氏提取法提取油脂,减压蒸馏去除有机溶剂。将提取得到的蒙古扁桃种仁油装入密封容器,放置在4℃冰箱中避光贮存。

1.2.2 茴香胺值、共轭烯炔值的测定

茴香胺值按ISO 6885:1998测定;共轭烯炔值按Sultana等^[7]方法测定。

1.2.3 对自由基清除能力的测定

对超氧阴离子自由基清除能力用Marklund等^[8]的邻苯三酚自氧化法测定;对羟自由基的清除能力用邻二氮菲-Fe²⁺氧化法^[9]测定;对DPPH自由基的清除能力用Brand-Williams等^[10]的方法测定。

2 结果与讨论

2.1 蒙古扁桃种仁油茴香胺值

茴香胺值检测的是油脂次级过氧化产物醛类化

合物,是油脂深度酸败产物^[11]。不同贮存期对蒙古扁桃种仁油茴香胺值的影响见表1。

表1 不同贮存期对蒙古扁桃种仁油茴香胺值的影响

储存时间/d	茴香胺值	储存时间/d	茴香胺值
1	0	273	8.76
18	1.68	300	9.54
47	2.02	330	11.01
80	2.28	360	11.51
110	3.02	390	12.02
144	3.16	421	14.13
165	4.20	455	16.42
193	4.29	482	20.82
209	6.24	504	27.25
243	7.17		

从表1可以看出,新鲜提取的蒙古扁桃种仁油中茴香胺值未检出,在放置18d后便可检测出茴香胺值。在放置390d之内,蒙古扁桃种仁油茴香胺值增加相对缓慢,其拟合直线方程为 $y = 0.031x - 0.157$ ($R^2 = 0.963$; x 为储存时间, y 为茴香胺值),茴香胺值日均增量约为0.03,表明蒙古扁桃种仁油变质诱导期较长。在贮存390d之后,蒙古扁桃种仁油茴香胺值增加明显加快,进入劣变传播期。该阶段拟合直线方程为 $y = 0.153x - 51.95$ ($R^2 = 0.909$; x 为储存时间, y 为茴香胺值),茴香胺值日均增量变为0.13。Gunstone等^[12]发现,油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯自动氧化的速度比例是1:27:77。说明亚油酸和其他多不饱和脂肪酸的氧化速度比油酸高得多。蒙古扁桃种仁油脂肪酸不饱和度高达98%,其中含65.95%的油酸和29.97%的亚油酸^[5]。但蒙古扁桃种仁油劣变诱导期长,说明蒙古扁桃种仁油具有较强的抗氧化能力。

2.2 蒙古扁桃种仁油的共轭烯炔值

表2为储存时间和高温处理对蒙古扁桃种仁油共轭二烯和共轭三烯含量的影响。

表2 储存时间和高温处理对蒙古扁桃种仁油共轭二烯(A_{233})和共轭三烯(A_{268})含量的影响

储存时间/月	常温贮存		190℃处理40 min		220℃处理40 min	
	A_{233}	A_{268}	A_{233}	A_{268}	A_{233}	A_{268}
6	0.662	0.095	0.400	0.301	0.450	0.109
7	0.671	0.095	0.616	0.345	0.946	0.301
8	0.684	0.091	0.743	0.345	0.955	0.345
9	0.738	0.095	0.881	0.317	0.982	0.445
10	0.705	0.092	0.854	0.317	0.977	0.339
11	0.805	0.095	0.885	0.305	0.991	0.460
12	0.878	0.098	0.810	0.301	0.984	0.424
13	0.827	0.092	0.877	0.303	0.991	0.454
14	0.928	0.099	1.080	0.476	0.968	0.559
15	0.968	0.160	1.246	0.503	0.992	0.648

共轭烯烃主要是由于亚油酸和亚麻酸等不饱和脂肪酸的氧化而产生的化合物。通过对共轭烯烃值的测定,能从微观上更好地说明过氧化值的变化。在吸光度 232 nm 左右处测得的共轭二烯烃值表征不饱和脂肪酸的双键被氧化产生的初级氧化产物含量,而在波长 270 nm 左右处测定的共轭三烯烃值则表征甘油三酯与共轭二烯烃共同被氧化产生的次级氧化产物含量^[13]。

从表 2 可以看出,随着储存时间的延长,蒙古扁桃种仁油共轭二烯含量明显增加,但共轭三烯含量一直保持很低水平。高温处理,尤其是 220 °C 高温处理促使油脂发生二次过氧化反应,使得共轭三烯含量明显增加。而且,随着储存时间的延长,油脂的抗氧化能力逐步降低,共轭三烯含量增加更加明显。

2.3 蒙古扁桃种仁油对内源自由基的清除

自由基是引发油脂自动氧化的诱发剂和驱动者,因此自由基清除能力强弱是评价植物油脂品质的重要指标之一。超氧阴离子自由基和羟自由基是植物最常见内源自由基,诱发油脂过氧化的主要的活性氧。图 1 是用不同体积正己烷稀释的蒙古扁桃种仁油对超氧阴离子自由基的清除能力。图 2 是用不同体积正己烷稀释的蒙古扁桃种仁油对羟自由基的清除能力。

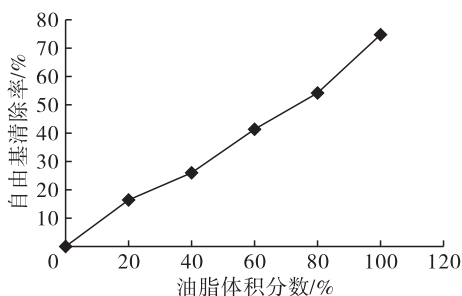


图 1 不同体积分数蒙古扁桃种仁油对超氧阴离子自由基的清除能力

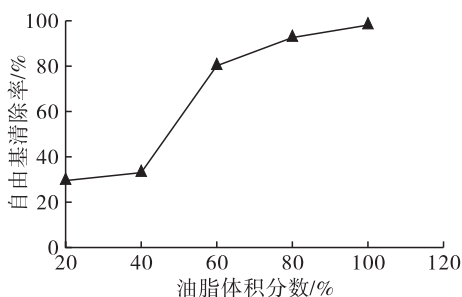


图 2 不同体积分数蒙古扁桃种仁油对羟自由基的清除能力

从图 1 可以看出,随着油脂体积分数的增加,对超氧阴离子自由基的清除能力几乎呈直线上升。纯蒙古扁桃种仁油对超氧阴离子自由基的清除能力达

74.46%。

羟自由基是化学性质更加活泼的活性氧,可与周围的生物分子发生反应,产生不同反应性质的二级自由基,危害更大。从图 2 可以看出,随着油脂体积分数的升高,对羟自由基的清除率也相应增加,纯蒙古扁桃种仁油对羟自由基的清除率达 98.3%。表明蒙古扁桃种仁油对活性氧自由基的强清除能力是其抗氧化能力的重要机制之一。

2.4 蒙古扁桃种仁油对外源自由基的清除

DPPH 自由基是人工合成的稳定有机自由基。DPPH 自由基乙醇溶液在 517 nm 处有强吸收峰。当 DPPH 自由基溶液中加入自由基清除剂时 DPPH 自由基被单电子配对,在最大吸收波长处的吸光度变小,且这种颜色的变浅程度与配对电子数成剂量关系。因此,可通过在此波长处吸光度的测定评价对该自由基的清除程度,清除率越大,油脂的抗氧化性越强^[14]。表 3 为在 DPPH 自由基溶液中添加蒙古扁桃种仁油后在 37 °C 保温 30 min,并在 517 nm 处测得的清除率结果。

表 3 蒙古扁桃种仁油对 DPPH 自由基的清除能力

油样	清除率/%
油样 1	75.28
油样 2	79.10
油样 3	78.32

从表 3 可以看出,蒙古扁桃种仁油对 DPPH 自由基清除率均在 75% 以上。胡喜兰等^[15]研究表明,在一定浓度范围内脂溶性维生素 E 和水溶性维生素 C 对 DPPH 自由基的清除率均呈很好的线性关系。说明 DPPH 自由基对脂溶性、水溶性抗氧化剂均有良好的响应。以上数据证明,尽管蒙古扁桃种仁油脂肪酸不饱和度高,并且油酸、亚油酸含量高,但由于其自由基清除能力强,抗氧化能力极强,所以油脂劣变诱导期长。

作为荒漠植物,蒙古扁桃具有耐寒、耐旱、耐高温、耐强光辐射和耐氧化胁迫等生理生态特性。同时,蒙古扁桃主要以种子繁殖,其种子特殊的化学组成及发芽策略对其种群繁衍和生存至关重要^[5]。蒙古扁桃种仁油极强的抗氧化性从一个侧面反映了其种子化学组成的独特性。

3 结论

蒙古扁桃种仁油抗氧化能力强,表现在油脂劣变诱导期长,在 4 °C 密封避光储存条件下可达 390 d。随储存时间的延长,蒙古扁桃种仁油抗氧化能力逐步下降,初级过氧化产物缓慢积累。而高温处理加

速油脂次级氧化进程,次级过氧化产物积累随之增加;蒙古扁桃种仁油较强的抗氧化性是基于其较强的自由基清除能力上。

参考文献:

- [1] 孙丽琴, 孙立君, 郑刚. 不同的存放条件对油脂酸价和过氧化值的影响[J]. 粮油检测与加工, 2007(2): 45 - 46.
- [2] 丛玲美, 姚小华, 费学谦, 等. 长期贮藏对茶油酸值和过氧化值的影响[J]. 林业科学研究, 2007, 20(2): 246 - 250.
- [3] 裴振东, 许喜林. 油脂的酸败与预防[J]. 粮油加工与食品机械, 2004(6): 47 - 49.
- [4] 朱加虹. 浅谈油脂酸败及其过氧化值测定[J]. 食品工业, 2001(3): 44 - 45.
- [5] 斯琴巴特尔. 荒漠植物蒙古扁桃生理生态学[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2014.
- [6] 张小秋. 蒙古扁桃种仁油脂特性及其品质的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2017.
- [7] SULTANA B, ANWAR F, PRZYBYLSKI R. Antioxidant potential of corncob extracts for stabilization of corn oil subjected to microwave heating[J]. Food Chem, 2007, 104: 997 - 1005.
- [8] MARKLUND S, MARKLUND G. Involvement of the superoxide anion radical in the autoxidation of pyrogallol and a convenient assay for superoxide dismutase [J]. Eur J Biochem, 1974, 47(3): 469 - 474.
- [9] BENZIE I F F, STRAIN J J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of 'antioxidant power': the FRAP assay [J]. Anal Biochem, 1996, 239(1): 70 - 76.
- [10] BRAND - WILLIAMS W, CUVELIER M E, BERSET C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity[J]. LWT - Food Sci Technol, 1995, 28(1): 25 - 30.
- [11] 栾霞, 祖丽亚, 樊铁. 食用油脂中 *p* - 茴香胺值的测定[J]. 中国油脂, 2006, 31(11): 38 - 40.
- [12] GUNSTONE F D, NORRIS F A. Lipids in foods: chemistry, biochemistry and technology[M]. Oxford: Pergamon Press, 1983: 58 - 69.
- [13] FRANKE E N. Lipid oxidation [M]. Dundee: The Oily Press, 1998.
- [14] SCHERER R, GODOY H T. Antioxidant activity index (AAI) by the 2,2 - diphenyl - 1 - picrylhydrazyl method [J]. Food Chem, 2009, 112(3): 654 - 658.
- [15] 胡喜兰, 韩照祥, 陶莹, 等. DPPH · 法测定 17 种植物的抗氧化活性[J]. 食品科技, 2006(10): 264 - 268.
- (上接第 65 页)
- [4] 王力川, 于玲, 董丽丽, 等. 酸枣仁油的提取工艺比较及酸枣仁作为油料作物的可行性研究[J]. 邢台学院学报, 2015, 30(4): 187 - 188.
- [5] 张东生, 薛雅琳, 金青哲, 等. 油茶籽油中角鲨烯含量的测定[J]. 中国油脂, 2013, 38(11): 85 - 88.
- [6] 李宝莉, 夏传涛, 袁秉祥, 等. 不同提取工艺的酸枣仁油对小鼠镇静催眠作用的影响[J]. 西安交通大学学报(医学版), 2008, 29(2): 693 - 695.
- [7] 李宝莉, 陈雅慧, 张正祥, 等. 复方酸枣仁油栀子油对小鼠学习记忆的影响[J]. 西安交通大学学报(医学版), 2010, 31(6): 673 - 676.
- [8] 赵启铎, 舒乐新, 王颖, 等. 酸枣仁油对行为绝望小鼠模型的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(18): 190 - 192.
- [9] DANIELYAN L, SCHFER R, AMELN A, et al. Nasal delivery of cells to the brain [J]. Eur J Cell Biol, 2009, 88(6): 315.
- [10] ILLUM L. Nasal drug delivery: new developments and strategies[J]. Drug Discov Today, 2002, 7(23): 1184 - 1189.
- [11] 邓树海, 巩洪刚, 常建辉. 智能化凝胶控释粘膜给药系统应用研究进展[J]. 中国医药技术经济与管理, 2008, 2(8): 52 - 59.
- [12] CAO S L, REN X W, ZHANG Q Z, et al. In situ gel based on gellan gum as new carrier for nasal administration of mometasone furoate [J]. Int J Pharm, 2009, 365(1/2): 109 - 115.
- [13] 赵宁, 王黎, 李伟泽, 等. 酸枣仁鼻用温敏凝胶的制备研究[J]. 应用化工, 2016, 45(7): 1290 - 1292.
- [14] 王黎, 赵宁, 李欣, 等. 酸枣仁多组分鼻用温敏凝胶的制备、评价及其联合释放研究[J]. 当代化工, 2017, 46(1): 4 - 7.
- [15] GILBERT J C, HADGRAFT J, BYE A, et al. Drug release from Pluronic F - 127 gels [J]. Int J Pharm, 1986, 32: 223 - 228.
- [16] 黄鹤年. 现代耳鼻咽喉头颈外科学[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2003.